

II-1447 - DEGRADAÇÃO DA CAFEÍNA E DO CORANTE AZUL DE METILENO EM MEIO AQUOSO APLICANDO TIO₂/UV SOLAR

Raqueline Caldas do Nascimento⁽¹⁾

Engenheira Ambiental pela Universidade Federal da Paraíba/UFPB. Técnica em Controle Ambiental pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte (IFRN). Mestre em Engenharia Civil e Ambiental pela Universidade Federal da Paraíba (UFPB).

Elisângela Maria Rodrigues Rocha⁽²⁾

Engenheira Sanitarista pela UFPA (2003), mestre em Eng. Civil/Geotecnia Ambiental pela UFPE (2005) e doutora em Eng. Civil/Saneamento Ambiental pela UFC (2010) com estágio doutoramento na Universidade de Porto, Portugal (2009). Professora do Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, da Universidade Federal da Paraíba (Campus I). Membro Efetivo do Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil e Ambiental (PPGECAM/ UFPB), na área de Saneamento Ambiental.

Arthur Marinho Cahino⁽³⁾

Engenheiro Ambiental (2015) e mestre em Energias Renováveis (2019), ambos pela Universidade Federal da Paraíba (UFPB). Atualmente, Doutorando do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental da UFPB.

Fábio Victor Alves de Queiroz⁽⁴⁾

Graduado em Engenharia Ambiental (UFPB - Campus João Pessoa); Técnico em Edificações (SENAI - PE); Técnico em Saneamento Ambiental (IFPE - Campus Recife).

Endereço⁽¹⁾: Rua Campo das Colinas, 82 - Cajupiranga - Parnamirim - RN - CEP: 59.156-838 – Brasil - Tel: +55 (84) 99427-7874 - e-mail: rane_caldas@hotmail.com.

RESUMO

A utilização de substâncias que ainda não foram inseridas em programas de monitoramento oficial, e cujos efeitos sobre o homem e os demais seres vivos ainda são desconhecidos, tornaram-se abundantes nas últimas décadas. Dentre esses compostos, denominados de contaminantes emergentes, está a cafeína (CAF), uma das substâncias psicoativa mais consumida no mundo. Além disso, diversos problemas decorrem do lançamento inadequado de compostos orgânicos nocivos ao meio ambiente, como o azul de metileno (AZM), utilizado na indústria têxtil.

Nesse contexto, o processo oxidativo avançado de fotocatalise heterogênea tem despertado interesse para a remoção de compostos orgânicos de difícil degradação, cujo mecanismo baseia-se na geração do radical hidroxila, um oxidante altamente reativo e não seletivo, que pode levar à completa mineralização de compostos orgânicos. Um dos catalisadores mais utilizados na degradação fotocatalítica é o dióxido de titânio (TiO₂) devido às suas características de alta estabilidade, não toxicidade, resistência à corrosão, insolubilidade na água e custo-benefício. A extração líquido-líquido foi utilizada como uma ferramenta de separação da cafeína do meio aquoso.

Sendo assim, o presente trabalho tem como objetivo realizar a degradação combinada da cafeína e do azul de metileno por meio do uso de catalisador heterogêneo em um processo de fototratamento solar em nível de bancada.

Os valores da eficiência de remoção para o azul de metileno foram acima de 96% em todos os ensaios realizados. Para a cafeína, a condição que melhor favoreceu a sua degradação foi o tempo de exposição de 90 minutos e pH 5, com 71% de eficiência.

PALAVRAS-CHAVE: Contaminantes emergentes, Fotocatalise, Tratamento, Extração

INTRODUÇÃO

É cada vez mais crescente preocupação com a saúde ambiental em consequência da utilização de substâncias que ainda não foram inseridas em programas de monitoramento oficial, e cujos efeitos sobre o homem e os demais seres vivos ainda são desconhecidos, mas que podem, potencialmente, produzir consequências adversas aos ecossistemas ambientais e à saúde humana, sendo denominadas contaminantes emergentes – CE (MONTAGNER et al., 2014).

Dentre esses compostos encontra-se a cafeína (CAF), uma das substâncias psicoativa mais consumida no mundo devido aos efeitos sobre o organismo, como a diminuição da fadiga, o aumento da atividade mental e a melhoria do funcionamento cognitivo após a ingestão de doses moderadas. É, portanto, um estimulante legal amplamente utilizado e encontrado em produtos como café, chás, refrigerantes e bebidas energéticas (DIOGO et al., 2013; GRACIA-LOR et al., 2017).

