



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
Instituto De Química

**Dimensionamento de um sistema de tratamento de potenciais
efluentes contaminados com cafeína mediante eletrólise com
diamante dopado com boro**

Felipe Crispim Braga

Trabalho de Conclusão de Curso

Orientador: José Joaquin Linares Leon

Felipe Crispim Braga

Dimensionamento de um sistema de tratamento de potenciais efluentes contaminados com cafeína mediante eletrólise com diamante dopado com boro

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade de Brasília, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química Tecnológica

Orientador: Prof. Dr. José Joaquín Linares León

**Brasília-DF
2021**

Sumário

Resumo	1
Abstract	2
1. Introdução	3
2. Revisão bibliográfica	5
2.1. Aspectos gerais do alcaloide 1,3,7-trimetilxantina	5
2.2. Breve histórico sobre o tratamento de água.....	7
2.3. Processos oxidativos avançados	8
2.5 A tecnologia eletroquímica	9
2.6. Fatores que influenciam na ação degradativa do sistema	11
2.6.1. Tipos de reatores eletroquímicos.....	11
2.6.2. Parâmetros de operação	12
2.7. Aplicações da oxidação anódica da cafeína	13
3. Objetivos	15
3.1 Objetivo Geral.....	15
3.2 Objetivos específicos.....	15
4. Descrição do cenário	16
5. Resultados e discussão	18
6. Conclusões.....	26
7. Bibliografia.....	27

Lista de Figuras

Figura 1. Estrutura química da cafeína (1,3,7-trimetilxantina)	5
Figura 2. Mecanismos de ação para ânodos não-ativos (lado esquerdo da representação ou semicírculo) e ânodos ativos (lado direito da representação ou círculo completo)	11
Figura 3. Esquema de ação da oxidação indireta (superior) e da oxidação direta (inferior)	11
Figura 4. (a) reator simples em batelada; (b) reator de fluxo empistonado com eletrodos perpendiculares ao fluxo; (c) reator com fluxo contínuo; (d) reatores em série; (e) reatores de fluxo empistonado com eletrodos paralelos ao fluxo	12
Figura 5. Esquema experimental usado na degradação eletroquímica da cafeína.....	17
Figura 6. Influência da densidade de corrente no processo de degradação da cafeína	18
Figura 7. Representação esquemática da unidade de tratamento	20
Figura 8. Custos totais em função da densidade de corrente	25

Lista de tabelas

Tabela 1: Propriedades físico-químicas da cafeína	5
Tabela 2. Faixa de concentração de cafeína em águas de abastecimento público em Estados do Brasil.....	7
Tabela 3. Tempos de tratamento necessários para remoção de 95% da cafeína	19
Tabela 4. Valores necessários da área de eletrodo para realizar a eletrólise de acordo com a aplicação da equação 2	19
Tabela 5. Número de células individuais, módulos e rack para o sistema de tratamento eletroquímico	21
Tabela 6. Investimento no reator eletroquímico e na substituição dos eletrodos.....	21
Tabela 7. Potência total do sistema de bombeamento.	22
Tabela 8. Custo do sistema de bombeamento.	22
Tabela 9. Custo da fonte de alimentação.	22
Tabela 10. Investimento total em função da densidade de corrente.	23
Tabela 11. Consumo de eletricidade do reator eletroquímica e sistema de bombeamento junto com os custos operativos.....	24
Tabela 12. Investimento anualizado, custos operacionais e custo total em função da densidade de corrente	24

Lista de abreviaturas e siglas

CEPCI	Chemical Engineering Plant Cost Index
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DDB	Diamante Dopado com Boro
DSS	Dodecil Sulfato de Sódio
EC	Eletrocoagulação
EF	Eletro-Fenton
ETA	Estações de Tratamento de Água
ETE	Estações de Tratamento de Esgoto
INCTAA	Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas
OD	Oxidação Direta
AO	Oxidação Eletroquímica
OI	Oxidação Indireta
POA	Processos Oxidativos Avançados
POAE	Processos Oxidativos Avançados Eletroquímicos
PPGQ	Programa de Pós-Graduação em Química
UV/VIS	Ultravioleta e Visível

Resumo

A presença de poluentes emergentes no meio ambiente tem sido detectada com frequência em matrizes aquáticas ao redor do mundo. Esses poluentes são caracterizados por sua baixa biodegradação e, conseqüentemente, acúmulo no meio ambiente, o que dificulta seu tratamento nos processos biológicos das estações de tratamento de esgoto. Os processos oxidativos avançados eletroquímicos (POAE) emergem como alternativa para sua completa eliminação. Dentro o conjunto de POAE, o uso do diamante dopado com boro como ânodo é de interesse por sua alta reatividade à oxidação de compostos orgânicos de uma forma eficiente. Trabalhos prévios realizados pelo laboratório têm demonstrado esta capacidade de remoção para o tratamento da cafeína. Com base nesses dados, o presente trabalho de conclusão de curso apresenta dados preliminares de projeto de uma unidade que pretenderia tratar o efluente contaminado com cafeína de uma planta de produção de café mediante oxidação anódica com diamante dopado com boro.

Palavras-chave: poluente emergentes, cafeína, degradação eletroquímica, oxidação eletroquímica, diamante dopado com boro

Abstract

The presence of emerging pollutants in the environment has been frequently detected in aquatic matrices around the world. These pollutants are featured by their low biodegradability and, hence, accumulation in the environment, making difficult their removal in the biological processes of the wastewater treatment plants. The electrochemical advanced oxidation processes (EAOP) emerge as alternative for their complete elimination. Among the EAOP processes, the utilization of boron doped diamond is of interest due to its high reactivity towards the efficient oxidation of the organic compounds. Previous studies carried out by the laboratory demonstrated this removal capacity for the caffeine treatment. Based on these data, the current final graduation project presents preliminary data for the design of an unit that would intend to treat an effluent polluted with caffeine from a coffee production plant by anodic oxidation with boron doped diamond.

Keywords: emerging pollutants, caffeine, wastewater, electrochemical degradation, electrochemical oxidation, boron-doped diamond

1. Introdução

A degradação dos corpos de água, principalmente devido a sua contaminação por efluentes de origem antrópica descartados em cursos de água é um desafio a ser superado urgentemente. As principais consequências da poluição destes são o deterioramento dos recursos naturais, com a piora da qualidade de vida e a não preservação do meio ambiente e os ecossistemas para as próximas gerações, além da toxicidade iminente aos ecossistemas aquáticos e aos seres humanos. Existe um grupo de poluentes que estão ganhando importância nos últimos anos devido à sua difícil detecção nas águas pela sua baixa concentração, porém, com notáveis efeitos sobre a flora e fauna, os poluentes emergentes. Trata-se de compostos orgânicos e micro-organismos detectados em diferentes partes dos ecossistemas (águas superficiais e subterrâneas, solo e ar) que procedem de resíduos domésticos, efluentes industriais e/ou hospitalares, de origem natural ou sintético. Estes efluentes ainda podem se acumular dentro da flora, podendo inclusive passar a formar parte da cadeia alimentar. Exemplos deste tipo de contaminantes são os pesticidas, fármacos, hormônios, nanomateriais, produtos de cuidado pessoal, microplásticos (CANELA et al., 2014). Em geral, esses compostos químicos são pouco biodegradáveis, não possuem legislação, os efeitos adversos ao meio ambiente e aos seres humanos são pouco conhecidos, e os processos convencionais de intervenção que ocorrem nas Estações de Tratamento de Água e Esgoto são ineficientes para sua remoção (PRASSE et al., 2015). Devido a esta limitação, são necessárias tecnologias alternativas com o uso de tecnologias de membrana e/ou processos oxidativos avançados (POA) (FERREIRO et al., 2020). Os POA são uma classe relativamente nova de processos que envolvem os princípios de oxidação baseados na ação do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$). Este pode ser gerado a partir de diferentes mecanismos, como pela ação da radiação UV/VIS, eletrólise, sonólise, etc. O desenvolvimento dos POA veio estimulado pela necessidade de tratamento de compostos que não são facilmente biodegradáveis (recalcitrantes) e, portanto, são uma alternativa aos processos destrutivos comumente utilizados nas estações de tratamento de água e esgoto (MA et al., 2021). Um dos subtipos de POA é a oxidação anódica, baseado na geração do radical $\bullet\text{OH}$ mediante a eletrólise da água com o conseguinte ataque deste aos poluentes presentes no meio reacional. Dentre os diferentes tipos de ânodos usados, destacam-se os filmes de diamante dopado com boro (DDB), já que apresentam uma ampla janela eletroquímica, robustez mecânica, boa estabilidade ao longo do tempo, resistência química e baixa tendência à formação de depósitos em sua superfície (FREITAS et al., 2019).

Diante deste cenário, este trabalho se foca em um dos contaminantes emergentes de maior presença, a cafeína, encontrado em bebidas, medicamentos e produtos de cuidado pessoal. A cafeína é um estimulante do sistema nervoso central e reduz a sensação de sono. A cafeína é encontrada naturalmente em plantas como o café, chá, cacau e outras plantas. Contudo, seu processamento industrial vem se incrementando notoriamente para atender as demandas farmacêuticas, dos refrigerantes e de produtos de higiene, intensificando-se assim sua presença nos vertidos das indústrias que operam com ela. Apesar de ser biodegradável, o aumento na

intensidade do consumo, assim como a ineficiência dos processos convencionais de tratamento, tem levado a sua detecção nos corpos hídricos de uma forma cada vez mais presente (RAJ et al., 2021). São cada vez mais os estudos que evidenciam a toxicidade que este composto possui sobre as comunidades microbianas e sobre a função reprodutiva animal (LI et al., 2020). De fato, a presença de cafeína é tida como um indicador, dentro dos corpos hídricos, de atividade humana (MONTAGNER et al., 2018). Baseado em prévios estudos realizados pela aluna de mestrado Júlia de Oliveira Caliman, do programa PPGQ de nosso instituto, este trabalho usará os dados por ela obtidos na oxidação eletroquímica em ânodos de DDB para usá-los no projeto de uma unidade de tratamento de cafeína em batelada para tratamento de efluentes industriais contaminados com cafeína.

