



Uso de esferas de alginato para remoção dos micropoluentes Cafeína e Cobre da água.

Josiane Cleria Soares¹
Lais Pina de Sousa¹
Nathalia Isabel dos Santos Schirrmeister¹
Regiane de Oliveira Marques¹
William De Oliveira Marques¹
Orientador: Prof. Dr. Fabio Rizzo De Aguiar

RESUMO

A permanência de fármacos ativos e metais pesados em corpos d'água, mesmo em concentrações muito baixas é uma preocupação tanto para a saúde humana quanto em vários outros organismos e espécies. O desenvolvimento de novos meios para remoção de fármacos da água está em discussão atualmente dado a incapacidade das estações de tratamento e métodos convencionais em fazê-lo. A cafeína é um dos ativos mais encontrados em corpos d'água e o cobre pode ser encontrado em corpos d'água tanto em microconcentrações quanto em concentrações maiores. Neste trabalho, foram desenvolvidas esferas na concentração de 1% de alginato com e sem a adição de glicerina, quantificado a capacidade de remoção da cafeína e do cobre por 30 minutos por adsorção e a leitura foi feita através da espectrofotometria ultravioleta-visível por meio da adição de padrão externo para a cafeína e regressão linear para o cobre. Como resultado obteve-se capacidade de remoção em 16,06% ± 1,43 para a cafeína em esfera sem glicerina, em esfera com glicerina tanto para a cafeína como para o cobre não houve adsorção.

Palavras-chave: Esfera de alginato de cálcio, Adsorção, Cafeína, cobre, espectrofotometria ultravioleta-visível

ABSTRACT

The persistence of active drugs and heavy metals in water bodies, even at very low concentrations, is a concern for both human health and several other organisms and species. The development of new means for removing pharmaceuticals from water is currently under discussion given the inability of treatment plants and conventional methods to do so. Caffeine is one of the active ingredients most found in bodies of water and copper can be found in bodies of water in both micro and larger concentrations. In this work, spheres were developed at a concentration of 1% alginate with and without the addition of glycerin, the ability to remove caffeine and copper for 30 minutes by adsorption was quantified and the reading was done using ultraviolet-visible spectrophotometry using addition of external standard for caffeine and linear regression for copper. As a result, a removal capacity of 16.06% ± 1.43 was obtained for caffeine in a sphere without glycerin, in a sphere with glycerin for both caffeine and copper there was no adsorption.

Keywords: Calcium alginate sphere, Adsorption, Caffeine, copper, ultraviolet-visible spectrophotometry

¹ Curso Técnico em Química – ETEC Irmã Agostina
Av. Feliciano Correa s/n – Jardim Satélite - CEP 04815-240 - São Paulo – Brasil
* secretaria@etecia.com.br
Recebido em: 15/12/2023 Apresentado à banca em: 06/12/2023

1. INTRODUÇÃO

Os micropoluentes emergentes, ou orgânicos (mpos) são encontrados no meio ambiente em pequenas quantidade, na faixa de $\mu\text{g.L}^{-1}$ e ng.L^{-1} e são uma classe de poluentes nocivos ao meio ambiente e à saúde humana, de origem antropogênica, que podem ser encontrados em produtos de limpeza, defensivos agrícolas, cosméticos, traços de metais, remédios e outros, e ainda que esta classe de poluentes cause danos tão negativos ao meio ambiente ainda faltam legislações e parâmetros para regularização e início de monitoramento efetivo (MOURA, 2022; BELETE *et al*, 2023).

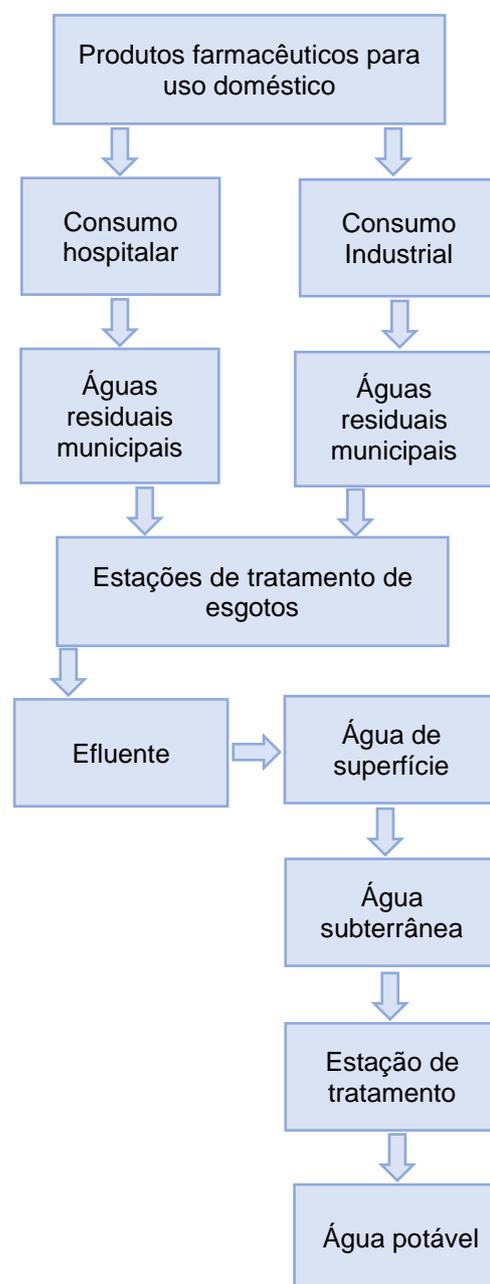
Nas últimas décadas, os produtos farmacêuticos vêm ganhando destaque como uma preocupação ambiental devido ao crescente uso e a falta de tratamento eficaz de águas residuais convencionais (COSTA *et al*, 2021; FREITAS *et al*, 2021; HEJNA *et al*, 2022; BUENO *et al*, 2012). Os fármacos são usados em medicamentos humanos e veterinários, aquicultura, pecuária, assim como na agricultura para tratamento de doenças (NGQWALA *et al*, 2020) e segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) é o componente ativo usado no medicamento (ANVISA, 2020).

Há relatos da incapacidade das estações de tratamento em remover fármacos (OLUWOLE *et al*, 2020). Os efluentes vindos da estação de tratamentos de esgotos (ETEs) é uma das principais portas de entrada para os fármacos no meio ambiente. Em estudos feitos por vários países constataram mais de 80 compostos, incluindo fármacos e metabólitos, em excesso de água em vários locais. Os compostos foram identificados em concentrações de microgramas por litros em afluentes e efluentes de ETEs o mesmo em corpos d'água próximo a essas estações. Os estudos mostram que alguns fármacos que utilizamos para a saúde humana não removidos completamente nas estações de tratamento de esgoto municipal, sendo contaminantes em águas receptoras. Além disso alguns compostos polares, podem se infiltrar no solo e ser encontrados em água subterrânea em diversos locais, incluindo os contaminados por aterros sanitários ou resíduos industriais (HEBERER, 2002).

O Processo de tratamento convencional tem várias etapas (SABESP, 2023). Conforme o Figura1, para chegar a água potável, o fármaco passa por algumas rotas de tratamento, sendo assim, devido ao consumo hospitalar e industrial de fármacos, e a não absorção total dos compostos no corpo humano, uma certa porcentagem é concentrada nas estações de tratamento de esgotos, que em seguida passa por uma ultrafiltração com objetivo de remoção pelo

sistema de osmose inversa ou reversa, em tubulações com membranas e alta pressão obtendo a separação de produtos de contaminação, em seguida é feita mais uma desinfecção e seguindo seu fluxo de distribuição em águas superficiais, subterrâneo e em água potável (Mompelat *et al*, 2009).

Fluxograma 1: Rota dos fármacos até a água potável



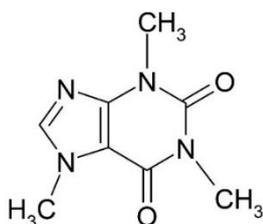
Fonte: Adaptado de Mompelat *et al*.2009.

Os fármacos fazem parte de formulações complexas e comumente obtidas por síntese orgânica deste modo, os organismos aquáticos e humanos estão sendo expostos à uma enorme série de moléculas que podem interagir entre si no ambiente trazendo efeitos aditivos, antagonísticos, sinérgicos e assim por diante (BERNSTEIN,

2023). Segundo CARVALHO (2021), os fármacos permanecem biologicamente ativos em corpos d'água e mesmo em concentrações muito baixa, têm a capacidade de atravessar as membranas biológicas e atingir células e tecidos podendo provocar efeitos indesejáveis na saúde humana, em organismos e espécies como peixes, algas, crustáceos, dentre outros. Tendo como principais efeitos encontrados no estudo estresse, ansiedade, efeito antipredador, alteração nas respostas imunes em vias oxidativas e bioquímicas, alteração na desova e malformação dos embriões. Dessarte, por ainda não serem legislados e potencialmente nocivos à saúde humana são classificados como contaminantes emergentes (FILHO, 2015).

