

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO PROFISSIONAL EM QUÍMICA

**“ESTUDOS DO TRATAMENTO DE ÁGUAS  
RESIDUÁRIAS DO CAFÉ USANDO COAGULAÇÃO E  
PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA”**

**POLIANA COSTE E COLPA\***

Dissertação apresentada à Universidade Federal de São Carlos, como requisito para obtenção do título de MESTRE PROFISSIONAL EM QUÍMICA área de concentração: QUÍMICA TECNOLÓGICA.

**Orientador: Prof. Dr. Nerilso Bocchi**

**\*Vínculo Empregatício: Instituto Federal do Sul de Minas Gerais – *Campus* Muzambinho**

**SÃO CARLOS - SP**

**2023**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Química

---

**Folha de Aprovação**

---

Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Poliana Coste e Colpa, realizada em 27/10/2023.

**Comissão Julgadora:**

Prof. Dr. Nerilso Bocchi (UFSCar)

Profa. Dra. Ariana Vieira Silva (IFSULDEMINAS)

Prof. Dr. José Mario de Aquino (UFSCar)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Química.

“Se a educação sozinha não transforma a sociedade, sem ela tampouco a sociedade muda.”

*Paulo Freire*

Dedico este trabalho à minha mãe Lucia Elena Coste, que diante de todas as lutas e batalhas nunca me deixou esmorecer; à essa guerreira, todo o meu amor! Aos meus irmãos Saulo e Samuel por sempre estarem ao meu lado e preencherem a minha vida de luz e esperança. Amo vocês!

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer às inúmeras pessoas que contribuíram para minha formação acadêmica, aos professores, técnicos e amigos, pois sem elas não seria possível completar esta importante etapa da minha vida.

À minha mãe Lucia, a grande incentivadora da educação na minha vida; sem ela eu não chegaria aonde estou, obrigada pelo seu apoio e o seu amor.

Aos meus irmãos, Saulo e Samuel, por sempre estarem ao meu lado, e me incentivar todos os momentos e a minha “cunha” Adriana por todo o apoio e minha sobrinha e afilhada Manuela, por fazer meus dias mais felizes.

A minha madrinha e segunda “mãe” Sílvia, por todo amor e toda a presença em minha vida.

Ao meu companheiro, Cristiano, por aguentar todo o “stress” e estar ao meu lado ao longo dessa caminhada; agradeço toda a paciência e todo o incentivo, pois sem seu apoio e seu amor esta conquista não seria possível.

À toda minha família, tios, tias, primos e primas, por sempre se manterem ao meu lado, por todo amor e apoio em minhas escolhas.

À Maria Ângela e a Thaís, por me receberem tão bem em sua família e sempre me apoiarem.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Nerilso Bocchi, por todo o apoio, dedicação e todos os ensinamentos durante este período. Obrigada por entender e confiar em mim na realização deste trabalho.

Aos professores do LaPE – Laboratório de Pesquisas em Eletroquímica do DQ-UFSCar, Prof. Dr. José Mario Aquino e Prof. Dr. Romeu Cardozo Rocha Filho, pelas contribuições ao meu trabalho, e por aceitarem fazer parte das minhas bancas de avaliação ao longo dessa jornada.

Aos colegas do LaPE, em especial, ao Dr. Yeison, por me auxiliar em parte da execução do experimento, e ao Yoisel, pelas discussões acadêmicas e pelo bom papo.

À Dra. Jussara Fernandes Carneiro, Prof. Dra. Ariana Vieira Silva, Prof. Dr. Délcio Bueno da Silva, Dra. Lorena Athie Goulart e Dr. Carlos Henrique Magalhães Fernandes, por aceitarem fazer parte das minhas bancas de avaliação, obrigada por dedicarem seu tempo à contribuição do meu trabalho.

Ao IFSULDEMINAS, em especial ao *Campus* Muzambinho, pelo apoio e

por permitir a realização deste trabalho tão importante.

Aos colegas de trabalho do IFSULDEMINAS, em especial, ao Pedro Amore, que me ajudou na coleta da amostra e me auxiliou neste trabalho. Às “Betes”, por manter o laboratório sempre limpo; a todos os professores e técnicos administrativos e terceirizados do *Campus* Muzambinho; aos meus estagiários e orientados por todo apoio. Ao meu coordenador, Juliano Francisco Rangel, e ao Diretor Geral Prof. Dr. Renato Aparecido de Souza, por toda a compreensão e apoio durante este período de estudos. Ao Alisson e à Letícia, por me ajudarem no trabalho enquanto eu me dedicava aos meus experimentos.

Aos alunos do GEAGRO, em especial ao Mateus, por toda a ajuda no desenvolvimento do experimento.

A todos os meus amigos de vida, que estão sempre presentes, que fazem minha vida mais leve e mais alegre. Obrigada pelo amor e pelo companheirismo. Minha vida é melhor porque tenho vocês ao meu lado.

À DeNora do Brasil, pelo fornecimento dos eletrodos (ADE) utilizados neste trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

## LISTA DE ABREVIATURAS

- ABIC – Associação Brasileira da Indústria de Café
- ADE – Anodo dimensionalmente estável
- AOV – Ácidos orgânicos voláteis
- ARC – Água residuária de café
- BDD – Diamante dopado com boro
- CERH – Conselho Estadual de Recursos Hídricos do Estado de Minas Gerais
- CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento
- CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente
- COPAM – Conselho Estadual de Política Ambiental do Estado de Minas Gerais
- COT – Carbono Orgânico Total
- DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio
- DC – Corrente contínua
- DQO – Demanda Química de Oxigênio
- IFSULDEMINAS – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sul de Minas Gerais
- ISO – *International Organization for Standardization*
- LED - *Light Emitting Diode*
- NTU – Unidade Nefelométrica de Turbidez
- POA – Processos de Oxidação Avançada
- SST – Sólidos solúveis total
- ST – Sólidos totais
- STF – Sólidos totais fixos
- STV – Sólidos totais voláteis
- US EPA – *United States Environmental Protection Agency*
- UV – Ultravioleta
- UVA – Ultravioleta A
- UVC – Ultravioleta C
- WC – *Wetland* Construída

## LISTA DE TABELAS

TABELA 4.1: Caracterização das amostras de ARC.....	24
TABELA 4.2: Comparação dos parâmetros físico-químicos de amostras de ARC....	25
TABELA 4.3: Estimativa de custos de reagentes e energia elétrica consumida para os processos utilizados no tratamento da ARC.....	39



## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1: Fluxograma representando o processamento do café vias seca e úmida. (Elaborado pela autora).....	4
FIGURA 1.2: Principais métodos de remoção de contaminantes em águas residuais. Adaptado de VEROLI (2017).....	8
FIGURA 3.1: Imagens do equipamento utilizado no despulpamento e desmucilagem do café no IFSULDEMINAS – <i>Campus</i> Muzambinho. ....	17
FIGURA 3.2: Diagrama esquemático do sistema eletroquímico utilizado para o tratamento das amostras de ARC usando os processos eletro-Fered-Fenton e foto-eletro-Fered-Fenton em que: (1) célula eletroquímica, (2) catodos de aço inoxidável AISI 304, (3) anodo de $Ti/RuO_2+TiO_2$ , (4) agitador magnético, (5) fonte de corrente/tensão e (6) lâmpadas UVA.....	21
FIGURA 3.3: Imagens antes e após a centrifugação, ilustrando a sedimentação de hidróxido férrico após o pH das amostras de ARC terem sido ajustado para 9,0.....	22
FIGURA 3.4: Diagrama esquemático do sistema utilizado para o tratamento das amostras de ARC usando o processo foto-Fered-Fenton em que: (1) Becker, (2) Lâmpada UVA, (3) agitador magnético.....	23
FIGURA 4.1: Fórmulas estruturais de alguns ácidos hidroxicinâmicos: (1) ácido caféico, (2) ácido ferúlico e (3) ácido <i>p</i> -cumárico. ....	26
FIGURA 4.2: Imagens de uma amostra de ARC (pH = 4,67) submetida ao tratamento por eletrólise com uma densidade de corrente de $20 \text{ mA cm}^{-2}$ . ....	28
FIGURA 4.3: Percentagem de remoção $[(1 - X_f/X_i) \times 100\%]$ de impurezas particuladas (avaliadas por análises de DQO e turbidez) de amostras de ARC submetidas ao processo de coagulação usando diferentes concentrações de agente coagulante...	29
FIGURA 4.4: Imagens de amostras de ARC submetidas ao processo de coagulação usando diferentes concentrações do agente coagulante sulfato de alumínio, da esquerda para a direita: 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 e $10,0 \text{ g L}^{-1}$ . ....	30
FIGURA 4.5: Percentagem de remoção de DQO $[(1 - DQO_f/DQO_i) \times 100\%]$ em uma amostra de ARC submetida ao processo eletro-Fered-Fenton nas seguintes condições: $[H_2O_2] = 47 \text{ mmol L}^{-1}$ ; $[Fe_2(SO_4)_3 \cdot 7H_2O] = 0,29 \text{ mmol L}^{-1}$ ; pH = 3,0 e $j = 60 \text{ mA cm}^{-2}$ .....	32
FIGURA 4.6: Percentagem de remoção de DQO $[(1 - DQO_f/DQO_i) \times 100\%]$ em amostras de ARC submetidas ao processo eletro-Fered-Fenton para diferentes pares	

de concentrações de $[H_2O_2]$ e $[Fe_2(SO_4)_3 \cdot 7H_2O]$ : $5,3 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ e $7,2 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ; $3,9 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ e $5,4 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e $2,65 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ e $3,6 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente. $pH = 3,0$ e $j = 60 \text{ mA cm}^{-2}$ .....	33
FIGURA 4.7: Percentagem de remoção de DQO $[(1 - DQO_f/DQO_i) \times 100\%]$ em amostras de ARC submetidas ao processo eletro-Fered-Fenton em distintos valores de densidade de corrente. $[H_2O_2] = 2,65 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ ; $[Fe_2(SO_4)_3 \cdot 7H_2O] = 3,6 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e $pH = 3,0$ . .....	35
FIGURA 4.8: Imagens ilustrando os aparatos empregados no tratamento das amostras de ARC usando os processos (A) eletro-Fered-Fenton e (B) foto-eletro-Fered-Fenton. ....	36
FIGURA 4.9: Percentagem de remoção de DQO $[(1 - DQO_f/DQO_i) \times 100\%]$ em amostras de ARC submetidas aos processos eletro-Fered-Fenton e foto-eletro-Fered-Fenton. $[H_2O_2] = 2,65 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ ; $[Fe_2(SO_4)_3 \cdot 7H_2O] = 3,6 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ; $j = 60 \text{ mA cm}^{-2}$ ; $pH = 3,0$ . .....	36
FIGURA 4.10: Imagem ilustrando o aparato empregado para o tratamento de amostras de ARC usando o processo foto-Fered-Fenton. ....	38
FIGURA 4.11: Percentagem de remoção de DQO $[(1 - DQO_f/DQO_i) \times 100\%]$ em amostras de ARC submetidas aos processos Fered-Fenton e foto-Fered-Fenton. $[H_2O_2] = 2,65 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ ; $[Fe_2(SO_4)_3 \cdot 7H_2O] = 3,6 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ; $pH = 3,0$ .....	38
FIGURA 4.12: Percentagem de remoção $[(1 - X_f/X_i) \times 100\%]$ de impurezas particuladas (avaliadas por análises de COT, DQO e turbidez) de amostras de ARC submetidas aos processos de coagulação e foto-Fered-Fenton .....	40
FIGURA 4.13: Imagens de uma amostra de ARC pré-tratada por coagulação e submetida ao processo foto-Fered-Fenton (A) no início e (B) ao final do tratamento (após 120 min de reação).....	42
FIGURA 4.14: Imagens de amostras durante o tratamento foto-Fered-Fenton após sedimentação de hidróxido férrico, nos tempos, da esquerda para a direita: 0, 30, 60, 90, 120 ( $pH$ ajustado para 9,0).....	42

## RESUMO

“ESTUDOS DO TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DO CAFÉ USANDO COAGULAÇÃO E PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA”. O Brasil lidera a produção mundial de café, representando mais de um terço da produção global e desempenhando um papel crucial na economia nacional. O manejo com os grãos de café pós-colheita inclui como um dos processos a via úmida. Os resíduos gerados neste processo são conhecidos como água residuária de café (ARC). Sendo assim, faz-se necessário o estudo de um tratamento alternativo para as ARC geradas no processamento via úmida do café produzido no IFSULDEMINAS, *Campus Muzambinho*. Neste trabalho propõe-se o tratamento das ARC utilizando-se como tratamento a coagulação e Processos Eletroquímicos de Oxidação Avançada (POAs). Inicialmente, foi necessária a realização de análises de alguns parâmetros das amostras de ARC, tais como: concentrações de massa de ST, STF e STV, turbidez, pH, condutividade, DQO e COT. Em razão dos elevados valores de turbidez (279,0 NTU) e DQO (9067,0 mg L<sup>-1</sup>), adotou-se, fazer sempre um pré-tratamento de coagulação utilizando sulfato de alumínio. Este processo removeu cerca de 97% da turbidez e de 20% da DQO das amostras de ARC. Para a realização do processo Eletro-Fered-Fenton foi utilizado um sistema eletroquímico (no centro um anodo de titânio recoberto com dióxido de rutênio e dióxido de titânio (ADE – Anodo Dimensionalmente Estável), e dois catodos de aço inoxidável AISI 304). Neste tratamento, foi possível chegar a uma remoção de DQO em torno de 78% e turbidez 95%. Para o processo foto-eletro-Fered-Fenton houve uma eficiência de remoção de DQO em torno de 86% e turbidez 95%. Para fins de comparação de eficiência de tratamentos, foi utilizado os processos Fered-Fenton obtendo-se uma remoção de DQO da ordem de 83% e turbidez 95% e foto-Fered-Fenton, no qual a remoção de DQO e turbidez foram de 87% e 97%, respectivamente. Estes resultados apontam uma melhor eficiência de remoção utilizando o tratamento foto-Fered-Fenton, que também apresenta uma remoção de COT de 70%. Apesar da pequena diferença de eficiência para o tratamento foto-eletro-Fered-Fenton, o foto-Fered-Fenton tem um custo menor, pois não utiliza corrente elétrica e não necessita de sistema eletroquímico e eletrodos, deixando o processo mais simples. Com este tratamento o percentual de remoção preconizado pelas legislações vigentes é alcançado, uma vez que é necessária uma remoção mínima de DQO de 80%.

## ABSTRACT

"STUDIES ON COFFEE WASTEWATER TREATMENT USING COAGULATION AND ADVANCED OXIDATION PROCESSES" Brazil leads global coffee production, accounting for more than one-third of the global production and playing a crucial role in the national economy. Post-harvest coffee bean management includes the wet processing method. The residues generated in this process are known as coffee wastewater (CWW). Therefore, it is necessary to study an alternative treatment for the CWW generated in the wet processing of coffee produced at IFSULDEMINAS, *Campus* Muzambinho. This work proposes the treatment of CWW using coagulation and Advanced Oxidation Processes (AOPs) as treatment methods. Initially, it was necessary to analyze some parameters of the CWW samples, such as: total solids mass concentrations, total suspended solids, total volatile solids, turbidity, pH, conductivity, Chemical Oxygen Demand (COD), and Total Organic Carbon (TOC). Due to high turbidity values (279.0 NTU) and COD (9067.0 mg L<sup>-1</sup>), it was adopted to always perform a coagulation pre-treatment using aluminum sulfate. This process removed about 97% of turbidity and 20% of COD from the CWW samples. For the electro-Fered-Fenton process, an electrochemical system was used (with a titanium anode coated with ruthenium dioxide and titanium dioxide (DSA – Dimensionally stable anode), and two AISI 304 stainless steel cathodes). In this treatment, it was possible to achieve a COD removal of approximately 78% and 95% turbidity removal. For the photo-electro-Fered-Fenton process, there was an efficiency of COD removal of around 86% and 95% turbidity removal. For comparison of treatment efficiency, the Fered-Fenton processes were used, obtaining a COD removal of about 83% and 95% turbidity removal, and photo-Fered-Fenton, where the COD and turbidity removal were 87% and 97%, respectively. These results indicate a better removal efficiency using the photo-Fered-Fenton treatment, which also shows a 70% TOC removal. Despite the slightly lower efficiency of the photo-electro-Fered-Fenton treatment, the photo-Fered-Fenton has a lower cost since it does not use electrical current and does not require an electrochemical system and electrodes, making the process simpler. With this treatment, the removal percentage recommended by current legislation is achieved, considering a minimum COD removal of 80%.

# SUMÁRIO

<b>1 - INTRODUÇÃO</b> .....	1
1.1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
1.1.1 - O PROCESSAMENTO DO CAFÉ .....	3
1.1.2 - LEGISLAÇÃO AMBIENTAL .....	6
1.1.3 - METODOLOGIAS DE TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS .....	7
1.1.4 - A BUSCA DE TECNOLOGIAS DE TRATAMENTO DE ÁGUA RESIDUÁRIA DE CAFÉ .....	10
<b>2 - OBJETIVOS</b> .....	16
<b>3 - MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	17
3.1 - COLETA DA ÁGUA RESIDUÁRIA DE CAFÉ .....	17
3.2 - CARACTERIZAÇÃO DA ARC .....	17
3.2.1 - CONCENTRAÇÕES DE MASSA DE SÓLIDOS TOTAIS, TOTAIS FIXOS E TOTAIS VOLÁTEIS .....	18
3.2.2 - DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO).....	18
3.2.3 - TURBIDEZ, PH E CONDUTIVIDADE .....	19
3.2.4 - CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT).....	19
3.3 - TRATAMENTO DA ÁGUA RESIDUÁRIA DE CAFÉ (ARC).....	20
3.3.1 - COAGULAÇÃO DAS AMOSTRAS .....	20
3.3.2 - TRATAMENTO DAS AMOSTRAS DE ARC USANDO OS PROCESSOS ELETRO-FERED-FENTON E FOTO-ELETRO-FERED-FENTON.....	20
3.3.3 - TRATAMENTO DAS AMOSTRAS DE ARC USANDO OS PROCESSOS FERED-FENTON E FOTO-FERED-FENTON .....	23
<b>4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	24
4.1 - CARACTERIZAÇÃO DAS ARC .....	24
4.2 - TRATAMENTO DAS ARC USANDO ELETRÓLISE .....	27
4.3 - PRÉ-TRATAMENTO DAS ARC POR COAGULAÇÃO .....	28
4.4 - TRATAMENTO DAS ARC USANDO OS PROCESSOS ELETRO-FERED-FENTON E FOTO-	

ELETRO-FERED-FENTON .....	31
4.4.1 - ESTUDO DAS CONCENTRAÇÕES DOS REAGENTES DE FENTON .....	31
4.4.2 - ESTUDO DA DENSIDADE DE CORRENTE .....	34
4.4.3 - AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE DQO USANDO OS PROCESSOS ELETRO-FERED-FENTON E FOTO-ELETRO-FERED-FENTON .....	35
4.5 - TRATAMENTO DAS ARC USANDO OS PROCESSOS FERED-FENTON E FOTO-FERED-FENTON.....	37
4.6 – QUADRO RESUMO DOS MELHORES PROCESSOS QUANTO À REMOÇÃO DE DQO, COT E TURBIDEZ NAS AMOSTRAS DE ARC USANDO O PROCESSO FOTO-FERED-FENTON .....	40
<b>5 - CONCLUSÕES .....</b>	<b>44</b>
<b>6 - TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>46</b>
<b>7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>48</b>

## 1 - INTRODUÇÃO

O consumo de café é uma prática profundamente enraizada na sociedade em todo o mundo e desempenhou um papel fascinante na história cultural e econômica de muitas civilizações. O cultivo do café tem suas origens na Península Arábica, onde as primeiras plantações de café foram estabelecidas. No século XIX, o Brasil se tornou o maior produtor de café do mundo, consolidando sua posição como um dos principais protagonistas na indústria cafeeira (VITORETTO, 2013). Hoje, o café é uma das principais commodities do Brasil e amplamente consumida globalmente (ALMEIDA, 2022).