2. Revisão bibliográfica

2.1. Aspectos gerais do alcaloide 1,3,7-trimetilxantina

O alcaloide 1,3,7-trimetilxantina (Figura 1), conhecido popularmente como cafeína, é um composto biologicamente ativo de origem vegetal pertencente a classe das metil-xantinas. A cafeína pode ser encontrada em diferentes espécies de plantas e em algumas delas está disponível em grande quantidade, tal como nas folhas de erva-mate (*Ilex paraguariensis*), nos frutos do guaranazeiro (*Paullinia cupana*) e nas sementes e folhas do café (*Coffea sp*) (RAJ et al., 2021). Possui fórmula química $C_8H_{10}N_4O_2$, a sua estrutura consta de um esqueleto de purina que possui substituições dos átomos originais de hidrogênio por grupos carboxila e metila. Em decorrência destas substituições, a molécula apresenta caráter alcalino (pK_a 14,2). Sua elevada polaridade a torna altamente solúvel na água. A cafeína pura é um pó cristalino branco, inodoro e intensamente amargo, cujas propriedades físico-químicas estão disponíveis na Tabela 1 (IONICĂ; TRANDAFIR; NOUR, 2010).

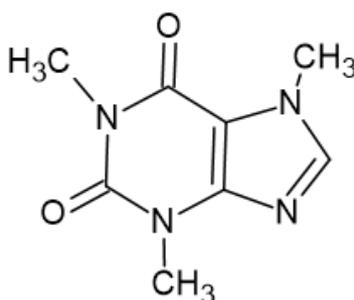


Figura 1. Estrutura química da cafeína (1,3,7-trimetilxantina)

Tabela 1: Propriedades físico-químicas da cafeína

Propriedade	Valor correspondente
Fórmula molecular	$C_8H_{10}N_4O_2$
Peso molecular	$194,19 \text{ g mol}^{-1}$
Ponto de fusão	$237,8 \text{ }^\circ\text{C}$
Ponto de ebulição	$178 \text{ }^\circ\text{C}$
Solubilidade em água a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ e 1 atm	20 g/L
pK_a a $19 \text{ }^\circ\text{C}$	14,2

A cafeína é um estimulante do sistema nervoso central e, por possuir efeitos fisiológicos como o alívio da fadiga, aumento do metabolismo, aumento da respiração e melhorar o desempenho

cardíaco, faz parte da formulação de uma vasta variedade de analgésicos e associações medicamentosas para resfriados e alergias. Seu consumo está associado a diminuição dos sintomas de doenças crônicas como o Alzheimer e o Mal de Parkinson (BAETA-CORRAL; JOHANSSON; GIMÉNEZ-LLORT, 2018; PREDIGER, 2010). A cafeína é também encontrada na formulação de diversas bebidas, tais como café, chás, refrigerantes e energéticos, onde algumas vezes é empregada como agente aromatizante e intensificador de sabor, ou está presente naturalmente na composição do produto, por exemplo, o chocolate, produzido a partir dos frutos da árvore de Cacau (*Theobroma cacao*) (KUMAR et al., 2018). O Brasil domina o mercado mundial do café por ser o maior produtor de café-arábica (*Coffea arábica*) (VEGRO; DE ALMEIDA, 2020). O café é uma das grandes *comodities* a nível mundial desde o início do século XX até nossos dias, encontrando-se dentro do top 10 das bebidas processadas consumidas (POOVAZHAI; SANJITH; THAKUR, 2020). De acordo com o site Statistica, o consumo de café vinha crescendo de forma continuada desde 2012 desde 146,98 milhões de sacas (60 kg de café por saca) até 168,49 milhões de sacas, após o qual atingiu estabilidade até nossos dias (STATISTICA, 2021).

A cafeína é enquadrada em um grupo de substâncias classificadas como contaminantes emergentes. Estes são compostos orgânicos e micro-organismos detectados em diferentes partes dos ecossistemas (águas superficiais e subterrâneas, solo e ar) que podem ter a origem antrópica em resíduos domésticos, efluentes industriais e hospitalares; ou são de ocorrência natural e podem ser encontrados em diversas espécies de plantas. Esses compostos químicos são poucos monitorados pelo governo, não possuem legislação e os efeitos adversos ao meio ambiente e à humanidade são pouco conhecidos (CANELA et al., 2014; GULCZYNSKI et al., 2020). O processo produtivo do café e dos seus derivados geram resíduos ricos em substâncias orgânicas. Esses efluentes, quando descartados em cursos de água causam impacto considerável, uma vez que a degradação microbiana desse material orgânico reduz o nível de oxigênio a condições anaeróbias e a vida aquática não é possível (IJANU; KAMARUDDIN; NORASHIDDIN, 2019). A cafeína apresenta elevada ecotoxicidade. Estudos realizados com o peixe paulistinha (*Danio rerio*) revelam que concentrações de cafeína superiores a 300 mg L⁻¹ provoca o falecimento de embriões da espécie e em concentrações menores tem efeito teratogênico provocando má formação dos fetos e redução da capacidade de locomoção (CHEN et al., 2008). Palenske (Palenske, 2009) investigou os efeitos da exposição crônica da cafeína em girinos da espécie rã-de-unhas-africana (*Xenopus laevis*), concluindo que concentrações de 1 mg L⁻¹ aumentam a frequência cardíaca dos girinos da espécie e concentrações superiores a 100 mg L⁻¹ ocasiona a morte das larvas em 4 dias.

A presença de cafeína em matrizes aquáticas tem sido investigada mundialmente por diversos grupos de pesquisa. Gulczynsk (Gulczynsk et al, 2020) determinaram a concentração de cafeína no Rio Atuba (Paraná). Os autores observaram que nas regiões com maior densidade populacional apresentaram concentrações maiores de cafeína de até 2,850 µg L⁻¹, evidenciando que os processos convencionais de tratamento que ocorrem nas Estações de Tratamento de Água (ETA) e de Esgoto (ETE) não são eficientes para a remoção completa dos contaminantes

emergentes. Souza (Souza et al, 2016) quantificou a cafeína existente nas águas do rio Tibagi próximo a uma Estação de tratamento de Água em Londrina-PR. As amostras foram coletadas a partir de torneiras acopladas ao sistema de captação e pós-tratamento. Em todas as 24 amostras a cafeína foi detectada em concentrações variáveis de 26 a 675 ngL⁻¹. No caso da água tratada, as concentrações foram menores. Contudo, as concentrações mensuradas são consideráveis para mananciais e águas de abastecimento público. Além disso, a cafeína é tida como indicador de outros contaminantes (MONTAGNER et al., 2018). Instituições de ensino e pesquisa que participam do Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas (INCTAA) realizaram estudo colaborativo sobre a presença de cafeína em águas de abastecimento público. A pesquisa abrangeu a maioria das capitais do país incluindo o Distrito Federal (MONTAGNER et al., 2018). As concentrações obtidas variam entre 1 ng L⁻¹ e 1500 ng L⁻¹. Em apenas sete amostras não se detectou cafeína, valores por estados estão disponíveis na Tabela 2

Tabela 2. Faixa de concentração de cafeína em águas de abastecimento público em Estados do Brasil

Estado	Faixa de concentração (ng L⁻¹)
CE, MA, PE e RO	1-10
AM, BA, DF, PB, RJ, SC, TO	11-30
GO, PA, PR, RN	31-100
ES, MG, MT, PI, SP	101-500
MS, RS	501-1500

Todo o cenário descrito apresenta uma realidade onde a cafeína se apresenta como um poluente emergente de difícil tratamento pelos tratamentos convencionais aplicados em ETA e ETE, com uma biodegradabilidade limitada e uma presença cada vez mais reconhecida nos ecossistemas, já seja por sua presença “natural” (a partir dos produtos que a contém naturalmente, café, chá, cacau...) ou pelo seu uso em fármacos ou refrigerantes, como consequência da atividade humana cada vez mais intensiva. Isto o torna um contaminante que requer de atenção e processos de tratamentos mais avançados.

