

Perspectivas da degradação de cafeína em água por cavitação hidrodinâmica

Palavras-Chave: cavitação, cafeína, estudo teórico

Órgão de financiamento à pesquisa : PIBIC/CNPq

Autores:

Felipe Pioli Gonçalves - Unicamp

Thais Vieira Omido (coautora) - Unicamp

Prof. Dr. José Gilberto Dalfré Filho (orientador) - Unicamp

INTRODUÇÃO:

O acesso à água de qualidade é um dos grandes desafios técnicos da humanidade. O cenário de escassez hídrica, a crescente contaminação de mananciais, o crescimento populacional acelerado e a introdução de novas substâncias no mercado tornam esses desafios cada vez mais complexos e custosos. Ademais, muitos poluentes não são removidos pelos tratamentos convencionais de água e esgoto, fazendo com que essas substâncias estejam presentes na água considerada própria para consumo. Assim, pesquisas com métodos alternativos ou complementares aos métodos tradicionais de tratamento de água são necessárias.

Uma técnica abordada é a aplicação do fenômeno da cavitação para a degradação de compostos indesejáveis e para a inativação de bactérias em água. A cavitação ocorre em um escoamento quando a pressão decresce até a pressão de vapor, provocando vaporização do líquido. Eventualmente, se a pressão do líquido aumenta, as bolhas formadas pela vaporização colapsam internamente (WHITE, 2011). Esse fenômeno proporciona, sob determinadas condições, a decomposição de substâncias indesejadas em água (AGARWAL et al., 2011).

A cafeína, classificada como alcalóide, é um exemplo de substância resistente ao

tratamento convencional de água. A princípio, ela não é nociva para o ser humano, mas a sua presença pode ser um indicativo da presença também de outros contaminantes, por conta de sua origem antropogênica. Na degradação de cafeína, existem estudos que propuseram a utilização de diversos métodos, como processos oxidativos avançados, degradação química, ozonização e fotólise. Apesar disso, não há registros da utilização da cavitação, técnica apontada como eficaz na inativação de bactérias, na decomposição de corantes e na degradação de substâncias nocivas à saúde.

O objetivo desta Iniciação Científica é realizar uma revisão sistemática da literatura sobre diferentes métodos para a remoção de cafeína em água e analisar a possibilidade de degradação desta substância com o fenômeno da cavitação e a combinação entre diferentes métodos de remoção.

METODOLOGIA:

Para a remoção de contaminantes emergentes em água, diversos estudos são realizados com o objetivo de encontrar tecnologias ou processos eficientes. Estes estudos foram reunidos e comparados nesta pesquisa, com o objetivo de se obter os tratamentos mais promissores para a remoção da cafeína em água. Entre as técnicas que podem ser empregadas, destacam-se a biorremediação, separação por membrana, a

sorção, processos oxidativos avançados, Fenton e foto-Fenton.

Biorremediação

A biorremediação inclui diversas técnicas alternativas capazes de remover a cafeína das águas residuais. Na técnica de bioadsorção, substâncias solúveis são coletadas na superfície de um microrganismo. Na bioacumulação, ocorre o acúmulo de substâncias em um organismo. Por fim, na biodegradação, ocorre a decomposição de substâncias em processos enzimáticos de microrganismos (RIGUETO et al., 2020).

Separação por membrana

O processo de separação por membrana utiliza uma barreira física para reter os

contaminantes, e contempla os métodos de: osmose reversa (tamanho do poro de 0.0001 – 0.001 μm), nanofiltração (tamanho do poro de 0.001 – 0.01 μm), ultrafiltração (tamanho do poro de 0.01 – 0.1 μm), e microfiltração (tamanho do poro de 0.1–10 μm) (RIGUETO et al., 2020).

Sorção

O processo de sorção, que pode ser utilizado na remoção de contaminantes da água, consiste na incorporação de moléculas da fase fluida na parte sólida de um meio. Esse processo inclui os métodos: adsorção, quando essas moléculas são incorporadas à superfície do sólido; e a absorção, quando ocorre a interpenetração de um soluto em uma outra fase.