O Brasil é o maior produtor de café do mundo, com um volume de 54,36 milhões de sacas de 60 kg de café beneficiado, na safra de 2023 (CONAB, 2023). Esta produção corresponde a mais de um terço da produção mundial, sendo, portanto, de grande importância para a economia do país. Minas Gerais é o maior estado produtor de café do Brasil, responde por cerca de 50% da produção nacional e é uma das principais fontes de cafés especiais do país, sendo o Sul de Minas Gerais a região de maior produção no estado (ABIC, CONAB, 2023).

A cafeicultura no Brasil teve um papel de grande relevância no crescimento econômico do país. No entanto, esse processo também gerou diversos impactos socioambientais, entre eles: o desmatamento, a perda da biodiversidade de fauna e flora, a contaminação e degradação dos recursos hídricos, a destruição das matas ciliares, o empobrecimento do solo e o desequilíbrio ambiental (LOPES, 2014). Esses impactos podem ser observados em várias etapas do ciclo de vida do café, desde o cultivo das plantações até o seu processamento e distribuição.

O manejo com os grãos de café pós-colheita inclui como técnica mais usada o despulpamento, tanto no processo por via seca quanto por via úmida. Na via seca, os frutos são processados com a casca, dando origem ao café natural, também chamado de café coco. Na via úmida são produzidos cafés em pergaminho (descascados, despulpados e desmucilados) (CAMPOS et al., 2010; BORÉM, 2015 e KONDO et al., 2014).

No Brasil, o processamento via úmida se baseia na remoção mecânica da casca e da mucilagem dos grãos de café logo após a colheita, resultando no café desmucilado. Esse processo é comumente utilizado em regiões onde as condições climáticas permitem o cultivo de café arábica, que é conhecido por sua qualidade e

sabor superiores (IJANU et al., 2020).

Porém, a utilização desta técnica requer o uso de grandes quantidades de água nos processos de lavagem, separação, retirada da casca e da mucilagem. Os resíduos gerados no processamento são conhecidos como água residuária de café (ARC) (CAMPOS et al., 2010).

Ainda, segundo CAMPOS et al. (2010), a água gerada na lavagem e despulpamento de grãos de café (ARC) contém grandes quantidades de matéria orgânica em suspensão, constituintes orgânicos em solução e uma elevada demanda química de oxigênio (DQO). Por este motivo, a ARC não pode ser descartada sem um tratamento adequado. Além disso, o volume de ARC gerado no processamento é muito alto; para cada litro de café lavado, descascado e despulpado são gerados quatro litros dessa água residuária.

De acordo com CAMPOS et al. (2021), a quantidade de resíduos líquidos produzidos durante o processamento do café é bastante considerável, resultando em consequências ambientais negativas se não for devidamente tratada antes de ser liberada no ambiente. Por outro lado, esses resíduos também contêm uma quantidade substancial de nutrientes, o que permite sua reutilização para diferentes finalidades.

Sabe-se que, nos diversos setores da economia, a sustentabilidade e a preservação ambiental tornaram-se fatores exigidos pelos principais mercados, inclusive o de café. Além disso, há uma maior fiscalização ambiental para a verificação do cumprimento da legislação vigente (MATOS & LO MONACO, 2003).

Há algumas possibilidades de destinos para as ARC, tais como a construção de lagoas de decantação, sedimentadores e filtros orgânicos. Porém, esses métodos podem atingir custos elevados e, também, ocupar espaços consideráveis, como no caso das lagoas de decantação, o que inviabiliza o processo para grande parte dos produtores de café (MELO et. al, 2011).

Pelos motivos acima apresentados, faz-se necessário o estudo de um tratamento alternativo para as ARC geradas no processamento via úmida do café produzido no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sul de Minas Gerais (IFSULDEMINAS), *Campus* Muzambinho. Assim, neste trabalho propõe-se o tratamento das ARC utilizando-se a combinação de dois processos: Coagulação e Processos de Oxidação Avançada (POA). Tais processos têm como vantagens a simplicidade, a eficácia e os baixos custos operacionais, além de versatilidade, compatibilidade ambiental e capacidade de completa mineralização de diferentes



materiais orgânicos não biodegradáveis (BRILLAS et al., 2009).

É importante mencionar que o IFSULDEMINAS é uma instituição de ensino com características de escola fazenda. Possui grande área de cultivo de café (cerca de 18 ha) destinados ao ensino, pesquisa, extensão e produção. Proporciona conhecimento vasto sobre a produção cafeeira, garantindo aos alunos a oportunidade de atuação nas diferentes áreas da cadeia produtiva, além de atender aos anseios da região onde está localizado, responsável pela produção de 1/3 de todo o café produzido no Brasil, movimentando cerca de R\$ 10 bilhões/ano (CONAB, 2023). Apesar disso, toda a ARC produzida no *Campus* Muzambinho é descartada e empoçada sem tratamento.

## **1.1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **1.1.1 - O PROCESSAMENTO DO CAFÉ**

Como mencionado, o processamento do café é realizado, em geral, pelas vias seca e úmida (Figura 1.1), sendo a escolha entre eles o principal fator de influência na rentabilidade da atividade cafeeira. Essa escolha depende de alguns fatores tais como: clima, capital para investimento, tecnologia e equipamentos, mercado consumidor, características do produto, autorização para uso de água e disponibilidade de tecnologia para o tratamento das águas residuárias. Geralmente, três aspectos fundamentais destacam-se na escolha do processamento do café: a relação custo/benefício do método de processamento, a necessidade de atendimento à legislação e o padrão desejado na qualidade (BORÉM, 2015).

O processamento por via úmida, dando origem ao café despulpado, é realizado a partir de frutos maduros, o que facilita a eliminação da polpa, fonte de fermentação, resultando em grãos de café de boa qualidade, independentemente da zona de produção (GARCIA et al., 2008).

A seguir tem-se um resumo das etapas envolvidas no processo de produção de café por via úmida:

- Colheita: os frutos maduros de café são colhidos à mão ou com a ajuda de máquinas; a colheita seletiva, onde apenas os frutos maduros são coletados, é preferida para garantir a qualidade do café processado;
- Despulpamento: os frutos colhidos são levados para o despulpador, onde a casca

externa é removida, expondo os grãos de café com mucilagem aderida;

- Fermentação: os grãos, ainda revestidos de mucilagem, são colocados em tanques de fermentação, onde a mucilagem é dissolvida com a ajuda de água e fermentação natural;
- Lavagem: após a fermentação, os grãos são lavados cuidadosamente para remover qualquer resíduo de mucilagem e outros detritos;
- Secagem: os grãos lavados são espalhados para secar ao sol ou em secadores industriais até atingirem o teor de umidade adequado para armazenamento e;
- Beneficiamento: após a secagem, os grãos são beneficiados para remover a película prateada e qualquer impureza remanescente.

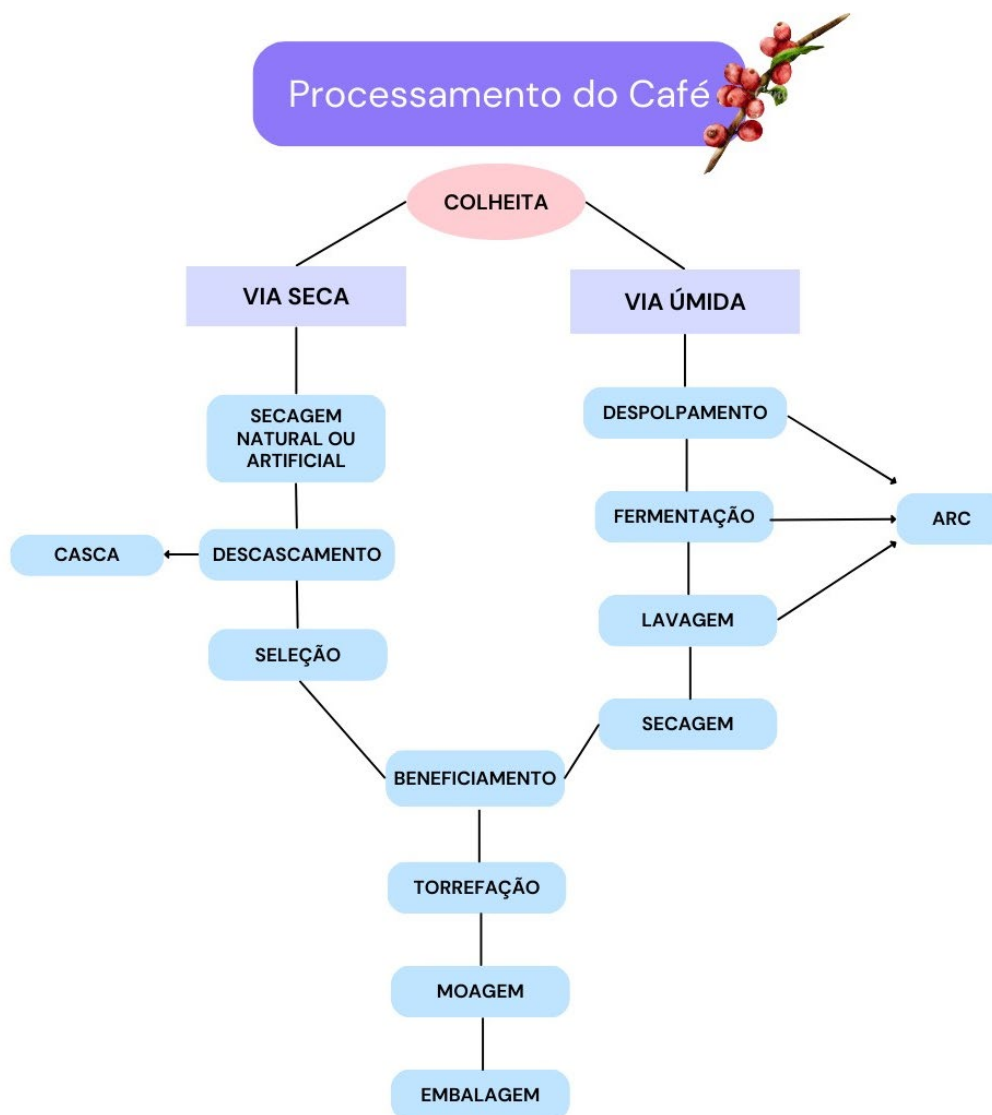


FIGURA 1.1: Fluxograma representando o processamento do café vias seca e úmida. (Elaborado pela autora).

Segundo BORÉM (2015), a colheita exclusiva de frutos maduros, a remoção da casca e da mucilagem, além do controle da fermentação e a secagem cuidadosa resultam, em geral, em café de bebidas de melhor qualidade e, conseqüentemente, de maior valor agregado. O processo de via úmida é valorizado por sua capacidade de preservar a qualidade e o sabor do café, resultando em bebidas mais suaves e menos ácidas. Por este motivo, o processamento via úmida cresceu nos últimos anos, se tornando não apenas uma alternativa para regiões que apresentam limitações para o processo por via seca, mas também uma maneira de potencializar a obtenção de cafés de bebida fina, mesmo nas regiões adequadas para produção de cafés naturais. Segundo ALVES et al. (2011), o café despulpado apresenta melhor qualidade sensorial do que o café natural, independentemente do método de secagem, além de concluir que o processo de lavagem e descascamento proporciona a separação dos grãos com a qualidade depreciada ainda no campo, evidenciando aqueles com características especiais, agregando valor ao produto. Apesar disso, tem como desvantagem a geração de resíduos sólidos e líquidos em grandes quantidades, resultando em um efluente de elevado potencial poluidor.

Como também já mencionado, o resíduo produzido no processamento do café por via úmida é conhecido como água residuária de café (ARC). As ARC são ricas em compostos orgânicos e inorgânicos que podem causar a degradação dos solos, dos cursos de água e a contaminação do ar atmosférico pela emissão de gases como o metano, dióxido de carbono, gás sulfídrico e amônia, entre outros, como resultado de atividades bacterianas (CAMPOS et al., 2002; MATOS & LO MÔNACO, 2003).

As ARC também são ricas em compostos fenólicos, que são produtos secundários do metabolismo vegetal e compreendem um grupo quimicamente heterogêneo. Os principais subgrupos são os fenilpropanóis simples (como os ácidos caféico e ferúlico), as cumarinas (como a umbeliferona e o psoraleno), os derivados do ácido benzóico (como a vanilina e o ácido salicílico), os flavonóides (antocianinas, flavonas, flavonóis e isoflavonas), a lignina e os taninos (condensados e hidrolisáveis) (LINCOLN & ZIEGER, 2004). Dentre estes compostos, predominam os ácidos hidroxicinâmicos, constituídos principalmente pelos ácidos caféico, ferúlico e *p*-cumárico (CLIFFORD et al., 2003). Esses compostos fenólicos são considerados tóxicos, atuando como inibidores das atividades biológicas de microrganismos e de organismos vegetais e animais (CAMPOS et al., 2010).

### 1.1.2 - LEGISLAÇÃO AMBIENTAL

A legislação brasileira sobre efluentes, ou seja, sobre o tratamento e o descarte de águas residuais, é extensa e abrange diversas esferas governamentais, desde regulamentos federais até normativas estaduais e municipais.

Segundo a legislação ambiental vigente disposta na RESOLUÇÃO CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente n<sup>o</sup> 430 de 13 de maio de 2011 (BRASIL, 2011), que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes e complementa a RESOLUÇÃO CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente n<sup>o</sup> 357 de 17 de março de 2005 (BRASIL, 2005), os efluentes de qualquer fonte poluidora devem receber o devido tratamento, antes de serem descartados em corpos d'água, ou podem ser dispostas de forma ambientalmente adequada no solo, como disposição final, desde que obedeçam às condições padrões e exigências dispostas naquelas resoluções e em outras normas aplicáveis.

Além das leis federais, os estados e municípios têm competência para legislar sobre a gestão de efluentes em seus territórios, o que pode resultar em normas específicas de acordo com as necessidades locais e as características regionais.

A Deliberação Normativa Conjunta do COPAM/CERH – MG n<sup>o</sup> 08 de 21 de novembro de 2022 – MG (COPAM, 2022) dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes e dá outras providências. No capítulo V, que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, o art. 32 inciso VIII estabelece um limite máximo 180 mg L<sup>-1</sup> para a Demanda Química de Oxigênio (DQO) ou tratamento com eficiência de redução de DQO em no mínimo 80% e média anual igual ou superior a 85% para os sistemas, exceto sistemas lixiviados de aterros sanitários municipais.

É importante destacar que o cumprimento da legislação sobre efluentes é fundamental para a preservação dos recursos hídricos e para a minimização dos impactos ambientais. Empresas e indústrias são frequentemente regulamentadas quanto ao tratamento de seus efluentes, devendo adotar tecnologias adequadas para atender aos padrões estabelecidos e evitar a poluição dos corpos d'água. O não cumprimento das normas pode resultar em sanções e penalidades previstas na legislação ambiental. Portanto, a conformidade com a legislação é essencial para a sustentabilidade ambiental e a responsabilidade social das organizações.

### 1.1.3 - METODOLOGIAS DE TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS

A remoção de contaminantes orgânicos em recursos hídricos é uma preocupação fundamental para garantir a qualidade da água potável, a saúde dos ecossistemas aquáticos e a segurança pública. Os contaminantes orgânicos podem incluir uma ampla variedade de substâncias, como produtos químicos industriais, resíduos agrícolas, compostos orgânicos voláteis, pesticidas, herbicidas, produtos farmacêuticos, compostos orgânicos persistentes e muitos outros poluentes.

A remoção eficaz desses contaminantes orgânicos é essencial para proteger a saúde humana e o meio ambiente. Existem várias técnicas e tecnologias para a remoção de contaminantes orgânicos em recursos hídricos, incluindo (TASSI, 2022):

- 1) Processos de Oxidação Avançada (POAs): estes processos envolvem a oxidação química de contaminantes orgânicos por meio de agentes oxidantes, como peróxido de hidrogênio e ozônio. Os POAs são eficazes na quebra de compostos orgânicos persistentes;
- 2) Processos Biológicos: uma lagoa de estabilização e os sistemas de lodo ativado são exemplos de processos biológicos que usam micro-organismos para degradar contaminantes orgânicos;
- 3) Filtração: tecnologias de membrana, como osmose reversa e ultrafiltração, são usadas para reter contaminantes orgânicos com base no tamanho das moléculas, outro exemplo é a filtração por carvão ativado;
- 4) Coagulação Química: a adição de produtos químicos, como sulfato de alumínio ou cloreto férrico, pode facilitar a remoção de contaminantes orgânicos por precipitação;
- 5) Fitorremediação: plantas aquáticas, como juncos e taboas, podem ser usadas para remover contaminantes orgânicos da água por meio de processos de absorção e bioacumulação e;
- 6) Eletrocoagulação: este processo envolve a passagem de corrente elétrica através da água para facilitar a coagulação e a remoção de contaminantes orgânicos.

É importante destacar que a escolha da tecnologia ou técnica de remoção dependerá da natureza dos contaminantes, das características da água de entrada (DQO, DBO, SST, pH, turbidez) e dos recursos disponíveis. Além disso, a

regulamentação ambiental desempenha um papel fundamental na definição de padrões de qualidade da água e na exigência de tratamento adequado para proteger os recursos hídricos.

A remoção eficaz de contaminantes orgânicos é um componente crítico da gestão sustentável dos recursos hídricos e contribui para a preservação da biodiversidade aquática e a saúde humana.