Em um estudo realizado com amostras de 104 países, a cafeína foi uma das substâncias mais encontrada em rios (WILKINSON *et al*, 2022). Em uma outra pesquisa, no Brasil em 100 amostras de água tratada coletadas em 61 pontos espalhados por 22 captais, identificou-se que os mananciais de superfícies apresentaram concentrações de cafeína 10 mil vezes maiores das encontradas na Europa, Estados Unidos, Canadá e Japão. A cafeína é um composto resiliente dado isso, é uma impressão digital química. Está associado a compostos com atividade estrogênica que tem capacidade de alterar o metabolismo hormonal do ser humano. Este ativo é um dos usados como substância indicadora de contaminação emergente. Sua presença em água tratada indica que provavelmente há outros compostos nocivos (SILVEIRA, 2015).

Figura 1: Fórmula estrutural cafeína



Fonte: Caffeine, 2023.

Efluentes de diversas industriais como as de fertilizantes, tintas, fabricação de metais, pigmentos, couro, baterias, ligas, galvanoplastia, mineração etc., descarregam diversos metais em águas residuais (WADHAWAN *et al*, 2020).

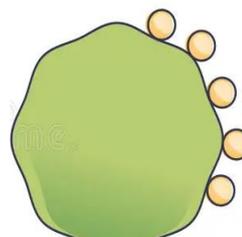
O cobre é um metal que pode ser encontrado em efluentes como um micropolvente mais também pode ser encontrado em concentrações maiores (MARGOT *et al*, 2015) O cobre é tóxico, não biodegradável, com tendência a bioacumulação em órgãos vitais e causam diversas doenças como distúrbios nervosos, problemas de memória e comportamentais, dores musculares ou até a

morte. Assim a remoção deste metal da água tornou-se um objetivo muito importante (LE *et al*, 2019; YARI *et al*, 2015). Assim como com os fármacos, há relatos que as estações de tratamento têm apresentado baixa capacidade de remoção do cobre (AGORO *et al*, 2020.)

Dentre os vários métodos de remoção de micropoluentes, a adsorção tem se mostrado ser o método mais eficaz, sustentável, renovável e seletivo com baixo consumo de energia (ALMEIDA-NARANJO *et al*, 2023; YARI *et al*, 2015).

A adsorção é um processo em que uma molécula ou íon, que são chamados de adsorvato que estão presentes em líquidos, são retidos na superfície de um sólido, chamado de adsorvente. Na adsorção é um processo de superfície, apenas a superfície do adsorvente está envolvida e o interações dipolo permanente, dipolo induzido e quadrupolo. (HILL, 1977; ARTIOLI, 2008).

Figura 2: Ilustração superfície do adsorvato em contato com o adsorvente.



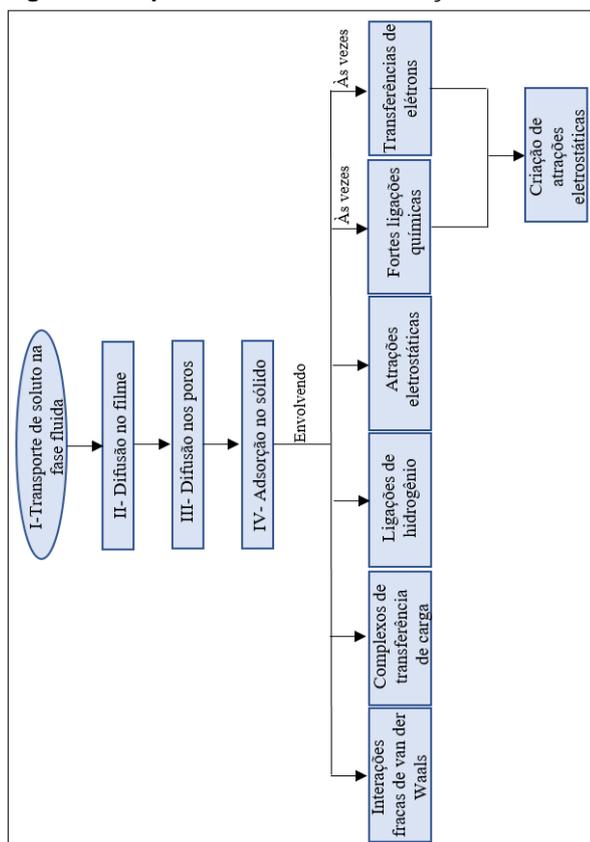
Fonte: Modificado de: HILL, 1977; ARTIOLI, 2008.

A adsorção é dividida em duas classes, a adsorção química e a adsorção física. A adsorção física envolve forças de Van der Waals. Acontece através de forças de interações intermoleculares. De outro modo, a adsorção química compreende transferência síncrona de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato, por meio de geralmente ligação covalente (HILL, 1977; ARTIOLI, 2008).

As etapas da adsorção, conforme a Figura 3 envolve: I- transporte de soluto na fase fluída; II- difusão no filme; III- difusão nos poros por meio das estruturas porosas até os sítios ativos; IV- adsorção nos poros que envolve interações fracas de van der Waals, ligações de hidrogênio, complexos de transferência de carga, atrações eletrostáticas, e as vezes fortes ligações químicas e transferência de elétrons que criando atrações eletrostáticas. Envolve forças de valência (HOMEM *et al*, 2011).

A composição da superfície do adsorvente tem papel importante na adsorção (ESTEVINHO *et al*, 2007).

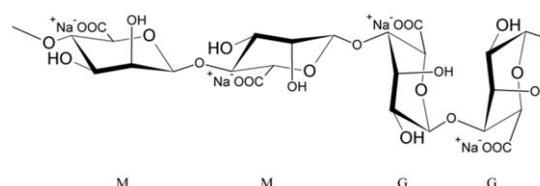
Figura 3: Etapas envolvidas na adsorção



Fonte: Adaptado de HOMEM *et al.*, (2011).

Alguns polímeros também oferecem capacidade de adsorção (ALMEIDA-NARANJO *et al.*, 2023). O alginato é um polímero encontrado naturalmente em algas marrons e é um dos polímeros naturais mais fáceis e de baixo custo (PEREIRA *et al.*, 2020), e o custo é um parâmetro importante na escolha do adsorvente adequado (QASEM *et al.*, 2021). O alginato contém muitos grupos hidroxila e carboxila livres distribuídos ao longo de sua estrutura. Esses grupos são reativos e passíveis de reações químicas fornecendo possibilidade de alterar atributo como o de solubilidade, hidrofobicidade e características biológicas (MAITI *et al.*, 2016). O alginato forma gel na presença de cátions divalentes como o Ca^{2+} (Nichols, 2006). Por ser um polieletrólito aniônico com um esqueleto de (1–4) ácido β -D-manurônico ligado (unidades M) e ácido α -1-gulurônico (unidades G) pode formar padrões irregulares de blocos GG, MG e MM (Figura 4). Os blocos G de alginato são conhecidos por participarem da reticulação intermolecular com íons de cálcio bivalentes. Assim, as propriedades mecânicas dos géis de alginato são aprimoradas aumentando o comprimento de seu bloco G e o peso molecular (GEORGE *et al.*, 2006).

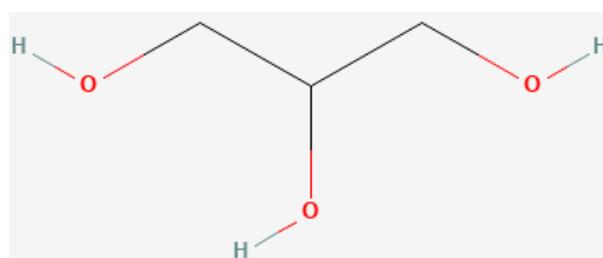
Figura 4: Estrutura do alginato de sódio.



Fonte: LEÏTOCHA *et al.*, 2022.

A glicerina a qual tem sua fórmula estrutural na figura pode ser usada para mudar algumas propriedades químicas e físicas do alginato (BIALIK-W *et al.*, 2023; SANTANA *et al.*, 2013; AVELLA *et al.*, 2007). Como alteração química fornece grupos hidroxilas (GAO *et al.*, 2017).

Figura 5: Fórmula estrutural glicerina.



Fonte: Glycerin, 2023.

Na literatura são relatados vários métodos de quantificação de fármacos na água. Tais como cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massa (OMOTOLA *et al.*, 2020.) porém, a espectrofotometria ultravioleta-visível (UV- Vis) é uma das técnicas que mais é utilizada para analisar fármacos (MAWAZI *et al.*, 2019).

Portanto, este trabalho tem por objetivo o uso de esfera de alginato para a remoção da cafeína e do cobre da água.

2. METODOLOGIA

2.1. MATERIAIS

Os reagentes e suas respectivas informações encontram-se na tabela 1 e na tabela 2 informa os materiais usados.

Tabela 1: Informações dos Reagentes

Reagentes	Marca
Alginato de Sódio P.A	Vetec
Nitrato de Cálcio P.A	Casa Americana
Cafeína P.A	Padrão HPLC
Álcool Etilico Absoluto	Casa Americana
Sulfato de Cobre Pentahidratado	Não Consta
Hidróxido de Amônia	Não Consta
Água destilada	Não Consta

Fonte: Os Autores, 2023.

