

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
MESTRADO EM MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS**

RENAN GASPAR MAGALHÃES MORAES

**APLICAÇÃO DE PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON PARA TRATAMENTO
DE EFLUENTE PROVENIENTE DO DESPOLPAMENTO DE CAFÉ “VIA ÚMIDA**

Itajubá/MG
Setembro /2012

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
MESTRADO EM MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS**

RENAN GASPAR MAGALHÃES MORAES

**APLICAÇÃO DE PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON PARA TRATAMENTO
DE EFLUENTE PROVENIENTE DO DESPOLPAMENTO DE CAFÉ “VIA ÚMIDA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Itajubá, como requisito para obtenção do título de Mestre em Meio Ambiente e Recursos Hídricos.

Área de concentração: tratamento de efluentes

Orientadora: Prof^a. Dra. Márcia Matiko Kondo

Co-Orientadora: Prof^a. Dra. Milady Renata Apolinário da Silva

Itajubá, 2012

Ficha Catalográfica

Folha de Aprovação

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ

RENAN GASPAR MAGALHÃES MORAES

APLICAÇÃO DE PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON PARA TRATAMENTO DE EFLUENTE PROVENIENTE DO DESPOLPAMENTO DE CAFÉ “VIA ÚMIDA

Dissertação aprovada por banca examinadora em 29 de Outubro 2012, conferindo ao autor o título de ***Mestre em Meio Ambiente e Recursos Hídricos***.

Banca Examinadora:

Profª Drª Márcia Matiko Kondo (Orientadora)

Profª Drª Milady Renata Apolinário da Silva (Co-Orientadora)

Prof. Dr. Sandro José de Andrade

Prof. Dr. Alam Gustavo Trovó

Itajubá

2012

AGRADECIMENTOS

Gostaria de deixar um agradecimento especial para meus pais (Terezinha e Osmar), para o meu Irmão (Juliano) e para minha noiva Camila. Estes são, com certeza, os pilares que sempre me sustentaram e que sempre vão me sustentar em tudo que eu já fiz e farei.

Agradeço, também, a Márcia Kondo, orientadora, pelos ensinamentos e paciência durante todo o processo de elaboração deste trabalho e João Victor e Elaine do laboratório pela grande e valiosa ajuda durante todo o tempo em que eu ficava no Laconfiq para realização das análises para elaboração deste trabalho.

Pai do céu protegei-me.

Anjinho da guarda guardai-me.

Pelo amor de DEUS. Amém

RESUMO

A cultura de café apresenta papel importante no cenário econômico do Brasil. Por outro lado, quando há a utilização do processo de despolpa por via úmida, o efluente gerado, de 3 a 4 litros por kg de fruto processado, possui grande potencial poluidor, sobretudo devido à elevada carga orgânica, que quando dispostos *in natura* em cursos d' água ou no solo, pode trazer consideráveis implicações ambientais à qualidade destes, assim como causar degradação ou destruição da fauna e flora. Após várias análises chegou-se a conclusão de que a quantidade ideal entre $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e H_2O_2 para degradação da matéria orgânica contida nas amostras de ARC são $7,2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ de sulfato de ferro heptahidratado e $5,3 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ de peróxido de hidrogênio. Todos os processos de tratamento analisados tiveram elevada eficiência para a remoção de carga poluidora do efluente, sendo o tratamento com foto-Fenton, dos efluentes provenientes dos dois tipos de cultura analisados (Cultura Orgânica e Convencional), mais eficiente que o tratamento com Fenton. No processo foto-Fenton, se observou, após 2 horas de reação sob luz solar, uma remoção de DBO, DQO e COT da ordem de 100, 98 e 88% respectivamente. Com relação à toxicidade, avaliada após tratamento com foto-Fenton e após o tratamento com o reator anaeróbico de fluxo ascendente (UASB ou RAFA), verificou-se que após o tratamento com o UASB aumentou-se a toxicidade do efluente e que não há diferença significativa entre as toxicidades das amostras bruta e após o tratamento com foto-Fenton.