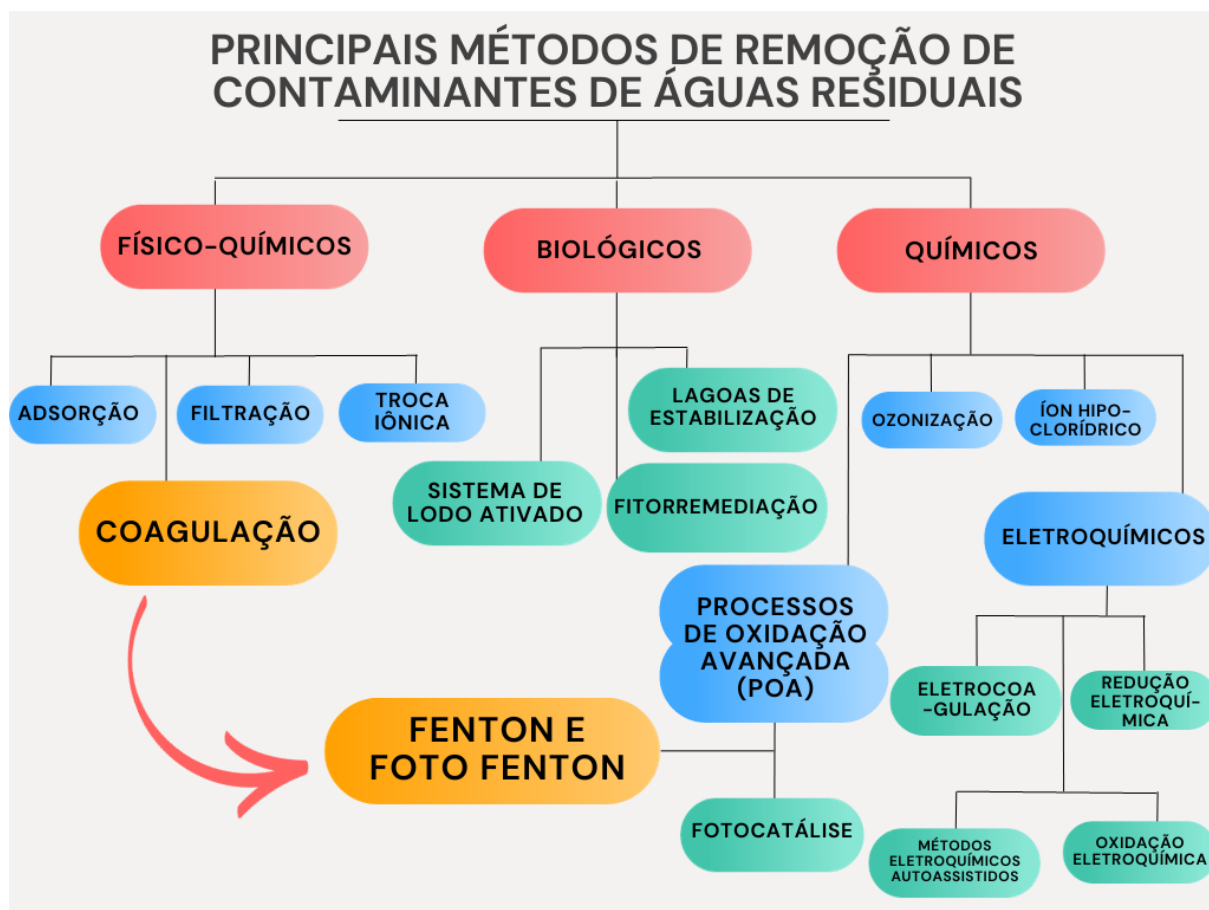


FIGURA 1.2: Principais métodos de remoção de contaminantes em águas residuais. Adaptado de VEROLI (2017).

Existem vários estudos que utilizam as metodologias citadas acima, para o tratamento dos mais variados tipos de efluentes.

DOURADO (2022) avaliou a eficácia da utilização de sementes de *Moringa oleífera* e cladódio da *Hylocereus polyrhizus* (pitaya vermelha) em solução salina de cloreto de cálcio para tratar águas residuárias contaminadas, através dos processos de coagulação/floculação. Nos pontos de operação ideais, a semente de moringa conseguiu remover aproximadamente 80% da turbidez e 90% dos compostos UV<sub>254</sub>. Enquanto isso, a pitaya apresentou uma eficiência de remoção de turbidez

superior a 60% e uma eficiência de remoção de cerca de 60% para os compostos UV<sub>254</sub> deste resíduo. Este estudo se destaca pela utilização de coagulantes verdes, em substituição aos sais metálicos, comumente utilizados para este tipo de processo.

AQUINO et al. (2014) utilizaram a combinação de técnicas de coagulação e processos oxidativos avançados para o tratamento de resíduos de indústrias têxteis. A fase de coagulação foi examinada em diferentes faixas de pH (de 4,0 a 11,0) e concentrações variadas de Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (de 0,25 a 9,00 g L<sup>-1</sup>). Constatou-se que a turbidez foi completamente eliminada, e uma parcela significativa do carbono orgânico total (COT) foi removida com sucesso ao manter o pH em 5,0 e utilizar uma concentração de 0,50 g L<sup>-1</sup> de Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Apesar do sucesso no processo de coagulação, a utilização do método eletroquímico, sem a coagulação prévia, usando uma célula de fluxo de filtro-prensa de compartimento único contendo um anodo de diamante dopado com boro (BDD) para tratar o efluente têxtil real resultou na formação de subprodutos oxidados e persistentes difíceis de decompor. Além disso, a turbidez não foi completamente removida, quando utilizado somente o processo eletroquímico, havendo um aumento no consumo de energia e uma redução na eficácia da corrente elétrica.

No contexto do tratamento de águas residuárias contaminadas, a tecnologia conhecida como *Wetlands* Construídas (WCs) ou “terras úmidas”, tem ganhado considerável destaque como uma alternativa altamente abrangente e viável para a fitorremediação. Isso se deve ao fato de que essa tecnologia opera por meio de uma variedade de mecanismos que englobam processos físicos, como filtração e sedimentação, processos químicos, incluindo adsorção e precipitação, bem como processos biológicos, tais como biodegradação e fitorremediação. Essa abordagem abrangente atende às demandas atuais de tratamento preliminar de efluentes contaminados antes de sua descarga em corpos hídricos. Estudos recentes, como os de HASSAN et al. (2021) e KIFLAY et al. (2021), destacaram a eficácia e versatilidade das *Wetlands* Construídas, consolidando seu *status* como uma solução promissora para a remediação de águas residuárias poluídas. Este sistema oferece várias vantagens, incluindo baixo custo de implementação e operação, além de simplicidade no processo. Além disso, é altamente eficaz na remoção de uma série de parâmetros, como DQO, DBO, poluentes, sólidos solúveis totais (SST) e nutrientes solúveis (SILVA et al., 2022)

A eletrocoagulação como metodologia de tratamento de ARC também já

foi estudada por GARDIMAN JUNIOR (2018). Sua proposta foi a utilização de um sistema eletroquímico com placas de alumínio, operando em fluxo contínuo. O reator utilizado neste estudo foi fabricado em vidro com um volume total de 1000 cm<sup>3</sup>. Utilizou-se o alumínio com teor de pureza de 99,50% como material de eletrodos, com dimensões de 0,8 mm de espessura, 7,9 cm de largura e 13,0 cm de comprimento e área superficial de 0,02054 m<sup>2</sup>, sob uma configuração monopolar em paralelo. Após a aplicação de técnicas de otimização, as condições ideais de operação foram identificadas. Para a ARC1 (sem recirculação), essas condições envolveram intervalos de tempo de 376 s, densidade de corrente de 70 A m<sup>-2</sup> e profundidade do catodo de 26 mm. Para a ARC2 (com recirculação), as condições ótimas compreenderam intervalos médios de tempo de 2614 s, densidade de corrente de 63 A m<sup>-2</sup> e profundidade do catodo de 21 mm. Para validação do sistema em fluxo contínuo sob essas condições otimizadas, foram alcançadas as seguintes remoções: para a ARC1, 68,35% de turbidez, 25,55% de sólidos totais e 3,68% de DQO; para a ARC2, 95,85% de turbidez, 24,34% de sólidos totais e 9,71% de DQO.

Como é possível notar, há diversos estudos sendo realizados na intenção de se encontrar um tratamento que seja eficiente para vários tipos de efluentes.

#### **1.1.4 - A BUSCA DE TECNOLOGIAS DE TRATAMENTO DE ÁGUA RESIDUÁRIA DE CAFÉ**

Em decorrência dos graves problemas ambientais causados pelas ARC, alguns métodos de tratamento são utilizados, tais como (MATOS, 2015): utilização de tanques de sedimentação, tratamento biológico em lagoas de estabilização, utilização de filtros orgânicos, disposição no solo (infiltração ou escoamento superficial) e ainda, a utilização do resíduo na fertirrigação.

É grande o desafio tecnológico em busca de alternativas para a remoção de poluentes orgânicos no meio ambiente, pois em inúmeras vezes, tecnologias de tratamento convencionais não são capazes de fazê-lo de forma eficiente, sendo necessária a busca por tecnologias efetivas para o tratamento dos resíduos com alta carga de poluentes orgânicos (TEIXEIRA & JARDIM, 2004).

No artigo de IJANU et al. (2020), os autores fizeram uma revisão de diferentes estudos sobre o tratamento das ARC, onde diversas abordagens de



eliminação de contaminantes foram mencionadas em pesquisas, abrangendo desde o emprego de ferro de valência zero até a utilização de radiação ionizante, adsorção, oxidação eletroquímica com eletrodos de aço e, mais recentemente, o emprego de floculação química em conjunto com técnicas de oxidação avançada, tais como UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/O<sub>3</sub> e UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>.

Em outro trabalho de revisão sobre processos de gestão das ARC, ALEMAYEHU, et al. (2020) relatam o desafio significativo nas áreas agrícolas voltadas para o cultivo do café. Segundo os autores, em muitos casos, a implementação das soluções de tratamento por eles analisadas enfrenta dificuldades tanto em termos econômicos quanto tecnológicos. Neste contexto, diversas opções de tratamento e gestão foram consideradas, incluindo a oxidação avançada, coagulação e floculação, adsorção, sistemas aeróbicos, digestão anaeróbica e fertirrigação. No entanto, é importante ressaltar que todas essas opções apresentam limitações que derivam tanto das características das ARC (como alto volume, teor de ácidos, nutrientes e fenóis) quanto das considerações tecnológicas (como custos e disposição de resíduos).

Alguns desses estudos citados anteriormente estão descritos de forma resumida a seguir. SELVAMURUGAN et al. (2010) estudaram a utilização de um reator híbrido anaeróbio de fluxo ascendente para o tratamento de amostras de ARC. O desempenho do reator foi avaliado em diferentes tempos de detenção hidráulica, incluindo 24, 18, 12 e 6 h. O melhor desempenho foi observado com um tempo de retenção hidráulica de 18 h, tendo como resultado uma redução de DQO de cerca de 61% e redução de DBO de 66%.

CRUZ-SALOMÓN et al. (2017) avaliaram a eficácia de reatores anaeróbios de leito de lodo granular expandido em escala laboratorial para tratar águas residuais provenientes de agroindústrias em Chiapas, México, incluindo soro de queijo, vinhaça e água residuária de café. O uso dos reatores alcançou remoções máximas de DQO de 91%, 74% e 96% para esses resíduos, respectivamente. Também produziram metano a taxas médias de 340, 245 e 300 mL por grama de DQO removida por dia, demonstrando ser uma opção sustentável para o tratamento de águas residuais e a geração de bioenergia.

PIN et al. (2020) estudaram a produção de biogás a partir do tratamento de amostras de ARC com uso de biodigestores. Este estudo mostra a versatilidade e variedade de estudos existentes sobre alternativas de uso e tratamento da ARC, o que mostra a importância e relevância dos estudos sobre águas residuárias na atualidade.

Já LEPE-CERVANTES et al. (2017) estudaram a utilização de amostras de ARC como substrato complexo para a digestão anaeróbica, analisando a etapa de adaptação do inóculo, análise de diversidade microbiana e testes de potencial de biometano. Tanto PIN et al. (2020) quanto LEPE-CERVANTES et al. (2017) não propõem um tratamento para as ARC em seus estudos; apesar disso, mostram uma alternativa para seu uso e demonstram a importância dos estudos relacionados a este efluente.

Outro tipo de tratamento que merece destaque são os Processos Oxidativos Avançados (POAs) que são baseados na formação de espécies transitórias oxidantes, principalmente radicais hidroxila ( $\text{HO}^\bullet$ ), que possui elevado potencial de redução padrão, como pode ser observado na *Equação 1* (NOGUEIRA et al., 2007; TEIXEIRA & JARDIM, 2004).



Nos POAs, os radicais hidroxila são geralmente formados a partir de combinações de oxidantes (como o ozônio e peróxido de hidrogênio), radiação (como ultravioleta ou visível) e catalisadores (como íons metálicos ou semicondutores) (NOGUEIRA et al., 2007).

ZAYAS et al. (2007) abordaram a remoção da matéria orgânica natural presente nas ARC. Isso foi realizado por meio de processos de coagulação-floculação química, utilizando floculantes comerciais e processos de oxidação avançada (POA), como UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , UV/ $\text{O}_3$  e UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$  em condições ácidas. Os resultados do tratamento das águas residuárias do café usando coagulação-floculação e fotodegradação foram avaliados em relação à redução da DQO, cor e turbidez. Quando amostras de ARC foram submetidas ao tratamento por coagulação-floculação em conjunto com UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ , foi possível alcançar uma redução de DQO de 87%, sendo este o tratamento mais eficaz.

Tratamentos utilizando a reação de Fenton estão sendo propostos como alternativa para o tratamento de águas residuais provenientes dos mais diversos setores e estão despertando grande interesse na comunidade científica, principalmente na busca por tecnologias simples, eficazes e econômicas (BRILLAS et al., 2009). Neste cenário, destaca-se a tecnologia eletroquímica. Sua principal vantagem é a potencial compatibilidade ambiental. A eletroquímica também oferece outras vantagens como versatilidade, alta eficiência energética, capacidade de automação e

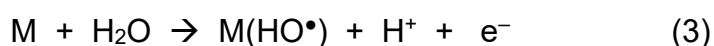
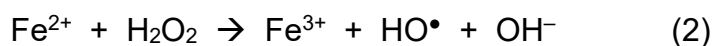
segurança, já que opera em condições amenas.

KONDO *et al.* (2014) e MORAES (2012) estudaram o tratamento de água residuária de café utilizando os processos Fered-Fenton e foto-Fered-Fenton. Através de uma série de avaliações analíticas, identificaram que as concentrações ideais de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  para degradar eficazmente os componentes orgânicos presentes nas amostras de ARC foram de  $7,2 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  e  $5,3 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente. O protocolo experimental envolveu a transferência de 100 mL das amostras para recipientes de reação, nos quais as concentrações previamente definidas dos reagentes foram adicionadas. O pH das amostras foi ajustado para 3,0, e as soluções resultantes foram submetidas à agitação contínua ao longo de um período de 2 h. Em intervalos de tempo predefinidos, alíquotas de 10 mL foram cuidadosamente extraídas e transferidas para recipientes separados, onde o pH foi então ajustado para 9,0, interrompendo a reação de Fenton. No caso do processo foto-Fered-Fenton, o sistema foi exposto à radiação solar em um ambiente externo, durante o período de maior intensidade solar, nos horários entre 11:00 e 13:00. Os resultados demonstraram que todos os regimes de tratamento analisados exibiram alto grau de eficiência na remoção da carga poluente do efluente. O tratamento foto-Fered-Fenton superou o de Fered-Fenton, demonstrando sua eficácia superior tanto em amostras de cultura orgânica quanto em amostras de cultura de café convencional. O processo Fered-Fenton proporcionou uma redução de DQO de 92%, DBO de 95% e de COT de 69%, com valores iniciais de  $4484 \text{ mg L}^{-1}$  de DQO,  $3189 \text{ mg L}^{-1}$  de DBO. Com o emprego do sistema foto-Fered-Fenton, após 2 h de reação sob a luz solar, a redução obtida foi de 98% para DQO, 100% para DBO e de 94% para COT, com os mesmos valores iniciais citados anteriormente. Além disso, uma redução perceptível na coloração das amostras de efluente foi observada em ambos os processos de tratamento.

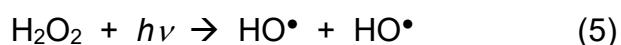
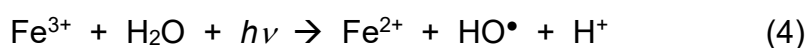
O processo Fered-Fenton também foi avaliado no tratamento de águas residuárias de uma indústria colombiana de café solúvel (IBARRA-TAQUEZ, 2018). Os valores máximos alcançados na redução de DQO e da cor foram de 80,5% e 85,3%, respectivamente. Com base nestes resultados, os autores concluíram que o processo Fered-Fenton pode ser uma alternativa para o tratamento completo ou uma etapa adicional do tratamento de águas residuárias da indústria de café solúvel.

Segundo BRILLAS *et al.* (2009), o processo eletro-Fered-Fenton, também chamado de EF-Fered, consiste na adição de íons  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$  à água

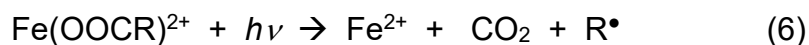
residual juntamente com a injeção contínua de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) durante seu tratamento em uma célula eletrolítica de um único compartimento. Os íons  $\text{Fe}^{3+}$  são reduzidos a íons  $\text{Fe}^{2+}$  no catodo, que reage com o  $\text{H}_2\text{O}_2$  adicionado para produzir radicais hidroxila ( $\text{HO}^\bullet$ ), segundo a reação de Fenton (*Equação 2*). A  $\text{H}_2\text{O}$  também é reduzida no catodo à  $\text{H}_2$  e oxidada no anodo produzindo radicais hidroxila ( $\text{HO}^\bullet$ ) (*Equação 3*), porém, a ação oxidativa do  $\text{M}(\text{HO}^\bullet)$  é bastante ineficaz para eletrodos clássicos como Pt,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{IrO}_2$  ou  $\text{RuO}_2$ , sendo muito mais eficiente quando o BDD é usado como ânodo. Uma lenta oxidação de íons  $\text{Fe}^{2+}$  a íons  $\text{Fe}^{3+}$  também pode ocorrer no anodo. Os parâmetros operacionais envolvem uma grande concentração de íons ferro e baixos valores de pH e de densidade de corrente catódica, que necessitam ser otimizados para cada sistema investigado. Uma quantidade total de  $\text{H}_2\text{O}_2$  equivalente a 1,2 vezes a quantidade estequiométrica necessária para a remoção total de DQO deve ser adicionada ao longo da eletrólise.



A combinação do processo Fered-Fenton com iluminação simultânea UVA dá origem ao processo foto-eleto-Fered-Fenton. As principais reações deste processo são as mesmas que aquelas do processo Fered-Fenton. A ação fotocatalítica da luz UV está relacionada à: (i) capacidade de geração de radicais  $\text{HO}^\bullet$  e regeneração simultânea de íons  $\text{Fe}^{2+}$  pela reação foto-Fenton (*Equação 4*) e (ii) fotólise do peróxido de hidrogênio (*Equação 5*) com a utilização de lâmpada UVC (254 nm), visto que contribui para a formação adicional de radicais  $\text{HO}^\bullet$  (ALMEIDA, 2011).



Adicionalmente, a exposição da solução à radiação UVA promove a rápida fotodescarboxilação de complexos  $\text{Fe}^{3+}$ -carboxilatos gerados e a regeneração de íons  $\text{Fe}^{2+}$ , como representado na *Equação 6*.