2.2. Breve histórico sobre o tratamento de água

A água é a molécula que permite a vida no planeta Terra. Tal é sua importância que o tratamento da água para o consumo humano é relatado desde a antiguidade por diversas civilizações históricas. Em um primeiro momento da história a água considerada ideal para o consumo humano não deveria apresentar cor, odor ou sabor desagradável (VUORINEN; JUUTI; KATKO, 2007). Escritos indianos e sânscritos que datam de 4.000 a.C. mostram que o tratamento de água era realizado mediante a filtração em carvão, areias e tecidos, aquecimento com a luz solar, pela fervura em fogo e posterior resfriamento. Em 1500 a.C., os egípcios realizavam o tratamento de

água utilizando sulfato de alumínio para remoção de sólidos em suspensão por sedimentação e durante o século III a.C. foram implantados sistemas públicos de abastecimento de água. No império romano os engenheiros construíram reservatórios de água com vazão de 490.000 m³ d⁻¹ para o abastecimento da cidade por meio de aquedutos. No século I a.C., o arquiteto Vitricius sugere que os reservatórios subterrâneos deveriam ser construídos preferencialmente com três compartimentos interligados e a água a ser tratada deveria transferida em fluxo constante entre os tanques, afim de possibilitar a sedimentação de partículas em suspensão e a clarificação da água. Durante o século XVIII, o cientista Joseph Amy registrou a primeira patente do filtro de areia e em 1750 filtros constituídos de esponja (*porífera*), carvão vegetal ou lã foram disponibilizados comercialmente para o uso doméstico. A partir da descoberta dos microrganismos durante os séculos XVII e XVIII, houve a ruptura na concepção de água ideal e os métodos utilizados para o tratamento de água passaram a se preocupar com contaminantes não visíveis ao olho nu. Com isto, o uso de desinfetantes como cloro elementar e ozônio se tornaram populares. A partir de 1890, o tratamento biológico ganhou força com a aplicação de bactérias nitrificantes que degradam a matéria orgânica presente no esgoto.

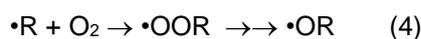
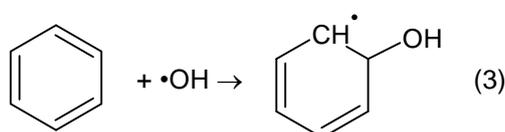
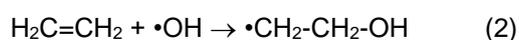
A importância do tratamento de água é tal que a ocorrência de patologias causadas pelo tratamento inadequado ou a ausência deste aplicada ao esgoto e à água foi responsável por situações de salubridade perigosas a saúde humana durante grande parte da história. Esses cenários motivaram os governos a desenvolver leis sanitárias que resultaram na implementação das ETA e ETE onde as águas são tratadas empregando combinações de métodos físicos, químicos e biológicos. Focando no tratamento do esgoto, as técnicas tradicionais se baseiam na intervenção biológicas por processos, por exemplo, de lodos ativados. Apesar de serem amplamente conhecidos, versáteis e econômicos, apresentam a limitação de requerer tempos de tratamento relativamente demorados, ocupação de amplos espaços e limitada eficácia para remoção de poluentes mais complexos de origem industrial (fármacos, pesticidas, dentre outros). É neste quesito que entram outras técnicas de remoção que são descritas a seguir.

2.3. Processos oxidativos avançados

É comum nas atividades das indústrias químicas da área farmacêutica e de produtos de cuidado pessoal a geração de resíduos com compostos altamente refratários. Por este motivo, devem existir os tratamento adequados para evitar sua chegada aos corpos hídricos e provocar danos irreversíveis (MA et al., 2021). Neste sentido, emergem as tecnologias avançadas de remediação ambiental, uma vez que os métodos físico-químicos e biológicos tradicionais adotados pelas ETAs e ETEs são ineficazes para a remoção desses poluentes (CANELA et al., 2014; RASHEED et al., 2019). Os POA são uma classe relativamente nova e promissora de degradação deste tipo de contaminantes. Estes processos se baseiam na poderosa ação oxidante do radical hidroxila ($E^\circ = 2.73 \text{ V}$) produzidos por mecanismos que usam diferentes fundamentos, como é o caso da oxidação eletroquímica, associado à lise de água, pela decomposição da água oxigenada nos processos Fenton, pela exposição à radiação UV na presença ou ausência de um fotocatalisador,

pela ação de ultrassons, nas foto e sonodegradações, pela decomposição da molécula de O₃ na ozonização, ou pela radiação, dentre outras fontes (WANG; XU, 2012).

Em geral, a ação dos POA sobre os poluentes parte da abstração de um átomo de H de um poluente orgânico (R) pela reação com o radical hidroxila (•OH), formando um radical livre da espécie orgânica original (•R) e água (Eq. 1). Esta abstração geralmente ocorre em ligações C-H, N-H ou O-H. O radical hidroxila também se adiciona nas ligações π C-C (Eq. 2) e em aromáticos (Eq. 3). Na presença de oxigênio também consegue atacar formando o radical peroxil (•OOR) e oxil (•OR) (Eq. 4). Esses radicais, em conjunto, iniciam reações em cadeia que resultam na decomposição da molécula orgânica original em componentes de menor peso molecular (PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006).



2.5 A tecnologia eletroquímica

Os POA eletroquímicos (POAE) são tecnologias de superfície e volume baseadas no uso de reatores eletroquímicos. Assim como os outros POA, o investimento depende diretamente da concentração de poluentes no resíduo a ser tratado. Por outro lado, os custos operacionais principais deste tipo de processos é o consumo de energia elétrica. Dentro destas tecnologias se encontram a oxidação eletroquímica (OA), a oxidação sonoeletroquímica e a fotoeletroquímica, além do eletro-Fenton (EF) e a eletrocoagulação (EC). A EC é uma tecnologia interessante para a remoção da poluição grosseira e é indicada como pré-tratamento de águas que apresentam alta concentração de coloides e sólidos em suspensão. O efeito deste é a redução da turbidez o que leva, no caso de resíduos contaminados, por exemplo, com pigmentos, à descoloração, ou no caso de emulsões, a sua ruptura. Já o EF se baseia na geração de Fe²⁺ em um ânodo de Fe metálico, sendo este o catalisador que decompõe a água oxigenada gerada no cátodo de redução de oxigênio. A OA é o procedimento mais popular entre os POAE para tratamento de águas residuais provenientes da indústria. Tal tecnologia consiste na oxidação de poluentes em células eletroquímicas, onde o ânodo é responsável pela geração dos radicais hidroxila que atacam aos poluentes alvo, enquanto no cátodo se produz a reação de redução geralmente da água para formar H₂. É indicada para a degradação de contaminantes em matrizes de condições brandas, contento poluentes emergentes na faixa de concentração dentro de 1.000 – 20.000 mg de Demanda Química de Oxigênio (DQO) (BARRERA-DÍAZ et al., 2014;

MARTÍNEZ-HUITLE et al., 2015). Os ânodos utilizados nos processos de eletrólise são classificados de acordo com os produtos formados após a intervenção. O primeiro grupo, chamado de ativos, promove a oxidação leve de contaminantes orgânicos produzindo polímeros e muitas espécies refratárias. Dentre eles se encontram o grafite, Pt, RuO₂ e IrO₂. O segundo grupo promove a oxidação intensa dos contaminantes, degradando-os em CO₂ com nenhuma produção de polímeros e pouca ou nenhuma concentração de espécies refratárias. Neste grupo, encontram-se o PbO₂, SnO₂ e o DDB. Estes eletrodos são chamados de não-ativos. O DDB se tornou um marco na tecnologia eletroquímica, já que é caracterizado por uma alta reatividade à oxidação de compostos orgânicos de uma forma eficiente. Suas vantagens principais são uma ampla janela eletroquímica, incrustação reduzida, robustez mecânica e boa estabilidade ao longo do tempo (FREITAS et al., 2019).

Pela própria natureza das reações eletroquímicas, as reações ocorrem na superfície ou suas proximidades. Os mecanismos incluem a oxidação direta (OD) e a oxidação indireta (OI). Na OD, o poluente alcança a superfície do eletrodo, adsorve-se e se produz o fenômeno de transferência de carga. Este processo pode gerar espécies radicalares que levam à formação de polímeros já citada. Em geral, sua contribuição para a degradação global é reduzida. No caso da oxidação indireta, produz-se pela geração de espécies oxidantes, como são os radicais hidroxila pela descarga da água ou, por exemplo, pela geração de outros oxidantes a depender do meio eletrolítico, como são os persulfatos, perfostatos, cloro ativo, percarbonatos, perboratos, etc. No caso dos radicais hidroxila, seu curto tempo de vida faz com que o ataque se restrinja a poucos nanômetros (KAPALKA; FÓTI; COMNINELLIS, 2009), de forma que poderia ser dito que ainda se trata de um processo em que o transporte do poluente até a *quase* superfície do eletrodo pode ter um papel fundamental. Os outros oxidantes citados são mais estáveis, podendo se deslocar até o seio da solução em um processo homogêneo. Contudo, a geração destes oxidantes continua sendo controlada pelo processo de oxidação superficial.

Em constante competição com as reações de oxidação do poluente e a geração de espécies oxidantes, encontra-se a evolução de oxigênio. Neste sentido, o material usado possui um papel fundamental. Os eletrodos ativos possuem um sobrepotencial para evolução de oxigênio baixa e os radicais hidroxilos se encontram fortemente adsorvidos (quimiosorvidos). Desta forma, sua capacidade de combinação com poluentes orgânicos é reduzida, favorecendo-se a formação de O₂ molecular. No caso do segundo grupo de eletrodos, os radicais hidroxila gerados se encontram debilmente unidos à superfície do eletrodo, o que os torna mais reativos e possibilita sua combinação com os poluentes ou com os íons presentes, permitindo assim a geração de espécies oxidantes que poderão intervir no seio da solução. Um esquema do mecanismo deste tipo de eletrodos é apresentado na Figura 2, assim como da ação oxidantes na Figura 3. Em geral, os dois mecanismos de ação se encontram presentes com independência do tipo de eletrodo utilizado, porém, a oxidação indireta é mais eficiente na degradação dos poluentes persistentes por sua maior capacidade oxidativa e possível ação no volume total do sistema de tratamento (MCBEATH; WILKINSON; GRAHAM, 2019).

