

Universidade Estadual de Campinas

Projeto: Cafeína e Paracetamol na água distribuída à população: um olhar para o reuso direto potável da água

Aluna: **Isabela Da Costa De Lima**

Curso de Química, Instituto de Química, UNICAMP

Orientadora: **Profª Dra. Cassiana C. Montagner**

Laboratório de Química Ambiental, Instituto de Química, UNICAMP

Agosto, 2021

Palavras-chave: água de reuso; tratamento; e fármacos.

1. INTRODUÇÃO

O crescimento populacional e urbano, a pressão pela preservação dos ecossistemas, a expansão das áreas com escassez e os impactos causados pelas mudanças climáticas na disponibilidade de água, criaram um cenário onde a demanda deste recurso aumenta ano a ano, tanto em quantidade quanto em qualidade (WHO, 2017). Dentre as alternativas existentes, que podem ser utilizadas para amenizar a demanda por novas fontes de água, destaca-se o reúso de água. Proveniente do tratamento do efluente doméstico ou industrial, este recurso pode ser utilizado como oferta de água para fins potáveis ou para atender a outros usos da água (reúso não potável) como irrigação de praças, construção civil, etc. O reúso da água pode beneficiar a sociedade, a economia e o meio ambiente, tanto de forma quantitativa (aliviando a pressão hídrica), quanto qualitativa (aliviando a pressão de áreas sensíveis quanto ao recebimento dos efluentes brutos) (EUROPEAN COMMITION, 2018).

Nesse contexto e, diante da preocupação com a oferta de água de qualidade, têm surgido as estações de produção de água de reúso com tecnologias inovadoras, com tratamentos complementares para garantir que um efluente inócuo seja lançado no ambiente ou possibilite seu reúso potável direto. A planta piloto na Estação de Produção de Água de Reuso (EPAR) Capivari II, localizada na região centro-oeste de Campinas, foi construída com esse objetivo, de forma a auxiliar o abastecimento público na cidade. Neste caso, o efluente tratado após as membranas de ultrafiltração receberão um tratamento complementar para fins potáveis. Esse tratamento inclui etapas que serão estudadas para verificar quais condições apropriadas resultarão em melhor qualidade do produto final.

O objetivo do projeto era investigar a presença dos fármacos cafeína e paracetamol no efluente final da EPAR e a remoção dos mesmos, após o tratamento complementar em escala piloto, com amostras reais. Os resultados obtidos seriam comparados com a água tratada pela Estação de Tratamento de Água (ETA) da mesma cidade, a fim de se conhecer os níveis de exposição que a população pode estar exposta via ingestão de água potável. Mas devido a atual situação pandêmica que se encontra o país, motivada pelo vírus da Covid19, o projeto ficou restrito a pesquisa bibliográfica de artigos que estudaram a eficácia do uso de métodos de tratamento de água para a remoção de cafeína e paracetamol.

2. RESULTADOS

2.1. Processos Oxidativos Avançados (POA)

2.1.1. Degradação do carbono orgânico total (COT) do efluente de café através de POA

O uso dos processos O_3/UV e $O_3/UV/H_2O_2$ melhoraram a taxa de oxidação do efluente de café comparado com ozonização (O_3) ou Peroxone (O_3/H_2O_2). O processo O_3/UV se mostrou efetivo devido ao efeito sinérgico da combinação O_3 e radiação UV, pois só o ozônio alcançou uma baixa remoção de COT. Em pH alcalino, ocorre a autodecomposição do ozônio para radicais hidroxila, e a fotólise de H_2O_2 por radiação UV também gera radicais hidroxila, dois a partir de cada molécula de H_2O_2 , então a produção de radicais hidroxila torna-se significativa com a adição de H_2O_2 numa solução de O_3/UV , aumentando ainda mais a degradação de COT. (TAKASHINA, 2018)

Parâmetros	O_3			O_3/H_2O_2			O_3/UV			$O_3/UV/H_2O_2$		
	pH			pH			pH			pH		
	3	5,5	8	3	5,5	8	3	5,5	8	3	5,5	8
TOC (%)	4,6	4,9	6,4	7,6	5,9	5,3	21,8	20,0	21,9	74,4	82,1	84

Tabela 1 - Efeito do pH inicial para remoções de COT para ozonização e processos baseados em ozônio, para 60 min de reação. (TAKASHINA, 2018)

2.1.2. Degradação da cafeína por ozonização

A condição experimental ótima foi definida através dos parâmetros físico-químicos e operacionais estabelecidos pela otimização da metodologia de superfície de resposta RSM. Concentração de O_3 15 mg/L, pH 8, concentração de café 300 mg/L e tempo reacional 45 min, apresentando, em teoria, 93,5% de degradação de cafeína. Para validação, o experimento foi realizado nas condições ótimas e o valores comparados com os resultados teóricos. Foi obtido 96,7% de degradação da cafeína.