Tabela 2: Informações dos materiais

Materiais	Quantidade	Marca
Béquer 50 mL	1	Não Consta
Agitador Mecânico	1	Não Consta
Seringa com agulha	1	Não Consta
Peneira	1	Não Consta
Balão Volumétrico 5mL	8	Não Consta
Balão Volumétrico 25mL	1	Não Consta
Balão Volumétrico 100mL	1	Não Consta
Micropipeta P1000	1	Não Consta
Frasco âmbar 120 mL	1	Não Consta
Balança Analítica	1	GEHAKA AG 200
Espectrofotômetro	1	Nova Instruments 1600
Cubetas de Quartzo	2	Kasvi K-28-114-Q

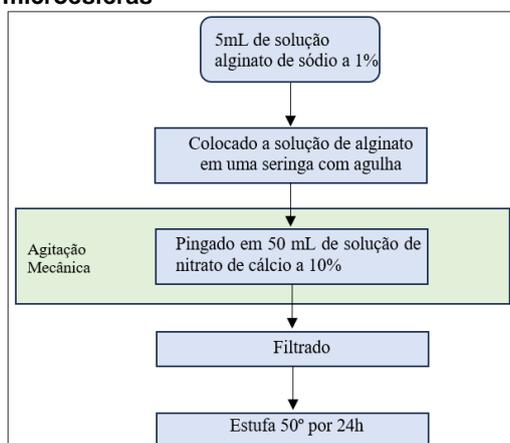
Fonte: Os Autores, 2023.

2.2. MÉTODOS

2.2.1. Obtenção das esferas de alginato

O método para obtenção das microesferas sem glicerina está descrito no fluxograma 5 e foi uma adaptação do trabalho de MACIEL, (2013) e da revisão bibliográfica de ZDIRI *et al*, (2022).

Fluxograma 2: Procedimento Desenvolvimento das microesferas



Fonte: Adaptado de MACIEL, 2013; ZDIRI *et al*, 2022.

Para as microesferas com glicerina, foi acrescentado a glicerina correspondente a 10% em massa da esfera, e seguido a metodologia conforme o fluxograma 5.

2.2.2. Preparo das soluções

Para as soluções utilizadas nos ensaios e curvas de calibração realizou-se o preparo de soluções estoque de cafeína com concentração inicial de 100ppm, onde pesou-se massas de aproximadamente 0,1g, fez-se a diluição da massa de cafeína em um béquer e depois transferiu-se quantitativamente para um balão volumétrico de 100mL e completou-se o volume até o menisco com álcool etílico absoluto.

Para realização do ensaio de adsorção fora necessário a diluição da solução estoque de cafeína, de concentração inicial de 100ppm para uma concentração final de 15ppm e volume de 25mL, para isso retirou-se um volume de 3,750mL, despejou-se em um balão volumétrico de 25mL e completou-se seu volume até o menisco com água destilada. Esta solução é a que ficou em agitação com as microesferas.

No preparo das soluções padrões retirou-se alíquotas, de 100µL, 250 µL, 500 µL, 750 µL, 1000 µL, 1250 µL e 1500µL, da solução estoque de cafeína (correspondente à concentrações de 1 ppm, 2,5ppm, 5 ppm, 7,5 ppm, e 10 ppm, 12,5 ppm, e 15 ppm) e despejou-se tais volumes em balões de 5mL, também se adicionou a estes balões uma alíquota de 500µL da solução que ficou em contato com as microesferas no ensaio de adsorção, e somente após a adição desta alíquota completou-se o volume dos balões, com água destilada, até o menisco. Estas foram as soluções utilizadas para as curvas de calibração dos ensaios.

Para o preparo das solução do cobre, em um béquer de 50mL pesou-se massa de aproximadamente 3,8953g e fez-se a diluição e sequentemente a transferência de forma quantitativa para um balão volumétrico de 100 mL preparando-se uma solução na concentração de 0,156 mol.L⁻¹ de sulfato de cobre penta hidratado.

Para o ensaio de adsorção de cobre com as microesferas preparou-se uma diluição da solução estoque na concentração de 0,0312 mol.L⁻¹, onde pipetou-se um volume de 10 mL em um balão volumétrico de 50 mL e completou-se o volume com água destilada. Esta solução é a que ficou em agitação com as microesferas.

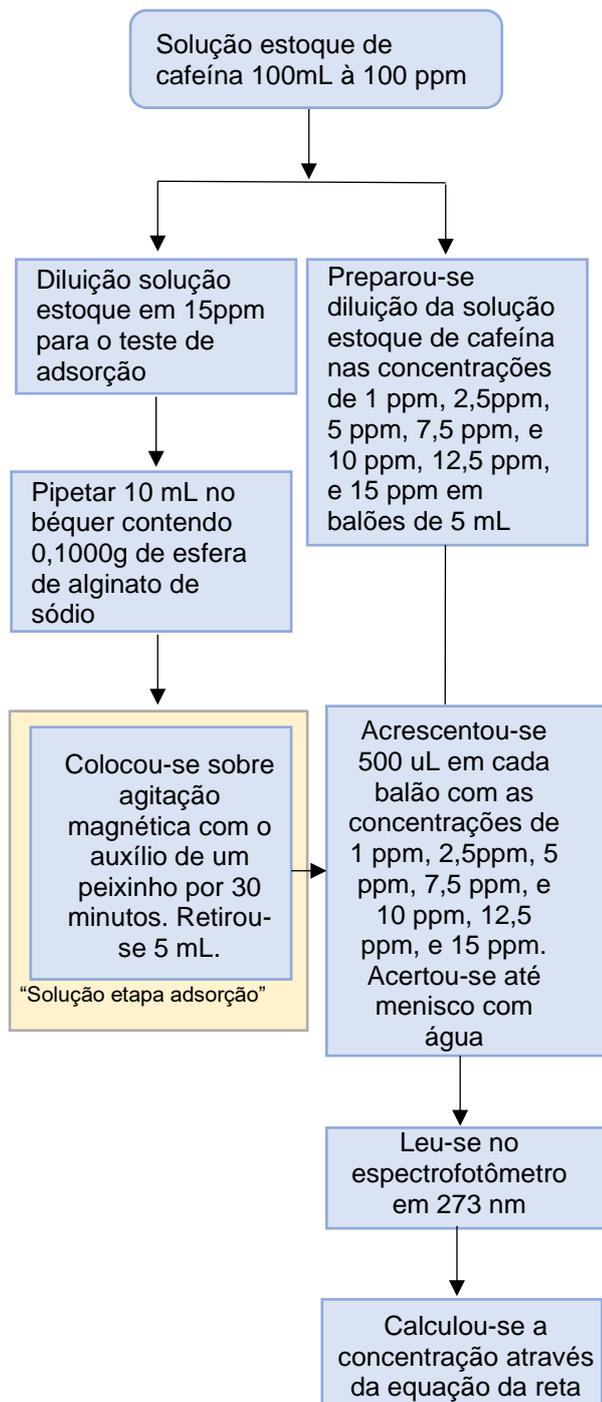
2.2.3. Teste de capacidade de adsorção da cafeína

Segundo Al-OBAIDI (2018), a técnica de adição de padrão em conjunto com a espectrofotometria já é muito utilizada nos

protocolos de análise de medicamentos. E para a análise no espectrofotômetro UV-Vis, a metodologia foi adaptada de PACHECO (2018).

Congruente ao fluxograma 3, o teste de capacidade de adsorção das microesferas fora realizado com a diluição da solução estoque de concentração de 15 ppm e volume de 25mL, para isso pipetou-se uma alíquota de 10 mL em um béquer contendo 0,100g de microesferas de alginato de sódio; colocou-se sobre agitação com o auxílio de um agitador magnético por 30 minutos.

Fluxograma 3: Teste de adsorção da cafeína



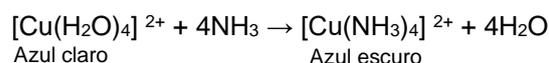
Fonte: Adaptado de: AL-OBAIDI, 2018; PACHECO, 2018.

2.2.4. Teste de Capacidade de adsorção do cobre

A capacidade de adsorção do cobre nas esferas de alginato foi realizada de acordo com a metodologia modificada de GUSPITA *et al*, (2020).

A solução do íon cobre II é de uma coloração azul claro. Ao adicionar a solução de amônia (NH₃), a reação forma um complexo [Cu(NH₃)₄]²⁺ apresentando uma solução de coloração azul escuro (Equação 1) (SANO *et al*, 1984; TREVANI *et al*, 2001). Esse complexo foi lido em espectrofotometria Uv/Vis na quantificação do cobre.