Estes processos apresentam bons desempenhos para o tratamento de efluentes industriais com um decaimento significativo da DQO. Segundo BRILLAS et al. (2009), o emprego do processo foto-eleto-Fered-Fenton no tratamento de águas residuais com grande contaminação de compostos orgânicos apresenta um desempenho melhor do que o aquele usando o mesmo sistema no escuro.

A aplicação dos processos eletro-Fered-Fenton e foto-eleto-Fered-Fenton utilizando um sistema de fluxo de recirculação contendo uma célula eletroquímica com catodo de titânio e anodo de Ti/IrO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, bem como um foto reator solar em lixiviados de aterros sanitários tratados bioquimicamente foi investigado por YE et. al. (2016). O método que apresentou o melhor resultado foi o foto-eleto-Fered-Fenton, atingindo 66,5% de remoção de DQO após tratamento por 120 min, utilizando as seguintes condições operacionais ótimas: 47 mmol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 0,29 mmol L<sup>-1</sup> de Fe<sup>2+</sup>, pH 3,0 e uma densidade de corrente de 60 mA cm<sup>-2</sup>.

## 2 - OBJETIVOS

Tendo em conta a revisão bibliográfica sobre o processamento do café, os tratamentos das ARC e a aplicação dos processos de oxidação avançada (POAs) no tratamento de águas residuais de diversos segmentos, os objetivos deste trabalho foram:

- Caracterizar, física e quimicamente, amostras de ARC gerada no processo de despulpamento do café, por via úmida, empregado no IFSULDEMINAS – *Campus Muzambinho*;
- Avaliar a eficiência da utilização do processo de coagulação combinado aos processos de oxidação avançados no tratamento de amostras de ARC;
- Otimizar as condições dos tratamentos, avaliando-se a concentração do sulfato de alumínio, na coagulação, as concentrações dos reagentes de Fenton e a densidade de corrente empregadas nos processos oxidativos avançados eletroquímicos e;
- Aplicar e comparar o desempenho dos processos eletro-Fered-Fenton e foto-eletro-Fered-Fenton e dos processos Fered-Fenton e foto-Fered-Fenton, combinados ao processo de coagulação no tratamento de amostras de ARC geradas no IFSULDEMINAS – *Campus Muzambinho*.

### 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 - COLETA DA ÁGUA RESIDUÁRIA DE CAFÉ

As amostras de água residuária de café (ARC) geradas na etapa de despulpamento e desmucilagem do café foram coletadas no IFSULDEMINAS – *Campus* Muzambinho, durante a safra de café de 2022, nos meses de junho e julho. As amostras foram coletadas diretamente da saída do despulpador ilustrado nas imagens da Figura 3.1 em galões de 20 L e armazenadas adequadamente, em freezer, a uma temperatura de aproximadamente  $-5^{\circ}\text{C}$ . A grande maioria das análises e ensaios com as amostras de ARC foram realizadas no Laboratório de Bromatologia e Água deste mesmo *Campus*.



FIGURA 3.1: Imagens do equipamento utilizado no despulpamento e desmucilagem do café no IFSULDEMINAS – *Campus* Muzambinho.

#### 3.2 - CARACTERIZAÇÃO DA ARC

Inicialmente, foi necessária a realização de análises a fim de conhecer alguns parâmetros importantes das amostras de ARC, tais como: concentrações de massa de sólidos totais, sólidos totais fixos e sólidos totais voláteis, turbidez, pH, condutividade, demanda química de oxigênio (DQO) e carbono orgânico total (COT).

### 3.2.1 - CONCENTRAÇÕES DE MASSA DE SÓLIDOS TOTAIS, TOTAIS FIXOS E TOTAIS VOLÁTEIS

A metodologia empregada para a determinação dos valores de concentração de massa de sólidos totais, sólidos totais fixos e sólidos totais voláteis foi baseada em um método descrito pela APHA (1995).

Inicialmente, um cadinho de porcelana vazio com capacidade de 100 mL, seco previamente em mufla a 550°C por 2 h, foi devidamente pesado ( $m_0$ ). Em seguida, foi realizada a homogeneização da amostra, e um volume de 10,00 mL de amostra de ARC foi colocado no cadinho previamente seco e pesado. Durante essa etapa, é importante evitar o contato direto com o cadinho, utilizando uma pinça para manipulá-lo.

Na sequência, o cadinho foi colocado em uma estufa e mantido a aproximadamente 105°C por 24 h, ou até que atingisse uma massa constante. Depois desse período, o cadinho foi transferido para um dessecador, resfriado e pesado novamente ( $m_1$ ). Após a segunda pesagem, o cadinho foi levado à mufla a 550°C por 2 h e, em seguida, resfriado novamente no dessecador e pesado uma vez mais ( $m_2$ ).

Os cálculos para determinação dos valores de concentração de massa de sólidos totais ( $\gamma_{st}$ ), sólidos totais fixos ( $\gamma_{stf}$ ) e sólidos totais voláteis ( $\gamma_{stv}$ ) foram feitos usando as seguintes equações:

$$\gamma_{st} / \text{mg L}^{-1} = (m_1 - m_0) / \text{g} \times 1000 / V_T (\text{amostra}) / \text{L} \quad (3.1)$$

$$\gamma_{stf} / \text{mg L}^{-1} = (m_2 - m_0) / \text{g} \times 1000 / V_T (\text{amostra}) / \text{L} \quad (3.2)$$

$$\gamma_{stv} / \text{mg L}^{-1} = \gamma_{st} - \gamma_{stf} \quad (3.3)$$

### 3.2.2 - DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO)

A determinação da concentração de massa da DQO foi realizada de acordo com a metodologia do dicromato para a determinação da DQO para medições de valores de concentração de massa de  $\text{O}_2$  até 15000  $\text{mg L}^{-1}$ . Nessa abordagem, é necessária uma digestão aquecida para oxidar a matéria orgânica presente na amostra. Durante a digestão, o cromo hexavalente presente no reagente é reduzido



para cromo trivalente. A quantidade de cromo é então quantificada por meio de uma análise colorimétrica. A intensidade da cor é determinada por um fotômetro multiparâmetro marca Hanna® Instruments, modelo HI 83099 com fonte de luz LED e filtro de interferência de banda estreita ( $\lambda = 420 \text{ nm}$ ); a concentração de DQO é fornecida pelo equipamento em mg de  $\text{O}_2$  por litro de amostra ( $\text{mg L}^{-1}$  ou ppm).

Para as análises das amostras de ARC utilizou-se o reagente em frasco HI93754C-HR da Hanna® Instruments para a determinação da concentração em massa da DQO em faixa alta (0 a  $15000 \text{ mg L}^{-1}$ ), conforme citado anteriormente. Em cada tubo de digestão, foi adicionado 0,200 mL de amostra. Os tubos foram, então, transferidos para o bloco digestor marca SOLAB, modelo SL-16, onde foram mantidos por 2 h a  $150^\circ\text{C}$ . Após resfriamento, foi realizada a leitura direta da concentração em massa de DQO no fotômetro multiparâmetro mencionado anteriormente.

### **3.2.3 - TURBIDEZ, PH E CONDUTIVIDADE**

Os valores de turbidez das amostras de ARC foram medidos diretamente em um turbidímetro da marca Tecnonon, modelo TB 1000. Cerca de 15 mL da amostra foi colocada em um frasco específico e a medida de turbidez fornecida pelo equipamento é em NTU (Unidade Nefelométrica de Turbidez).

Para a determinação do pH das amostras de ARC, foi utilizado um pHmetro da marca Tecnal, modelo Tec – 3MP, usando um eletrodo combinado da mesma empresa.

Por fim, os valores de condutividade das amostras de ARC foram medidas, também diretamente, em um condutivímetro da marca Tecnal, modelo Tec – 4MP.

### **3.2.4 - CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT)**

A determinação da concentração em massa de carbono orgânico total (COT) foi realizada em conformidade com a metodologia descrita pelo *Standard Methods* (1995), especificamente a metodologia de número 5310-B. Essa metodologia baseia-se na oxidação catalítica de compostos carbonáceos sendo realizadas duas determinações: carbono total (CT) e carbono inorgânico (CI); o COT é calculado através da equação:  $(\text{COT} = \text{CT} - \text{CI})$  e na detecção espectrofotométrica no intervalo de comprimento de onda do infravermelho. De acordo com essa metodologia, o

carbono presente nas amostras de ARC é convertido, por meio de combustão, em CO<sub>2</sub> que é detectado por espectrofotometria na região de comprimento de onda do infravermelho. Inicialmente, uma curva de calibração foi estabelecida no analisador de COT da marca GE, modelo Sievers 900, alocado no Laboratório de Pesquisas em Eletroquímica – LaPE do Departamento de Química da UFSCar. Posteriormente, as amostras de ARC a serem analisadas foram homogeneizadas, filtradas em membranas de 0,45 µm e diluídas 100 vezes. As amostras de ARC diluídas foram então transferidas para frascos específicos do analisador de COT para a determinação da concentração em massa de COT (mg L<sup>-1</sup> ou ppm).

### **3.3 - TRATAMENTO DA ÁGUA RESIDUÁRIA DE CAFÉ (ARC)**

#### **3.3.1 - COAGULAÇÃO DAS AMOSTRAS**

Previamente ao tratamento usando os processos de oxidação avançada (POAs), as amostras de ARC foram sempre submetidas a um processo de coagulação, a fim de remover impurezas particuladas, especialmente sólidos e cores não sedimentáveis. Para a realização do processo de coagulação das amostras de ARC, utilizou-se como agente coagulante o sulfato de alumínio [Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.14-18H<sub>2</sub>O] em diferentes concentrações (0,5 a 10 g L<sup>-1</sup>). Após adição de sulfato de alumínio, a amostra foi mantida em repouso por um período de 24 h e, em seguida, filtrada utilizando-se a filtração a vácuo e filtro de papel de gramatura de 80 g m<sup>-2</sup>.

#### **3.3.2 - TRATAMENTO DAS AMOSTRAS DE ARC USANDO OS PROCESSOS ELETRO-FERED-FENTON E FOTO-ELETRO-FERED-FENTON**

A Figura 3.2 mostra um diagrama esquemático do sistema eletroquímico utilizado para o tratamento das amostras de ARC usando os processos eletro-Fered-Fenton e foto-eletro-Fered-Fenton. Esse sistema consiste em uma célula eletroquímica com capacidade de cerca de 2,5 L contendo três eletrodos na forma de chapas colocadas em paralelo e separadas por uma distância de cerca de 1,5 cm, sendo no centro um anodo de titânio recoberto com dióxido de rutênio e dióxido de titânio (Ti/RuO<sub>2</sub>+TiO<sub>2</sub>) fornecido pela DeNora (ADE – Anodo Dimensionalmente Estável), com dimensões de 9,5 cm x 14,5 cm e dois catodos de aço inoxidável AISI

304, colocados um de cada lado do anodo e previamente lixados com lixa d'água de SiC de granulação 600. Durante todo o processo de tratamento, as amostras foram sempre homogeneizadas por um agitador magnético. Uma fonte de alimentação de corrente contínua (DC) marca Minipa, modelo MPL-3303M, foi usada para conduzir os experimentos em condições de corrente constante; diferentes densidades de corrente foram usadas no tratamento das amostras ( $40 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $60 \text{ mA cm}^{-2}$ ). Para o processo foto-Fered Fenton foram usadas lâmpadas UVA de 4 W ( $\lambda_{\text{máx}} = 365 \text{ nm}$ ).

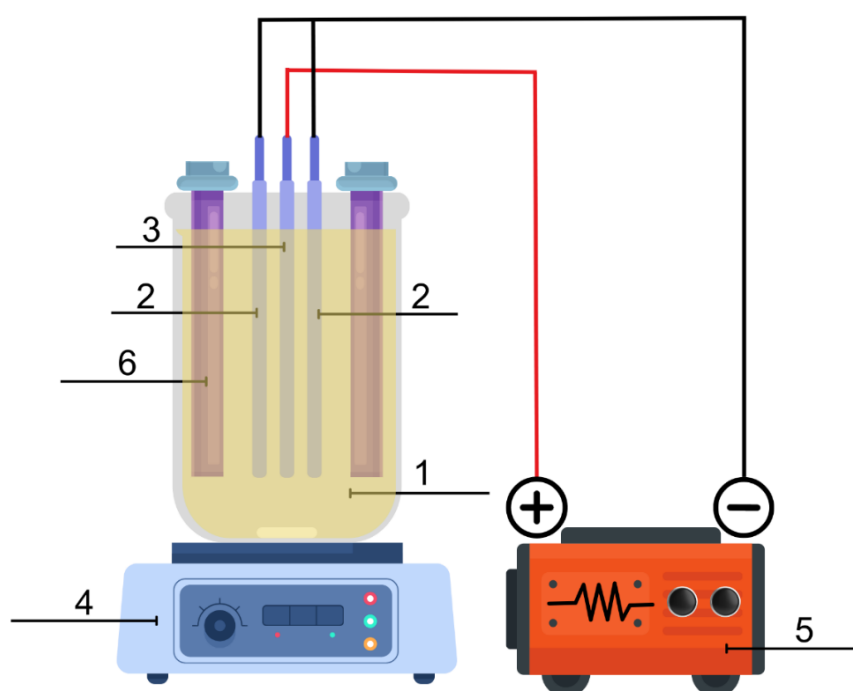


FIGURA 3.2: Diagrama esquemático do sistema eletroquímico utilizado para o tratamento das amostras de ARC usando os processos eletro-Fered-Fenton e foto-eletro-Fered-Fenton em que: (1) célula eletroquímica, (2) catodos de aço inoxidável AISI 304, (3) anodo de  $\text{Ti/RuO}_2+\text{TiO}_2$ , (4) agitador magnético, (5) fonte de corrente/tensão e (6) lâmpadas UVA.

Para a condução dos experimentos, os seguintes reagentes foram utilizados: peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) na concentração de  $2,65 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  e sulfato férrico heptahidratado [ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ] na concentração de  $3,6 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ . Além desses, foi adicionado sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  para aumentar a condutividade das amostras. O pH da solução foi ajustado para 3,0, utilizando-se solução de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )  $1 \text{ mol L}^{-1}$ .

Alíquotas de amostra de 5,0 mL foram retiradas em intervalos de tempo determinados, a fim de monitorar o decaimento da DQO. Para cada amostra retirada, o pH foi ajustado para 9,0 com solução de hidróxido de sódio (NaOH) 2 mol L<sup>-1</sup>, a fim de interromper a reação de Fenton na alíquota retirada. Neste pH, houve sempre a formação de hidróxido férrico [Fe(OH)<sub>3</sub>], como ilustrado na Figura 3.3. Com o propósito de isolar o hidróxido férrico gerado, as amostras foram submetidas à centrifugação numa centrífuga da marca CIENTEC, modelo CT4000, ocorrendo a sedimentação do precipitado (Figura 3.3). Após este processo, as amostras foram levadas a um banho de ultrassom marca Unique, modelo USC-1650, por 15 min com a finalidade de eliminar o peróxido de hidrogênio em excesso, uma vez que pode interferir nas análises de DQO, reduzindo os íons CrO<sub>7</sub><sup>2-</sup> a Cr<sup>3+</sup> e interferindo na leitura colorimétrica. As avaliações da DQO foram efetuadas no líquido sobrenadante resultante após esse processo de precipitação.

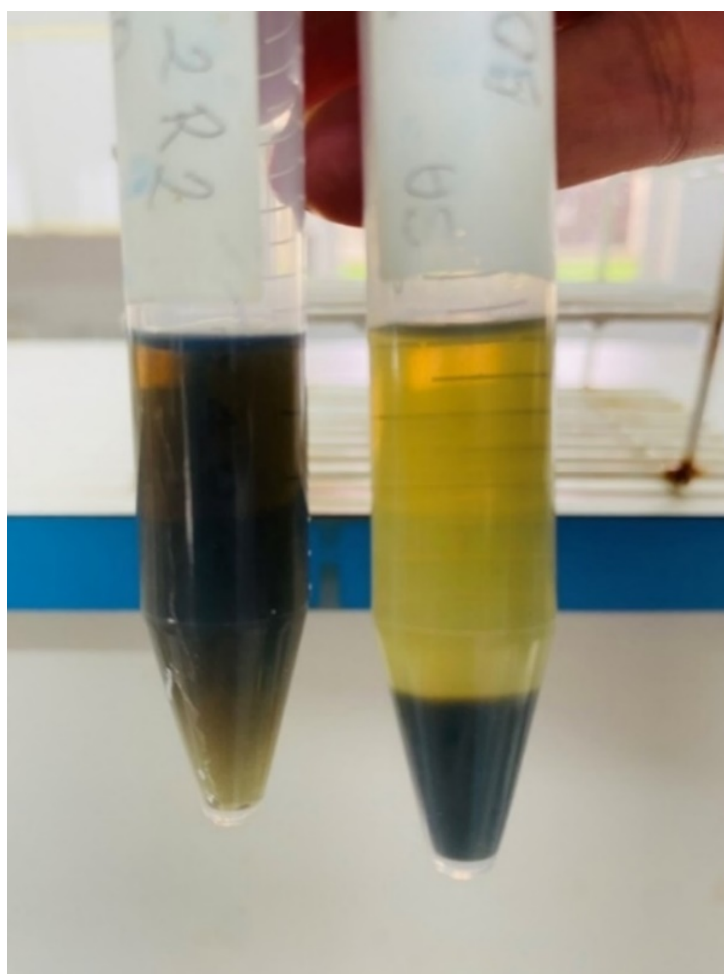


FIGURA 3.3: Imagens antes e após a centrifugação, ilustrando a sedimentação de hidróxido férrico após o pH das amostras de ARC terem sido ajustado para 9,0.

### 3.3.3 - TRATAMENTO DAS AMOSTRAS DE ARC USANDO OS PROCESSOS FERED-FENTON E FOTO-FERED-FENTON

A Figura 3.4 mostra um diagrama esquemático do sistema utilizado para o tratamento das amostras de ARC usando os processos Fered-Fenton e foto-Fered-Fenton. Em um frasco de Becker de capacidade para 1 L foi adicionado 600 mL da amostra de ARC, e o pH foi medido e ajustado para 3,0 com auxílio do pHmetro. Quantidades pré-determinadas de peróxido de hidrogênio e sulfato de ferro e foram adicionados à amostra para resultar nos mesmos valores de concentração citados no item 3.3.2. A solução resultante foi mantida em constante agitação com auxílio de um agitador magnético. Alíquotas de amostra foram retiradas em intervalos de tempo determinados, a fim de monitorar o decaimento da DQO. Para o tratamento das amostras de ARC usando o processo foto-Fered-Fenton o mesmo procedimento foi realizado, porém um tubo de vidro contendo uma lâmpada UVA de 4 W ( $\lambda_{\text{máx}} = 365$  nm) foi imersa no meio reacional, conforme ilustrado na Figura 3.4. As análises de DQO foram realizadas usando o mesmo procedimento descrito anteriormente.