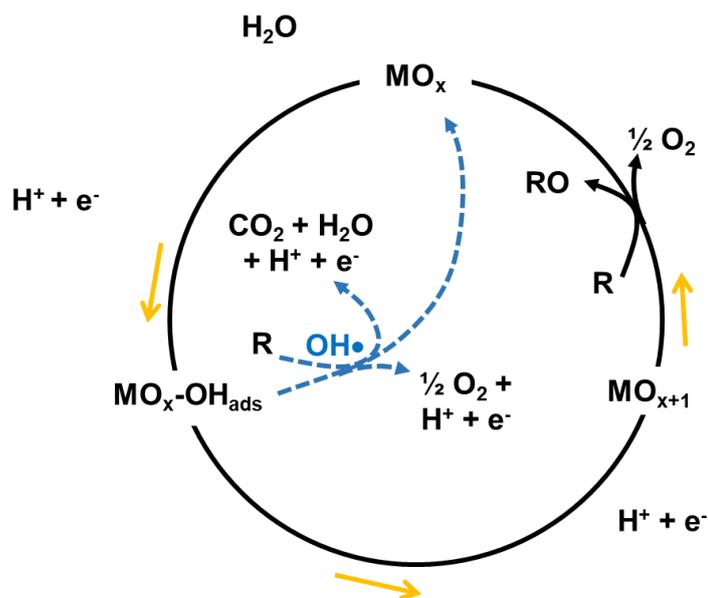


Figura 2. Mecanismos de ação para ânodos não-ativos (lado esquerdo da representação ou semicírculo) e ânodos ativos (lado direito da representação ou círculo completo)

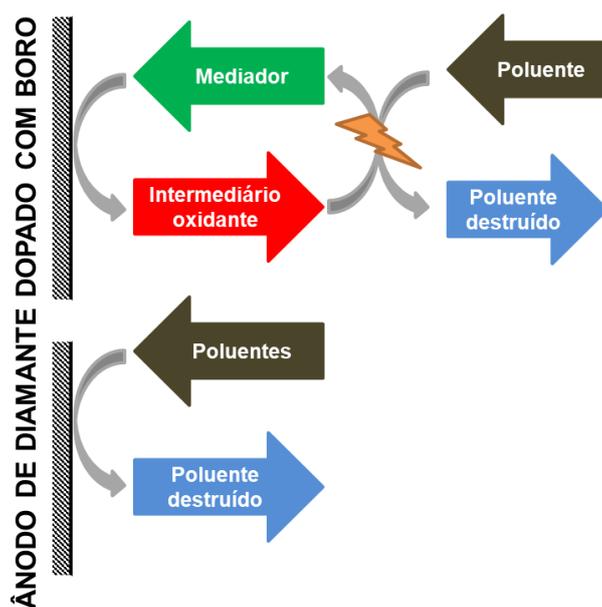


Figura 3. Esquema de ação da oxidação indireta (superior) e da oxidação direta (inferior)

2.6. Fatores que influenciam na ação degradativa do sistema

2.6.1. Tipos de reatores eletroquímicos

O arranjo utilizado para montar o sistema de tratamento eletroquímico possui uma notável importância na eficiência do processo de degradação. Neste sentido, a Figura 4 apresenta os arranjos mais comuns deste tipo de reatores eletroquímicos (figura extraída da tese de doutorado

da Dra. Suzana Maria Loures de Oliveira Marcionílio (MARCIONILIO, 2017)). O tipo de reator mais simples consiste no sistema em batelada de único compartimento (Fig. 4a). A Fig. 4b caracterizaria a um reator tubular, enquanto a Fig. 4c apresentaria um reator do tipo tanque agitado. A configuração da Fig. 4d se corresponde com a associação de reatores tipo tanque agitado em série, enquanto na Fig. 4e se apresenta um reator de fluxo paralelo às linhas de corrente (eletrodos perpendiculares ao escoamento).

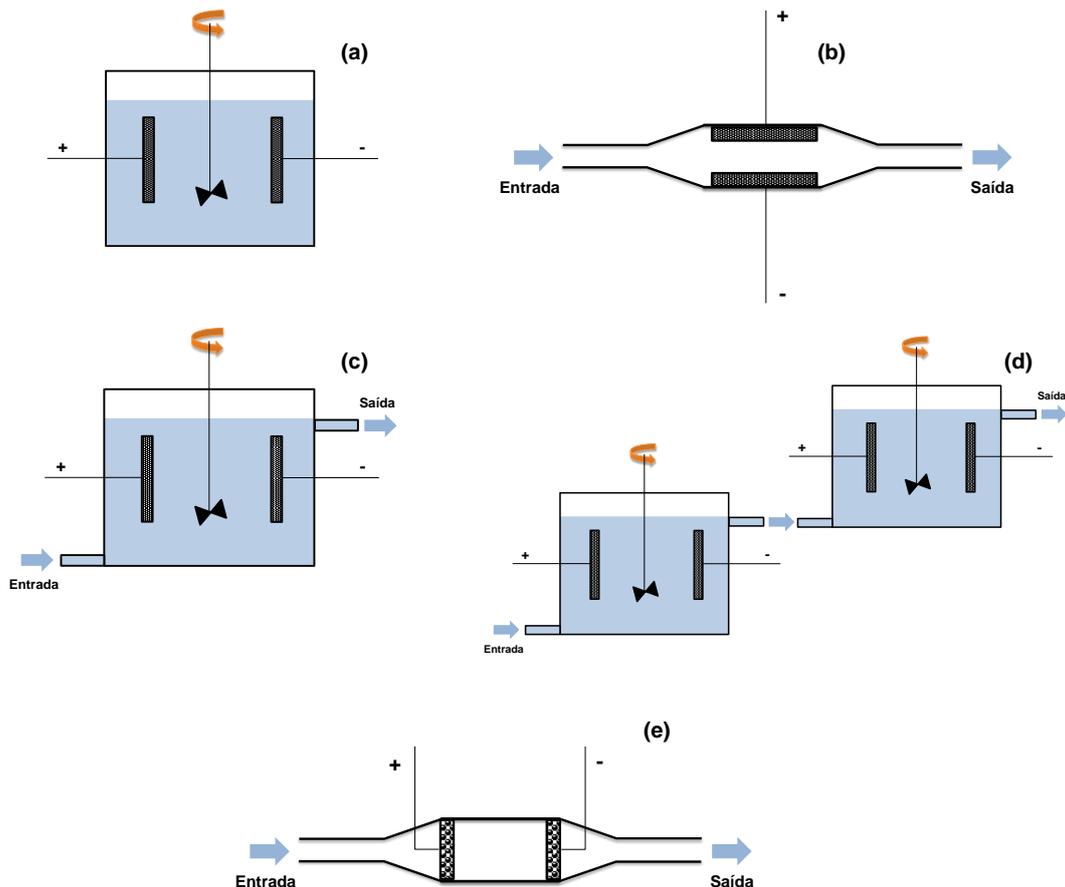


Figura 4. (a) reator simples em batelada; (b) reator de fluxo empistonado com eletrodos perpendiculares ao fluxo; (c) reator com fluxo contínuo; (d) reatores em série; (e) reatores de fluxo empistonado com eletrodos paralelos ao fluxo

2.6.2. Parâmetros de operação

Além do arranjo do reator, parâmetro relacionado com o projeto, existem parâmetros de operação que afetam ao desempenho do sistema e, portanto, aos custos, devendo ser analisados antes da execução do projeto. Estes são a densidade de corrente elétrica, a distância entre eletrodos, a vazão de alimentação ao reator (turbulência) e o tipo de eletrólito usado (MCBEATH; WILKINSON; GRAHAM, 2019).

- Densidade de corrente: influencia na velocidade do processo de degradação. Quanto maior é este parâmetro, mais rápida é a degradação devido à maior disponibilidade de espécies oxidantes. Contudo, reações parasitas podem ocorrer de forma mais intensa também, reduzindo a eficiência da degradação. Especialmente preponderantes é a evolução de oxigênio e formação de espécies de alto estado de oxidação de cloro (clorato e perclorato, ambos tóxicos) (AZIZI et al., 2011).
- Distância inter-eletrodos. Um aumento neste parâmetro incrementa a resistência elétrica e, conseqüentemente, o consumo elétrico. Recomendam-se distâncias entre 1 e 2 mm. Valores inferiores podem conduzir a condições excessivamente turbulentas que podem levar ao desgaste mecânico do DDB.
- Vazão de alimentação ao reator. Esta variável altera a turbulência, impactando nos processos de transferência de massa. Vazões mais elevadas melhoram este processo e, por conseqüência, a eficiência. Contudo, encarecem-se os custos de bombeamento.
- Eletrólito: inicialmente sua concentração afeta à condutividade da solução e, portanto, ao consumo de energia necessário. Além disto, joga um papel fundamental pela possível geração de oxidantes como o cloro ativo, persulfatos, perfosfatos, etc., capazes de oxidar na via indireta (LACASA et al., 2012).

Estes parâmetros são fundamentais para maximizar a eficiência da remoção e reduzir ao mínimo os custos operacionais e o investimento iniciais e devem ser otimizados para o grau de remoção desejado (DE ARAÚJO; LINARES LEÓN, 2018).