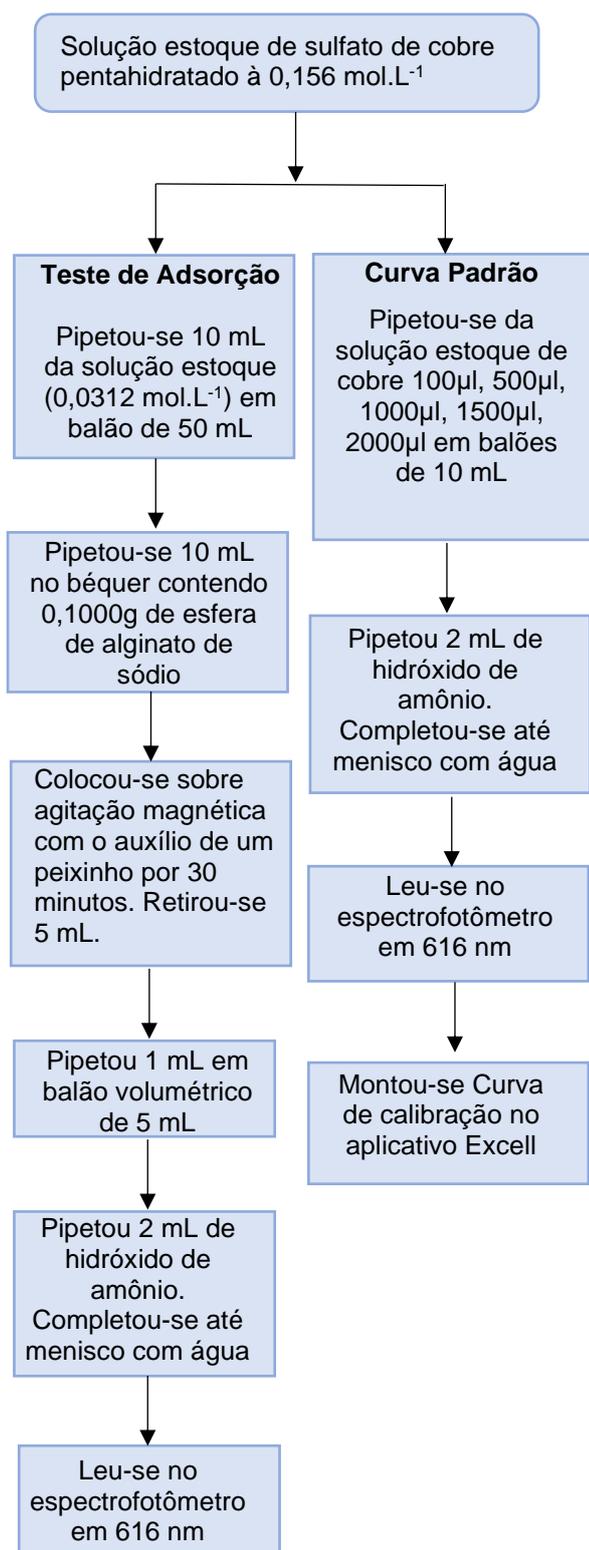
Equação 1



Os testes foram realizados em triplicatas. Pesou-se aproximadamente 0,1000g de microesferas de alginato de sódio em um béquer de 50 mL, pipetou-se 10 mL da solução de concentração de 0,0312 mol.L⁻¹. Adicionou-se um agitador magnético no béquer e colocou-se o béquer no agitador mecânico por 30 minutos. Após os 30 minutos, pegou-se uma alíquota de 5 mL, e pipetou-se 1 mL em cada um dos três, balões volumétricos de 5 mL, colocou-se 2 mL NH₄OH à 36% e completou-se com água até o menisco, a leitura fora realizada no comprimento de 616nm no espectrofotômetro, em cubetas de plásticos. Para todas as etapas de adsorção com cobre uma solução de branco foi feita com o uso de balão volumétrico de 10mL, sendo de seu volume total 2mL de hidróxido de amônio e o restante até o menisco de água destilada.

Para a curva padrão, em balões de 10 mL foram pipetados 100µl, 500µl, 1000µl, 1500µl, 2000µl de solução estoque, correspondendo respectivamente as concentrações de 0,00155 mol.L⁻¹, 0,00775 mol.L⁻¹, 0,0155 mol.L⁻¹, 0,02325 mol.L⁻¹, 0,031 mol.L⁻¹, 0,0624 mol.L⁻¹. Adicionou-se 2 mL de hidróxido de amônio na concentração de 36% em cada um dos balões e acertou-se o menisco com água, e foi feita leitura em 616 nm no espectrofotômetro.

Fluxograma 4: Teste de adsorção do cobre



Fonte: Modificado de GUSPITA *et al*, 2020.

2.2.5. Tratamento dos Dados e obtenção dos resultados

Após as leituras no equipamento, os dados foram transferidos para a planilha eletrônica Excel. Realizados os gráficos e a equação da reta. Com a

equação da reta foi calculado a concentração residual da cafeína e do cobre (fórmula 1). Média dos resultados, variância e desvio padrão.

fórmula 1 (Vogel 2002)

$$y = ax + b$$

Onde: Em que:

y= Absorbância

a= Coeficiente angular da reta,

b=Coeficiente linear da reta,

x= É a concentração do analito na solução.

2.2.5.1. Capacidade de adsorção

Com a concentração real obtida nas triplicatas, foi realizado a média e com esta média foi realizado cálculo para saber o quanto foi removido através da adsorção conforme a fórmula 2.

Fórmula 2:

$$\text{Capacidade de adsorção} = \frac{(M \times 100)}{C} - 100$$

No qual:

M= Média das concentrações reais resultantes,

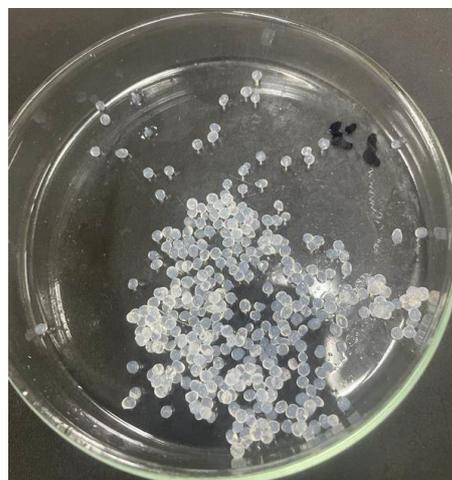
C = Concentração colocada

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Formação e caracterização das esferas

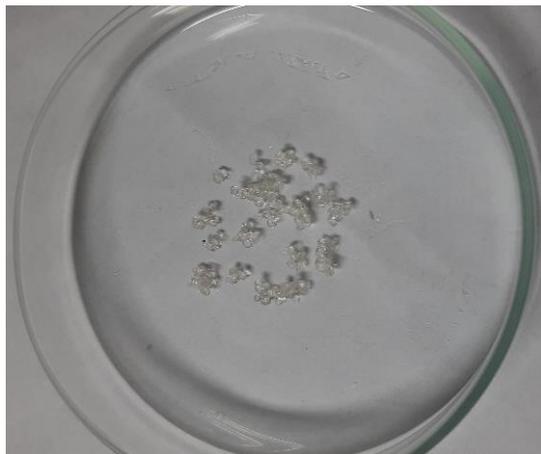
Conforme figura 6, houve formação de esferas de alginato após o processo para sua confecção, esta formação foi possível através da interação da solução do Ca²⁺ com carga negativa da molécula de alginato assim, solidificando as redes de alginato (Zdiri et al, 2022) de acordo imagem 7.

Figura 6: Aspecto esfera alginato após estufa.



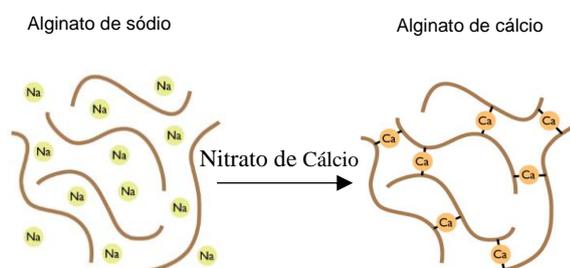
Fonte: Os Autores, 2023.

Figura 7: aspecto esfera alginato com glicerina após estufa



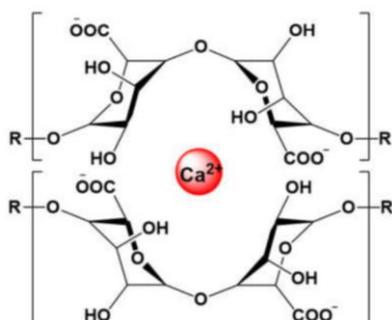
Fonte: Os Autores, 2023.

Figura 8: Gelificação de solução de alginato de sódio



Fonte: Modificado de ZDIRI *et al*, 2022.

Figura 9: Estrutura zona de junção das cadeias de alginato reticuladas com Ca^{2+}



Fonte: FORGÁCS *et al*, 2021.

Através do microscópio, foi possível observar alguns poros nas esferas de alginato na concentração de 1% sem glicerina (figura 10). De acordo com a figura 11, as esferas com glicerina apresentam aspecto menos opaco em comparação com as esferas sem glicerina.

Figura 10: Aspecto microscópico das microesferas de alginato 1% sem glicerina.



Fonte: Os Autores, 2023.

Figura 11: Aspecto microscópico das microesferas de alginato 1% com glicerina.



Fonte: Os Autores, 2023.

O teste de varredura (tabela 3 e gráfico 1) resultou em dados as condições experimentais, o pico máximo da cafeína era em 273 nm.

3.2. Varredura e pico de absorção cafeína

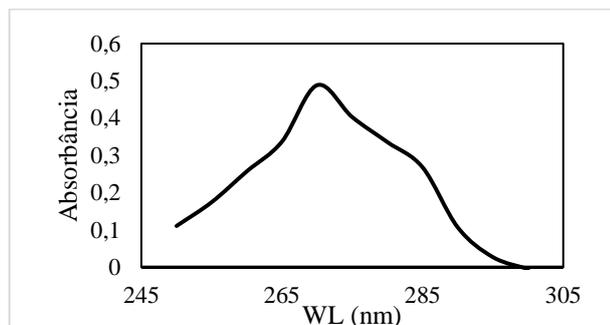
Tabela 3: Dados do teste de varredura cafeína

WL(nm)	Absorbância
265	0,3574
266	0,35
267	0,3687
268	0,3728
269	0,3816
270	0,3896
271	0,3945
272	0,3988
273	0,3998
274	0,3989

275	0,3948
276	0,3877
277	0,3786
278	0,3663
279	0,352
280	0,3371

Fonte: Os Autores, 2023.