PALAVRAS-CHAVE: *Café, Água Residuária de Café (ARC), Fenton, foto-Fenton, tratamento de efluente.*

ABSTRACT

The coffee culture has an important role in the Brazil's economic scenario. Although, when we use the wet method in the pulping process, the effluent generated, around 3 or 4 liters by kg of processed grains, has a considerable pollutant potential, mainly due to its organics load, that when released *in natura* in water resources or on the soil, it can bring considerable environments implications and cause degradation or destruction of the fauna and flora as well. After many analysis, it was concluded that the ideal amount of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and H_2O_2 to degrade organic matter of the coffee wastewater are $7,2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ iron sulfate heptahydrate and $5,3 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ hydrogen peroxide. All the treatment processes analyzed reached a good efficiency to remove the pollutant load from the effluent, where was observed that the treatment of the wastewater with Photo-Fenton, for both wastewaters (from organic and conventional cultures), more efficient than the treatment with Fenton. In the Photo-Fenton process, we observed, after 2h of reaction under sunlight, a decrease in the values of BOD, QOD and TOC of 100, 98 e 88% respectively. Regarding the toxicity, evaluated after the treatment of the effluent with Photo-Fenton and after it pass through the Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB), it was verified that the UASB treatment raised the toxicity of the effluent and that there isn't a substantial difference between the toxicity of the crude sample and the effluent treated with Photo-Fenton.

KEY-WORDS: *Coffee, Coffee Wastewater, Fenton, photo-Fenton, Treatment of effluent.*

LISTA DE FIGURAS

Figura 2: Evolução do consumo interno de café no Brasil.....	6
Figura 3: Visão geral da máquina despulpadora de café.....	9
Figura 4: Lavador/separador de grãos.....	10
Figura 5: Despulpador de café.....	10
Figura 6: Componentes do fruto de café.....	11
Figura 7: Ilustração de um reator UASB com seus principais componentes.....	16
Figura 8: Sistemas mais utilizados de POAs.....	17
Figura 9: Coleta da ARC após o despulpamento.....	26
Figura 10: Frascos para análise de DBO.....	27
Figura 11: Foto da ARC antes (A) e depois (B) da adição de Fe^{2+} e H_2O_2	30
Figura 12: Formação de hidróxido de ferro III após a adição de NaOH.....	31
Figura 13: Sedimentação do hidróxido de ferro após a centrifugação.....	31
Figura 14: Reação de foto-Fenton no momento da adição de peróxido de hidrogênio.....	33
Figura 15: Filtragem da amostra e transferência para o frasco âmbar.....	34
Figura 16: UASB, de escala laboratorial, utilizado no tratamento da ARC.....	35
Figura 18: Etapa de contagem dos microorganismos para realização de ensaio de toxicidade.....	36
Figura 17: Ilustração das etapas no tratamento combinado - Análise análise de toxicidade nos pontos 1, 2 e 3.....	36
Figura 19: Curva de calibração de DQO obtida com o padrão biftalato de potássio.....	37
Figura 20: Eficiência do processo Fenton para cada uma das variações mássicas estudadas..	41
Figura 21: Eficiência de remoção de carga orgânica (DBO e DQO) para as ARCs de cultura convencional e orgânica.....	42
Figura 22: Determinação da quantidade de reagentes para a reação Fenton de degradação de ARC.....	43
Figura 23: Eficiência dos processos Fenton e foto-Fenton para remoção de DQO das ARCs de cultura orgânica e convencional.....	45
Figura 24: Eficiência dos processos Fenton e foto-Fenton para remoção de DBO das ARCs de cultura orgânica e convencional após 2h de reação.....	46
Figura 26: Eficiência dos processos Fenton e foto-Fenton para remoção de Cor das ARCs de cultura orgânica e convencional.....	49
Figura 27: Comparação entre as eficiências de degradação de carga orgânica nas amostras analisadas.....	50
Figura 28: Gráfico de efeitos para cada um dos experimentos.....	52
Figura 29: Intervalo de confiança ao nível de 95% para o teste de Tukey.....	53
Figura 30: Câmara de digestão do UASB utilizado para o pós-tratamento da ARC.....	54
Figura 31: Resultados dos ensaios de toxicidade aguda após 48 horas.....	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Diferenças das culturas orgânica e convencional de café.....	8
Tabela 2: Divisão do espectro UV de acordo com suas possíveis classificações.....	21
Tabela 3: DBO _{5,20} de alguns efluentes típicos	22
Tabela 4: Concentração máxima de THM em água potável de alguns países	24
Tabela 5: Resultados da caracterização das amostras coletadas em Junho de 2010	38
Tabela 6: Caracterização da nova amostra coletada em Julho de 2011.....	39
Tabela 7: Eficiência (%) dos dois POAs para a remoção de DQO das duas ARCs após 2h de reação.....	51
Tabela 8: Teste ANOVA para as eficiências dos diversos experimentos	51
Tabela 9: Dados referentes à aplicação do Teste de Tukey.....	52