A partir dessas características, a cafeína passou a ser considerada um marcador químico da atividade antropogênica, devido ao seu consumo pelo homem ser regular e por estar presente em alimentos, bebidas e medicamentos (MARQUES et al., 2013; MONTAGNER et al., 2014).

Além disso, com a intensificação das atividades humanas e do desenvolvimento econômico, começaram a surgir novos problemas devido ao lançamento inadequado de compostos orgânicos nocivos ao meio ambiente. Dentre eles, o azul de metileno (AZM), muito utilizado na indústria têxtil, com alto potencial carcinogênico e mutagênico. A descarga dessas moléculas orgânicas no ambiente aquático sem tratamento apropriado resulta em águas residuais com alta toxicidade e baixa limpidez, podendo contribuir para mudanças significativas no ecossistema (AMMARI et al., 2020; CAHINO et al., 2019).

Nesse contexto, os Processos Oxidativos Avançados (POA's), tem despertado interesse para a remoção de compostos orgânicos de difícil degradação devido à grande capacidade de causar a mineralização dos contaminantes orgânicos em CO_2 , H_2O e sais inorgânicos ou, a sua transformação em produtos inofensivos utilizando uma tecnologia limpa. Dentre os POA's mais utilizados, destaca-se a Fotocatálise Heterogênea (FH), cujo mecanismo baseia-se na geração do radical hidroxila, um oxidante altamente reativo e não seletivo, que pode levar à completa mineralização de compostos orgânicos (ANDREOZZI et al., 1999; RIBEIRO et al., 2015).

Tendo como premissa a tecnologia de fotocatalise heterogênea, alguns catalizadores têm desempenhado função de destaque na degradação de poluentes de difícil remoção, sendo um dos mais utilizados na degradação fotocatalítica o dióxido de titânio (TiO_2) devido às suas características de alta estabilidade, não toxicidade, resistência à corrosão, insolubilidade na água e custo-benefício (SHAFAEI, NIKAZAR, ARAMI 2010; RIBEIRO, et al., 2015; GOSH, 2019). Em geral, os orifícios da banda de valência formados pela molécula fotocatalisadora excitada reagem com a água ou com o íon hidróxido (OH^-) para formar um radical hidroxil ($\text{OH}^\bullet$), um componente não seletivo e poderoso oxidante (HERRMANN, 1995).

OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo analisar a eficiência do fotocatalisador heterogêneo TiO_2 Comercial sob irradiação solar na degradação conjunta dos compostos azul de metileno e cafeína, avaliando as variáveis interferentes do processo, tempo e pH, e suas influências na degradação desses contaminantes. Além disso, visa adaptar o método de extração líquido-líquido de maneira a separar a cafeína do meio aquoso reacional.

MATERIAL E MÉTODOS

O processo de fotocatalise solar heterogênea utilizando TiO_2 foi aplicado em solução aquosa sintética contendo os poluentes cafeína e azul de metileno. Para a otimização dos experimentos foi empregado um planejamento fatorial 2^2 com dois pontos centrais, avaliando-se a taxa de degradação dos poluentes em 90 min de exposição, com amostras coletadas a cada 30 min. Os efeitos individuais e de interação entre as duas variáveis independentes (tempo e pH) na degradação dos compostos foram analisados. Foram mantidas constantes a dosagem do catalisador (TiO_2) e dos contaminantes avaliados. As variáveis do planejamento estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Fatores e níveis de estudos do planejamento fatorial 2² com dois pontos centrais

Fator	Nível inferior (-)	Ponto central (0)	Nível superior (+)
Tempo (min)	30	60	90
pH	5	7	9

O pH foi ajustado com hidróxido de sódio (NaOH) 0,02 M e ácido sulfúrico (H₂SO₄) 0,02 M para os valores definidos no planejamento fatorial. A Tabela 2 apresenta a matriz do planejamento experimental, representação de todos os experimentos que foram realizados segundo as possíveis combinações de fatores e níveis.

Tabela 2: Matriz do planejamento experimental 2² com dois pontos centrais

Ensaio	Tempo	pH
1	-	-
2	+	-
3	-	+
4	+	+
5	0	0
6	0	0

Em cada ensaio foram adicionados os poluentes cafeína e azul de metileno e o fotocatalisador dióxido de titânio (TiO₂) nas concentrações 6, 10 e 100 mg/L, respectivamente.