Tratamento	Técnica	Classificação do processo	Concentração inicial de cafeína	Matriz e detalhamento	Tempo	Eficiência de remoção	Referência bibliográfica
Biorremediação	Biodegradação e Bioacumulação	destrutivo e não destrutivo, respectivamente	-	água residual e microalga	10 dias	99%	Matamoros et al. (2016)
	Biodegradação	destrutivo	-	água residual	10 dias	86%	Matamoros et al. (2016)
	Bioacumulação	não destrutivo	-	microalga	10 dias	17%	Matamoros et al. (2016)
	Biodegradação	destrutivo	-	microalga	12 dias	53%	Gojkovic et al. (2019)
Separação por membrana	Osmose reversa	não destrutivo	311 ng/L	água subterrânea salina	-	83%	Snyder et al. (2007)
			104 ng/L	esgotos sanitários	-	> 90%	Kim et al. (2007)
	Nanofiltração	não destrutivo	104 ng/L	esgotos sanitários	-	> 90%	Kim et al. (2007)
			150 ng/L	águas naturais	-	35%	Yoon et al. (2007)
	Ultrafiltração	não destrutivo	150 ng/L	águas naturais	-	1%	Yoon et al. (2007)
			85 ng/L	efluente secundário de ETE	-	7%	Snyder et al. (2007)
Biorreator com membrana	Filtração por membrana e processos biológicos	não destrutivo e destrutivo, respectivamente	-	pré-tratamento com coagulação e adsorção de carvão ativado	-	> 95%	Rigueto et al. (2020)
Sorção	Adsorção	não destrutivo	-	carvão ativado, pH 3	180 min	95,69%	Couto Junior (2014)
			2,171 ng/L	grafeno em concentração de 0,1 g/L	12 h	86%	Yang et al. (2017)

Tabela 1 – Pesquisas que analisaram a remoção da cafeína em água por meio de diferentes tratamentos

Processos oxidativos avançados

Os processos oxidativos avançados (POAs) são técnicas de oxidação química em que substâncias indesejáveis são transformadas em outras menos tóxicas, por meio dos radicais hidroxilas gerados na reação. Os principais POAs, segundo Gama (2012,

apud MAFIOLETI, 2014), são: fotólise de peróxido de hidrogênio, ozonização, fenton, foto-fenton e fotocatalise.

Peróxido de hidrogênio

O radical hidroxila, formado a partir de oxidantes como peróxido de hidrogênio (H_2O_2),

é capaz de oxidar uma grande variedade de compostos orgânicos. Na fotólise de peróxido de hidrogênio, o processo oxidativo da solução aquosa ocorre em conjunto com a irradiação de luz ultravioleta na amostra. Dessa forma, conforme Souza (2011), o processo torna-se muito mais eficiente do que se utilizar cada um dos componentes separadamente, pois há uma maior produção de radicais hidroxilas.

Ozonização

O ozônio (O_3) pode ser utilizado como agente oxidante para degradar compostos orgânicos. A principal vantagem é a absorvidade molar do O_3 ser muito superior à do H_2O_2 , podendo ser aplicado ao tratamento de efluentes com alta absorvância. Além disso, para o processo se tornar mais eficiente, pode-se combinar O_3 , H_2O_2 e UV, que acelera a

produção de radicais hidroxila (MELO et al., 2009).

Fenton e foto-Fenton

O processo Fenton consiste na formação de radicais hidroxila por meio da degradação de peróxido de hidrogênio por íons ferrosos. Uma vantagem dessa técnica é a menor complexidade operacional em relação a outros POAs, tendo em vista que não exige geração de ozônio e fonte de radiação ultravioleta (MORAVIA, LANGE e AMARAL, 2011). Quando neste processo é empregada irradiação, chama-se foto-Fenton. Com isso, aumenta-se a eficiência de oxidação, tendo em vista que a irradiação destes complexos reduz Fe^{3+} a Fe^{2+} , que degrada H_2O_2 e produz radicais hidroxila adicionais (MELO et al., 2009).