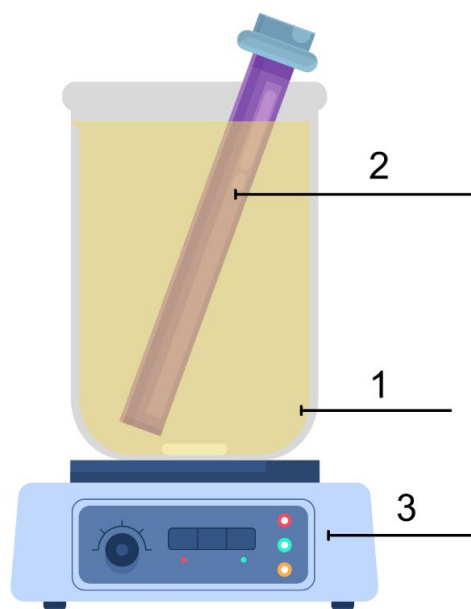


FIGURA 3.4: Diagrama esquemático do sistema utilizado para o tratamento das amostras de ARC usando o processo foto-Fered-Fenton em que: (1) Becker, (2) Lâmpada UVA, (3) agitador magnético.

## 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 - CARACTERIZAÇÃO DAS ARC

Inicialmente, foram realizadas as análises preliminares necessárias para a caracterização do efluente. Essa caracterização teve como finalidade conhecer as características das ARC que são fundamentais para o planejamento do tratamento realizado no presente trabalho. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4.1 a seguir.

TABELA 4.1: Caracterização das amostras de ARC.

Parâmetros	Resultados obtidos
<b>Sólidos Totais (g L<sup>-1</sup>)</b>	5,04
<b>Sólidos Totais Fixos (g L<sup>-1</sup>)</b>	0,45
<b>Sólidos Totais Voláteis (g L<sup>-1</sup>)</b>	4,59
<b>pH</b>	3,7
<b>Condutividade (mS cm<sup>-1</sup>)</b>	1,44
<b>Turbidez (NTU)</b>	279,0
<b>DQO (mg L<sup>-1</sup>)</b>	9067,0
<b>COT (mg L<sup>-1</sup>)</b>	2210,0

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 4.1, é possível notar a presença de grande quantidade de sólidos nas ARC, provenientes de restos de cascas e polpa do café que permanecem durante o processo de lavagem do fruto. Além disso, observa-se uma quantidade expressiva de matéria orgânica nas ARC, tanto como DQO quanto como COT. Em razão disso, uma primeira filtração em tecido de algodão foi realizada, para mitigar a presença de parte desses sólidos. Esses resultados ressaltam a importância do tratamento apropriado desse tipo de efluente antes do descarte, uma vez que a preocupação com a preservação ambiental vem crescendo nos últimos anos inclusive com resoluções e legislações que estabelecem padrões e condições para o lançamento de efluentes em corpos hídricos (BRASIL, 2011; CONAMA, 2022).

A Tabela 4.2 mostra resultados de caracterização de amostras de ARC obtidos por outros autores. Conseqüentemente, tais amostras foram coletadas em anos e locais diferentes: SELVAMURUGAN *et al.* (2010) fizeram a coleta na cidade de Coimbatore, na Índia, LEPE-CERVANTES *et al.* (2017) em Veracruz e CRUZ-SALOMÓN *et al.* (2017) em Chiapas, ambas no México, enquanto MORAES *et al.* (2012) e PIN *et al.* (2020) coletaram suas amostras em Machado e Soledade, ambas em Minas Gerais, no Brasil, respectivamente.

TABELA 4.2: Comparação dos parâmetros físico-químicos de amostras de ARC.

Parâmetros	Referências				
	SELVAMURUGAN <i>et al.</i> (2010)	MORAES (2012)	CRUZ- SALOMÓN <i>et al.</i> (2017)	LEPE- CERVANTES <i>et al.</i> (2017)	PIN <i>et al.</i> (2020)
ST (g L <sup>-1</sup> )	3,86	4,32	19,59	25,57	6,64
STF (g L <sup>-1</sup> )	-	0,72	-	-	0,53
STV (g L <sup>-1</sup> )	-	3,60	-	24,2	6,10
pH	4,05	3,95	3,95	3,83	3,87
DQO (mg L <sup>-1</sup> )	7450	4484	45955	30278	2082
COT (mg L <sup>-1</sup> )	4200	-	11400	-	-

ST= Sólidos totais, STF= Sólidos Totais Fixos, STV= Sólidos totais voláteis, DQO= Demanda química de oxigênio, COT= Carbono orgânico total.

Comparando-se os resultados da tabela acima com aqueles obtidos no presente trabalho (Tabela 4.1), nota-se que as amostras de ARC coletadas em Minas Gerais, têm alguns parâmetros muito próximos. Isso provavelmente pode estar associado ao tipo de café cultivado e aos métodos de processamento dos frutos (via úmida). Isto pode também explicar a diferença nos valores de sólidos totais nas amostras coletadas no México. Já os valores de DQO se apresentaram bastante diferentes, o que pode ser explicado pela diferença na quantidade de frutos processados, seus estados de maturação e quantidade de água utilizada no processo de lavagem do café no dia em que foram coletadas as amostras. Os valores de pH encontrados são muito próximos, reforçando a ideia de que as ARC tendem a ter um valor baixo de pH como característica, independentemente do método de

processamento dos grãos (CAMPOS et al. 2010). Apesar de poderem ser voláteis, a presença de compostos fenólicos pode explicar o valor de pH usualmente encontrado nas ARC. Dentre estes, predominam os ácidos hidroxicinâmicos, constituídos principalmente pelos ácidos caféico, ferúlico e *p*-cumárico, cujas fórmulas estruturas estão ilustradas na Figura 4.1 (CLIFFORD et al., 2003).

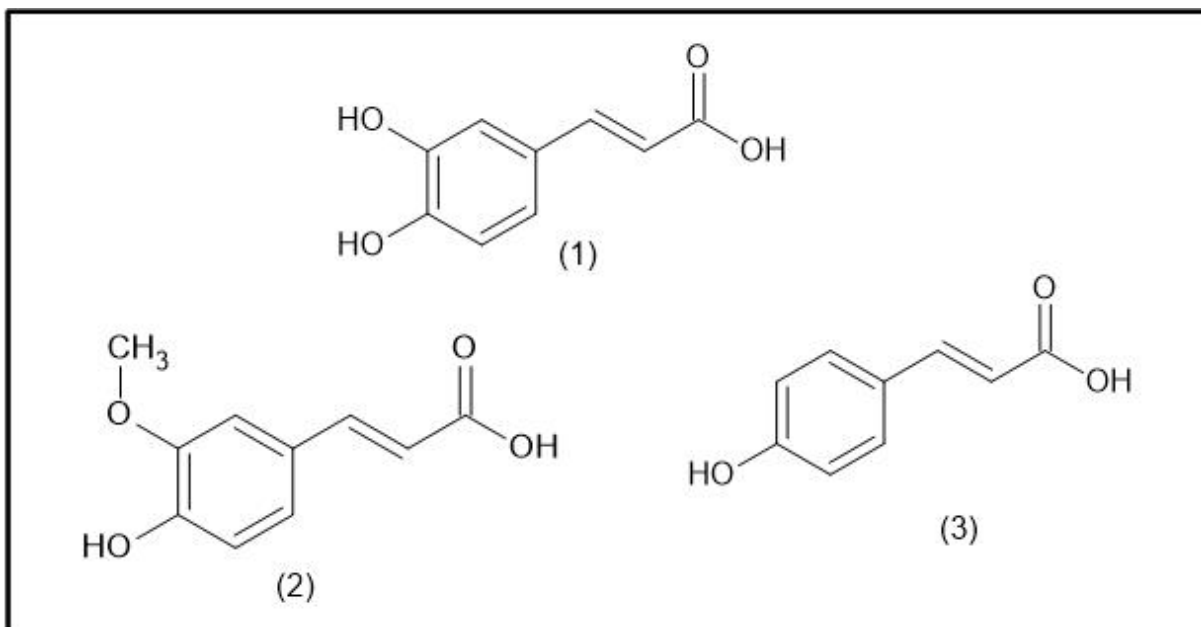


FIGURA 4.1: Fórmulas estruturais de alguns ácidos hidroxicinâmicos: (1) ácido caféico, (2) ácido ferúlico e (3) ácido *p*-cumárico.

A polpa dos frutos do cafeeiro contém uma variedade de componentes, incluindo carboidratos, fibra bruta, cinzas, proteínas e compostos fenólicos, como cafeína, taninos, ácido clorogênico e ácido caféico (VASCO, 1999). Parte dessas características é transferida para as ARC. O café cereja, que possui baixas concentrações de compostos ácidos e adstringentes no epicarpo, resulta em uma ARC menos ácida. Por outro lado, os grãos verdes, ricos em taninos e ligninas, contribuem para um aumento significativo na acidez quando liberados nas ARC. (CAMPOS et al. 2010). Além disso, a presença de componentes facilmente fermentáveis no efluente pode acelerar a acidificação do sistema e resultar no acúmulo de ácidos orgânicos voláteis (AOV). Adicionalmente, certas macromoléculas encontradas nas ARC, como polifenóis (taninos) e polissacarídeos, são resistentes à degradação e conferem uma tonalidade marrom escura ao efluente (IJANU et al., 2020).

Dada a necessidade de ajuste do pH para os tratamentos das ARC que utilizam a reação de Fenton, a medição deste parâmetro foi realizada antes de cada



experimento de tratamento, a fim de se certificar o pH apropriado para o início do tratamento. Em seu estudo, YE et al. (2016) determinaram o valor de pH mais adequado para o tratamento de lixiviados de aterros sanitários tratados bioquimicamente, usando os processos eletro-Fered-Fenton e foto-eletro-Fered-Fenton, tendo sido testados valores iniciais de pH de 3,0, 4,0 e 5,0. O melhor resultado foi alcançado para um valor de pH de 3,0, com uma remoção máxima de DQO de 66,5%. Quando o valor de pH foi aumentado para 5,0, a remoção de DQO diminuiu significativamente, atingindo 54,0%, devido a formação de hidróxido férrico  $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ .

## 4.2 - TRATAMENTO DAS ARC USANDO ELETRÓLISE

Previamente à execução dos processos eletro-Fered-Fenton e foto-eletro-Fered-Fenton, amostras de ARC coletadas e armazenadas (sem nenhum pré-tratamento, sem adição de eletrólito de suporte, sem a correção do valor de pH e sem a adição dos reagentes de Fenton) foram tratadas por eletrólise, a fim de testar a célula eletroquímica confeccionada e fazer os ajustes necessários. Nestes testes foram utilizados um volume de 1,3 L de amostras de ARC de pH 4,67 e uma densidade de corrente de  $20 \text{ mA cm}^{-2}$  por um tempo de 180 min. As seguintes observações foram feitas durante a eletrólise: desprendimento de gases nas superfícies dos eletrodos e formação de uma espuma densa na superfície da amostra, conforme ilustrado nas imagens da Figura 4.2. O potencial de célula registrado foi de 33,0 V no início, diminuindo para 23,5 V após 30 min, mantendo-se até o final do experimento. Foi realizada a medida de turbidez inicial e final no experimento, a fim de acompanhar a eficiência do tratamento. O resultado obtido foi uma remoção de 77% de turbidez, o que pode ser explicado pelo processo de eletroflotação ocorrido durante o experimento.

Os elevados valores de potencial de célula registrados durante a eletrólise decorrem dos baixos valores de condutividade iônica das ARC (Tabela 4.1). Sendo assim, optou-se pela adição à amostra de ARC de uma quantidade suficiente de sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) para resultar em uma concentração de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , bem como uma diminuição da distância entre os eletrodos na célula eletroquímica. Tais alterações levaram a uma queda no valor do potencial de célula para 5,5 V em uma eletrólise realizada nas mesmas condições experimentais.

Embora os valores de turbidez tenham diminuído durante a eletrólise das amostras de ARC, observou-se a formação de uma espuma densa na superfície dessas amostras. Em razão disso e dos elevados valores de DQO, optou-se em submeter as amostras de ARC a um pré-tratamento por coagulação, utilizando-se o sulfato de alumínio como agente coagulante.



FIGURA 4.2: Imagens de uma amostra de ARC (pH = 4,67) submetida ao tratamento por eletrólise com uma densidade de corrente de  $20 \text{ mA cm}^{-2}$ .

### 4.3 - PRÉ-TRATAMENTO DAS ARC POR COAGULAÇÃO

Como mencionado, as amostras de ARC foram sempre submetidas a um pré-tratamento por coagulação, utilizando-se como agente coagulante o sulfato de alumínio  $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14-18\text{H}_2\text{O}]$ . Neste sentido, alguns testes foram realizados para se otimizar a concentração deste agente coagulante a ser utilizada. Estes testes foram realizados utilizando-se 100 mL de amostra de ARC contendo as seguintes concentrações de sulfato de alumínio: 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0; e 10,0  $\text{g L}^{-1}$ . Nestes testes, o agente coagulante foi dissolvido na amostra de ARC e a solução resultante foi mantida em repouso por 1 h para a sedimentação das impurezas particuladas, tais como sólidos em suspensão (responsáveis pela turbidez) e dissolvidos (responsáveis pela coloração). Para fins de acompanhamento do processo de coagulação, foram

realizadas análises de DQO e turbidez em alíquotas retiradas do sobrenadante das amostras de ARC pré-tratadas. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 4.3.

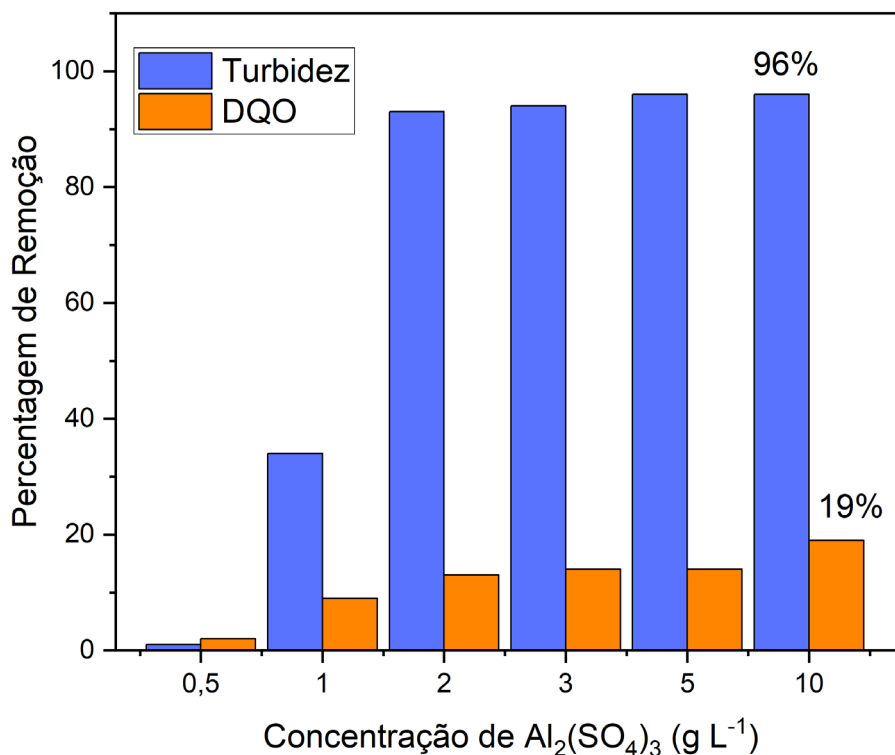


FIGURA 4.3: Percentagem de remoção  $[(1 - X_f/X_i) \times 100\%]$  de impurezas particuladas (avaliadas por análises de DQO e turbidez) de amostras de ARC submetidas ao processo de coagulação usando diferentes concentrações de agente coagulante.

Analisando-se esta Figura, é possível observar que a remoção da turbidez das amostras de ARC submetidas ao processo de coagulação varia significativamente até uma concentração de  $2,0 \text{ g L}^{-1}$  do agente coagulante, permanecendo praticamente constante para maiores valores de concentração. Por outro lado, a remoção da DQO é bem menor e aumenta pouco até uma concentração de  $5,0 \text{ g L}^{-1}$  do agente coagulante; na sequência, aumenta cerca de 5% para a concentração de  $10 \text{ g L}^{-1}$ . Embora a remoção da DQO não tenha sido tão significativa quanto à da turbidez, deve ser valorizada, visto que a deliberação normativa conjunta do Conselho Estadual de Política Ambiental – COPAM e do Conselho Estadual de Recursos Hídricos do Estado de Minas Gerais – CERH-MG (COPAM/CERH – MG) nº 8, de 21 de novembro de 2022. (COPAM, 2022), estabelece no seu artigo 32,

parágrafo 4º, inciso VIII e alínea d) a seguinte condição para lançamento de efluentes em corpos de água: “tratamento com eficiência de redução de DQO em no mínimo 80% e média anual igual ou superior a 85% para os demais sistemas”. Assim, no presente trabalho adotou-se, previamente ao tratamento com processos de oxidação avançada (POAs), fazer sempre um pré-tratamento de coagulação utilizando sulfato de alumínio numa concentração de  $10 \text{ g L}^{-1}$ , uma vez que remove cerca de 97% da turbidez e de 20% da DQO das amostras de ARC. A justificativa para isso pode ser explicada considerando as reações parasitas que ocorrem na ausência de coagulação e ainda os radicais hidroxila que são sequestrados rapidamente, resultando em um ganho muito reduzido no processo eletroquímico.

A elevada redução da turbidez também pode ser constatada na Figura 4.4, que ilustra imagens de amostras de ARC submetidas ao processo de coagulação usando diferentes concentrações do agente coagulante.



FIGURA 4.4: Imagens de amostras de ARC submetidas ao processo de coagulação usando diferentes concentrações do agente coagulante sulfato de alumínio, da esquerda para a direita: 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 e  $10,0 \text{ g L}^{-1}$ .

## **4.4 - TRATAMENTO DAS ARC USANDO OS PROCESSOS ELETRO-FERED-FENTON E FOTO-ELETRO-FERED-FENTON**

Para a realização dos processos eletro-Fered-Fenton e foto-eleto-Fered-Fenton procedeu-se da seguinte maneira: um volume de 1,5 L de amostra de ARC foi utilizado para a execução do experimento. Primeiramente, esta amostra de ARC foi submetida ao processo de coagulação, utilizando-se sulfato de alumínio na concentração de  $10 \text{ g L}^{-1}$ , o qual foi dissolvido na amostra, homogeneizado e deixado em repouso por um período de 24 h, em temperatura ambiente, para a sedimentação das impurezas particuladas. Após esse período, a amostra foi filtrada a vácuo, utilizando-se papel de filtro de gramatura  $80 \text{ g m}^{-2}$ .