O percentual de degradação de cafeína aumenta quando a concentração de café em solução é menor e a ozonização é mais eficiente para oxidação de efluente de café em pH alcalino devido a rota de oxidação indireta, ou seja, por radicais hidroxila, que são mais eficientes que a reação direta do ozônio molecular em pH ácido (TAKASHINA, 2018).

2.1.3. Degradação da cafeína por O_3/UV

A concentração inicial de café não foi significativa para a degradação de cafeína. Logo, para os experimentos do processo O_3/UV , a concentração inicial de café foi fixada em 300 mg/L. Uma otimização numérica baseada na função desejabilidade foi realizada pelo Statistica 11 ® para variáveis dependentes no processo O_3/UV . Nas condições pH 9,2, concentração de O_3 14,7 mg/L e tempo reacional de 52 min apresentou 96% de degradação de cafeína. Os experimentos foram realizados para comparar os resultados experimentais com valores preditos das respostas. A eficiência de degradação de cafeína, utilizando as condições ótimas, foi de 98%. (TAKASHINA, 2018)

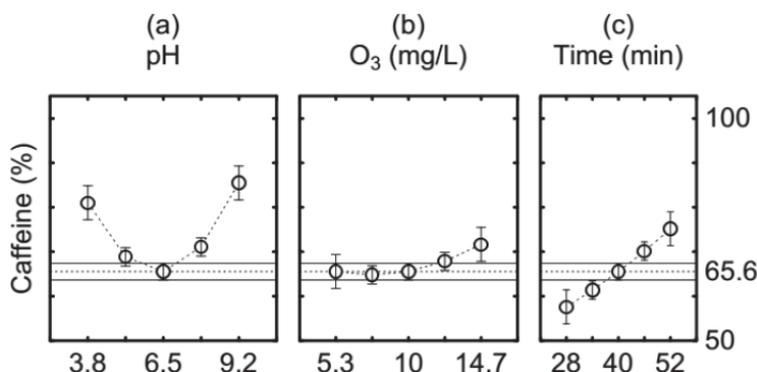


Figura 1 - Efeitos primários das variáveis independentes (O_3 , pH e tempo) para média da degradação de cafeína baseado nos 20 experimentos O_3/UV . (TAKASHINA, 2018)

2.1.4. Degradação da cafeína por fotólise direta e UV/H₂O₂

Fotólise

Na fotólise direta a concentração de cafeína na solução não apresentou diferenças significativas com tempo reacional, e a variação do pH também não causou mudanças consideráveis. (POTRICH, 2014)

UV/H₂O₂

Uma concentração de 50 mg/L de Peróxido de Hidrogênio não foi satisfatória para uma mudança significativa na concentração de cafeína na solução. Já a concentração em 500 mg/L mostrou aumento significativo na variação de concentração de cafeína ao longo do tempo. A melhor condição de degradação foi atingida no experimento 7. Portanto, para concentração inicial de cafeína de 20 mg/L, quanto menor o pH, maior a concentração de H₂O₂ e maior a radiação incidente, mais favorável será a quebra da cadeia desse composto pelos radicais. (POTRICH, 2014)

Experimento	H ₂ O ₂ (mgL ⁻¹)	UV (W)	pH	% Degradação	% Mineralização
1	50 (-1)	32 (-1)	3 (-1)	4,02	0
2	50 (-1)	32 (-1)	7 (+1)	3,75	1,53
3	50 (-1)	96 (+1)	3 (-1)	22,26	0
4	50 (-1)	96 (+1)	7 (+1)	11,78	2,40
5	500 (+1)	32 (-1)	3 (-1)	23,69	2,18
6	500 (+1)	32 (-1)	7 (+1)	16,58	6,46
7	500 (+1)	96 (+1)	3 (-1)	57,95	8,00
8	500 (+1)	96 (+1)	7 (+1)	35,95	4,74
9	275 (0)	64 (0)	5 (0)	32,35	2,94
10	275 (0)	64 (0)	5 (0)	34,65	4,41
11	275 (0)	64 (0)	5 (0)	38,45	0