Gráfico 1: Varredura Padrão Cafeína



Fonte: Os Autores, 2023.

3.3. Teste curva de calibração

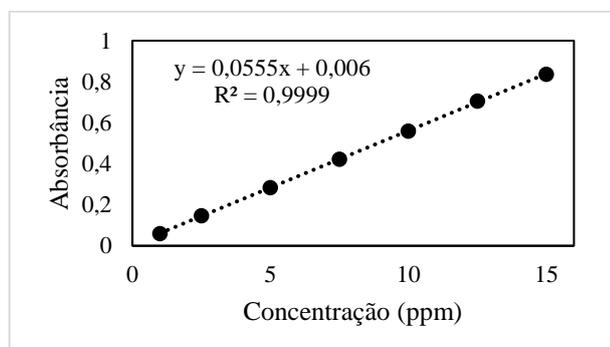
Conforme a tabela 4 e ao gráfico 2, o resultado da linearidade da curva de calibração da cafeína na água foi de R^2 para 0,9999.

Tabela 4: Dados do teste de curva de calibração cafeína

Concentração	Absorvância
1	0,0596
2,5	0,1467
5	0,2837
7,5	0,4225
10	0,5586
12,5	0,7053
15	0,8359

Fonte: Os Autores, 2023.

Gráfico 2: Curva de calibração de solução de cafeína feita em água.



Fonte: Os Autores, 2023.

3.4. Teste de capacidade de adsorção

O resultado da capacidade de adsorção das esferas de alginato em 1% sem glicerina estão na tabela 5, 6 e 7 com a curva de calibração no gráfico 3, 4 e 5 que estão nos apêndices. O resultado do primeiro ensaio da triplicata resultou em linearidade de R^2 em 0,9973, segundo ensaio obteve-se 0,979 enquanto o terceiro foi em 0,9979.

Tabela 5: Resultado absorvância triplicata 1/3, esfera sem glicerina com cafeína

Concentração com Adição de padrão	Absorvância
1,05	0,2366
2,625	0,3818
5,25	0,6556
7,875	0,9234
10,5	1,2007
13,125	1,4237
15,75	1,6216

Fonte: Os Autores, 2023.

Tabela 6: Resultado absorvância triplicata 2/3 esfera sem glicerina com cafeína

Concentração com Adição de padrão	Absorvância
1,05	0,1828
2,625	0,3413
5,25	0,6353
7,875	0,8681
10,5	1,2865
13,125	1,3487
15,75	1,5513

Fonte: Os Autores, 2023.

Tabela 7: Resultado absorvância triplicata 3/3 esfera sem glicerina com cafeína

Concentração	Absorvância
1,05	0,202
2,625	0,3628
5,25	0,6062
7,875	0,8548
10,5	1,1512
13,125	1,3233
15,75	1,585

Fonte: Os Autores, 2023.

O resultado da adsorção nas esferas de alginato em 1% com glicerina, que por meio das tabelas 8,9 e 10 obteve-se os gráficos 6, 7 e 8 que estão nos apêndices nos 3 ensaios foi de linearidade em R^2 0,9965; R^2 0,974 e; R^2 0,9901.

Tabela 8: Resultado absorvância triplicata 1/3 esfera com glicerina com cafeína

Concentração	Absorvância
1.05	0.2195
2.625	0.3621
5.25	0.6499
7.875	0.9169
10.5	1.1858
13.125	1.4089
15.75	1.6021

Fonte: Os Autores, 2023.

Tabela 9: Resultado absorvância triplicata 2/3 com glicerina com cafeína

Concentração	Absorvância
2,78	0,2846
6,95	0,52
13,9	0,8719
20,85	1,202
27,8	1,4935
34,75	1,5129
41,7	1,9706

Fonte: Os Autores, 2023.

Tabela 10: Resultado absorvância triplicata 3/3 com glicerina com cafeína

Concentração	Absorvância
2.78	0.2629
6.95	0.4951
13.9	0.8356
20.85	1.1959
27.8	1.4881
34.75	1.7258
41.7	1.9393

Na tabela 11, encontra-se o resultado da leitura das diluições e no gráfico 9 (apêndices) a curva linear na qual o R^2 foi de 0,996.

Tabela 11: Resultado para curva padrão de cobre

Concentração	Absorvância
0,00155	0,1105
0,00775	0,4026
0,0155	0,8248
0,02325	1,153
0,031	1,6517
0,00624	0,2934

Fonte: Os Autores, 2023.

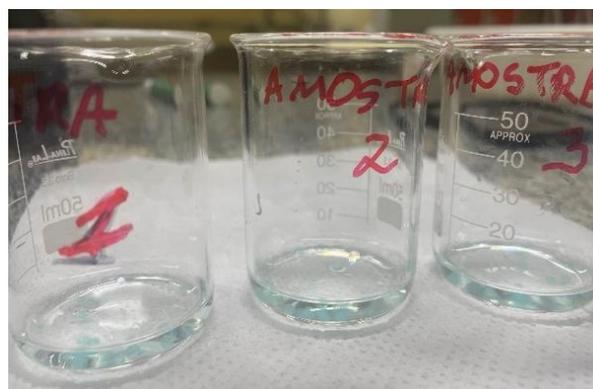
A tabela 12 mostra o resultado da leitura das amostras.

Tabela 12: Resultado leitura das amostras de cobre

Amostra	Absorvância
Amostra 1	0,3800
Amostra 2	0,3036
mostra 3	0,3204

Fonte: Os Autores, 2023.

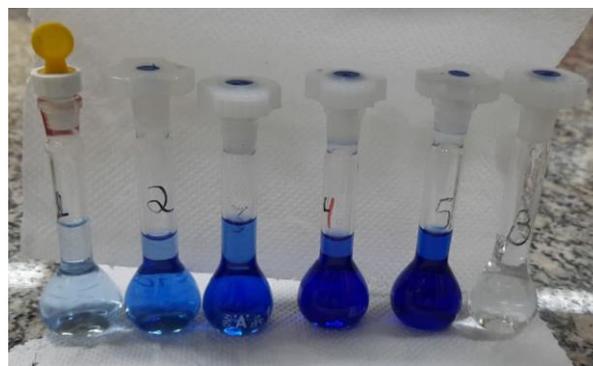
A figura 12 e 13 ilustram o aspecto das esferas após o teste de adsorção e a figura 14 é uma foto dos balões contendo as soluções após a adição do hidróxido de amônio.

Figura 12: Foto das esferas após a etapa de adsorção sem adição de padrão

Fonte: Os Autores, 2023.

Figura 13: Foto das esferas após a etapa de adsorção sem adição de padrão

Fonte: Os Autores, 2023.

Figura 14: Foto ensaio cobre sem adição de padrão.

Fonte: Os Autores, 2023.

A capacidade de adsorção da esfera 1% sem glicerina, para a cafeína foi de 16,06% \pm 1,43 desvio padrão em 30 minutos de contato. Os poros

observados nas microesferas através do microscópio colaboraram para que houvesse a adsorção (SOTELO *et al*, 2013).

Apesar de ser uma capacidade de adsorção baixa, quando através da literatura, comparado a capacidade de adsorção e o tempo de contato dos materiais de estudo na remoção da cafeína, o resultado deste trabalho está dentro da faixa de remoção principalmente quando comparado com carvão ativado conforme tabela 8. GADI *et al* (2022), obteve resultado de remoção em menos de 2% da solução de cafeína que esteve em sistema de adsorção no carvão ativado por 10 dias enquanto KAUR *et al*, 2017 obtiveram também com carvão ativado, 44,1% em 4 horas. LENZI *et al*, 2020 alcançaram 77% em 24 horas.

Tendo a cafeína um momento dipolar alto (TAVAGNACCO *et al*, 2016) que aumenta com a polaridade da solução na qual está inserida (BENJAMINE *et al*, 2019) pode-se explicar a dificuldade de sua retirada da água. Além disso, este momento dipolar também pode afetar, quando na adsorção, a etapa de difusão no filme das esferas pois, moléculas com alto momento dipolar causam maior rejeição à medida que a concentração de soluto aumenta (SHIRLEY *et al*, 2014).

Já o resultado de capacidade de adsorção para as esferas com glicerina, não houve adsorção. De acordo com o quadro 1, a média das concentrações nas triplicatas é de 41,05 ppm enquanto a concentração usada na adsorção foi de 17,92ppm. Assim, valor acima da concentração inicial. Esse valor acima pode ser resultado da interferência das esferas na leitura mesmo sendo o teste com adição de padrão.

Conforme com o quadro 1, de resultado, a capacidade de adsorção do alginato para o cobre com regressão linear foi de $0\% \pm 0,006293$ desvio padrão. A média das triplicatas foi de 0,06445 Mol.L⁻¹ enquanto a concentração da solução usada foi de 0,0312 Mol.L⁻¹ indicando que pode ter havido interferência na leitura.