Oliveira (2018) utilizou uma faixa de diferentes concentrações do catalisador TiO₂, demonstrando que a concentração de 100 mg/L de TiO₂ é suficiente para completa descoloração do corante. Por conseguinte, a concentração de cafeína adicionada foi baseada no valor médio da curva de calibração obtida, de modo que os resultados da extração utilizada posteriormente não incidissem fora da curva.

Os ensaios foram realizados com volume inicial de 100 ml da solução aquosa de azul de metileno e cafeína em béqueres com capacidade de 250 ml. As amostras foram colocadas em uma mesa agitadora com controle de velocidade mantida em 1300 rpm e, em seguida, deu-se início a aplicação da radiação UV por meio da exposição ao sol, conforme Figura 1.



Figura 1: Mesa agitadora contendo as amostras sob a irradiação da luz solar

IDENTIFICAÇÃO DA CAFEÍNA

O método espectrofotométrico adaptado utilizado para a extração de cafeína foi baseado na absorção característica de 276 nm. Para o processo de extração foi utilizado o solvente clorofórmio (CHCl₃).

Para dar procedimento a leitura do composto no espectrofotômetro, foi construída a curva analítica de calibração a partir de um padrão de cafeína com 98% de pureza. Foram pesados em uma balança analítica 0,01 g do padrão de cafeína e diluído em clorofórmio no balão volumétrico de 100 mL, obtendo-se a solução-padrão. Dessa solução foi pipetado 1, 2, 3, 4, 5 e 6 mL para balões volumétricos de 50 mL e o volume completado com clorofórmio. Em seguida, foi determinada a absorvância dessas soluções em comprimento de onda 276 nm, em espectrofotômetro da marca HACH, DR 6000 usando clorofórmio como branco. Ao final, obteve-se a curva 2, 4, 6, 8, 10 e 12 mg/L com coeficiente de regressão linear (r) de 0,9979, como mostrado na Figura 2.

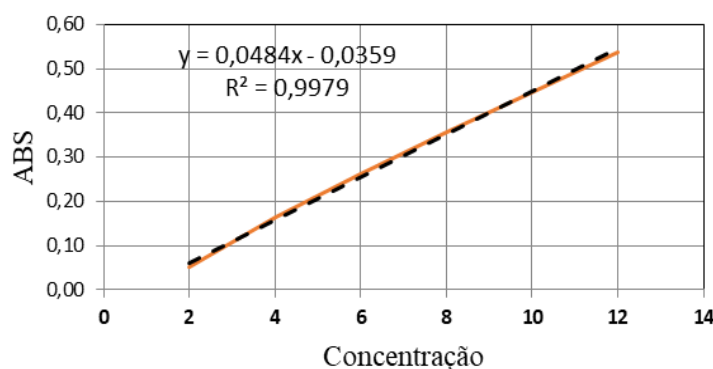


Figura 2: Curva de calibração da cafeína

EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO

Os analitos da cafeína foram extraídos em clorofórmio utilizando a técnica adaptada de extração líquido-líquido (ELL), onde a amostra é misturada ao solvente em um funil de separação. O aparato experimental consistiu na utilização de um funil de separação de 250 mL, onde foi vertida 50 mL de amostra de azul de metileno com cafeína, e adicionado 15 mL de clorofórmio, por três vezes, realizando a inversão da mistura cinco vezes em cada adição, como mostrado na Figura 3.



Figura 3: Aparato experimental da extração líquido-líquido

O tempo de repouso para a separação das fases variou entre 10 e 15 minutos. Uma vez formadas duas camadas distintas, a camada inferior (clorofórmio) foi drenada para um béquer, onde foi adicionado sulfato de magnésio anidro ($MgSO_4 \cdot 7(H_2O)$) seco em estufa, para remover qualquer água suspensa no clorofórmio. Em seguida, a amostra foi filtrada em filtro de papel e transferida para um balão de 25 mL. Foram realizadas leituras da solução no espectrofotômetro na faixa de 190-1100 nm, onde o pico de maior absorvância ocorreu em 276 nm. Por fim, realizou-se a leitura em espectrofotômetro UV-vis (HACH, DR 6000) no comprimento de onda 276 nm. Todo o material de vidro utilizado para a extração foi lavado com sabão, enxaguado abundantemente com água Milli-Q e depois rinsado com clorofórmio antes de cada uso.