2.7. Aplicações da oxidação anódica da cafeína

A degradação da cafeína mediante oxidação anódica usando o DDB foi investigada por diversos grupos de pesquisa. Martín (Martín et al., 2015) realizaram o tratamento eletroquímico em amostras provenientes de uma estação de tratamento de águas residuais municipal localizada em Ciudad Real (Espanha). O estudo concluiu que a densidade de corrente elétrica necessária para remoção completa aumenta à medida que a concentração inicial de cafeína aumenta. Além disto, os autores verificaram o papel predominante dos oxidantes intermediários gerados, como o cloro ativo e os persulfatos na eficiência do processo de degradação, chegando a mineralizar completamente a cafeína, mesmo em baixas concentrações (até 1 mg L⁻¹). Chen (Chen et al., 2015) investigaram a oxidação anódica da cafeína sob diferentes parâmetros operacionais, sendo essas diferentes densidades de corrente (50-200 mA cm⁻²), concentração inicial de cafeína (25-75 mg L⁻¹), material do eletrodo (DDB, Pt e PbO₂) e a matriz da amostra. Como esperado a degradação de cafeína se torna mais rápida à medida que a densidade de corrente aumenta e isso pode ser explicado ao fato de que a intensidade de corrente elétrica está diretamente associada à formação de •OH. Além disso, densidades de correntes elevadas também contribuem para a formação de espécies oxidantes geradas partir do eletrólito de suporte utilizado. Ganzanko et al. (2015) propuseram a alternativa de combinar o processo eletro-Fenton junto com a oxidação anódica em ânodo de DDB em um único reator. Com isto, conseguiram

estabelecer as condições ótimas de concentração de Fe^{2+} a ser colocada ($0,2 \text{ mmol L}^{-1}$) e $0,3 \text{ A}$. Além disto, determinaram quais são as espécies intermediárias formada e quantificaram a constante cinética de reação entre os radicais $\bullet\text{OH}$ e a cafeína, estabelecida em $(2,48 \pm 0,01) \cdot 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. López-Saavedra (López-Saavedra et al. ,2018) projetaram um sistema de degradação por foto-eleto-Fenton em uma planta piloto com ânodos de DDB. Eles compararam a eficiência de diferentes processos como a eletroxidação com DDB, Fenton, eletro-Fenton, foto-Fenton, foto-eleto-Fenton, estabelecendo que o processo mais eficiente é este último com níveis de mineralização próximos a 70%. Os dados foram obtidos mediante planejamento fatorial, sendo de utilidade para o projeto de equipamentos de porte industrial. Ouarda (Ouarda et al. ,2019) trataram um efluente real hospitalar contaminado com matéria orgânica, dentre elas cafeína, durante 120 min a $35,4 \text{ mA cm}^{-2}$ com êxito, com ajuda de um ânodo de DDB suportado em Nb. Finalmente, Escalona (Escalona-Durán et al. ,2020) adicionaram dodecil sulfato de sódio (DSS) ao meio reacional onde ocorreu a remoção de cafeína. Os autores verificaram um efeito sinérgico deste surfactante através da geração de quantidades extras de sulfato, transformado a persulfato, durante a oxidação do DSS, além da pré-concentração do poluente nas micelas formadas pelo surfactante.

3. Objetivos

3.1 Objetivo Geral

Com base nos trabalhos anteriores realizados pela aluna de mestrado do PPGQ, Júlia de Oliveira Caliman, propor um pré-projeto de uma unidade de tratamento de um efluente hipotético contaminado com cafeína mediante eletrólise com diamante dopado com boro

3.2 Objetivos específicos

Para alcançar o objetivo geral, propõem-se os seguintes objetivos parciais:

- Levantamento dos dados específicos para o dimensionamento do sistema de eletrólise;
- Realização do dimensionamento da unidade de tratamento eletroquímico;
- Avaliação econômica.

4. Descrição do cenário

O intuito do presente trabalho é o projeto de uma unidade de tratamento de um efluente industrial gerado em uma indústria de produção de café. Consideremos uma produção de café de 45.000 kg por dia, dado tomado de um produtor local de café (<http://www.cafedositio.com.br/novidades/cafe-do-sitio-apresenta-familia-do-sitio-com-novos-investimentos-e-projetos>). De acordo com os dados de Campos (Campos et al., 2021), cada kg de café gera de média 4,2 L de água. Com este parâmetro, podemos considerar uma geração média de água de $189 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$ ou $7,875 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. Em geral, as águas residuárias do processamento de café possuem elevadas cargas orgânicas, com valores acima de 10 g L^{-1} de DQO, parâmetro usado para caracterizar a quantidade de matéria orgânica presente. Este tipo de efluente se caracteriza pela presença de componentes refratários que limitam sua biodegradabilidade e fazem necessária a aplicação de métodos oxidativos avançados para seu tratamento (GOMES DE BARROS et al., 2020). Um dos componentes mais recalcitrantes é a cafeína, alvo de nossa proposta (RAJ et al., 2021). No presente projeto, consideraremos como parâmetros para o processo de degradação os valores obtidos pela aluna de mestrado do PPGQ, Júlia de Oliveira Caliman, com graus de degradação de 95% da cafeína em função dos resultados recolhidos por Raj (Raj et al., 2021) em sua revisão bibliográfica, partindo-se de uma concentração inicial de cafeína de 10 mg L^{-1} , valor escolhido pela discente Júlia de Oliveira em seus estudos. Este valor não se encontra muito distante do reportado por Novita (Novita, 2016) para águas residuárias produzidas no tratamento do café. O desafio será projetar uma unidade que permita tratar o volume anteriormente citado com o grau de degradação desejada para as diferentes condições de operação, podendo-se obter as melhores condições para o projeto, bem como para a própria operação.

Antes de passar a apresentar os resultados, é de interesse descrever as condições experimentais usadas nos experimentos de degradação. O sistema utilizado é apresentado na Figura 5. Como pode ser observado, este conta com um reservatório de 3 L de capacidade que foi utilizado para armazenar as soluções de cafeína a serem tratadas. A concentração desta nos ensaios de oxidação anódica foi de 10 mg L^{-1} e $0,07 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 usado como eletrólito suporte. Os experimentos foram realizados em diferentes densidades de corrente, 10, 20, 40 e 60 mA cm^{-2} . A vazão de alimentação foi fixada em 400 L h^{-1} . A intensidade foi controlada com ajuda de uma fonte de alimentação (Dawer FCC-3005D), a vazão com ajuda de um rotâmetro (GEMÜ 800), sendo o líquido impulsionado mediante uma bomba centrífuga (Antriebstechnik). A quantificação da cafeína foi realizada mediante cromatografia líquida de alta eficiência, sendo utilizada uma coluna C_{18} de fase reversa, com uma fase móvel composta por uma mistura de água e metanol 35:65 com ajuste do pH a um valor de 6,9 com ajuda de tampão fosfato ($\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$). A temperatura da coluna foi de $40 \text{ }^\circ\text{C}$ com um fluxo de 1 mL min^{-1} . O detector utilizado foi de UV-VIS, sendo monitorado o comprimento de onda de 272 nm. Todos os experimentos foram realizados a temperatura ambiente controlados com a ajuda de um banho termostático.

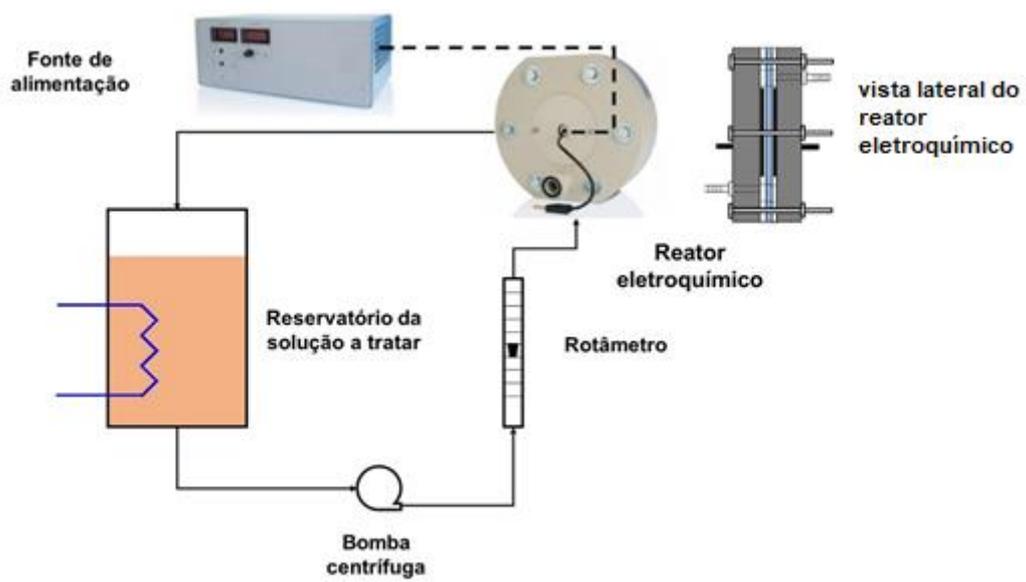


Figura 5. Esquema experimental usado na degradação eletroquímica da cafeína

5. Resultados e discussão

A seguir, apresentam-se os resultados de degradação da cafeína mediante oxidação eletroquímica com DDB para as diferentes densidades de corrente aplicadas na Figura 6.