Quadro 1: Resultado capacidade de adsorção das esferas

	Ensaio adsorção esfera 1% com glicerina cafeina	Ensaio adsorção esfera 1% sem glicerina Cafeína	Ensaio adsorção esfera 1% sem glicerina Cobre
Concentração Triplicata 1/3	13,93 ppm	15,26 ppm	0,07316 Mol.L ⁻¹
Concentração Triplicata 2/3	47,88 ppm	12,16 ppm	0,05849 Mol.L ⁻¹
Concentração Triplicata 3/3	61,34 ppm	12,26 ppm	0,06172 Mol.L ⁻¹

Média	41.05 ppm	13,22 ppm	0,06445 Mol.L ⁻¹
Variância	397.9	2,068	0,00003961
Desvio Padrão	19.94	1,438	0,006293
Erro padrão	4.46	0,830	0,003633
Concentração inicial	17,92 ppm	15.75 ppm	0,0312 Mol.L ⁻¹
Capacidade de remoção	0%	16.06%	0%

Fonte: Os Autores, 2023.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O grupo obteve resultados acerca da quantificação da cafeína via espectrofotômetro Uv-Vis, o que comprovou desvio de linearidade da cafeína com absorbâncias superiores a 1, porém não foi possível efetuar a validação deste método por motivos de tempo.

Ao final dos ensaios o grupo pôde concluir que a confecção das microesferas foi concluída com êxito, com a possibilidade de aumentar a quantidade de produção, e ainda que a confecção das microesferas tenha se dado de forma de fácil aplicação os resultados referentes a adsorção não foram como esperados, onde obtivemos 16% de adsorção total com as esferas sem glicerina, e adsorção nula para a esfera com glicerina durante os ensaios de remoção do micropolvente cafeína. Para o metal tóxico, cobre, os ensaios foram realizados utilizando as microesferas sem glicerina onde não foi possível comprovar adsorção do poluente.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente nossos agradecimentos à Deus pela vida e pelo entendimento.

Nossos agradecimentos aos familiares que nos apoiaram durante o período do curso com conselhos e palavras de afeto, e principalmente nesta jornada de TCC.

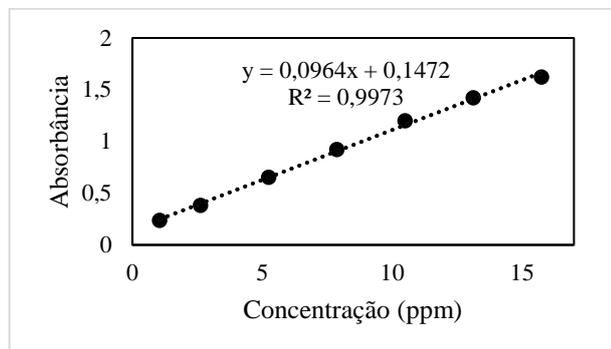
Ao orientador que sempre nos auxiliou para resolver as dificuldades encontradas durante os ensaios.

Ao corpo docente da Etec Irmã Agostina pela educação sempre presente e palavras de apoio e incentivo para com o TCC, que nos ajudaram desde o primeiro semestre para nossa formação como técnicos em química.

Aos integrantes do grupo, pelo companheirismo, apoio, paciência, empatia nos momentos difíceis.

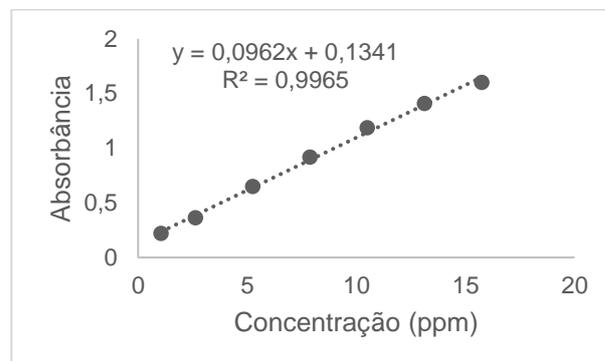
APÊNDICES

Gráfico 3: Curva calibração triplicata 1/3 esfera sem glicerina com cafeína



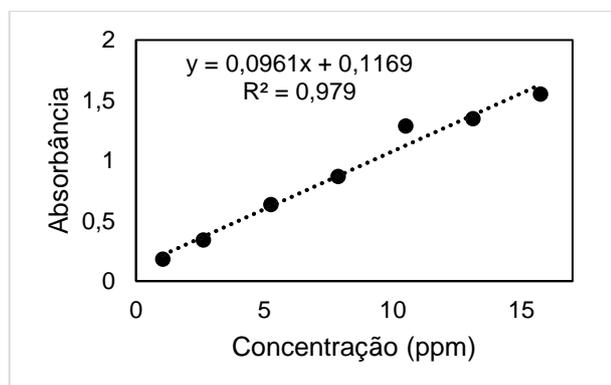
Fonte: Os Autores, 2023.

Gráfico 6: Curva calibração triplicata 1/3 cafeína com glicerina com glicerina



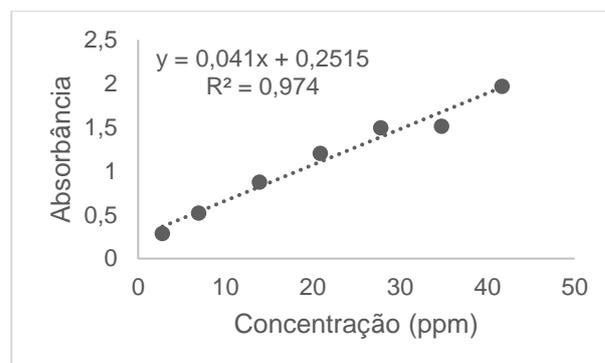
Fonte: Os Autores, 2023

Gráfico 4: Curva calibração triplicata 2/3 esfera sem glicerina com cafeína



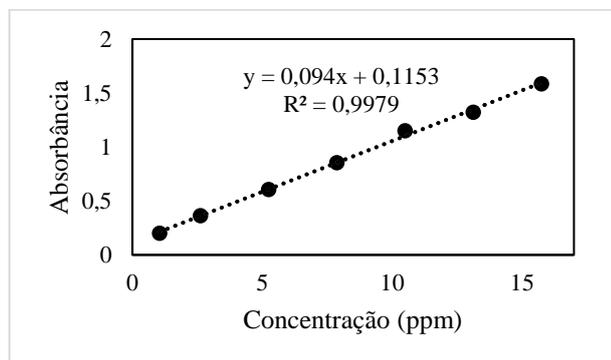
Fonte: Os Autores, 2023.

Gráfico 7: Curva calibração triplicata 2/3 cafeína esferas com glicerina



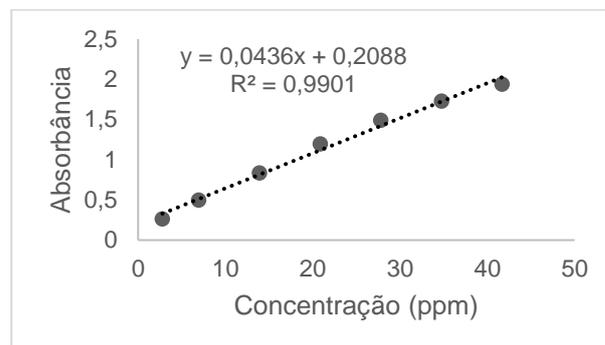
Fonte: Os Autores, 2023

Gráfico 5: Curva calibração triplicata 3/3 esfera sem glicerina com cafeína



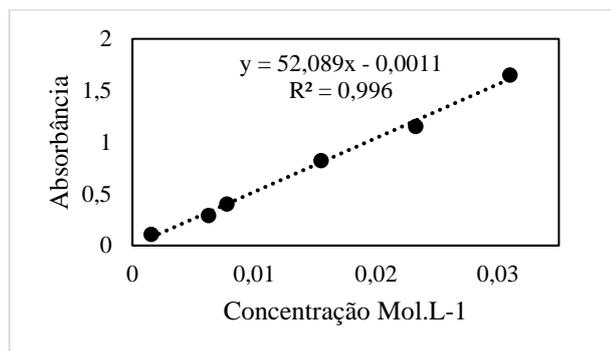
Fonte: Os Autores, 2023.

Gráfico 8: Curva calibração triplicata 3/3 cafeína esferas com glicerina



FONTE: Os Autores, 2023

Gráfico 9: Curva de calibração cobre regressão linear cobre



Fonte: Os Autores, 2023.

REFERÊNCIAS

AGORO, M.A.; ADENIJI, A.O.; ADEFISOYE, M.A.; OKOH, O.O. Heavy Metals in Wastewater and Sewage Sludge from Selected Municipal Treatment Plants in Eastern Cape Province, South Africa. **Water**, v.12, n.10, 2020.

AL-OBAIDI, Z. M. J.; MOHAMMED, H. R.; ANI, A. A. E. A. The employment of standard addition method for the uv spectrophotometric assay of diclofenac alkaline salts in variant pharmaceutical dosage forms. **Journal of Global Pharma Technology**, v.10 n.11, p.377-382, 2018.

ALMEIDA-NARANJO, C.E.; GUERRERO, V.H.; VILLAMAR-AYALA, C.A. Emerging Contaminants and Their Removal from Aqueous Media Using Conventional/Non-Conventional Adsorbents: A Glance at the Relationship between Materials, Processes, and Technologies. **Water**, v.15, n.1626, 2023.

ANVISA. 2020. Conceitos e Definições. Disponível em: <<https://www.gov.br/anvisa/pt-br/acesoainformacao/perguntasfrequentes/medicamentos/conceitos-e-definicoes>> Acesso: 19/ 03/2023.