### **4.4.1 - ESTUDO DAS CONCENTRAÇÕES DOS REAGENTES DE FENTON**

Primeiramente, foram realizados testes de concentração dos reagentes de Fenton que seriam utilizados para garantir a melhor eficiência de remoção da carga orgânica das amostras de ARC submetidas aos processos eletro-Fered-Fenton e foto-eleto-Fered-Fenton. Tais testes foram realizados baseando-se nos resultados descritos por YE et al. (2016), que aplicaram os processos eletro-Fered-Fenton e foto-eleto-Fered-Fenton utilizando um sistema de fluxo de recirculação contendo uma célula eletroquímica e um foto-reator solar em amostras de lixiviados de aterros sanitários tratados bioquimicamente. O tratamento que apresentou o melhor resultado foi o de foto-eleto-Fered-Fenton, atingindo 66,5% de remoção de DQO após 120 min, utilizando as seguintes condições operacionais:  $47 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $0,29 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$ , pH 3,0 e uma densidade de corrente de  $60 \text{ mA cm}^{-2}$ . Assim sendo, optou-se em realizar, primeiramente, testes nessas mesmas condições experimentais, porém realizando o tratamento por 180 min. Antes do tratamento, as amostras de ARC foram submetidas ao pré-tratamento de coagulação com sulfato de alumínio e tiveram sua condutividade aumentada pela adição de sulfato de sódio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . A eficiência do tratamento foi monitorada através de análise de DQO em alíquotas de 5,0 mL da solução de tempos em tempos (0, 30, 60, 90, 120, 150 e 180 min). A Figura 4.5 apresenta a percentagem de remoção de DQO em uma amostra de ARC submetida ao processo eletro-Fered-Fenton.

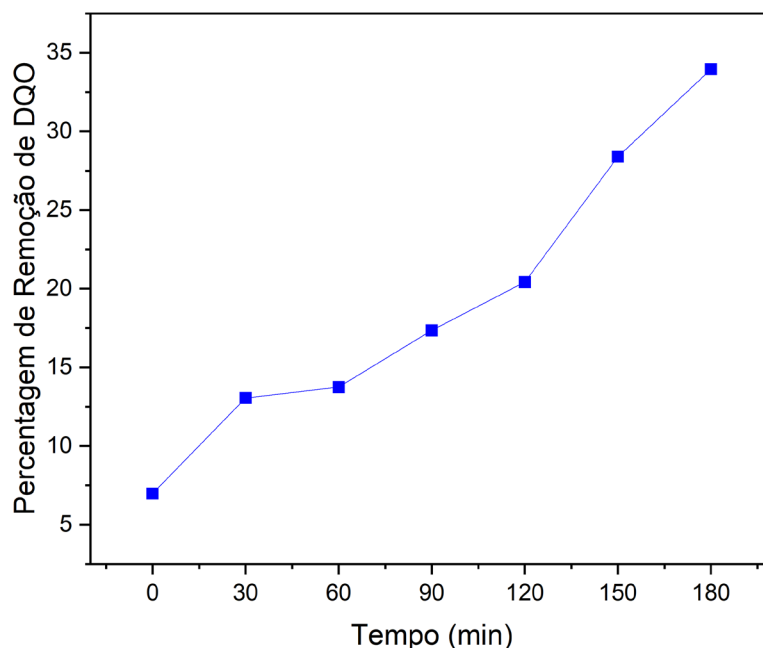


FIGURA 4.5: Percentagem de remoção de DQO  $[(1 - DQO_i/DQO_i) \times 100\%]$  em uma amostra de ARC submetida ao processo eletro-Fered-Fenton nas seguintes condições:  $[H_2O_2] = 47 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $[Fe_2(SO_4)_3 \cdot 7H_2O] = 0,29 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $pH = 3,0$  e  $j = 60 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Da Figura 4.5, é possível perceber que a percentagem de remoção de DQO não atinge um nível satisfatório, ficando em torno de 33%. A baixa remoção de DQO pode ser explicada pelo fato das amostras de ARC terem características distintas daquelas tratadas por YE et al. (2016). Como mencionado, esses autores utilizaram amostras de aterros sanitários. Além disso, tais amostras haviam sido pré-tratadas biologicamente, levando a uma remoção de DQO de cerca de 92%. Com isso, a aplicação dos processos eletro-Fered-Fenton e foto-eletro-Fered-Fenton foi feita em amostras contendo uma concentração de massa de DQO de  $635 \text{ mg L}^{-1}$ . Assim, decidiu-se tratar as amostras de ARC com base nos estudos conduzidos por MORAES (2012), que tratou amostras de ARC usando os processos Fered-Fenton e foto-Fered-Fenton. O melhor resultado conseguido por este autor foi uma de remoção de DQO em torno de 98% após 2 h, utilizando as concentrações de  $7,2 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  e  $5,3 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  de  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  e  $H_2O_2$ , respectivamente. Com base nestes resultados, amostras de ARC foram submetidas ao processo eletro-Fered-Fenton em três distintos pares de concentrações dos reagentes de Fenton, mantendo-se sempre a

proporção obtida no estudo citado. A Figura 4.5 compara os resultados obtidos de percentagem de remoção de DQO para amostras de ARC submetidas ao processo eletro-Fered-Fenton a uma densidade de corrente de  $60 \text{ mA cm}^{-2}$  e um pH de 3,0 e em três distintos pares de concentrações de  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  e  $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]$ :  $5,3 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  e  $7,2 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $3,9 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  e  $5,4 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  e  $2,65 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  e  $3,6 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente.

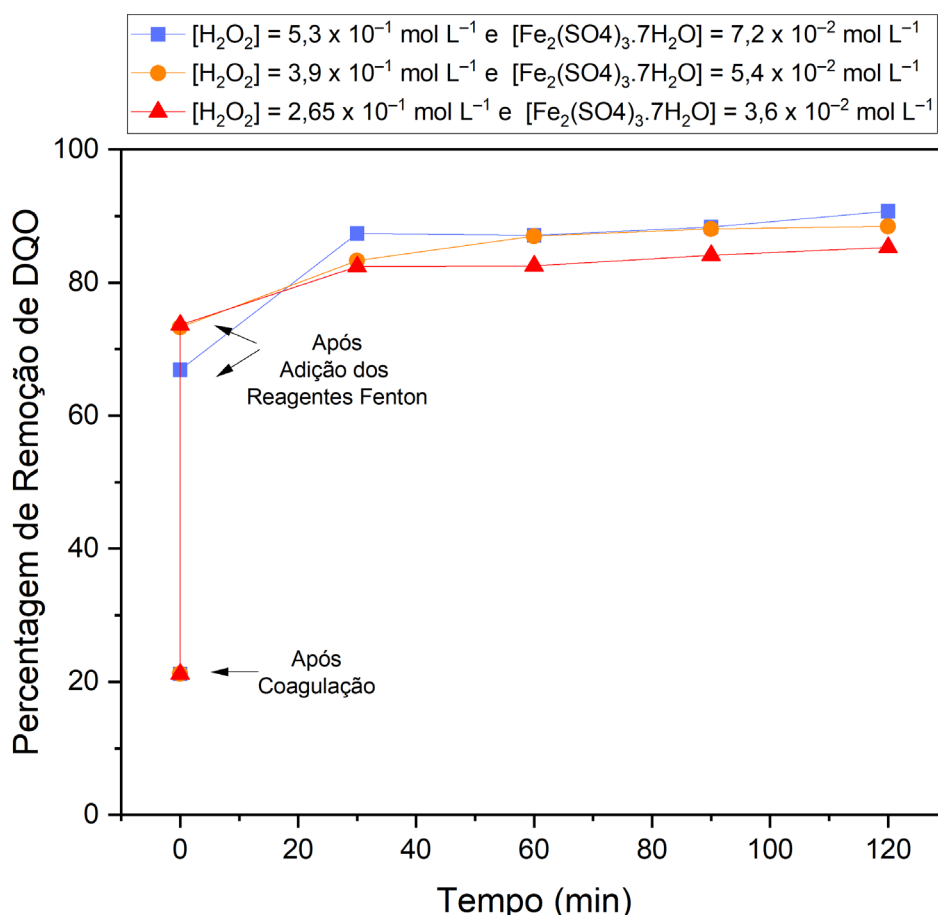


FIGURA 4.6: Percentagem de remoção de DQO  $[(1 - DQO_f/DQO_i) \times 100\%]$  em amostras de ARC submetidas ao processo eletro-Fered-Fenton para diferentes pares de concentrações de  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  e  $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]$ :  $5,3 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  e  $7,2 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $3,9 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  e  $5,4 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  e  $2,65 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  e  $3,6 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente. pH = 3,0 e  $j = 60 \text{ mA cm}^{-2}$ .

A partir da Figura 4.6 é possível perceber que o valor máximo de percentagem de remoção de DQO alcançado está entre 85% e 90% para três distintos pares de valores de concentração dos reagentes de Fenton. O menor valor de percentagem de remoção de DQO obtido para o par de valores intermediários de concentração daqueles reagentes pode estar no intervalo de incerteza das medidas



experimentais. Nota-se ainda um aumento acentuado nos valores de percentagem de remoção de DQO nos primeiros 30 min de tratamento para três distintos pares de valores de concentração; após este tempo os valores de percentagem de remoção de DQO aumentam pouco. Apesar do maior valor deste parâmetro ter sido obtido para os maiores valores de concentração, optou-se pela utilização dos menores valores de concentração dos  $[H_2O_2]$  e  $[Fe_2(SO_4)_3 \cdot 7H_2O]$  ( $2,65 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  e  $3,6 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente, visando reduzir quantidades e custos de reagentes, mantendo-se uma remoção de DQO satisfatória, já que o valor obtido de 85% atende aos parâmetros exigidos pela legislação vigente (COPAM, 2022).

#### 4.4.2 - ESTUDO DA DENSIDADE DE CORRENTE

Para este estudo, amostras de ARC de 1,0 L pré-tratadas foram utilizadas após terem sido filtradas. Antes da aplicação da corrente elétrica necessária para resultar na densidade de corrente desejada, adicionou-se peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) na concentração de  $2,65 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  e sulfato férrico heptahidratado ( $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 7H_2O$ ) na concentração de  $3,6 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ . Baseado no trabalho de YE et al. (2016), que aplicaram valores de densidade de corrente entre 20 e 60  $\text{mA cm}^{-2}$ , optou-se em submeter as amostras de ARC ao processo de eletrólise em densidades de corrente de 40 e 60  $\text{mA cm}^{-2}$ . A eficiência do tratamento usando o processo eletro-Fered-Fenton foi avaliada através da análise de DQO em alíquotas de 5,0 mL da solução de tempos em tempos (0, 30, 60, 90, 120, 150 e 180 min).

A Figura 4.7 apresenta a percentagem de remoção de DQO nas amostras de ARC submetidas àquele processo em distintos valores de densidade de corrente. A partir desta Figura, nota-se, uma remoção de DQO de cerca de 55% após a coagulação e adição dos reagentes de Fenton em concordância com resultados apresentados anteriormente. Estes resultados demonstram a eficiência dos processos de coagulação e Fered-Fenton para o tratamento das ARC. Após 180 min de eletrólise, a remoção de DQO aumentou um pouco, atingindo valores de cerca de 70% e 78% para as densidades de corrente de 40  $\text{mA cm}^{-2}$  e 60  $\text{mA cm}^{-2}$ , respectivamente. Com base nestes resultados, a densidade de corrente de 60  $\text{mA cm}^{-2}$  foi fixada para realização dos demais experimentos.



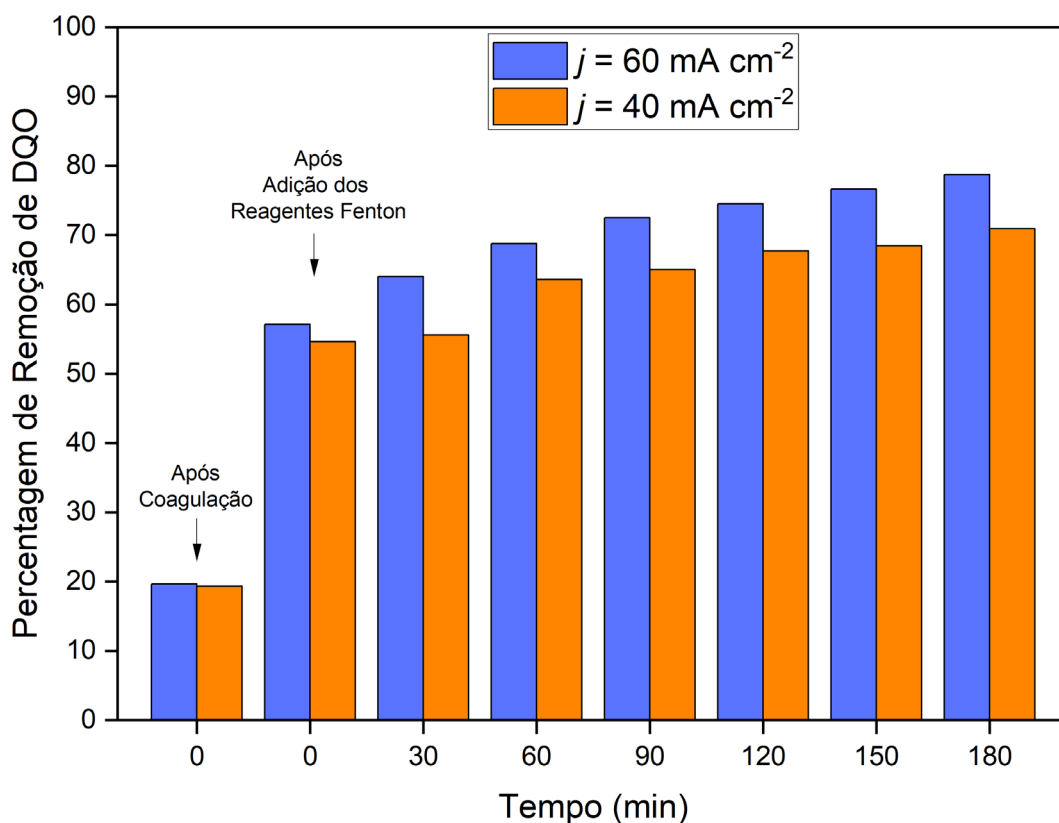


FIGURA 4.7: Percentagem de remoção de DQO  $[(1 - DQO_f/DQO_i) \times 100\%]$  em amostras de ARC submetidas ao processo eletro-Fered-Fenton em distintos valores de densidade de corrente.  $[H_2O_2] = 2,65 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $[Fe_2(SO_4)_3 \cdot 7H_2O] = 3,6 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  e  $pH = 3,0$ .

#### 4.4.3 - AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE DQO USANDO OS PROCESSOS ELETRO-FERED-FENTON E FOTO-ELETRO-FERED-FENTON

Após os estudos para estabelecer os parâmetros experimentais a serem utilizados, amostras de ARC de 1,0 L pré-tratadas foram submetidas aos processos eletro-Fered-Fenton e foto-eletro-Fered-Fenton por um tempo de 180 min nas seguintes condições experimentais:  $j = 60 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $[H_2O_2] = 2,65 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $[Fe_2(SO_4)_3 \cdot 7H_2O] = 3,6 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  e  $pH = 3,0$ . As imagens da Figura 4.8 ilustram os aparatos empregados no tratamento das amostras de ARC usando os processos eletro-Fered-Fenton e foto-eletro-Fered-Fenton. Para o acompanhamento do tratamento, alíquotas de 5 mL foram colhidas para as análises de DQO em distintos tempos.

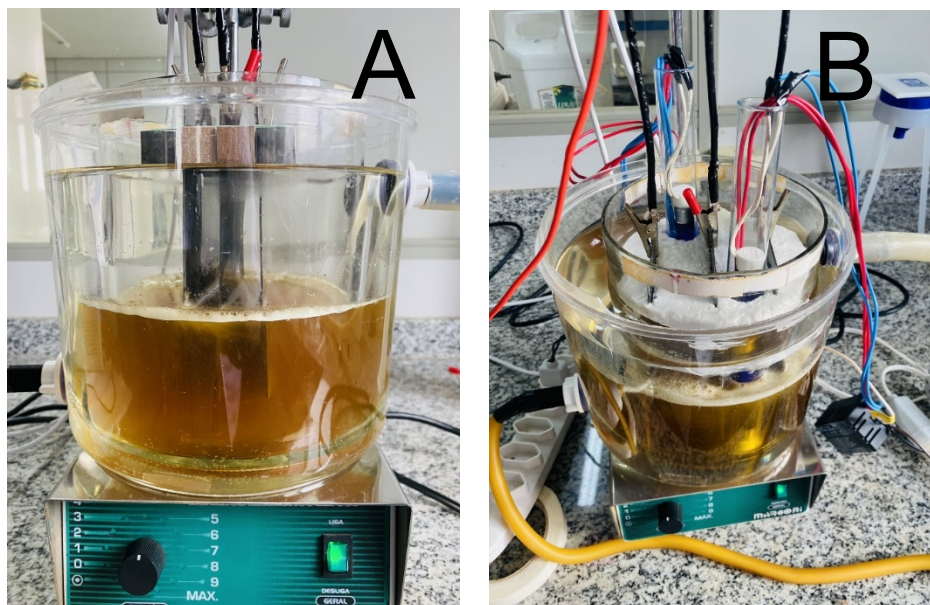


FIGURA 4.8: Imagens ilustrando os aparatos empregados no tratamento das amostras de ARC usando os processos (A) eletro-Fered-Fenton e (B) foto-eletro-Fered-Fenton.

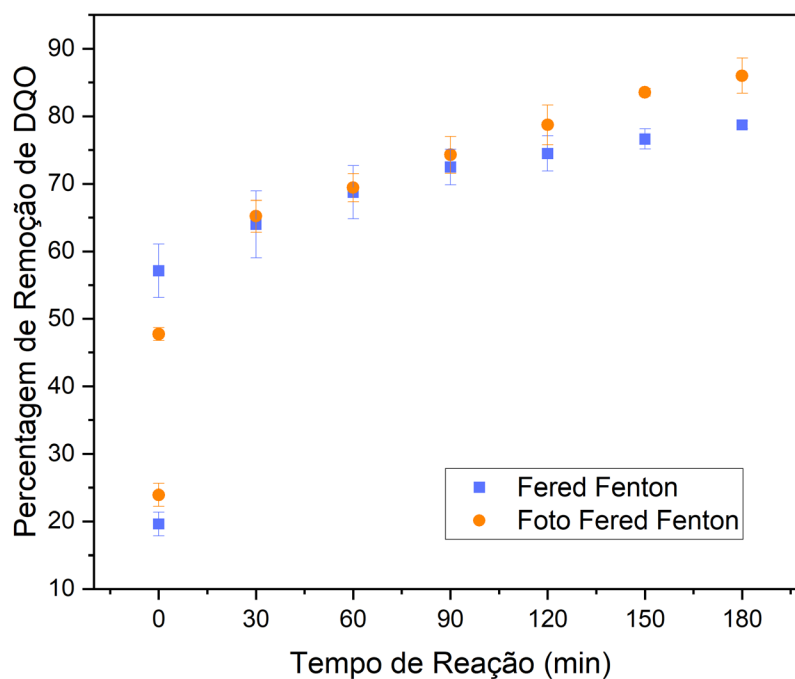


FIGURA 4.9: Percentagem de remoção de DQO  $[(1 - DQO_f/DQO_i) \times 100\%]$  em amostras de ARC submetidas aos processos eletro-Fered-Fenton e foto-eletro-Fered-Fenton.  $[H_2O_2] = 2,65 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $[Fe_2(SO_4)_3 \cdot 7H_2O] = 3,6 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $j = 60 \text{ mA cm}^{-2}$ ;  $pH = 3,0$ .