Tabela 2 - Resultados obtidos no planejamento dos experimentos do processo UV/H₂O₂ (POTRICH, 2014)

Embora o experimento 7 tenha apresentado uma eficiência de remoção de quase 60%, a mineralização referente não foi suficiente. O mesmo é observado em todos os experimentos, sugerindo a formação de subprodutos para cada condição. Isso evidencia que por mais que a cafeína esteja sendo degradada esse processo não é adequado para um tratamento de efluentes seguro. (POTRICH, 2014)

2.1.5. Degradação do paracetamol por fotólise, O₃ e O₃/UV

Observa-se que a degradação do fármaco é mais eficiente para o tratamento O₃/UV e observa-se que esta degradação é mais pronunciada em pH 12, e que após 45 minutos há degradação acima de 90% dos fármacos. Já para o tratamento somente com O₃ observa-se que o tempo de degradação do fármaco varia com o pH, sendo os tratamentos em meio básico mais rápidos que em pH ácido (ROSADO, 2014)

Fármaco	PCT					
	O ₃			O ₃ /UV		
pH	3	7	12	3	7	12
Remoção / %	87,2	94,2	94,4	84,2	94,4	94,3
t _d / min	120	45	45	120	30	30

Tabela 3 - Dependência da porcentagem e do tempo de degradação, t_d, do paracetamol para os diferentes tratamentos e valores de pH. (ROSADO, 2014)

A contribuição da fotólise na degradação do paracetamol em uma solução contendo 50 mg/L do fármaco foi avaliada, nas mesmas condições dos experimentos realizados como O_3 e O_3/UV com ajuste de pH igual a 12. Nos experimentos realizados, a remoção máxima obtida foi de 52%, a remoção de Demanda Química de Oxigênio (DQO) máxima foi de 15% e a remoção máxima de Carbono Orgânico Total (COT) foi de 13%, para o PCT, após 120 min de irradiação. (ROSADO, 2014)

2.1.6. Degradação do paracetamol por H_2O_2/UV e $H_2O_2/UV/O_3$

As porcentagens de remoção são dependentes da quantidade de peróxido e do tipo de tratamento. Observa-se que a dose de peróxido influencia na eficiência de remoção e as maiores remoções foram obtidas com concentração 200 ppm e 1200 ppm para os tratamentos H_2O_2/UV e $H_2O_2/UV/O_3$, respectivamente. (ROSADO, 2014)

Tratamento	H_2O_2/UV				$H_2O_2/UV/O_3$			
	[H_2O_2], ppm	0	200	800	1200	0	200	800
Remoção / %	52,0	84,5	74,6	88,0	52,4	76,7	67,9	94,3
t_d / min	120	60	60	60	45	45	45	45

Tabela 4 - Dependência da porcentagem e do tempo de degradação, t_d , para o fármaco PCT para os diferentes tratamentos e valores de [H_2O_2]. (ROSADO, 2014)

2.1.7. Carvão Ativado e Funcionalizado Remoção do Paracetamol e da Cafeína

O carvão comercial Norit e os carvões preparados a partir da casca de coco de babaçu e dendê foram denominados N, B, D, respectivamente. Carvões ativos puros (sem tratamento de funcionalização), NO, BB e DD, funcionalizados em ácido nítrico, NA, BA e DA, e funcionalizados em atmosfera inerte, NI, BI e DI. (COUTO, 2014)

Para todos os carvões testados eles não eliminam todas as moléculas de paracetamol e de cafeína em solução, mas nota-se que após 4h de contato para o paracetamol, e 3h para a cafeína, a concentração restante é muito baixa.

No processo de adsorção verifica-se que, para os carvões o aumento do pH prejudica sempre a eficiência de remoção das duas substâncias. Para pH 10, nota-se que há uma diminuição na remoção de fármacos em relação aos outros pH investigados (a não ser para o carvão NO que a remoção da cafeína é a mesma que para os demais pH investigados), isso ocorre devido à repulsão eletrostática entre o carvão e as moléculas de paracetamol e cafeína.

