

## Degradação da Cafeína utilizando ZnO/UV

### Caffeine Degradation using ZnO/UV

**Rafael Eidi Imada**

[rafaelimada@alunos.utfpr.edu.br](mailto:rafaelimada@alunos.utfpr.edu.br)

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, Paraná, Brasil

**Giane Gonçalves Lenzi**

[gianegoncalves@hotmail.com](mailto:gianegoncalves@hotmail.com)

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, Paraná, Brasil

**Lariana Negrão Beraldo de Almeida**

[lariana\\_beraldo4@hotmail.com](mailto:lariana_beraldo4@hotmail.com)

Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná, Brasil

#### RESUMO

A presença de cafeína em corpos de água pode ser prejudicial à saúde humana. Esse fato incentiva a busca por formas de tratamento alternativas como a fotocatalise, uma vez que os métodos convencionais de tratamento de água não são eficazes na remoção da cafeína. Neste trabalho avaliou-se a degradação de cafeína e o efeito da potência de diferentes lâmpadas (125W e 250W), utilizando óxido de zinco como catalisador. As caracterizações realizadas no catalisador foram realizadas por espectroscopia fotoacústica e de propriedades texturais. As determinações de cafeína foram realizadas por meio de um espectrofotômetro UV-Vis e os resultados obtidos mostrou a aceleração significativa na fotodegradação da cafeína, diminuindo em torno de 180 minutos o processo. O teste de adsorção indicou que não ocorre adsorção da cafeína na superfície catalítica.

**PALAVRAS-CHAVE:** Fotocatalise. Cafeína. Óxido de Zinco.

#### ABSTRACT

The presence of caffeine in water can be harmful to human health. This fact encourages the search for alternative forms of treatment such as photocatalysis, since the conventional methods of water treatment are not effective in the removal of caffeine. In this work the caffeine degradation and the effect of the power of different lamps (125W and 250W), using zinc oxide as catalyst, were been evaluated. The characterizations performed in the catalyst were done by photoacoustic spectroscopy and textural properties. The caffeine determinations were performed using a UV-Vis spectrophotometer and the results obtained showed a significant acceleration in caffeine photodegradation, reducing the process by about 180 minutes. The adsorption test indicated that no caffeine adsorption occurs on the catalytic surface.

**KEYWORDS:** Photocatalysis. Caffeine. Zinc Oxide.

**Recebido:** 30 ago. 2018.

**Aprovado:** 04 out. 2018,

#### Direito autoral:

Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



## INTRODUÇÃO

A cafeína é uma substância orgânica pertencente à classe das metilxantinas, que pode ser encontrada em diversas espécies vegetais como em grãos de café, guaraná, cacau, ervas, etc, os produtos que contém cafeína, como café, chás, refrigerantes, energéticos e alguns fármacos são consumidos diariamente por milhares de pessoas ao redor do mundo, e quando ingerida, essa substância, apresenta alguns efeitos no organismo, tais como estimulante e diurético (BRENELI, 2003; SPILLER, 1998; CANELA et al., 2014; GONÇALVES, 2008).

Após o consumo, a cafeína é excretada por meio da urina sendo então direcionada para o esgoto doméstico. Essa substância, dentre outros componentes presentes no efluente, ou são lançadas diretamente em mananciais d'água ou então essas águas residuais passam pelos processos de tratamentos convencionais nas Estações de Tratamento de Efluentes (ETE) (CANELA et al., 2014).

No Brasil, segundo o Instituto Trata Brasil (2018), em 2013, apenas 40% de todo o esgoto do país passa pelas ETE's, sendo que em todas as regiões (norte, nordeste, sudeste, sul e centro-oeste) nem 50% do esgoto é tratado.

Sendo assim, diversas substâncias classificadas como contaminantes emergentes, tais como a cafeína, estão sendo encontradas em corpos d'água, o que gera grande interesse em desenvolver técnicas que possam eliminar tais componentes.