Tratamento	Técnica	Classificação da técnica	Concentração inicial de cafeína	Outras substâncias	Matriz e detalhamento	Tempo	Eficiência de remoção	Referência bibliográfica
Processos oxidativos avançados	Peróxido de hidrogênio	destrutivo	-	H ₂ O ₂ : 9,4 mmol/L	Sob irradiação UV	150 min	99,40%	Dalmázio (2007)
			-	H ₂ O ₂ : 1,8 mmol/L	Sob irradiação UV	150 min	92,30%	Dalmázio (2007)
			-	H ₂ O ₂ : 200 mg/L	Em pH 3	60 min	94,50%	Souza (2011)
			10 mg/L	H ₂ O ₂ : 68 mg/L	Sob 5 minutos de irradiação UV e em pH 3	-	≈100%	Mafioleti (2014)
	Ozonização	destrutivo	-	-	Sob irradiação UV	-	>95%	Souza e Féris (2015)
			-	café: 300 mg/L, O ₃ : 15 mg/L	Sem irradiação UV, em pH 8	45 min	93%	Takashina (2018)
			-	café: 300 mg/L, O ₃ : 14,7 mg/L	Sob irradiação UV (125W), em pH 9,2	52 min	96,70%	Takashina (2018)
	Fenton	destrutivo	-	H ₂ O ₂ : 5,7 mmol/L, FeSO ₄ .7H ₂ O: 0,1 g/L	-	150 min	80%	Dalmázio (2007)
			10 mg/L	Fe+2: 0,6 mg/L H ₂ O ₂ : 34 mg/L	-	-	80,80%	Mafioleti (2014)
			-	Fe+2: 10 mg/L, H ₂ O ₂ : 50 mg/L	-	30 min	9,30%	Poser (2016)
Foto-fenton	destrutivo	-	-	Sob 10 minutos de irradiação UV (30W)	-	96,90%	Mafioleti (2014)	
		-	Fe+2: 10 mg/L, H ₂ O ₂ : 50 mg/L	Sob irradiação UV (96W)	30 min	85%	Poser (2016)	

Tabela 2 – Pesquisas que analisaram a remoção da cafeína em água por meio de processos oxidativos avançados

Cavitação

No contexto de propostas de tratamentos alternativos para a degradação de compostos indesejáveis em água, pode-se sugerir o fenômeno da cavitação. A cavitação ocorre em um líquido quando a pressão

diminui, atingindo o valor da pressão de vapor, causando, portanto, vaporização do líquido e, conseqüentemente, o surgimento de bolhas no interior do líquido. Quando estas bolhas se movem para uma região de alta pressão, elas entram em colapso, implodindo (WHITE,

2011). Os resultados da cavitação são normalmente associados aos danos em sistemas hidráulicos, com efeitos indesejáveis como erosão de superfícies, ruído e vibração. Porém, é possível explorar aplicações benéficas da cavitação, aproveitando-se da geração das ondas de alta pressão e dos microjatos, resultantes da implosão das bolhas.

Combinação do fenômeno da cavitação com diferentes técnicas

Tratamento	Técnica combinada	Contaminante	Matriz e detalhamento	Tempo	Eficiência de remoção	Referência bibliográfica
jatos cavitantes	-	rodamina B	sem H ₂ O ₂ pH 3,0	180 min	61,20%	Wang et al. (2009)
	-	rodamina B	150 mg/L de H ₂ O ₂ pH 3,0	180 min	99,10%	Wang et al. (2009)
jatos cavitantes	-	rodamina B	pH 3,0	180 min	DQO = 19,6% coloração = 32,1%	Li et al. (2018)
	Fenton	rodamina B	pH 3,0	180 min	DQO = 98,1% coloração = 97,2%	Li et al. (2018)
Fenton	-	rodamina B	pH 3,0	60 min	DQO = 73,8% coloração = 78,4%	Li et al. (2018)
jatos cavitantes	Fenton avançado	compostos fenólicos	águas residuais industriais	150 min	COD = 85% TOC = 60%	Chakinala et al. (2008)
		corante rosa	águas residuais industriais	150 min	COD = 85% TOC = 70%	Chakinala et al. (2008)
jatos cavitantes	ozonização	corante e efluente têxtil	águas residuais têxteis, concentração da solução de 5 a 20 mg/L	10 min	100%	Wang et al. (2020)
	-	corante e efluente têxtil	águas residuais têxteis, concentração da solução de 5 mg/L	180 min	8,16%	Wang et al. (2020)
ozonização	-	corante e efluente têxtil	águas residuais têxteis, concentração da solução de 5 mg/L	4 min	99,25%	Wang et al. (2020)
peróxido de hidrogênio e irradiação UV	cavitação hidrodinâmica	ácido húmico	solução típica de água potável com a presença de matéria orgânica natural particulada e dissolvida	-	Aumento de até 15% na remoção de COD com a cavitação hidrodinâmica combinada	Čehovin et al. (2017)
ozonização e irradiação UV	cavitação hidrodinâmica	ácido húmico	solução típica de água potável com a presença de matéria orgânica natural particulada e dissolvida	-	Redução de 20-30% na remoção de COD com a cavitação hidrodinâmica combinada	Čehovin et al. (2017)