ARTIOLI, Y. Adsorption. **Encyclopedia of Ecology**, p.60–65, 2008.

AVELLA, M.; PACE, E. D.; IMMIRZI, B.; IMPALLOMENE, G.; MALINCONICO, M.; SANTAGATA, G. Addition of glycerol plasticizer to seaweeds derived alginates: Influence of microstructure on chemical–physical properties. **Carbohydrate Polymers**, v.69, n.3, p.503–511, 2007.

BACCAR, R.; SARRÀ, M.; BOUZID J.; FEKI, M.; BLÁNQUEZ, P. Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product. **Chemical Engineering Journal**, V.211-212, p.310-317, 2012.

BEEK, T. A. D.; WEBER, F-A.; BERGMANN, A.; HICKMANN, S.; EBERT, I.; HEIN, A.; KÜSTER, A. Pharmaceuticals in the environment—global occurrences and perspectives. **Environmental Toxicology and Chemistry**, V.35, N.4, p.823–835, 2016

BEDNER, M.; MACCREHAN, W. A. Transformation of Acetaminophen by Chlorination Produces the Toxicants 1,4-Benzoquinone and N-Acetyl-p-benzoquinone Imine. **Environmental Science & Technology**, v. 40, n. 2, p. 516–522, 2006.

BELETE, B.; DESYE, B.; AMBELU, A.; YENEW, C. Micropollutant Removal Efficiency of Advanced Wastewater Treatment Plants: A Systematic Review. **Environmental Health Insights**, v.17, p.1-11, 2023.

BENJAMINE, A. A.; LUCIE, B. A.; DENIS, Y. K.; SAWALIHO, B. E. H. Structures, Lipophilicity, Dipole Moments, Acidity and Spectroscopic Properties of Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs Diclofenac, Bromfenac and Amfenac: A Theoretical Study. **Computational Chemistry**, v.7 n.4, 2019.

BERNSTEIN, A. Contaminantes emergentes na água. **Revista Educação Pública**, Rio de Janeiro, v. 22, nº 34, 13 de setembro de 2022. Disponível em: <<https://educacaopublica.cecierj.edu.br/artigos/22/34/contaminantes-emergentes-na-agua>>. Acesso 24/03/2023.

BHAWANI, S. A.; FONG, S. S.; IBRAHIM, M. N. M. Spectrophotometric Analysis of Caffeine. **International Journal of Analytical Chemistry**, v.2015, 2015.

BUENO, M.J.M.; GOMEZ, M.J.; HERRERA, S.; HERNANDO, M.D.; AGÜERA, A.; FERNÁNDEZ-ALBA, A.R. Occurrence and persistence of organic emerging contaminants and priority pollutants in five sewage treatment plants of Spain: Two years pilot survey monitoring, v.164, p.267–273, 2012.

CAFFEINE. 2023. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Caffeine#section=2D-Structure>> Acesso: 05/05/2023.

CARVALHO, A. C. C. de. **A presença de fármacos e cafeína em água superficial e destinada ao consumo humano**. 2020. Tese (Doutorado em

Saúde Pública) - Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2021.

COSTA, R. DOS S.; QUADRA, G.R.; SOUZA, H. DE O.; DO AMARA, V. S.; NAVONI, J. A. The link between pharmaceuticals and cyanobacteria: a review regarding ecotoxicological, ecological, and sanitary aspects. **Environmental Science and Pollution Research**, v.28, n.31, p.41638–41650, 2021.

DANIELI, D. **Avaliação da toxicidade crônica dos contaminantes emergentes diclofenaco resinato e paracetamol frente ao organismo-teste microalga *Desmodesmus subspicatus*: estudo preliminar**. Trabalho de conclusão de curso apresentado na universidade federal da fronteira sul – UFFS como requisito para obtenção do título de bacharel em engenharia ambiental e sanitária, 2022.

LOPERA, A. E-C.; RUIZ, S. G.; ALONSO J. M. Q. Removal of emerging contaminants from wastewater using reverse osmosis for its subsequent reuse: Pilot plant. **Journal of Water Process Engineering**, 29, 2019.

ESTEVINHO, B. N.; MARTINS, I.; RATOLA, N.; ALVES, A.; SANTOS, L. Removal of 2,4-dichlorophenol and pentachlorophenol from waters by sorption using coal fly ash from a Portuguese thermal power plant. **Journal of Hazardous Materials**, p.535–540, 2007.

FILHO, M. A. O perigo dos emergentes. **Jornal da Unicamp**, Campinas, 27 Abr. à 10 maio de 2015 Disponível em: <https://www.unicamp.br/unicamp/sites/default/files/jornal/paginas/ju_623_paginacor_06e07_web.pdf> Acesso: 24/03/2023.

FORGÁCS, A.; PAPP, V.; PAUL, G.; MARCHESE, L.; LEN, A.; DUDÁS, Z.; FÁBIAN, I.; GURIKOV, P.; KALMÁR, J. Mechanism of Hydration and Hydration Induced Structural Changes of Calcium Alginate Aerogel. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v.13, n.2, p.2997–3010, 2021.

FREITAS, L. D. A. A.; RADIS-BAPTISTA, G.; Pharmaceutical Pollution and Disposal of Expired, Unused, and Unwanted Medicines in the Brazilian Context. **Journal of Xenobiotics**, v.11, p.61-76, 2021.

GAO, C.; POLLET, E.; AVÉROUS, L. Properties of glycerol-plasticized alginate films obtained by thermo-mechanical mixing. **Food Hydrocolloids**, v.63, p.414–420, 2017.

GEORGE, M.; ABRAHAM, T. E. Polyionic hydrocolloids for the intestinal delivery of protein

drugs: alginate and chitosan--a review. **Journal of Control Release**, V.114, n.1, p.1-14, 2006.

Glycerin. 2023. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Glycerin#section=ATC-Code>> Acesso: 05/12/2023.

HEBERER, T. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. **Toxicology Letters**, v.131, n.1–2, p.5-17, 2002.

HEJNA, M.; KAPÚSCIN'SKA, D.; AKSMANN, A. Pharmaceuticals in the Aquatic Environment: A Review on Eco-Toxicology and the Remediation Potential of Algae. **Int. J. Environ. Res. Public Health**, n.19, v.7717, 2022.

HILL, C. G. An introduction to chemical engineering kinetics and reactor design. Chapter 6- **Elements of Heterogeneous Catalysis**, p.167-214, 1977a.

HOMEM, V.; SANTOS, L. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices – A review. **Journal of Environmental Management**, v.92, n.10, p.2304–2347, 2011.

HU, T.; CHEN, W.-Z.; BU, H.; LI, W.-X.; LI, Z.-L.; LIU, B.-N.; LAN, L.-M.; GUO, C.; WANG, Q.; JIANG, G.-B. A novel technique for Cd removal from soil based on alginate-derived floatable spheres. **Chemical Engineering Journal**, v.414, 2019.

Hu, X., Long, L., Gong, T., Zhang, J., Yan, J., & Xue, Y. Enhanced alginate-based microsphere with the pore-forming agent for efficient removal of Cu(II). **Chemosphere**, v.240, 2019.

BIALIK-W, K.; PLUTA, K.; MALINA, D.; BARCZEWSKI, M.; MALARZ, K.; MROZEK-WILCZKIEWICZ, A. The Effect of Glycerin Content in Sodium Alginate/Poly(vinyl alcohol)-Based Hydrogels for Wound Dressing Application. **Int. J. Mol. Sci.**, v.22, 2021.

KAUR, H.; BANSIWAL, A.; HIPARGI, G.; POPHALI, G. R. Effect of hydrophobicity of pharmaceuticals and personal care products for adsorption on activated carbon: Adsorption isotherms, kinetics and mechanism. **Environmental Science and Pollution Research**, v.25, n.21, p.20473–20485, 2017.

KÜMMERER, K. The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use – present knowledge and future challenges. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 8, p. 2354–2366, jun. 2009.