Neste contexto, dentre os processos estudados na degradação desses poluentes têm-se a fotocatalise heterogênea, no qual um semicondutor recebe por irradiação, fótons de energia superiores ou iguais à sua energia de *band gap*, propiciando a transição eletrônica e assim, favorecendo a oxidação das moléculas orgânicas (HERRMANN, 2010; ZIOLLI; JARDIM, 1998; NOGUEIRA; JARDIM, 1998; HERMES, 2014).

A reação fotocatalítica pode ser afetada pelas características dos catalisadores, tais como a sua estrutura, composição, área superficial, cristalinidade, sua energia de *band gap* entre outros, o que faz então que a escolha correta do catalisador seja uma etapa muito importante no estudo de processos fotocatalíticos.

Um semicondutor bastante empregado em pesquisas de fotocatalise é o óxido de zinco (ZnO), ele apresenta baixo custo e boas propriedades como forte capacidade de oxidação e boa propriedade fotocatalítica. Além disso, o ZnO apresenta energia de *band gap* de aproximadamente de 3,3 eV. (LEE et al., 2016; MIRZAEI et al., 2016).

Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi aplicar o ZnO na degradação da cafeína em meio aquoso.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Os reagentes utilizados para a realização dos testes foram: Cafeína (VETEC, com grau de pureza de 99%), óxido de zinco (Dinâmica, com grau de pureza de 99%) e água ultrapura com resistividade 18,1 M $\Omega$  cm, purificada em purificador (GEHAKA Master All 2000 system, Brasil).



Os equipamentos utilizados para a realização dos testes foram: bomba peristáltica (Fisatom, 752, Brasil), banho termostático (Solab, SL 152/10), agitador magnético (Watson Marlow, 120S, Inglaterra) e lâmpada de mercúrio de 125 e 250 watts emitindo na região entre 200 e 300 nm, cujo bulbo externo foi removido para total exposição das amostras à radiação.

As determinações da cafeína foram realizadas utilizando um espectrofotômetro UV-Vis (Femto-800XI).

## CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

A realização de técnicas de caracterização é fundamental para prever e auxiliar na explicação do comportamento dos catalisadores na reação, neste trabalho as técnicas utilizadas foram:

**Propriedades Textuais:** As propriedades porosas dos catalisadores, tais como área superficial específica (Método B.E.T), volume de poro e diâmetro médio dos poros foram determinadas utilizando QUANTACHROME - Modelo Nova-1200 com adsorção de N<sub>2</sub> a 77 K., sendo as amostras submetidas previamente a um tratamento térmico a 573 K, sob vácuo de 2 horas para eliminar possível água existente dentro dos poros dos sólidos.

**Espectroscopia fotoacústica:** Essa análise permite determinar a energia mínima necessária para excitação do elétron, ou seja, sua energia de *band gap*. As condições utilizadas foram: 20Hz de frequência de modulação e registrados entre 220 e 270 nm. Os espectros foram normalizados com amostra de carvão.

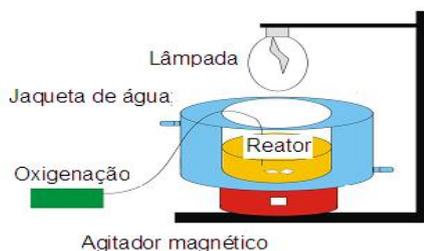
A energia de *band gap* foi então calculada por meio da equação (1):

$$\lambda = \frac{hc}{E_{gap}} = \frac{1240}{E_{gap}} \quad (1)$$

## EXPERIMENTOS DE FOTOCATÁLISE

As soluções estoque de cafeína (20 mg/L) foram preparadas utilizando Cafeína (Vetec, 99% de pureza) com água ultra-pura (Milipore Mili-Q). As reações foram realizadas num reator cilíndrico de 2000 mL com 1000 mL de solução de cafeína e 0,3 g de fotocatalisador. O reator encamisado para manter a água em temperatura constante (aproximadamente 23°C) com fluxo de oxigênio e agitação magnética e para obter-se uma mistura homogênea. As lâmpadas utilizadas para estes experimentos foram instaladas a aproximadamente 20 cm acima da solução aquosa (lâmpada de vapor de mercúrio com média pressão de 125 W e 250W). A Figura 1 apresenta o esquema do sistema experimental. Em tempos estabelecidos, amostras eram coletadas, filtradas (filtro de seringa com 0,22 µm, diâmetro 13 mm e membrana de nylon) em seguida realizava-se a determinação da concentração de cafeína por meio de um espectrofotômetro UV-Vis (Femto-800XI).