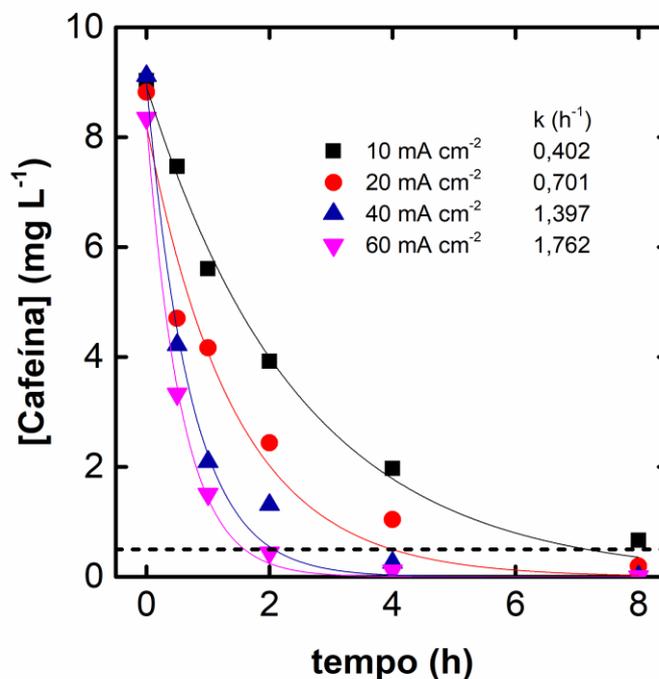


Figura 6. Influência da densidade de corrente no processo de degradação da cafeína

Além de apresentar a esperada tendência em uma degradação mais rápida da cafeína quanto maior é a densidade de corrente, este gráfico já permite estabelecer o tempo necessário de operação para conseguir uma degradação de 95%, correspondente para uma concentração final de 0,5 mg L⁻¹ de cafeína. Os dados se ajustam bem a uma cinética de primeira ordem, o que é típico de processos controlados pela transferência de massa (PANIZZA et al., 2001). Nas condições de baixíssima concentração de poluente, é provável que esta condição cinética permaneça. A evolução de velocidade obedece em todos os casos à equação 1, onde C é a concentração de cafeína para um determinado tempo t, C₀ é a concentração inicial e k a constante de velocidade.

$$C = C_0 e^{-kt} \quad (1)$$

O tempo estimado de tratamento para cada densidade de corrente é recolhido na Tabela 3. Além disso, informam-se os valores da voltagem de célula, já que este parâmetro será necessário na estimação dos custos operacionais do reator.

Tabela 3. Tempos de tratamento necessários para remoção de 95% da cafeína

Densidade de corrente (mA cm ⁻²)	Tempo (h)	Voltagem (V)
10	7,19	7,4
20	3,97	8,2
40	2,11	9,4
60	1,55	12,2

Com ajuda da equação 2, é possível estimar a área necessária de eletrodo (A), conhecendo a carga volumétrica aplicada (Q), a vazão a ser tratada e a densidade de corrente a aplicar (j) (CAÑIZARES et al., 2009)

$$A(m^2) = \frac{Q(A\ h\ L^{-1}) \times 1000 \times vazão(m^3\ d^{-1})}{10 \times j(mA\ cm^2) \times 24} \quad (2)$$

Para estimar a área necessária, precisamos estimar a carga volumétrica aplicada, o que pode ser rapidamente estimado através do tempo necessário de tratamento. pelo produto da intensidade de corrente e os tempos recolhidos na Tabela 3. Com isto, é possível estimar a área necessária de eletrodos, cujos resultados são apresentados abaixo.

Tabela 4. Valores necessários da área de eletrodo para realizar a eletrólise de acordo com a aplicação da equação 2

j (mA cm ⁻²)	Carga volumétrica aplicada (A h L ⁻¹)	Vazão volumétrica (m ³ d ⁻¹)	Área total de eletrodo (m ²)
10	1,91	189	178,2
20	2,10		81,8
40	2,24		43,5
60	2,46		31,9

Com o valor da área total do eletrodo é possível realizar a estimação preço do reator eletroquímico (C_{RE}) com ajuda da equação 3. O valor obtido é referido ao ano de 2006, de forma que será necessária sua atualização.

$$C_{RE} (\text{€}, 2006) = 19216 [A(m^2)]^{0,7857} \quad (3)$$

A correção do preço é realizada com ajuda do índice de custos industriais que, no caso de plantas químicas, é estabelecido pelo índice de custos de unidades de engenharia química (*Chemical Engineering Plant Cost Index, CEPCI*), cujo valor de referência em 2020 é de 596,2 (<https://www.chemengonline.com/pci-home>). A fórmula correspondente é apresentada na

equação 4. Para o ano de 2006 o CEPCI teve um valor de 499,6. Finalmente, na conversão de euro para dólar será usada um rateio de 1,15 \$ €⁻¹.

$$C(2020) = C(20xx) \frac{CEPCI(2020)}{CEPCI(20xx)} \quad (4)$$

A vida útil dos eletrodos de DBB, segundo dados de Cotillas Soriano (2015), é estimada em 10 anos, de forma que é necessário calcular o custo (I_E) desta substituição para o ano 11 de operação da planta. A equação 5 permite estimar o valor referido ao ano de 2015.

$$C_E(\text{€}, 2015) = 1200(\text{€ } m^2) \times A(m^2) \quad (5)$$

O valor correspondente do CEPCI para o ano de 2015 é de 556,8.

A seguir, é necessário projetar os outros sistemas que acompanham ao reator eletroquímico. Para isto, a Figura 7 apresenta um esquema da unidade de tratamento por oxidação anódica. Além do próprio reator eletroquímico, é necessário o sistema de bombeamento, a fonte de alimentação e o reservatório acumulador para um período de 24 h de operação.

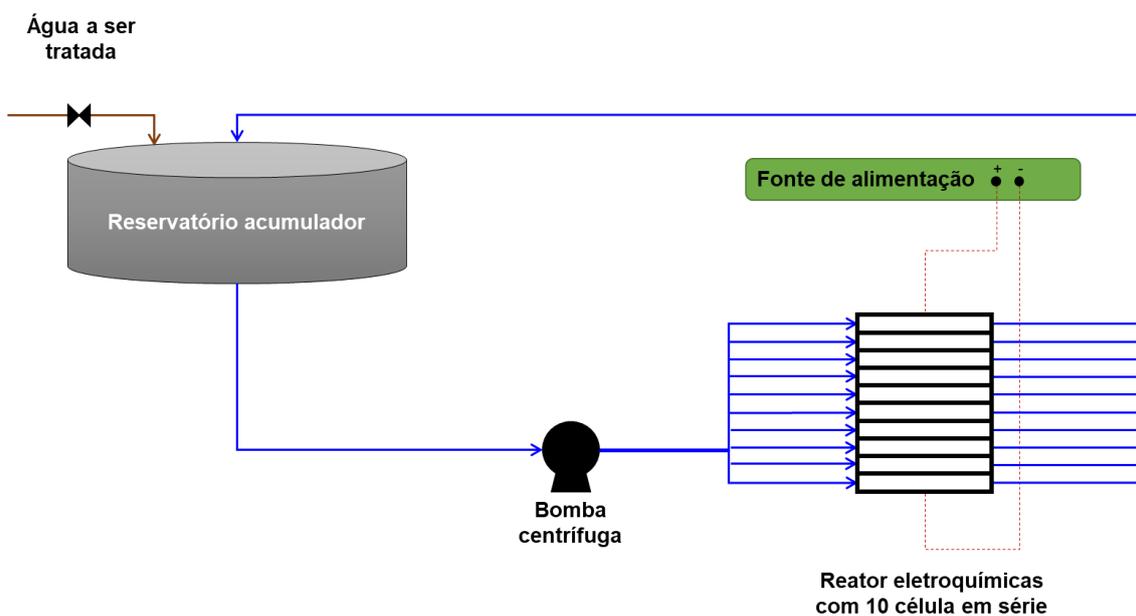


Figura 7. Representação esquemática da unidade de tratamento por oxidação anódica

Antes de especificar o sistema de bombeamento, é necessário descrever as especificações dos sistemas comercializados pelo fabricante do DDB, a empresa suíça WaterDiam (*WaterDiam® WWT System*), cujos sistemas são modulares com 10 células em série com geometria idêntica à usada pela mestranda Júlia de Oliveira Caliman. A área ativa de cada célula é de 70 cm² por célula em cada bloco de 10, sendo integrados em rack formado por 5 blocos. A Tabela 5

apresenta, em função da área necessária, o número de módulos de 10 células e o número de racks.

Tabela 5. Número de células individuais, módulos e rack para o sistema de tratamento eletroquímico

j (mA cm⁻²)	Área de eletrodo (m²)	Número de células individuais	Número de módulos de 10 células	Número de racks
10	178,2	25458	2546	510
20	81,8	11686	1169	234
40	43,5	6215	622	125
60	31,9	4558	456	92

Com ajuda destas informações, é possível estimar o custo do reator eletroquímico e do eletrodo, atualizado para 2020, considerando uma taxa cambial para esse ano de 5,25 R\$ \$⁻¹. A Tabela 6 apresenta os investimentos atualizados para o reator eletroquímico e para o eletrodo (ano de 2020).