Os resultados de percentagem de remoção de DQO, obtidos em triplicata, estão apresentados na Figura 4.9. Como já observado, a remoção de DQO varia entre 50% e 60% após a coagulação e adição dos reagentes de Fenton, aumentando para valores de 78% e 86% após 180 min de tratamento usando os processos eletro-Fered-Fenton e foto-eletro-Fered-Fenton, respectivamente. Até onde se sabe, tratamentos de amostras de ARC usando os processos eletro-Fered-Fenton e/ou foto-eletro-Fered-Fenton não estão descritos na literatura. Como mencionado, YE et al. (2016) aplicaram estes processos no tratamento de amostras de lixiviados de aterros sanitários pré-tratadas biologicamente, levando a uma remoção de DQO de cerca de 92% (de 7938 mg L<sup>-1</sup> para 635 mg L<sup>-1</sup>). Após tratamento por 120 min usando o processo foto-eletro-Fered-Fenton, os autores obtiveram uma remoção adicional de 66,5% de DQO (de 635 mg L<sup>-1</sup> para 213 mg L<sup>-1</sup>), resultando numa remoção total de DQO de cerca de 97%. Estes dados juntamente com os obtidos no presente trabalho indicam que os processos eletro-Fered-Fenton e foto-eletro-Fered-Fenton associados a outros processos são bem razoáveis para a remoção de cargas orgânicas elevadas de efluentes, embora exijam o uso de energia elétrica e a adição de eletrólito de suporte nas amostras. Assim, optou-se em tratar amostras de ARC usando os processos Fered-Fenton e foto-Fered-Fenton.

#### **4.5 - TRATAMENTO DAS ARC USANDO OS PROCESSOS FERED-FENTON E FOTO-FERED-FENTON**

Para a realização destes tratamentos, amostras de ARC de 0,6 L pré-tratadas foram submetidas aos processos Fered-Fenton e foto-Fered-Fenton por um tempo de 120 min nas seguintes condições experimentais: [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 2,65 x 10<sup>-1</sup> mol L<sup>-1</sup>; [Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.7H<sub>2</sub>O] = 3,6 x 10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup> e pH = 3,0. Para o acompanhamento dos experimentos, assim como nos ensaios anteriores, alíquotas de 5,0 mL de amostra foram retiradas em distintos tempos para realização das análises de DQO. A imagem da Figura 4.10 ilustra o aparato empregado para o tratamento das amostras de ARC usando o processo foto-Fered-Fenton. Para o processo Fered-Fenton, foi utilizado o mesmo arranjo experimental sem a utilização da lâmpada UVA de 4 W ( $\lambda_{\text{máx}} = 365$  nm).



FIGURA 4.10: Imagem ilustrando o aparato empregado para o tratamento de amostras de ARC usando o processo foto-Fered-Fenton.

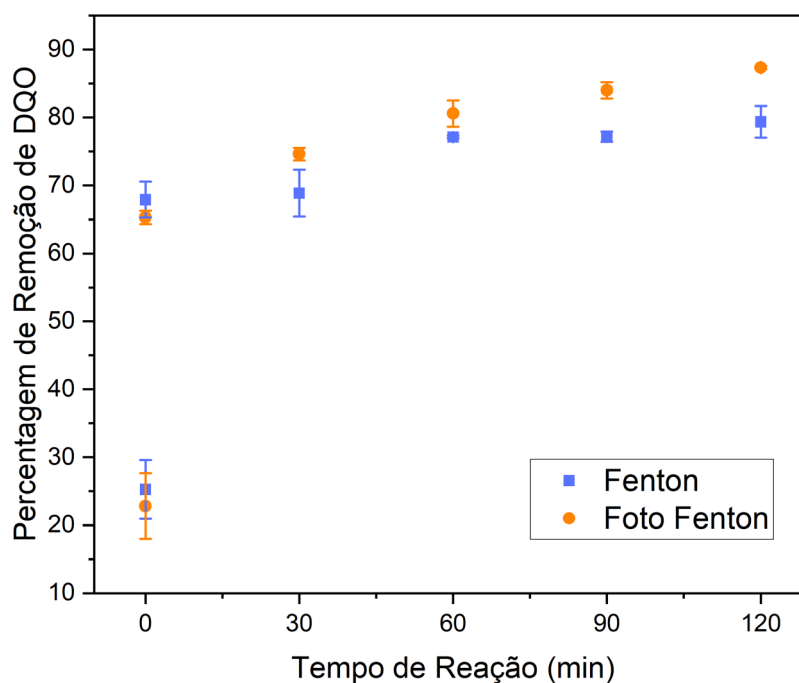


FIGURA 4.11: Percentagem de remoção de DQO  $[(1 - DQO_f/DQO_i) \times 100\%]$  em amostras de ARC submetidas aos processos Fered-Fenton e foto-Fered-Fenton.  $[H_2O_2] = 2,65 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $[Fe_2(SO_4)_3 \cdot 7H_2O] = 3,6 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $pH = 3,0$ .

A Figura 4.11 mostra os valores obtidos em triplicata de percentagem de remoção de DQO em amostras de ARC submetidas aos processos Fered-Fenton e foto-Fered-Fenton. A partir dos resultados desta Figura observa-se que, assim como nos tratamentos descritos anteriormente, há uma redução significativa da DQO já na adição dos reagentes de Fenton, atingindo um valor de cerca de 65%. Este fato não foi observado por MORAES (2012) em que uma remoção mais acentuada da DQO ocorreu apenas depois de 15 min, sendo da ordem de 80%. Isso pode ser explicado pela realização, no presente trabalho, do pré-tratamento de coagulação e filtração, que reduz a DQO em aproximadamente 20%, bem como as impurezas particuladas, tais como sólidos em suspensão e dissolvidos. Analisando-se o tempo de tratamento, nota-se que o processo foto-Fered-Fenton leva a uma maior remoção da DQO em comparação ao processo Fered-Fenton em concordância com os resultados reportados por MORAES (2012).

Comparando-se os resultados de remoção da DQO em amostras tratadas pelos processos eletro-Fered-Fenton (78%), foto-eletro-Fered-Fenton (86%), Fered-Fenton (76%) e foto-Fered-Fenton (87%), percebe-se que são bem parecidos. Isso pode significar que a eficiência destes tratamentos está principalmente na adição dos reagentes de Fenton; a aplicação de corrente elétrica contribui pouco para a eficácia destes tratamentos. Vale lembrar ainda o uso de somente uma lâmpada UVA, o que também reduz o consumo energético de 0,124 kW h no processo foto-eletro-Fered-Fenton para 0,012 kW h no processo foto-Fered-Fenton. A Tabela 4.3 a seguir mostra uma estimativa dos custos relacionados a cada tratamento aplicado, considerando as quantidades de reagentes e consumo de energia elétrica para o tratamento de 1 L de ARC (R\$/L<sub>ARC</sub>).

TABELA 4.3: Estimativa de custos\* de reagentes e energia elétrica consumida para os processos utilizados no tratamento da ARC.

<b>Custos (R\$/L<sub>ARC</sub>)</b>	Eletro-Fered-Fenton	Foto-Eletro-Fered-Fenton	Fered-Fenton	Foto-Fered-Fenton
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	1,15	1,15	1,15	1,15
<b>Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub></b>	0,48	0,48	0,48	0,48
<b>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	0,42	0,42	0,00	0,00
<b>Energia Elétrica</b>	0,09	0,12	0,00	0,01
<b>Custo Total</b>	2,14	2,17	1,63	1,64

\*Fonte: Elaborada pela autora.

#### 4.6 - QUADRO RESUMO DOS MELHORES PROCESSOS QUANTO À REMOÇÃO DE DQO, COT E TURBIDEZ NAS AMOSTRAS DE ARC USANDO O PROCESSO FOTO-FERED-FENTON

Tendo em conta os resultados obtidos e apresentados anteriormente, apresenta-se na Figura 4.12 os valores de percentagem de remoção de DQO, COT e turbidez para amostras de ARC submetidas aos processos de coagulação e foto-Fered-Fenton. Para o primeiro foi utilizado sulfato de alumínio  $[Al_2(SO_4)_3 \cdot 14-18H_2O]$  na concentração de  $10 \text{ g L}^{-1}$  como agente coagulante, seguido de filtração à vácuo. Para a realização do processo foto-Fered-Fenton foram utilizadas as seguintes condições experimentais:  $[H_2O_2] = 2,65 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $[Fe_2(SO_4)_3 \cdot 7H_2O] = 3,6 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $pH = 3,0$  e tempo de reação = 120 min. As análises de COT, DQO e turbidez foram realizadas na amostra bruta, após a coagulação e ao final do processo foto-Fered-Fenton.

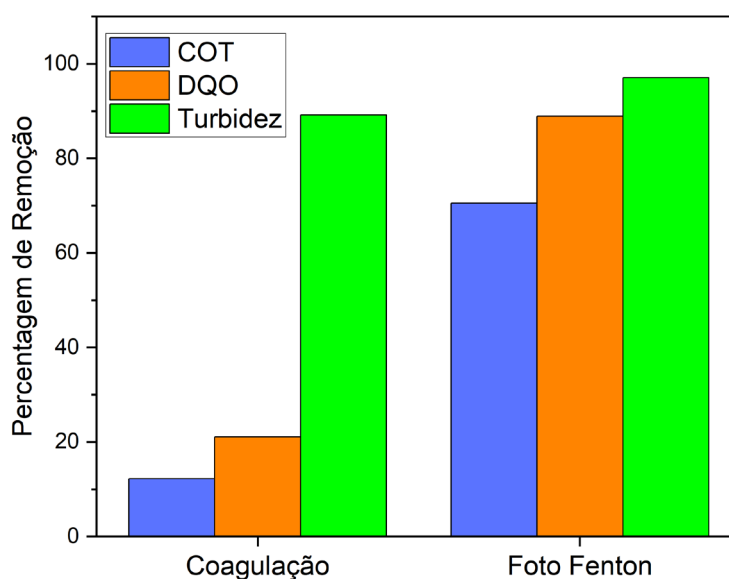


FIGURA 4.12: Percentagem de remoção  $[(1 - X_f/X_i) \times 100\%]$  de impurezas particuladas (avaliadas por análises de COT, DQO e turbidez) de amostras de ARC submetidas aos processos de coagulação e foto-Fered-Fenton

Com base nos resultados da Figura 4.12, tem-se uma percentagem de remoção de turbidez em torno de 89% somente após o processo de coagulação e

97% ao final do tratamento foto-Fered-Fenton. Estes dados indicam mais uma vez a eficiência do processo de coagulação para a remoção significativa da turbidez das ARC.

Com relação à remoção de COT, observou-se uma queda de 12,2% após pré-tratamento de coagulação e 70,5% ao final do processo foto-Fered-Fenton. MORAES (2012), relata de remoção de COT de 68% e 93% após tratamento com os processos Fered-Fenton e foto-Fered-Fenton, respectivamente.

Merece destaque o resultado obtido neste trabalho para a remoção de DQO, uma vez que, diferentemente dos demais parâmetros, existe uma legislação específica, estabelecendo padrões e condições para o lançamento de efluentes, como mencionado anteriormente. De acordo com a Figura 4.12, a percentagem de remoção de DQO após o pré-tratamento de coagulação foi de 21% e após o tratamento com o processo foto-Fered-Fenton de 87%. Em seu trabalho, MORAES (2012) reporta os seguintes valores de percentagem de remoção de DQO: 90% e 98% após tratamento com os processos Fered-Fenton e foto-Fered-Fenton, respectivamente. Embora os resultados obtidos no presente trabalho sejam menores do que os relatados por MORAES (2012), é preciso lembrar que no trabalho deste autor foram utilizados reagentes de Fenton com valores de concentração duas vezes maior que os do presente trabalho. Enquanto no trabalho de MORAES (2012) foram utilizados valores de concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  de  $5,3 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  e  $7,2 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , no presente trabalho estes valores foram de  $2,65 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  e  $3,6 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente. Além disso, no trabalho de MORAES (2012) as amostras de ARC tinham um valor inicial de DQO de  $4484 \text{ mg L}^{-1}$ , enquanto neste trabalho tinham um valor de  $9067 \text{ mg L}^{-1}$ . Conforme constatado aqui, quanto maiores os valores de concentração dos reagentes Fenton, melhor a eficiência de remoção da carga orgânica. Mesmo utilizando menores valores de concentração destes reagentes, o resultado obtido no presente trabalho pode ser considerado bem-sucedido, uma vez que atende a condição estabelecida na deliberação normativa conjunta do Conselho Estadual de Política Ambiental – COPAM e do Conselho Estadual de Recursos Hídricos do Estado de Minas Gerais – CERH-MG (COPAM/CERH – MG) nº 8, de 21 de novembro de 2022 (COPAM, 2022), para lançamento de efluentes em corpos de água, a saber: “tratamento com eficiência de redução de DQO em no mínimo 80% e média anual igual ou superior a 85% pra os demais sistemas”.



As Figuras 4.13 e 4.14 apresentam imagens, mostrando a diferença visual de uma amostra de ARC previamente tratada antes e após ser submetida ao processo foto-Fered-Fenton.

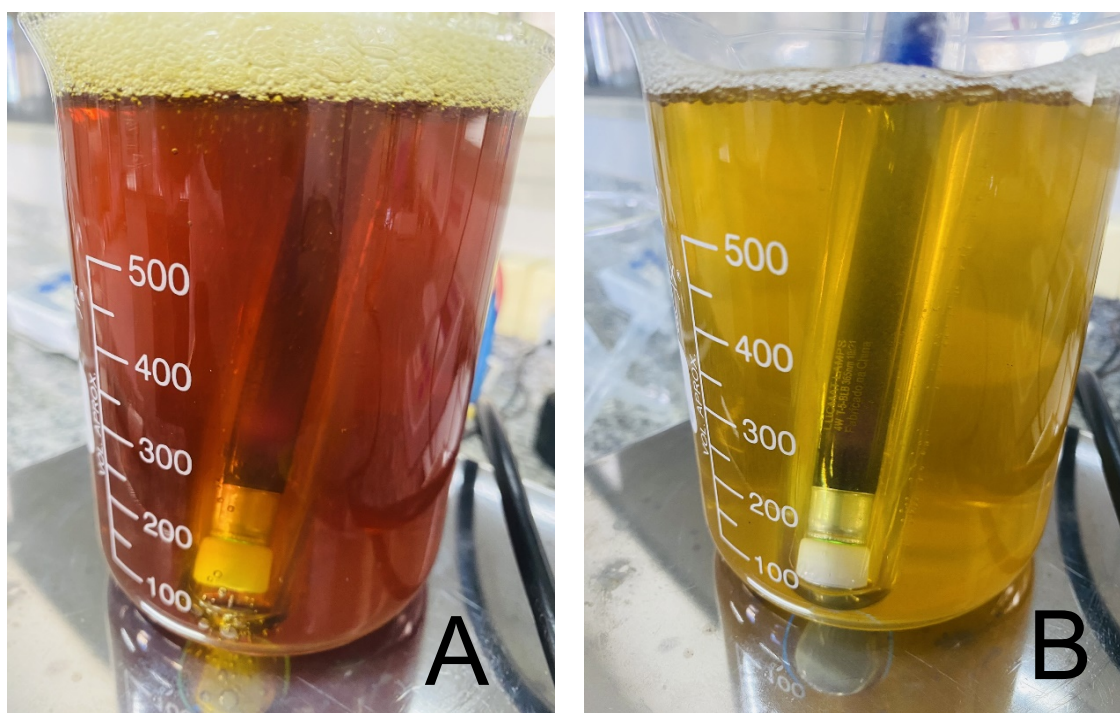


FIGURA 4.13: Imagens de uma amostra de ARC pré-tratada por coagulação e submetida ao processo foto-Fered-Fenton (A) no início e (B) ao final do tratamento (após 120 min de reação).

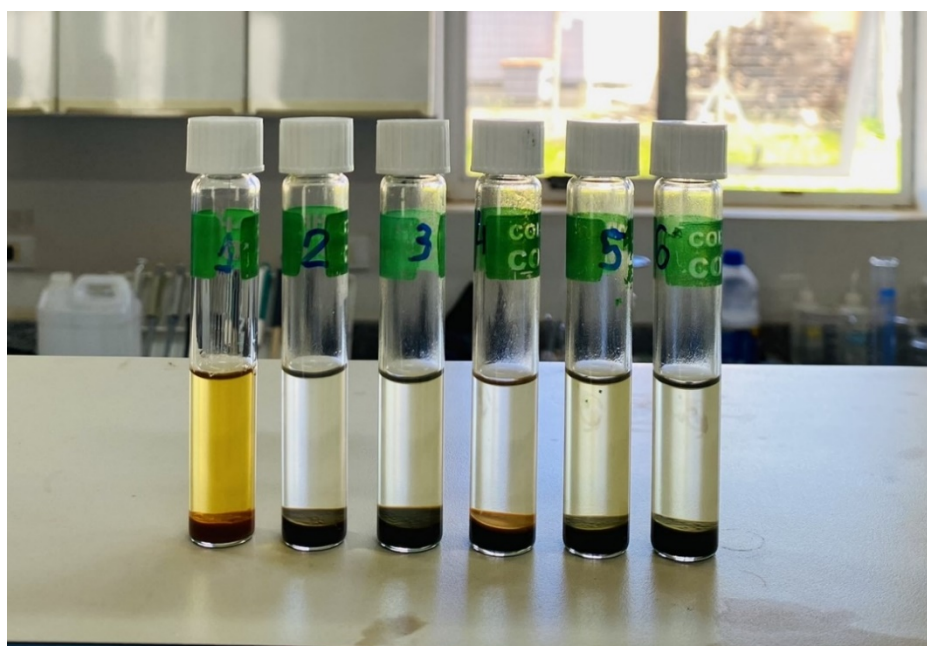


FIGURA 4.14: Imagens de amostras durante o tratamento foto-Fered-Fenton após sedimentação de hidróxido férrico, nos tempos, da esquerda para a direita: 0, 30, 60, 90, 120 (pH ajustado para 9,0).



Na Figura 4.13, pode-se observar uma notável diferença de cor entre a etapa de adição dos reagentes de Fenton (A) e o estado após 120 min de tratamento (B). No entanto, é importante ressaltar que ao final do processo de tratamento, ainda é perceptível a presença de uma coloração amarela, que pode ser atribuída à presença de íons  $\text{Fe}^{3+}$  na solução, antes da correção do pH para 9,0. A Figura 4.14 ilustra as amostras após a finalização da reação de Fenton, alcançada mediante o ajuste do pH para 9,0, o que induziu a formação e subsequente sedimentação de hidróxido férrico. Notavelmente, após o processo de centrifugação, observa-se a efetiva remoção da coloração das amostras, evidenciando a eficácia do tratamento.