Figura 1 - Esquema do sistema para as reações de fotocatalise heterogênea.



Fonte: Autoria própria.

## ADSORÇÃO

Os testes de adsorção foram realizados a fim de verificar se o catalisador sem a presença da luz, adsorvia a cafeína. Essa análise foi realizada da mesma forma a análise dos testes de fotocatalise, contudo sem a presença da lâmpada e sem o banho de resfriamento.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

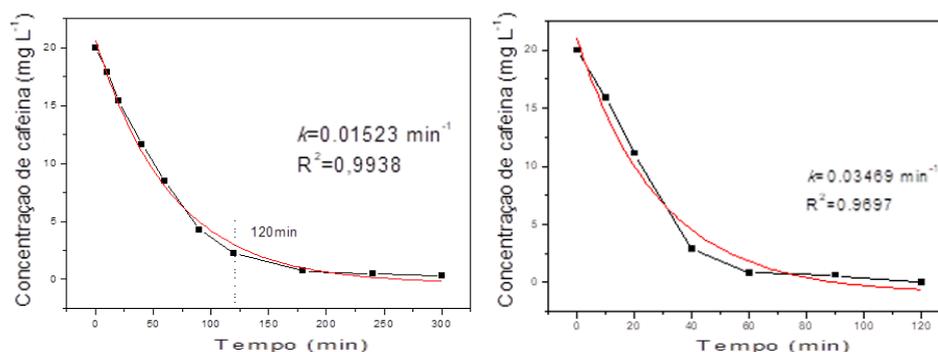
A caracterização do catalisador indicou uma área superficial específica ( $S_o$ ) de 11,94 m<sup>2</sup>/g diâmetro médio dos poros ( $d_p$ ) de 29,75 (Å), volume dos poros ( $v_p$ ) 0,01775 cm<sup>3</sup>/g para o ZnO. Estes resultados são próximos aos comparados com a TiO<sub>2</sub> comercial (13m<sup>2</sup>/g), sendo ao óxido de titânio o semicondutor mais utilizado no processo fotocatalítico (SOARES et al., 2011).

O band gap encontrado para o ZnO foi de 3,12 eV e o comprimento de onda de absorção 397,43 (nm), que é praticamente o mesmo encontrado para o TiO<sub>2</sub> comercial (3,19 eV) (SOARES et al., 2011).

## TESTES FOTOCATALÍTICOS

A figura 2 indica os resultados obtidos na degradação da cafeína utilizando a lâmpada de potência de 125W e 250W, respectivamente.

Figura 2 - Gráfico normalizado da degradação da cafeína utilizando a lâmpada de potência de 125W (à esquerda) e de 250W (à direita).

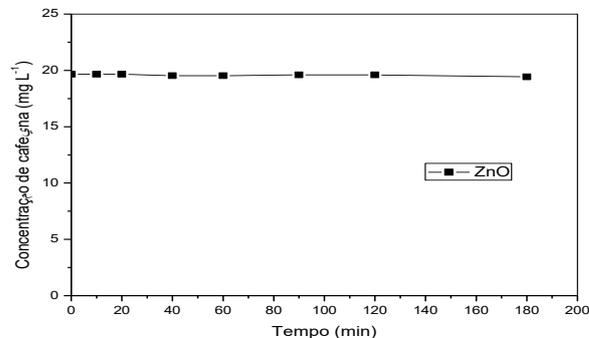


Fonte: Autoria própria.