Tabela 3 – Pesquisas que combinaram a cavitação hidrodinâmica com outras técnicas para remoção de compostos em água

A partir da revisão nas bases de pesquisa de metodologias com a combinação da cavitação com outras técnicas, com o objetivo de se aumentar a eficiência da decomposição da cafeína, os estudos encontrados limitaram-se aos processos de separação por membrana e sorção. Sendo assim, foram estudados métodos para a degradação de outros compostos persistentes.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Verifica-se, da literatura, que a cavitação hidrodinâmica é um método que se apresenta como alternativa viável e que, comparada a outras técnicas, como a de processos oxidativos avançados, mostra-se vantajosa por não exigir o uso de reagentes. Como relatado, existem estudos que utilizam métodos diferentes para degradação de cafeína e outros que apresentam a cavitação na degradação de outros compostos. Porém, não se tem

registros de estudos que utilizem a cavitação para degradação de cafeína, e é isso que este trabalho propõe.

Caso os resultados obtidos experimentalmente por meio da utilização do equipamento tipo jato cavitante para a degradação da cafeína não sejam satisfatórios, podem ser aplicadas outras técnicas em combinação, que atuem de forma sinérgica, de forma a tornar o processo mais eficiente. Como descrito nas pesquisas sintetizadas na tabela 3, essa combinação teve um efeito positivo na degradação dos contaminantes estudados. A exceção para isso foi

relatada por Čehovin et al. (2017), em que a combinação entre ozônio e cavitação hidrodinâmica diminuiu a degradação. Apesar de Wang et al. (2020) não terem relatado efeito negativo na combinação entre estas duas técnicas, a diferença na degradação foi mínima, sendo a ozonização um tratamento eficiente se utilizado de forma isolada na degradação da cafeína.

CONCLUSÕES:

Portanto, apesar da cafeína se tratar de um contaminante emergente, importante indicador de atividade humana, não há

BIBLIOGRAFIA:

AGARWAL, A.; NG, W. J.; LIU, Y. Principle and applications of microbubble and nanobubble technology for water treatment. *Chemosphere*, 84, p. 1175–1180, 2011.

ČEHOVIN, M.; MEDIC, A.; SCHEIDELER, J.; MIELCKE, J.; RIED, A.; KOMPARE, B.; GOTVAJN, A. Ž. Hydrodynamic cavitation in combination with the ozone, hydrogen peroxide and the UV-based advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter from drinking water. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 37, p. 394–404, 2017.

CHAKINALA, A. G.; GOGATE, P. R.; BURGESS, A. E.; BREMNER, D. H. Treatment of industrial wastewater effluents using hydrodynamic cavitation and the advanced Fenton process. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 15, p. 49–54, 2008.

COUTO JUNIOR, O. M. **Adsorção de cafeína e paracetamol em carvão ativado funcionalizado**. Universidade Estadual de Maringá, 2014.

DALMÁZIO, I. **Aplicação da espectrometria de massas com ionização electrospray no monitoramento de processo oxidativos avançados de interesse ambiental: degradação de fármacos, avaliação de sistemas oxidativos e oxidação do isopreno**. Doutorado (Química Analítica). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.

GOJKOVIC, Z.; LINDBERG, R.H.; TYSKLIND, M.; FUNK, C.; Northern green algae have the capacity to remove active pharmaceutical ingredients. *Ecotoxicology and Environmental Safety - Journal*, 170, p. 644–656, 2019.