DETERMINAÇÃO DO AZUL DE METILENO

Os espectros de absorvância do azul de metileno na amostra bruta e tratada dos ensaios laboratoriais foram analisados utilizando o equipamento Espectrofotômetro UV Visível (marca Agilent 8453), que compara a radiação transmitida ou absorvida por uma determinada solução. Assim, foi possível avaliar o processo de degradação do AZM utilizando o comprimento de onda de 664 nm. O cálculo da eficiência do processo de fotocatalise heterogênea foi realizado considerando as concentrações inicial e final dos compostos, como segue descrito na equação 1.

$$E (\%) = (C_0 - C) / C_0 \times 100 \quad \text{Eq (1)}$$

Onde C_0 é a concentração inicial de azul de metileno e C é a concentração no tempo t .

RESULTADOS OBTIDOS

A matriz do planejamento experimental com os respectivos valores de cada ensaio realizado segundo as possíveis combinações de fatores e níveis está descrita na Tabela 3.

Tabela 1: Matriz do planejamento experimental

Ensaio	pH	Tempo (min)
1	5	30
2	5	90
3	9	30
4	9	90
5	7	60
6	7	60

REMOÇÃO DO AZUL DE METILENO

Os valores de concentração da amostra bruta do azul de metileno em pH 5, 7 e 9 antes do processo foram 9,37, 10,11 e 9,60 mg/L, respectivamente.

A matriz do planejamento experimental com os respectivos valores de cada ensaio realizado segundo as possíveis combinações de fatores e níveis está descrita na Tabela 4.

Tabela 4: Eficiência de remoção do azul de metileno após processo de fotocatalise heterogênea

Ensaio	pH	Tempo	E (%)
1	-	-	96
2	-	+	100
3	+	-	99
4	+	+	100
5	0	0	100
6	0	0	100

Ao avaliar a remoção da concentração do azul de metileno, é notório que a utilização do catalisador TiO_2 no processo de fotocatalise heterogênea se mostra uma alternativa extremamente eficaz, considerando os valores da eficiência acima de 96% em todos os ensaios realizados.

REMOÇÃO DA CAFEÍNA

A concentração da cafeína da amostra bruta no início do processo era de 6,48. A leitura espectrofotométrica foi realizada no comprimento de onda 276 nm.

Os resultados de eficiência da remoção de cafeína por fotocatalise heterogênea estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Eficiência de remoção da cafeína por fotocatalise heterogênea

Amostra	pH	Tempo	E (%)
1	-	-	52
2	-	+	71
3	+	-	13
4	+	+	49
5	0	0	48
6	0	0	54

A condição que melhor favoreceu a degradação da cafeína foi o ensaio 2 (71% de eficiência), com tempo de exposição de 90 minutos e pH 5. A condição que menos favoreceu a degradação foi o tempo de exposição mínimo de 30 minutos e pH 9 (ensaio 3, 13% de eficiência).

ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os resultados da degradação para o azul de metileno em mais de 96% de eficiência podem ser atribuídos à relação catalisador x pH, uma vez que, segundo Nguyen et al., (2018) a eficiência da descoloração fotocatalítica do AZM aumenta com o pH, demonstrando que a maior degradação é obtida em meios neutros ou básicos.

Em seu experimento, Houas et al., (2001) determinaram que as quantidades de AZM aderidas ao catalisador aumentaram com o pH e que o desaparecimento dessa molécula (100% em 45 min) foi favorecido em pH básico.

Estudo conduzido por Lu et al., (2008) também constataram que a taxa de degradação do corante foi muito mais rápida em valores de pH alcalinos. Em pH mais elevado, a formação de espécies OH ativas é favorecida devido aos efeitos de atração que atua entre as partículas de TiO₂ carregadas negativamente e o corante.

Analisando o experimento 2 (Tab. 4), nota-se que o aumento do tempo também interfere de maneira positiva na degradação do AZM, uma vez que, mesmo em pH ácido, a eficiência de degradação alcançada foi de 100%.