## TESTE DE ADSORÇÃO

O resultado do teste de adsorção se apresenta disposto na figura 3.

Figura 3 - Gráfico normalizado do teste de adsorção.



Fonte: Autoria própria.

A fim de analisar a cinética da degradação da cafeína, utilizou-se o equipamento espectrofotômetro UV-Vis (Femto-800XI) para determinar a concentração de cada alíquota retirada durante os ensaios.

Os resultados indicaram, comparando as lâmpadas utilizadas, que a lâmpada de maior potência (250W) degradou 100% da cafeína (20 ppm) em 120 minutos de fotocatalise. Por outro lado, enquanto a lâmpada de potência de 125W, para um resultado similar, precisou de 180 minutos a mais de tempo de radiação no processo fotocatalítico. Os dados cinéticos podem ser descritos por um modelo cinético de primeira ordem  $\ln(C_0/C)=kt$ , em que  $C_0$  é a concentração inicial e  $C$  é a concentração no tempo  $t$ . O ajuste cinético indicou uma velocidade de reação maior para a degradação com a lâmpada de potência 250 W, como esperado,  $k=0.03469 \text{ min}^{-1}$  (SOUZA et al., 2011).

Para comprovar a eficiência do processo fotocatalítico, foi realizado o teste de adsorção (na ausência de radiação UV). Os resultados indicaram que não ocorre a adsorção de cafeína na superfície catalítica.

## CONCLUSÕES

Ao utilizar o óxido de zinco como catalisador, este estudo pôde avaliar o efeito da potência da lâmpada na velocidade de fotodegradação da cafeína. Conclui-se então, que a utilização de uma potência maior, acelera significativamente a degradação diminuindo em torno de 180 min o processo. Observou-se que não ocorre a adsorção da cafeína na superfície catalítica. Analisando essa alternativa de tratamento de efluentes, o presente trabalho visou colaborar com os estudos na área de contaminantes emergentes, bem como ressaltar a importância da degradação da cafeína.



## REFERÊNCIAS

R. L. Ziolli; W. F. Jardim. **Química Nova**. 1998, 21, 319-325 E. S. Brenelli. **Química Nova**. 2003, 26, 136-138.

G. A. Spiller. **Caffeine**. Los Altos, California, 1998.

M. C. Canela; W. f. Jardim; F. F. Sodré; M. T. Grassi. **Cafeína em águas de abastecimento público no Brasil**. Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas, 2014.

E. S. Gonçalves. Disserta o de Mestrado, Universidade Federal Fluminense, 2008.

Instituto Trata Brasil (Brasil). **Saneamento no Brasil: Tratamento Esgoto**. 2016. Disponível em: <<http://www.tratabrasil.org.br/saneamento/principais-estatisticas/no-brasil/dados-regionais>>. Acesso em: 05 maio 2018.

J. M. Herrmann. **Applied Catalysis B: Environmental**. 2010, 99, 461-468.

R. F. P. Nogueira; W. F. Jardim. **Química Nova**. 1998, 21, 69-72.

N. A. Hermes, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2014.

K. M. Lee; C. W. Lai; K. S. Ngai; J. C. Juan. **Water Research**. 2016, 88, 428-448.

A. Mirzaei; Z. Chen; F. Haghghat; L. Yerushalmi. **Sustainable Cities And Society**. 2016, 27, 407-418.

SOARES B. P., CLIMACO L. R., ALMEIDA  . N. B., LENZI, G. G., **Removal of synthetic and industrial effluent color by photocatalytic process**. Water Science & Technology v.3, 2017.

M. C. P. Souza<sup>1</sup>, G. G Lenzi, L. M. S. Colpini, L. M. M. Jorge, O. A. A. Santos **Photocatalytic discoloration of Reactive blue 5 g dye in the presence of Mixed oxides and with the addition of Iron and silver**. Brazilian Journal of Chemical Engineering, Vol. 28, No. 03, 2011.