- LAGOS-CABRÉ, R.; MORENO, R. D. Contribution of environmental pollutants to male infertility: A working model of germ cell apoptosis induced by plasticizers. **Biological Research**, v. 45, n. 1, p. 5–14, 2012.
- LAMBERT, M. R., GILLER, G. S. J., BARBER, L. B., FITZGERALD, K. C., & SKELLY, D. K. Suburbanization, estrogen contamination, and sex ratio in wild amphibian populations. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v.112 n.38, p.11881–11886, 2015.
- LE, A. T.; PUNG, S.-Y.; SREEKANTAN, S.; MATSUDA, A.; HUYNH, D. P. Mechanisms of removal of heavy metal ions by ZnO particles. **Heliyon**, v.5, n.4, 2019.
- LEITE, ANDERSON J.B.; LIMA, EDER C.; DOS REIS, GLAYDSON S.; THUE, PASCAL S.; SAUCIER, CAROLINE; RODEMBUSCH, FABIANO S.; DIAS, SILVIO L.P.; UMPIERRES, CIBELE S.; DOTTO, GUILLHERME L. Hybrid adsorbents of tannin and APTES (3-aminopropyltriethoxysilane) and their application for the highly efficient removal of acid red 1 dye from aqueous solutions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.5, n.5, p.4307-4318, 2017.
- LENZI, G.G.; FUZIKI, M.E.K.; FIDELIS, M.Z.; FÁVARO, Y.B.; RIBEIRO, M.A.; CHAVE, E.S.; LENZI, E.K. Caffeine Adsorption onto Bentonite Clay in Suspension and Immobilized. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v.63, 2020.
- ŁĘTOCHA, A.; MIASTKOWSKA, M.; SIKORA E. Preparation and Characteristics of Alginate Microparticles for Food, Pharmaceutical and Cosmetic Applications. **Polymers**. V.14, n.18, p.3834, 2022.
- LI, JI; YUAN, YONG J. Physisorption and Chemisorption of a Self-Assembled Monolayer by the Quartz Crystal Microbalance. **Langmuir**, v.30, n.32, p.9637–9642, 2014.
- MAITI, S.; KUMARI, L.; SMART. Nanopolysaccharides for the Delivery of Bioactives. **Nanoarchitectonics for Smart Delivery and Drug Targeting**, v.1, p.67–94, 2016.
- MACIEL, A. D. N. Influência do íon Ca^{2+} no desenvolvimento de micropartículas de alginato de sódio preparadas por gelatinização iônica. Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Banca Examinadora, como exigência parcial para a obtenção de título de Licenciado do Curso de Licenciatura em Ciências Naturais, da Faculdade UnB Planaltina, 2013.
- MARGOT, J.; ROSSI, L.; BARRY, D.A.; HOLLIGER, C. A review of the fate of micropollutants in wastewater treatment plants. **WIREs Water**, 2015.
- MAWAZI, S. M.; HADI, H. A. B.; AL-MAHMOOD, S. M. A. DOOLAANE, A. A. Development and validation of uv-vis spectroscopic method of assay of carbamazepine in microparticles. **International Journal of Applied Pharmaceutics**, v.11, n.1, 2019.
- MEREDITH, T. J.; GOULDING, R. Paracetamol. **Postgraduate Medical Journal**, v. 56, n. 657, p. 459–473, 1980.
- MOMPELAT, S.; BOT, B. L.; THOMAS, O. Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water. **Environment International**, v.35, n.5, 803–814, 2009.
- NAEIMI, S.; FAGHIHIAN, H. Application of Novel Adsorbent Prepared by *Mucor hiemalis* Biomass Impregnated with Calcium Alginate for Removal of Sr^{2+} from Aqueous Solutions. **Journal of Polymers and the Environment**, v.27, p.1572–1583, 2019.
- NGQWALA, N. P.; MUCHESA, P. Occurrence of pharmaceuticals in aquatic environments: A review and potential impacts in South Africa. **South African Journal of Science**, v.116 n.7/8, 2020.
- NICHOLS, P.V. **An Investigation of the Dimensional Stability of Dental Alginates**. A dissertation submitted for the degree Master of Science (Dentistry) to The University of Sydney. 2006. Disponível em: <<https://core.ac.uk/reader/41230200>> Acesso: 22/05/2023.
- OLUWOLE, A. O.; OMOTOLA, E. O.; OLATUNJI, O. S. Pharmaceuticals and personal care products in water and wastewater: a review of treatment processes and use of photocatalyst immobilized on functionalized carbon in AOP degradation. **BMC Chemistry**, v.14, n.62, 2020.
- OMOTOLA, E. O.; OLATUNJI, O. S. Quantification of selected pharmaceutical compounds in water using liquid chromatography-electrospray ionisation mass spectrometry (LC-ESI-MS). **Heliyon**, v.6, n.12, 2020.
- PACHECO, G. V. D. O. Degradação da cafeína via fotocatalise 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, 2018.

PATIHA, FIRDAUS, M.; WAHYUNINGSIH, S.; NUGRAHANINGTYAS, K. D.; HIDAYAT, Y. Derivation and constants determination of the Freundlich and (fractal) Langmuir adsorption isotherms from kinetics. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 333, 2018.

PEREIRA, L.; COTAS, J. Alginates - Recent Uses of This Natural Polymer - Introductory Chapter: Alginates - A General Overview, *Intech Open*, 2020.

QASEM, N.A.A.; MOHAMMED, R.H.; LAWAL, D.U. Removal of heavy metal ions from wastewater: a comprehensive and critical review. *npj clean water*, v.4, n.36, 2021.

QUALIDADE DA ÁGUA TRATADA.2023. Disponível em: <<https://www.sabesp.com.br/site/interna/Default.aspx?secaold=40#:~:text=De%20acordo%20com%20a%20Resolu%C3%A7%C3%A3o,I%20como%20cloro%20residual%20total>> Acesso: 01/05/2023.

REVELLAME, E. D.; FORTELA, D. L.; SHARP, W.; HERNANDEZ, R.; ZAPPI, M. E. Adsorption kinetic modeling using pseudo-first order and pseudo-second order rate laws: A review. *Cleaner Engineering and Technology*, v.1, 2020.

SALVADOR, F.; MARTIN-SANCHEZ, N.; SANCHEZ-HERNANDEZ, R.; SANCHEZ-MONTERO, M. J.; IZQUIERDO, C. Regeneration of carbonaceous adsorbents. Part II: Chemical, Microbiological and Vacuum Regeneration. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.202, p.277–296, 2015.

SANGSTER, J. Octanol-Water Partition Coefficients of Simple Organic Compounds. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, v. 18, n. 3, p. 1111–1229, 1989.

Sano, M.; Maruo, T.; Masuda, Y.; Yamatera, H. Structural study of copper(II) sulfate solution in highly concentrated aqueous ammonia by x-ray absorption spectra. *Inorganic Chemistry*, v.23, n.26, p.4466–4469, 1984.

SANTANA, A. A.; KIECKBUSCH, T. G. Physical evaluation of biodegradable films of calcium alginate plasticized with polyols. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v.30, n.04, p.835 - 845, 2013.

SILVEIRA, E. D. Contaminação emergente: Presença de cafeína em água tratada é indício da presença de outras substâncias nocivas. *Pesquisa FAPESP - Química*, Edição 230 abr. 2015 Disponível em: <https://revistapesquisa.fapesp.br/wp-content/uploads/2015/04/070-071_Cafeina_230.pdf> Acesso: 24/03/2023.

SOTELO, J. L.; OVEJERO, G.; RODRÍGUEZ, A.; ÁLVAREZ, S.; GARCÍA, J. Study of Natural Clay Adsorbent Sepiolite for the Removal of Caffeine from Aqueous Solutions: Batch and Fixed-Bed Column Operation. *Water, Air, & Soil Pollution*, v.224, n.3, 2013.

SOTO, A. M.; SONNENSCHNEIN, C. Environmental causes of cancer: endocrine disruptors as carcinogens. *Nature Reviews Endocrinology*, v.6, p.363–370, 2010.

SKOOG, D.C.; WEST, D.M.; HOLLER, F.J.; CROUCH, S.R. *Fundamentos de Química Analítica*. 8ª edição norte americana, Editora Thomson, 2006.

SABESP. 2023. Tratamento de esgotos, inovação e sustentabilidade. 2023. Disponível em: <<https://www.sabesp.com.br/site/imprensa/noticias-detalle.aspx?secaold=66&id=8839>> Acesso 16/06/2023.

SHIRLEY, J.; MANDALE, S.; KOCHKODAN, V. Influence of solute concentration and dipole moment on the retention of uncharged molecules with nanofiltration. *Desalination*, v.344, p.116–122, 2014.

TAVAGNACCO, L., DI FONZO, S., D'AMICO, F., MASCIOVECCHIO, C., BRADY, J. W.; CESÀRO, A. Stacking of purines in water: the role of dipolar interactions in caffeine. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v.18, n.19, p.13478–13486, 2016.

TRATAMENTO DE ÁGUA. Disponível em: <<https://www.sabesp.com.br/site/interna/Default.aspx?secaold=47>> Acesso: 28/03/2023.

TREVANI, L. N.; ROBERTS, J. C.; TREMAINE, P. R. *Journal of Solution Chemistry*, v.30 n.7, p.585–622, 2001.

GUSPITA, D.; ULIANAS, A. Optimization of complex NH₃ with Cu²⁺ ions to determine levels of ammonia by UV-Vis spectrophotometer. *Journal of Physics: Conference Series*, v.1481, 2020.

VOGEL, A. I. Análise química quantitativa. tradução Júlio Carlos Afonso, Paula Fernandes de Aguiar, Ricardo Bicca de Alencastro. - [Reimpr.]. - Rio de Janeiro : LTC, 6ª edição, 2002.

WADHAWAN, S.; JAIN, A.; NAYYAR, J.; MEHTA, S. K. Role of nanomaterials as adsorbents in heavy metal ion removal from waste water: A review. **Journal of Water Process Engineering**, v.33, 2020.

WILKINSON, J. L.; BOXALL, A. B. A.; KOLPIN, D. W.; TETA, C. Pharmaceutical pollution of the world's rivers. **Environmental Sciences**, v.119, n.8, 2022.

YARI, S.; ABBASIZADEH, S.; MOUSAVI, S. E.; MOGHADDAM, M. S.; MOGHADDAM, A. Z. Adsorption of Pb(II) and Cu(II) ions from aqueous solution by an electrospun CeO₂ nanofiber adsorbent functionalized with mercapto groups. **Process Safety and Environmental Protection**, v.94, p.159–171, 2015.

ZDIRI, K.; CAYLA, A.; ELAMRI, A.; ERARD, A.; SALAUN, F. Alginate-Based Bio-Composites and Their Potential Applications. **J. Funct. Biomater**, v.13, n.117, 2022.