Tabela 6. Investimento no reator eletroquímico e na substituição dos eletrodos

j (mA cm⁻²)	Área de eletrodo (m²)	C_{RE} (kR\$)	C_E (kR\$)
10	178,2	8.148,7	1.382,4
20	81,8	4.394,1	634,6
40	43,5	2.675,6	337,4
60	31,9	2.097,1	247,5

Para projetar o sistema de bombeamento é necessário conhecer dois parâmetros fundamentais, a capacidade ou vazão movimentada (v) e a carga ou diferença de pressão a ser vencida (ΔP). No primeiro caso, sabe-se que a vazão por cada célula é de 400 L h⁻¹, donde em função de cada célula é possível estimar a vazão total. Por outro lado, a perda de carga de cada módulo, de acordo com os dados do fabricante, é de 1 bar. Com ajuda desses dados é possível estimar a potência necessária do sistema de bombeamento através da equação 6

$$P(kW) = \frac{v(L s^{-1}) \cdot \Delta P(kPa)}{1000} \quad (6)$$

Considerando-se o número de células, com uma vazão unitária de 400 L h⁻¹ e uma diferença de pressão de 1 bar, pode ser estimada a potência necessária. A Tabela 7 apresenta os resultados correspondentes para o cálculo da potência em função da densidade de corrente. Para a estimativa do sistema de bombeamento, são necessárias duas equações. Uma delas se corresponde com o esqueleto da bomba centrífuga (C_{BC}), representada na equação 7, em função

da capacidade da bomba e a segunda equação (8), em função da potência, para a estimação do custo do motor (C_M). O CEPCI do ano de 2010 foi de 550,8.

$$C_{BC} (\$, 2010) = 8000 + 240 \cdot [\nu (L s^{-1})]^{0.9} \quad (7)$$

$$C_M (\$, 2010) = -1100 + 2100 \cdot [P (kW)]^{0.6} \quad (8)$$

Tabela 7. Potência total do sistema de bombeamento.

j (mA cm ⁻²)	Número de células individuais	Fluxo total (L s ⁻¹)	Pressão (kPa)	Potência total (kW)
10	25458	2.028,7	101,3	1.031,6
20	11686	1.298,4		473,5
40	6215	690,6		251,8
60	4558	506,4		184,6

Tabela 8. Custo do sistema de bombeamento.

j (mA cm ⁻²)	Fluxo total / L s ⁻¹	Potência total (kW)	C_{BC} (kR\$)	C_M (kR\$)	$I_{TOTAL BOMBA}$ (K\$)
10	2.028,7	1.031,6	1.337,5	760,9	2.098,4
20	1.298,4	473,5	910,1	474,6	1.384,7
40	690,6	251,8	535,3	322,9	858,2
60	506,4	184,6	416,0	267,0	683,0

O último termo a ser considerados nos custos de instalação são os correspondentes à fonte de alimentação (C_{FA}), cujo valor depende da potência necessária (P_{FA}). Esta se calcula como o produto da voltagem e a intensidade, sendo é necessário conhecer a voltagem aplicada a cada bloco de 10 células (10 × voltagem unitária), assim como a corrente total definida pela área total de eletrodo. A Equação 9 permite estimar o custo da fonte de alimentação. A tabela 9 apresenta o custo da fonte de alimentação.

$$C_{FA} (\$, 2015) = P_{FA} (W) \times 0,75 (\text{€ } W^{-1}) \quad (9)$$

Tabela 9. Custo da fonte de alimentação.

j (mA cm⁻²)	Voltagem (V)	Voltagem por bloco (V)	Intensidade (A)	P_{FA} (kW)	C_{FA} (kR\$)
10	6,7	67	1782,2	119,4	579,0
20	8,8	88	1636,6	144,0	698,3
40	10,7	107	1741,6	186,3	903,6
60	12,5	125	1915,2	239,4	1.160,7

A somatória do preço do reator, fonte de alimentação, sistema de bombeamento e substituição do eletrodo permitem realizar uma boa estimativa do custo total dos equipamentos. O investimento pode ser facilmente estimado a partir da multiplicação deste custo pelo fator de Lang, cujo valor para sistemas de tratamento de águas é 2,5 (COTILLAS SORIANO, 2015). Este fator irá considerar os itens auxiliares que são necessários colocar, como sistemas de controle, suportes, além de custos diretos e indiretos, pagamento de taxas, contingências, etc. A Tabela 10 apresenta os valores correspondente do investimento para as diferentes densidades de corrente.

Tabela 10. Investimento total em função da densidade de corrente.

j (mA cm⁻²)	Investimento (kR\$)
10	30.966,7
20	17.983,7
40	12.045,7
60	10.550,5

Os seguintes parâmetros a estimar são os custos operacionais, divididos no consumo de eletricidade do sistema de bombeamento e do reator eletroquímico. Considerando como base um ano de operação, os custos operacionais são apresentados na Tabela 11. A tarifa da energia, de acordo com a site da energia, será de R\$ 800,00 por MWh (<https://www.neoenergiabrasilia.com.br/residencial-e-rural/Documents/03-tarifas-marco-2021/tarifas-gta-gtb-2021-03.pdf>).

Tabela 11. Consumo de eletricidade do reator eletroquímica e sistema de bombeamento junto com os custos operativos.

	j (mA cm⁻²)			
	10	20	40	60
Consumo anual de eletricidade reator eletroquímico (MWh)	8252,8	3788,0	2014,4	1476,8
Consumo anual de eletricidade sistema de bombeamento (MWh)	955,2	1152,0	1490,4	1915,2
Custo da eletricidade reator eletroquímico (kR\$)	5777,0	2651,6	1410,1	1033,8
Custo da eletricidade sistema de bombeamento (kR\$)	668,6	806,4	1043,3	1340,6
Custos operacionais totais (kR\$)	6445,6	3458,0	2453,4	2374,4

Os custos operacionais possuem uma base temporal, enquanto o investimento possui apenas unidades monetárias. Para poder realizar a otimização econômica é necessário realizar a anualização do investimento total. Para realizar esta correção, usaremos o fator proposto por Douglas (Douglas, 1988), cujo valor é de 1/3. Com isto, o investimento passa a possuir unidades monetárias por unidade de tempo. A Tabela 12 apresenta os valores correspondentes dos investimentos anualizados, assim como dos custos operativo e os totais com o intuito de estabelecer as melhores condições de operação.

Tabela 12. Investimento anualizado, custos operacionais e custo total em função da densidade de corrente

j (mA cm⁻²)	Investimento anualizado (kR\$ ano⁻¹)	Custos operacionais (kR\$ ano⁻¹)	Custo total (kR\$ ano⁻¹)
10	10322,2	6445,6	16767,8
20	5994,6	3458,0	9452,6
40	4015,2	2453,4	6468,6
60	3516,8	2374,4	5891,2

A Figura 8 apresenta os custos totais em função da densidade de corrente. Como pode ser observado, existe um mínimo nos custos totais para a densidade de corrente de 60 mA cm⁻², condição que será selecionada para o projeto do reator eletroquímico.

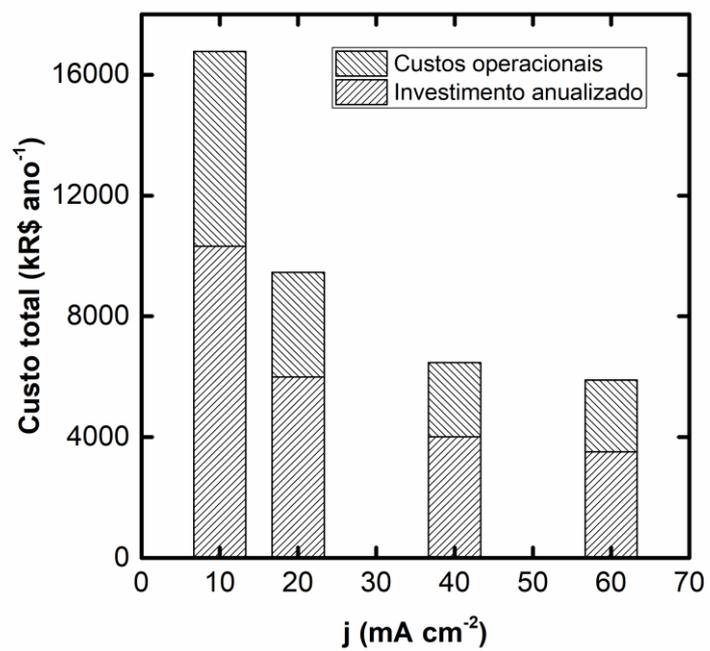


Figura 8. Custos totais em função da densidade de corrente

6. Conclusões

O presente trabalho de conclusão de curso apresenta a importância que possui a extração de dados de laboratório de boa qualidade para seu posterior uso no projeto dos sistemas reais, após o adequado aumento de escala. Considerado os investimentos com todos os elementos que conformariam o sistema eletroquímico, bem como os custos operacionais, é possível estabelecer as melhores condições para o projeto da planta de tratamento, neste caso, de águas residuais do café.

7. Bibliografia

AZIZI, O. et al. Mechanism of Perchlorate Formation on Boron-Doped Diamond Film Anodes. **Environmental Science & Technology**, v. 45, n. 24, p. 10582–10590, 15 dez. 2011.

BAETA-CORRAL, R.; JOHANSSON, B.; GIMÉNEZ-LLORT, L. Long-term Treatment with Low-Dose Caffeine Worsens BPSD-Like Profile in 3xTg-AD Mice Model of Alzheimer's Disease and Affects Mice with Normal Aging. **Frontiers in Pharmacology**, v. 9, p. 79, 2018.

BARRERA-DÍAZ, C. et al. Electrochemical Advanced Oxidation Processes: An Overview of the Current Applications to Actual Industrial Effluents. **Journal of the Mexican Chemical Society**, v. 58, n. 3, p. 256–275, set. 2014.