KIM, S. D.; CHO, J.; KIM, I. S.; VANDERFORD, B. J.; SNYDER, S. A. Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. *Water Research*, 41, p. 1013–1021, 2007.

LI, Q.; HUO, Y.; WU, H.; LI, F.; ZHANG, L. Study on the degradation of rhodamine B by the cavitation impinging stream-fenton. *IOP Conference Series Materials Science and Engineering*. 2018.

MAFIOLETI, J. P. **Avaliação da degradação da cafeína em amostras de água usando espectrofotometria após tratamento com processos oxidativos avançados**. Centro Universitário UNIVATES, Lajeado, 2014.

MATAMOROS, V.; UGGETTI, E.; GARCÍA, J.; BAYONA, J.M. Assessment of the mechanisms involved in the removal of emerging contaminants by microalgae from wastewater: a laboratory scale study. *Journal of Hazardous Materials*, 301, p. 197–205, 2016.

MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. “Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados”. *Química Nova*, v. 32, n. 1, p. 188–197, 2009.

pesquisas que avaliem a eficiência da cavitação hidrodinâmica na degradação desta substância. Sendo assim, constata-se que há uma necessidade de se realizar testes utilizando este tratamento para avaliar a degradação da cafeína em água e, ainda, avaliar os efeitos desta técnica em combinação com outras. Com exceção da ozonização, as demais técnicas se mostraram eficientes na degradação de compostos em combinação com a cavitação hidrodinâmica, apesar de não ter sido avaliada em nenhuma delas a remoção da cafeína.

MORAVIA, W. G.; LANGE, L. C.; AMARAL, M. C. S. Avaliação da microfiltração para remoção de lodo gerado no processo oxidativo avançado Fenton no tratamento de lixiviado de aterro sanitário. *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 16, 2011.

POSSER, Y. M. **Degradação da cafeína através dos processos oxidativos avançados Fenton e foto-Fenton**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2016.

RIGUETO, C. V. T. et al. “Alternative techniques for caffeine removal from wastewater: An overview of opportunities and challenges”. *Journal of Water Process Eng.*, v. 35, 2020.

SOUZA, F. S.; FÉRIS, L. A. “Degradation of caffeine by advanced oxidative processes: O₃ and O₃/UV”. *Ozone: Science and Engineering*, v. 37, n. 4, p. 379–384, 2015.

SOUZA, N. C. **Avaliação de Micropoluentes emergentes em esgoto e águas superficiais**. Doutorado. Pós-graduação em Engenharia Civil – área de concentração saneamento ambiental. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.

SNYDER, S. A.; ADHAM, S.; REDDING, A. M.; CANNON, F. S.; DECAROLIS, J.; OPPENHEIMER, J.; WERT, E. C.; YOON, Y. **Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals**. *Desalination*, 202, p. 156 – 181, 2007.

TAKASHINA, T. A. **Tratamento de efluente sintético de café com uso de processos baseados em ozônio**. 2018. 104 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2018.

WANG, X.; WANG, J.; GUO, P.; GUO, W.; WANG, C. Degradation of rhodamine B in aqueous solution by using swirling jet-induced cavitation combined with H₂O₂. *Journal of Hazardous Materials*. v. 169, p. 486–491, 2009.

WANG, J.; CHEN, H.; YUAN, R.; WANG, F.; MA, F.; ZHOU, B. Intensified degradation of textile wastewater using a novel treatment of hydrodynamic cavitation with the combination of ozone. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. v.8, 2020.

WHITE, F. M. **Mecânica dos Fluidos**. 6 ed. Porto Alegre: AMGH, 880, 2011.

YOON, Y.; WESTERHOFF, P.; SNYDER, S. A.; WERT, E. C.; YOON, J. Removal of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals by nanofiltration and ultrafiltration membranes. *Desalination*, 202, p. 16–23, 2007.

YANG, G. C.; TANG, P. L.; YEN, C. H. Removal of micropollutants from municipal wastewater by graphene adsorption and simultaneous electrocoagulation/electrofiltration process. *Water Sci. Technol.*, 75, p. 1882–1888, 2017.