Na remoção da cafeína, o fator tempo se mostrou relevante em todos os pH's. Nos tempos menores de reação, vemos que os valores de pH influenciam sobremaneira no alcance de uma melhor eficiência. A melhor eficiência do planejamento foi no ensaio 2 (71%), com tempo de 90 min e pH 5. A condição que menos favoreceu a degradação foi o tempo de 30 min e pH 9, com apenas 13% de eficiência, indicando que o pH básico não favorece a reação fotocatalítica da cafeína com dióxido de titânio.

Essas conclusões estão de acordo com Ramos et al., (2020), que utilizaram uma solução sintética de 15 mg/L de cafeína e 0,2, 0,3 e 0,5 mg/L de TiO₂, obtendo 55% de degradação em todas as condições estudadas.

Em seus experimentos, Choi et al., 2014 obtiveram uma eficiência de remoção da cafeína de 49,25% usando TiO₂/UV-C. Com isso, também é possível admitir que o método de separação da cafeína do meio aquoso se mostrou bastante promissor, mediante as eficiências de degradação alcançadas no experimento aqui proposto.

A influência do pH determinou que os meios ácido e neutro são mais favoráveis à reação, constatando um aumento de até 144% na taxa de degradação quando comparados com o meio básico (RAMOS et al., 2020).

O ambiente alcalino pode afetar as reações fotocatalíticas, pois a superfície do TiO_2 é carregada negativamente em valores de pH acima de 6, o que significa que a CAF terá dificuldade em aderir à superfície do catalisador, sendo impedida pela ação de forças eletrostáticas repulsivas (ARFANIS et al, 2017).

Para o composto cafeína foi realizada a análise estatística dos dados obtidos, utilizando o *software* MINITAB, versão 2017, de acordo com o planejamento experimental do trabalho. Para tanto, utilizou-se o diagrama de Pareto (Fig. 4) que determina os fatores estatisticamente significativos para o processo, a fim de analisar as causas e efeitos de cada fator envolvido, ou de suas interações. O teste estatístico analisou a significância com um nível de confiança de 95%.

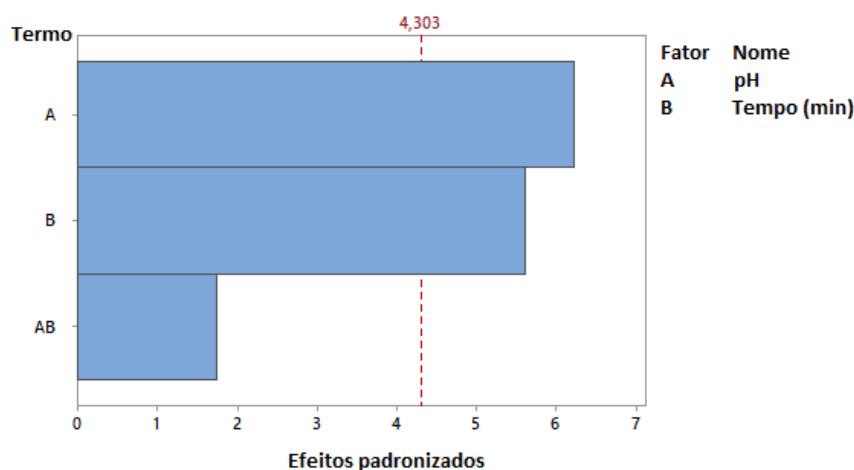


Figura 4: Gráfico de Pareto do planejamento fatorial aplicado ao contaminante cafeína

De acordo com a representação gráfica da Figura 4, tem-se que os fatores pH e tempo são igualmente significativos para o processo (p valor $< 0,05$, R^2 93%), exceto a interação entre ambos. Essa constatação é condizente com os resultados obtidos por pesquisadores já mencionados neste trabalho.

CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

A aplicação do fotocatalisador heterogêneo TiO_2 na mistura de dois diferentes contaminantes é promissora, uma vez que foram obtidos bons resultados de eficiência de degradação para ambos os contaminantes separadamente.

Constata-se que o tempo e o pH são fatores que interferem significativamente no processo de reação, sendo necessárias a utilização de condições otimizadas para maximizar a eficiência do tratamento.

O emprego do processo de extração líquido-líquido se mostrou eficaz na determinação da cafeína antes e após o tratamento.

Sugere-se que sejam realizadas análises da interação entre o azul de metileno e a cafeína, a fim de discutir a existência de picos de subprodutos gerados, além da influência mútua entre os dois compostos e quais as consequências disso para a degradação desses contaminantes combinados.