CAMPOS, R. C. et al. New sustainable perspectives for “Coffee Wastewater” and other by-products: A critical review. **Future Foods**, v. 4, p. 100058, 1 dez. 2021.

CANELA, M. et al. **Cafeína em águas de abastecimento público no Brasil**. 1. ed. São Carlos: [s.n.]. v. 1

CAÑIZARES, P. et al. Costs of the electrochemical oxidation of wastewaters: A comparison with ozonation and Fenton oxidation processes. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 1, p. 410–420, 1 jan. 2009.

CHEN, T.-S. et al. Anodic degradation of caffeine under different operating conditions. **Fresenius Environmental Bulletin**, v. 24, n. 3, p. 800–809, 2015.

CHEN, Y.-H. et al. Movement disorder and neuromuscular change in zebrafish embryos after exposure to caffeine. **Neurotoxicology and Teratology**, v. 30, n. 5, p. 440–447, 1 set. 2008.

COTILLAS SORIANO, S. **Regeneración de aguas residuales depuradas mediante procesos electroquímicos integrados**. <http://purl.org/dc/dcmitype/Text>—Ciudad Real, Espanha: Universidad de Castilla-La Mancha, 2015.

DE ARAÚJO, B. R. S.; LINARES LEÓN, J. J. Electrochemical treatment of cetrimonium chloride with boron-doped diamond anodes. A technical and economical approach. **Journal of Environmental Management**, v. 214, p. 86–93, 15 maio 2018.

DOUGLAS, J. M. Shortcut procedure for equipment design. In: **Conceptual Design of Chemical Process**. 1. ed. Singapore: McGraw-Hill, 1988. p. 601.

ESCALONA-DURÁN, F. et al. The synergic persulfate-sodium dodecyl sulfate effect during the electro-oxidation of caffeine using active and non-active anodes. **Chemosphere**, v. 253, p. 126599, ago. 2020.

FERREIRO, C. et al. Contaminants of Emerging Concern Removal in an Effluent of Wastewater Treatment Plant under Biological and Continuous Mode Ultrafiltration Treatment. **Sustainability**, v. 12, n. 2, p. 725, 19 jan. 2020.

FREITAS, J. M. et al. Boron Doped Diamond Electrodes in Flow-Based Systems. **Frontiers in Chemistry**, v. 7, p. 190, 3 abr. 2019.

GANZENKO, O. et al. Removal of psychoactive pharmaceutical caffeine from water by electro-Fenton process using BDD anode: Effects of operating parameters on removal efficiency. **Separation and Purification Technology**, v. 156, p. 987–995, dez. 2015.

GOMES DE BARROS, V. et al. Treatment of biodigested coffee processing wastewater using Fenton's oxidation and coagulation/flocculation. **Environmental Pollution**, v. 259, p. 113796, 1 abr. 2020.

GULCZYNSKI, M. et al. **Varição da concentração de cafeína e de fármacos no rio Atuba, Paraná, Brasil.** In: XXIV SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA DA UTFPR. Pato Branco, Paraná, Brazil, 2020.

IJANU, E. M.; KAMARUDDIN, M. A.; NORASHIDDIN, F. A. Coffee processing wastewater treatment: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Applied Water Science**, v. 10, n. 1, p. 11, 18 nov. 2019.

IONICĂ, M. E.; TRANDAFIR, I.; NOUR, V. Chromatographic determination of caffeine contents in soft and energy drinks available on the romanian market. **Scientific Study & Research: Chemistry & Chemical Engineering, Biotechnology, Food Industry**, v. 11, n. 3, p. 351–358, 1 out. 2010.

KAPAŁKA, A.; FÓTI, G.; COMNINELLIS, C. The importance of electrode material in environmental electrochemistry: Formation and reactivity of free hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes. **Electrochimica Acta, ELECTROCHEMISTRY FOR A HEALTHY PLANET ENVIRONMENTAL ANALYTICAL AND ENGINEERING ASPECTS** Selection of papers from the 6th ISE Spring Meeting 16-19 March 2008, Foz do Iguaçu, Brazil. v. 54, n. 7, p. 2018–2023, 28 fev. 2009.

KUMAR, V. et al. Caffeine: a boon or bane. **Nutrition & Food Science**, v. 48, n. 1, p. 61–75, 1 jan. 2018.

LACASA, E. et al. Electrochemical denitrification with chlorides using DSA and BDD anodes. **Chemical Engineering Journal**, v. 184, p. 66–71, mar. 2012.

LI, S. et al. Risks of caffeine residues in the environment: Necessity for a targeted ecopharmacovigilance program. **Chemosphere**, v. 243, p. 125343, 1 mar. 2020.

LOPEZ-SAAVEDRA, N. et al. Experimental data on the degradation of caffeine by photo-electro-fenton using BDD electrodes at pilot plant. **Data in Brief**, v. 21, p. 1709–1715, dez. 2018.

MA, D. et al. Critical review of advanced oxidation processes in organic wastewater treatment. **Chemosphere**, v. 275, p. 130104, 1 jul. 2021.

MARCIONILIO, S. M. L. DE O. **Tratamento de cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio mediante eletrólise com ânodos de diamante dopado com boro.** Doutorado—Brasília: Universidade de Brasília, 30 nov. 2017.

MARTÍN DE VIDALES, M. J. et al. Conductive diamond electrochemical oxidation of caffeine-intensified biologically treated urban wastewater. **Chemosphere**, v. 136, p. 281–8, out. 2015.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. et al. Single and Coupled Electrochemical Processes and Reactors for the Abatement of Organic Water Pollutants: A Critical Review. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 24, p. 13362–13407, Diciembre 2015.

MCBEATH, S. T.; WILKINSON, D. P.; GRAHAM, N. J. D. Application of boron-doped diamond electrodes for the anodic oxidation of pesticide micropollutants in a water treatment process: a critical review. **Environmental Science: Water Research & Technology**, v. 5, n. 12, p. 2090–2107, 21 nov. 2019.

MONTAGNER, C. et al. Ten Years-Snapshot of the Occurrence of Emerging Contaminants in Drinking, Surface and Ground Waters and Wastewaters from São Paulo State, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2018.

NOVITA, E. Biodegradability Simulation of Coffee Wastewater Using Instant Coffee. **Agriculture and Agricultural Science Procedia**, International Conference on Food, Agriculture and Natural Resources, IC-FANRes 2015. v. 9, p. 217–229, 1 jan. 2016.

OUARDA, Y. et al. Electrochemical treatment of real hospital wastewaters and monitoring of pharmaceutical residues by using surrogate models. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 5, p. 103332, out. 2019.

PALENSKE, N. M. **Effects of Triclosan, Triclocarban, and Caffeine Exposure on the Development of Amphibian Larvae**. Thesis or Dissertation—Denton, Texas, USA: University of North Texas, ago. 2009.

PANIZZA, M. et al. Anodic oxidation of 2-naphthol at boron-doped diamond electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 507, n. 1–2, p. 206–214, jul. 2001.

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 36, n. 1, p. 1–84, jan. 2006.

POOVAZHAI, A.; SANJITH, P. D.; THAKUR, M. Studies on Comparative Determination of Ochratoxin A (OTA) in Coffee Beans with Different Origins. In: THAKUR, M.; MODI, V. K. (Eds.). **Emerging Technologies in Food Science: Focus on the Developing World**. Singapore: Springer, 2020. p. 265–271.

PRASSE, C. et al. Spoilt for choice: A critical review on the chemical and biological assessment of current wastewater treatment technologies. **Water Research**, v. 87, p. 237–270, 15 dez. 2015.

PREDIGER, R. D. S. Effects of Caffeine in Parkinson's Disease: From Neuroprotection to the Management of Motor and Non-Motor Symptoms. **Journal of Alzheimer's Disease**, v. 20, n. s1, p. S205–S220, 14 abr. 2010.

RAJ, R. et al. Removal of caffeine from wastewater using electrochemical advanced oxidation process: A mini review. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, v. 4, p. 100129, 1 dez. 2021.

RASHEED, T. et al. Environmentally-related contaminants of high concern: Potential sources and analytical modalities for detection, quantification, and treatment. **Environment International**, v. 122, p. 52–66, 1 jan. 2019.

SOUZA, L. F. C. B. et al. Cafeína em Amostras de Água de Captação e Tratada: um Indicador Químico de Contaminação Antrópica. **Revista de Ciência Veterinária e Saúde Pública**, v. 3, p. 149–152, 6 out. 2016.

STATISTICA. **Global coffee consumption, 2020/21**. Disponível em: <<https://www.statista.com/statistics/292595/global-coffee-consumption/>>. Acesso em: 22 set. 2021.

VEGRO, C. L. R.; DE ALMEIDA, L. F. Global coffee market: Socio-economic and cultural dynamics. In: DE ALMEIDA, L. F.; SPERS, E. E. (Eds.). **Coffee Consumption and Industry Strategies in Brazil**. Woodhead Publishing Series in Consumer Sci & Strat Market. [s.l.] Woodhead Publishing, 2020. p. 3–19.

VUORINEN, H. S.; JUUTI, P. S.; KATKO, T. S. History of water and health from ancient civilizations to modern times. **Water Supply**, v. 7, n. 1, p. 49–57, 1 mar. 2007.

WANG, J. L.; XU, L. J. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Formation of Hydroxyl Radical and Application. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 42, n. 3, p. 251–325, fev. 2012.