Os tratamentos das ARC neste estudo envolveram o uso de sulfato de alumínio como agente coagulante, e sulfato ferroso como um dos reagentes de Fenton. Estes processos geraram resíduos de hidróxidos de alumínio e de ferro (Figura 4.14). Apesar dos resultados obtidos serem considerados bem-sucedidos, não podemos nos furtar de apontar a presença dos resíduos citados ao final do tratamento. A presença de hidróxidos férrico e de alumínio nesses resíduos pode ser problemática devido aos seus potenciais impactos ambientais, à toxicidade para organismos aquáticos, aos desafios de gerenciamento e às preocupações com a saúde humana. Portanto, é importante adotar práticas adequadas de gestão de resíduos e considerar alternativas sustentáveis para minimizar esses impactos negativos, como por exemplo a recuperação destes hidróxidos utilizando-se o processo de calcinação e etapas adicionais de purificação para remoção de impurezas e ajuste de suas características físicas e químicas para sua reutilização.

## 5 - CONCLUSÕES

Após a realização de todas as etapas propostas neste estudo; as seguintes observações e conclusões podem ser feitas.

A partir da caracterização de amostras de ARC coletadas no IFSULDEMINAS, *Campus Muzambinho*, foi possível observar uma grande quantidade de matéria orgânica, além da presença de sólidos dissolvidos, evidenciando a necessidade de tratamento deste efluente.

Visando reduzir as quantidades de contaminantes presentes nas amostras de ARC, foi necessária a realização de um pré-tratamento, usando o processo de coagulação. Após o estudo do uso de diferentes concentrações do agente coagulante sulfato de alumínio  $[Al_2(SO_4)_3]$ , chegou-se à concentração mais eficiente de  $10\text{ g L}^{-1}$ , tendo como resultado uma remoção de DQO próxima a 20%.

Após o pré-tratamento de amostras de ARC foi necessário o estudo de alguns parâmetros dos processos de eletro-Fered-Fenton e foto-eletro-Fered-Fenton, tais como: densidade de corrente e concentração dos reagentes de Fenton, chegando-se nos seguintes valores:  $j = 60\text{ mA cm}^{-2}$ ;  $[H_2O_2] = 2,65 \times 10^{-1}\text{ mol L}^{-1}$  e  $[Fe_2(SO_4)_3 \cdot 7H_2O] = 3,6 \times 10^{-2}\text{ mol L}^{-1}$ . A aplicações de tais parâmetros àqueles processos resultou em uma eficiência de redução de DQO da ordem de 78% e 86%, respectivamente.

A título de comparação, foram testados os processos Fered-Fenton e foto-Fered-Fenton, com a utilização das mesmas condições citadas anteriormente:  $[H_2O_2] = 2,65 \times 10^{-1}\text{ mol L}^{-1}$  e  $[Fe_2(SO_4)_3 \cdot 7H_2O] = 3,6 \times 10^{-2}\text{ mol L}^{-1}$ . Nestas condições, a eficiência do tratamento atingiu um resultado de 76% para o processo Fered-Fenton e 87% para o processo foto-Fered-Fenton, destacando-se uma eficiência maior destes processos.

Por fim, a percentagem de remoção de DQO de amostras de ARC submetidas ao pré-tratamento de coagulação foi de 21% e após o tratamento com o processo foto-Fered-Fenton de 89%. Com relação à turbidez, a combinação destes processos se mostrou extremamente eficiente, chegando a alcançar 97% de remoção. Além disso, essa mesma combinação de processos também promoveu uma remoção de COT da ordem de 70%.

Após a finalização dos tratamentos estudados, pode-se concluir que o uso da combinação dos tratamentos de coagulação e de oxidação avançada de foto-

Fered-Fenton se mostrou eficiente para a remoção de contaminantes orgânicos das ARC, com uma eficiência de remoção de DQO de cerca de 87%, atendendo a condição estabelecida na Deliberação Normativa Conjunta do COPAM/CERH – MG nº 08 de 21 de novembro de 2022 – MG (COPAM, 2022), que requer tratamento com eficiência de redução de DQO em no mínimo 80% e média anual igual ou superior a 85%. Portanto, a combinação de tratamentos empregada no presente trabalho pode ser considerada eficiente para a remoção da carga orgânica das ARC.

O tratamento de água residuária de café desempenha um papel essencial na busca pela sustentabilidade na indústria cafeicultora. Como líder mundial na produção de café, o Brasil enfrenta o desafio de gerenciar eficazmente as águas residuárias geradas durante o processamento do café. A adoção de tecnologias mais sustentáveis tem o potencial de transformar essas águas residuais em recursos valiosos e contribuem para a redução do impacto ambiental e a promoção da sustentabilidade na produção de café, alinhando-se aos princípios da gestão responsável dos recursos hídricos e à proteção dos ecossistemas aquáticos.

## **6 - TRABALHOS FUTUROS**

Neste capítulo, serão delineadas as direções promissoras para futuras pesquisas no campo do tratamento de Águas Residuárias de Café (ARC). Os trabalhos futuros têm como objetivo aprimorar ainda mais os processos de tratamento e explorar alternativas que possam otimizar a eficiência e a sustentabilidade do tratamento das ARC.

### **1) Estudo de Agentes Coagulantes Biodegradáveis**

Um dos caminhos futuros interessantes é a exploração de agentes coagulantes biodegradáveis. Dentre esses agentes, destaca-se o estudo aprofundado de sementes de moringa, quitosana e outros recursos naturais que possam atuar como coagulantes eficazes na remoção de poluentes das ARC. Estes coagulantes biodegradáveis têm o potencial de serem alternativas ecologicamente sustentáveis em comparação aos produtos químicos convencionais. Os estudos podem incluir a otimização das doses, análises de eficácia de remoção de poluentes e avaliações de custo-benefício.

### **2) Estudo sobre a Reutilização de Hidróxido Férrico e de Alumínio**

A reutilização dos hidróxidos férrico e de alumínio, provenientes do tratamento das ARC também merece atenção. Investigar as possibilidades de reciclagem desses coagulantes residuais pode reduzir significativamente tanto o impacto ambiental quanto os custos operacionais dos processos de tratamento.

### **3) Confecção e Testes de Sistemas de Tratamento em Escala Piloto**

Outra linha de pesquisa importante envolve a confecção e testes de sistemas de tratamento usando coagulação e Processos Oxidativos Avançados em escala piloto. Pode-se construir e avaliar sistemas de tratamento com capacidades moderadas, por exemplo, 10 L, para investigar a viabilidade das tecnologias em condições mais representativas. Posteriormente, ampliando o escopo, sistemas com capacidades de 100 L podem ser desenvolvidos e testados. Esses sistemas em escala piloto permitirão uma compreensão mais precisa do desempenho das tecnologias em condições próximas às da escala real.

### **4) Utilização de Radiação Solar no Tratamento das ARC**

O estudo da aplicação da radiação solar para os processos de tratamento das ARC é uma direção de pesquisa importante que deve ser também mencionada. Investigar como a energia solar pode ser efetivamente aproveitada para

alimentar os sistemas de tratamento de ARC, como o processo foto-Fered-Fenton, pode reduzir os custos operacionais e tornar o tratamento mais sustentável.

### **5) Reatores de Leito Fluidizado para Geração de Biogás**

Os reatores de leito fluidizado são reconhecidos por sua eficiência na geração de biogás e são aplicáveis em diversas escalas. Sua capacidade de converter resíduos orgânicos em uma fonte de energia renovável, como o biogás, os torna uma opção atraente na busca por soluções energéticas mais sustentáveis no tratamento da ARC.

Essas propostas de trabalhos futuros representam uma extensão significativa das pesquisas realizadas até o momento no presente trabalho e podem contribuir para aprimorar ainda mais as estratégias de tratamento das ARC, tornando-as mais sustentáveis, eficientes e economicamente viáveis.

## 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIC – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE CAFÉ. *O café brasileiro na atualidade*. Disponível em: <https://estatisticas.abic.com.br/estatisticas/producao-agricola-2/> Acesso em: 20/09/2023.

ALEMAYEHU, Y.A.; ASFAW, S.L. & TIRFIE, T.A. *Management options for coffee processing wastewater. A review*. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, 22, p. 454-469, 2020.

ALMEIDA, P. F. P., LIMA, A. L. R., & VITÓRIA, E. L. *Estudo econômico de métodos de colheita de café conilon: um estudo de caso*. In: X Simpósio de Pesquisa dos Cafés do Brasil, 2019.

ALMEIDA, L.C. *Otimização do Processo de Mineralização de Compostos Orgânicos Utilizando Sistemas Eletro-Fenton e Fotoeletro-Fenton por Irradiação UV Artificial e Solar*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2011. Tese de doutorado, 144 p.

ALVES, H.M.R.; VOLPATO, M.M. L.; VIEIRA, T.G.C.; BORÉM, F.M. & BARBOSA, J.N. *Características ambientais e qualidade das bebidas dos cafés do estado de Minas Gerais*. **Informe Agropecuário**, v. 32, n. 261, p. 18-29, 2011.

APHA – AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 19<sup>th</sup> ed., Washington, APHA/WEF/AWWA, 1995. 1400p.

AQUINO, J. M.; PEREIRA, G.F.; ROCHA-FILHO, R.C.; BOCCHI, N. & BIAGGIO, S.R. *Combined coagulation and electrochemical process to treat and detoxify a real textile effluent*. **Water, Air, & Soil Pollution**, 227, 1-12, 2016.

BORÉM, F.M.; *Processamento do café* In: Borém, F.M.; **Pós-colheita do Café**. Lavras, Editora da UFLA, 2015. p. 127-158.

BRASIL – MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE DO BRASIL, RESOLUÇÃO CONAMA n° 357 de 17 de março de 2005. *Classificação de águas, doces, salobras e salinas do Território Nacional*. CONAMA – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Publicado no D.O.U.

BRASIL – MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE – DO BRASIL, RESOLUÇÃO CONAMA n°430 de 13 de maio de 2011. *Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução n° 357, de 17 de março de 2005*. CONAMA – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Publicado no D.O.U.

BRILLAS, E.; SIRÉS, I. & OTURAN, M.A. *Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry*, **Chemical Reviews**., 109, 6570-6631, 2009.

CAMPOS, R.C.; PINTO, V.R.A.; MELO, L.F.; ROCHA, S.D. & COIMBRA, J.S. *New sustainable perspectives for “Coffee Wastewater” and other by-products—A critical review*. **Future Foods**, vol.4, Artigo 100058, 2021.

CAMPOS, C.M.M.; CARMO, A.C DO & LUIZ, F.A.R. *Impacto ambiental causado pela poluição hídrica proveniente do processamento úmido do café*. **Revista Cafeicultura**, Patrocínio, v. 1, n. 4, 2002.

CAMPOS, C.M.M.; PRADO, M.A.C. & PEREIRA, E.L. *Caracterização físico-química, bioquímica e energética da água residuária do café processado por via úmida*. **Bioscience Journal**, 26, p. 514-524, 2010.

CLIFFORD, M.N.; JOHNSTON, K.L.; KNIGHT, S. & KUHNERT, N. *Hierarchical scheme for LC-MS n identification of chlorogenic acids*. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 51(10), 2900-2911, 2003

CONAB - COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. ACOMPANHAMENTO DA SAFRA BRASILEIRA DE CAFÉ. Brasília, DF, v. 10, n. 2, 2023.

CONAB – COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO.

<https://www.conab.gov.br/ultimas-noticias/5175-producao-de-cafe-esta-estimada-em-54-36-milhoes-de-sacas-3-maior-na-serie-historica>. Acesso: 20/09/2023.

COPAM – CONSELHO ESTADUAL DE POLÍTICA AMBIENTAL E CERH - CONSELHO ESTADUAL DE RECURSOS HÍDRICOS DO ESTADO DE MINAS GERAIS. *Deliberação Normativa Conjunta COPAM-CERH/MG Nº 8*, De 21 de Novembro de 2022.

CRUZ-SALOMÓN, A.; RÍOS-VALDOVINOS, E.; POLA-ALBORES, F.; LAGUNAS-RIVERA, S.; MEZA-GORDILLO, R. & RUÍZ-VALDIVIEZO, V. M. *Evaluation of hydraulic retention time on treatment of coffee processing wastewater (CPWW) in EGSB bioreactor*. **Sustainability**, 10(1), 83, 2017.

DOURADO, A.C.C. *Uso de Coagulantes Verdes Extraídos em Solução Salina no Tratamento da Água Residuária do Processamento do Café*. Viçosa, Programa de Pós-graduação em Engenharia Agrícola, 2022. Dissertação de Mestrado, 2022. 72 p.

GARCIA, G.O.; FERREIRA, P.A.; MATOS, A.T.; RUIZ, H.A. & MARTINS-FILHO, S. *Alterações químicas em três solos decorrentes da aplicação de águas residuárias da lavagem e despolpa de frutos do cafeeiro conilon*. **Engenharia na Agricultura**, 16, p. 416-427, 2008.

GARDIMAN JUNIOR, B.S. *Tratamento Eletrolítico da Água Residuária do Café: Otimização e Modelagem*. Alegre, Programa de Pós-Graduação em Produção Vegetal do Centro de Ciências Agrárias e Engenharias da Universidade Federal do Espírito Santo, 2018. Tese de doutorado, 112 p.

HASSAN, I.; CHOWDHURY, S.R.; PRIHARTATO, P.K. & RAZZAK, S.A. *Wastewater Treatment Using Constructed Wetland: Current Trends and Future Potential*. **Process**, v.9, n.11, p.1917, 2021.

- IBARRA-TAQUEZ, H.N.; DOBROSZ-GOMEZ, I. & GOMEZ, M.Á. *Optimización multiobjetivo del proceso Fenton en el tratamiento de aguas residuales provenientes de la producción de café soluble*. **Información Tecnológica La Serena**, v. 29, n. 5, p. 111-122, 2018.
- 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. 1–11, 2020.
- KIFLAY, E.; SELEMANI, J.; NJAU, K. *Integrated constructed wetlands treating industrial wastewater from seed production*. **Water Practice & Technology**, v.16, n.2, p.504-515, 2021.
- KONDO, M.M.; MORAES, R.G.M.; ANDRADE, S.J. & SILVA, M.R.A. *Processos Fenton e foto-Fenton no tratamento de águas residuárias dos frutos do cafeeiro*. **Coffee Science**, 9, p. 506-515, 2014.
- LEPE-CERVANTES, D.; LEON-BECERRIL, E.; GOMEZ-ROMERO, J. & GARCIA-DEPRAECT, O.A.L.L. *Anaerobic Digestion of Coffee Wastewater from a Fast Inoculum Adaptation Stage, Replacement of Complex Substrate*. v. 11, n. 5, p. 374–378, 2017.
- LINCOLN, T. ZEIGER, E. *Fisiologia vegetal*. 3. ed. Porto Alegre: Artmed, 2004. 720 p.
- LOPES, P.R.; ARAÚJO, K.C.S.; LOPES, I.M.; RANGEL, R.P.; DE FREITAS SANTOS, N.F. & KAGEYAMA, P.Y. *Uma análise as consequências da cafeicultura convencional e as opções de modelos sustentáveis de produção—agricultura orgânica e agroflorestal*. **REDD—Revista Espaço de Diálogo e Desconexão**, 2014.
- MATOS, A.T.; *Tratamento de resíduos na pós-colheita do café*. In: Borém, F.M.; Pós-colheita do Café. Lavras, Editora da UFLA, p. 159-201, 2015.
- MATOS, A.T & LO MÔNACO, P.A. *Tratamento e aproveitamento agrícola de resíduos sólidos e líquidos da lavagem e despulpa de frutos do cafeeiro*. **Engenharia na agricultura**. Boletim técnico 7, Viçosa, UFV, 68 p, 2003.
- MELO, A.C.P.; SOUSA, A.P.; CARVALHO, J.J. & SALOMÃO, L.C. *Utilização de água residuária do processo pós-colheita do café na produção de mudas do cafeeiro*. **Irriga**, Botucatu, v. 16, n. 4, p. 413-423, 2011.
- MORAES, R.G.M. *Aplicação de Processos Fenton e Foto-Fenton para Tratamento de Efluente Proveniente do Despulpamento de Café Via Úmida*. Itajubá, Universidade Federal de Itajubá, 2012. Dissertação de mestrado, 74p.
- NOGUEIRA, R.F.P; TROVÓ, A.G.; SILVA, M.R.A. DA & VILLA, R.D. *Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton*. **Química nova**, 30, p. 400-408, 2007.
- PIN, B.V.R; BARROS, R.M.; LORA, E.E.S.; DEL OLMO, O.A.; DOS SANTOS, I.F.S.; RIBEIRO, E.M. & DE FREITAS ROCHA, J.V. *Energetic use of biogas from the*



*anaerobic digestion of coffee wastewater in southern Minas Gerais, Brazil.* **Renewable Energy**, 146, p. 2084-2094, 2020.

SILVA, J.R.R.; RIBEIRO, A.C.; DOS SANTOS, L.F.O.; BERSANETTE, G.D. & CONTE, H. *Wetlands construídas para tratamento de efluentes industriais: revisão.* **Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais**, 13(4), p. 232-248, 2022.

SELVAMURUGAN, M.; DORAISAMY, P.; MAHESWARI, M. & NANDAKUMAR, N.B. *High rate anaerobic treatment of coffee processing wastewater using upflow anaerobic hybrid reactor.* **Iranian Journal of Environmental Health Science and Engineering**, v. 7, n. 2, p. 129–136, 2010.

TASSI, F. G. *Metodologias para tratamento de efluentes têxteis: uma revisão.* Lagoa do Sino, Curso de Engenharia Ambiental – UFSCar, 2022. Trabalho de Conclusão de Curso, 56 p.

TEIXEIRA, C.P.A.B. & JARDIM, W.F. *Processos oxidativos avançados: conceitos teóricos.* **Caderno temático**, v. 3. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

VASCO, J.Z. *Procesamiento de frutos de café por via humeda y generación de subproductos.* III Seminário Internacional sobre Biotecnologia na Agroindústria Cafeeira, Londrina, PR, v.3, p. 345-355, 1999.

VEROLI, A. B. *Estudo da Eletro-Oxidação do Paracetamol Utilizando um Reator Eletroquímico em Fluxo com Eletrodo de Diamante Dopado com Boro.* São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2017. Tese de doutorado, 113 p.

VITTORETTO, B. N. *Café e o surgimento do mercado de commodities no século XIX.* **Revista Educação Pública**, 13(4), 2013.

YE Z.; ZHANG H.; YANG L.; WU, L.; QIA, Y.; GENG, J. & CHEN, M. *Effect of a solar Fered-Fenton system using a recirculation reactor on biologically treated landfill leachate.* **Journal of Hazardous Materials**, 319, p. 51-60, 2016.

ZAYAS, T., P.; GEISLER, G. & HERNANDEZ, F. *Chemical oxygen demand reduction in coffee wastewater through chemical flocculation and advanced oxidation processes.* **Journal of Environmental Sciences**, 19(3), p. 300-305, 2007.