Também é recomendada a realização de novos testes de extração da cafeína, a fim de avaliar se a eficiência de degradação alcançada foi realmente a obtida após o processo de fotocatalise ou se, por outro lado, o método de separação não foi totalmente eficaz.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABDELLAH, M. H. Photocatalytic decolorization of methylene blue using TiO₂/UV system enhanced by air sparging. *Alex. Eng. J.* Vol 57, Issue 4, p. 3727–3735, 2018.
2. AMMARI, Y. et al. Elimination of a mixture of two dyes by photocatalytic degradation based on TiO₂ P-25 Degussa. *Mater. Today*, Vol. 22, p. 126–129, 2020.
3. ANDREOZZI, R. et al. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catal. Today*. Vol.53, p. 51–59, 1999.
4. ARFANIS, M. K. et al. Photocatalytic degradation of salicylic acid and caffeine emerging contaminants using titania nanotubes. *Chemical Engineering Journal*. Vol. 310, p. 525–536, 2017.
5. CAHINO, A. M. et al. Characterization and evaluation of ZnO/CuO catalyst in the degradation of methylene blue using solar radiation. *Ceram. Int.* Vol.45, p. 13628–13636, 2019.
6. CHOI, J. et al. Heterogeneous photocatalytic treatment of pharmaceutical micropollutants: Effects of wastewater effluent matrix and catalyst modifications. *Applied Catalysis B: Environmental*. Vol. 147, p. 8–16, 2014.
7. DIOGO, J. S. G. et al. Risk assessment of additives through soft drinks and nectars consumption on Portuguese population: A 2010 survey. *Food Chem. Toxicol.* Vol. 62, p. 548–553, 2013.
8. GHOSH, M. et al. Solar photocatalytic degradation of caffeine with titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles. *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry*. Vol. 377, p. 1 – 7, 2019.
9. GRACIA-LOR, E. et al. Measuring biomarkers in wastewater as a new source of epidemiological information: Current state and future perspectives. *Env. Int.* Vol.99, p. 131–150, 2017.
10. HERRMANN, J. M. Heterogeneous photocatalysis: an emerging discipline involving multiphase systems. *Catalysis Today*. Vol. 24, p. 157 - 164, 1995.
11. HOUAS, A. et al. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. *Applied Catalysis B: Environmental*. Vol. 31, p. 145–157, 2001.
12. LU, C. S. et al. Titanium dioxide-mediated photocatalytic degradation of Acridine Orange in aqueous suspensions under UV irradiation. *Dyes Pigments*. Vol. 76, n. 3, p. 706–713, 2008.
13. MARQUES, R. R. N. et al. Photocatalytic degradation of caffeine: Developing solutions for emerging pollutants. *Cat. Today*. Vol. 209 p. 108–115, 2013.
14. MONTAGNER, C. C. et al. A cafeína no ambiente. in: Canela, M.C., et al. (Ed.), *Cafeína em águas de abastecimento público no Brasil*. Cubo, São Carlos, São Paulo, Brasil, p. 11 -18, 2014.
15. NGUYEN C. H. et al. Degradation of methylene blue and methyl orange by palladium doped TiO₂ photocatalysis for water reuse: Efficiency and degradation pathways. *J. Clean. Prod.* Vol.202, p. 413–427, 2018.
16. OLIVEIRA, R. G. L. Remoção de cor de efluentes industriais utilizando processos de adsorção e fotocatalise solar. 12 p. Programa de Iniciação Científica. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2018.
17. RAMOS, J. A. L. et al. Evaluation of Caffeine Degradation by Sequential Coupling of TiO₂/O₃/H₂O₂/UV Processes. *Top. Catal.* p. 11-14, 2020.
18. RIBEIRO, A. R. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. *Env. Int.* Vol.75 p. 33–51, 2015.
19. RAJORIYA, S. et al. Treatment of textile dyeing industry effluent using hydrodynamic cavitation in combination with advanced oxidation reagents. *J. Hazard. Mater.* Vol. 344, p. 1109–1115, 2018.
20. SHAFAEI, A. NIKAZAR, M. ARAMI, M. Photocatalytic degradation of terephthalic acid using titania and zinc oxide photocatalysts: Comparative study. *Desalination*. Vol. 252, p. 8 – 16, 2010.