É possível observar que os carvões ativados apresentam diferentes comportamentos cinéticos, em que de acordo com a eficiência na remoção de ambas as substâncias os carvões ativados podem ser ordenados da seguinte forma: $N > B > D$. (Figura 2)

Analisando em um mesmo pH, os carvões ativados podem ser ordenados da seguinte forma, $BI > BB > BA$, $DI > DD > DA$ e $NI > NO > NA$. (COUTO, 2014)

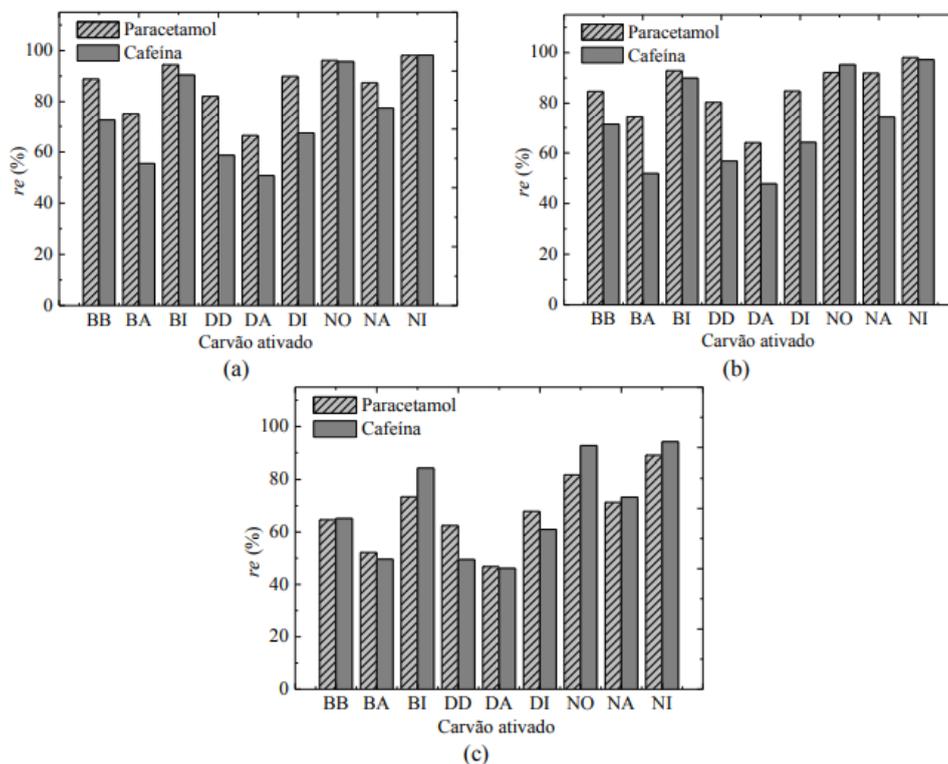


Figura 2 - Comparação da eficiência de remoção na adsorção do paracetamol e cafeína nos carvões ativados sem funcionalização, BB, DD e NO, com funcionalização em HNO_3 , BA, DA e NA, e com funcionalização em atmosfera inerte, BI, DI e NI, em (a) pH igual a 3, (b) pH real, e (c) pH igual a 10 (COUTO, 2014)

3. CONCLUSÃO

Depois de tantas pesquisas sobre processos oxidativos avançados, ficou claro o potencial do tratamento com $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ em degradar fármacos, devido a sua grande capacidade em formar radicais que decompõem as moléculas. Claro que a remoção é mais eficaz quando realizada nas condições otimizadas, o mesmo servindo para o uso de filtros carvão ativado.

4. REFERÊNCIAS

COUTO, O. M; “Adsorção de cafeína e paracetamol em carvão ativado funcionalizado” - UEM, 2014. Disponível em: <http://repositorio.uem.br:8080/jspui/bitstream/1/3621/1/000222596.pdf>

EUROPEAN COMMITION; Water Reuse - Why reuse treated wastewater?. Disponível em: [<http://ec.europa.eu/environment/water/reuse.htm#top-page>], acessado em Agosto de 2018

POTRICH, L; “Degradação de cafeína por processos oxidativos avançados” - UFRGS, 2014. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/109709/000950635.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

ROSADO, F. G. L; “Aplicação da ozonização e de processos oxidativos avançados na degradação dos fármacos paracetamol e dipirona presentes em efluentes aquosos simulados” - UFVJM, 2014. Disponível em: http://acervo.ufvjm.edu.br/jspui/bitstream/1/814/1/francisca_gabriela_lopes_rosado.pdf

TAKASHINA, T. A; “Tratamento de efluente sintético de café com uso de processos baseados em ozônio” - UFP, 2018. Disponível em: http://www.sbicafe.ufv.br/bitstream/handle/123456789/12131/Tese_Thiago%20Atsushi%20Takashina.pdf?sequence=1&isAllowed=y

WHO. Potable Reuse - Guidance for producing safe drinking-water. **World Health Organization**, 2017