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

λ : Comprimento de onda

ABIC: Associação Brasileira da Indústria do Café

Abs: Absorbância

ARC: Água Residuária de Café

CONAB: Companhia Nacional de Abastecimento

COT: Carbono Orgânico Total;

DBO: Demanda Bioquímica de Oxigênio

DBO_{5,20}: Demanda Bioquímica de Oxigênio em um período de 5 dias, mantidos a temperatura de 20 °C

DQO: Demanda Química de Oxigênio;

FeSO₄.7H₂O: Sulfato de ferro heptahidratado;

H₂O₂: Peróxido de oxigênio;

MAPA: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

POA: Processo Oxidativo Avançado;

RAFA: Reator Anaeróbico de Fluxo Ascendente

THM: Trihalometanos

UASB: Upflow Anaerobic Sludge Blanket

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. JUSTIFICATIVA	3
3. OBJETIVOS	4
3.1 <i>Objetivo geral</i>	4
3.2 <i>Objetivos específicos</i>	4
4. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	5
4.1 <i>Café</i>	5
4.1.1 Breve histórico do café no Brasil	5
4.1.2 Aumento do consumo interno	5
4.1.3 Cultivo de café orgânico e seu processo de certificação	6
4.1.4 Produção de café via seca e via úmida	8
4.2 <i>Legislação relacionada a efluentes</i>	11
4.3 <i>Tratamento de efluentes</i>	13
4.3.1 Importância.....	13
4.3.2 Tipos de tratamento	13
4.3.3 Controle do tratamento	14
4.4 <i>Sistema de tratamento biológico tipo UASB</i>	14
4.5 <i>Processo Oxidativo Avançado (POA)</i>	16
4.5.1 Introdução sobre POAs.....	16
4.5.2 Aplicações de POAs	17
4.5.3 Vantagens da utilização de POAs.....	18
4.5.4 Reação de Fenton.....	18
4.5.5 Reação foto-Fenton.....	20
4.5.6 Fatores intervenientes nas reações de Fenton e foto-Fenton	20
4.6 <i>Parâmetros de monitoramento</i>	21
4.6.1 Demanda Bioquímica de Oxigênio.....	21
4.6.2 Demanda Química de Oxigênio	22
4.6.3 Toxicidade	23
4.6.4 Carbono Orgânico Total	23
4.6.5 Espectroscopia de UV/Vis.....	24
4.6.6 Peróxido de hidrogênio.....	25
5. MATERIAIS E MÉTODOS	26
5.1 Coleta e armazenamento da Água Residuária de Café – ARC.....	26
5.2 Caracterização do efluente.....	26
5.2.1 DBO.....	27
5.2.2 Demanda Química de Oxigênio - DQO	28
5.2.3 pH	28
5.2.4 Determinação do teor de sólidos totais, totais fixos e totais voláteis	29
5.3 Quantificação da concentração de peróxido de hidrogênio.....	29
5.4 Processo Fenton.....	30
5.5 Aplicação dos POAs, Fenton e foto-Fenton, às ARCs de cultura orgânica e convencional.....	32
5.5.1 Características peculiares do processo foto-Fenton.....	33
5.6 COT	33

5.7	Espectroscopia UV/Vis	34
5.8	Tratamento combinado	35
5.8.1	Toxicidade	36
6.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
6.1	Caracterização do efluente.....	37
6.2	Otimização da proporção entre os reagentes para o processo Fenton	39
6.2.1	Confirmação da otimização da proporção de reagentes para o processo Fenton .	41
6.3	Determinação das quantidades de reagentes a partir da proporção obtida	42
6.4	Aplicação dos POAs Fenton e foto-Fenton nas ARCs de cultura orgânica e convencional	44
6.4.1	DQO	44
6.4.2	DBO.....	46
6.4.3	COT	47
6.4.4	Cor	48
6.4.5	Comparação das eficiências de remoção de carga orgânica para os diferentes tratamentos	49
6.5	Comparação da eficiência entre os métodos.....	51
6.6	Tratamento combinado foto-Fenton e UASB.....	53
6.6.1	Ensaio de toxicidade aguda	55
7.	CONCLUSÃO	56
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58

1. INTRODUÇÃO

É indiscutível a importância de todo o complexo da agroindústria do café na economia brasileira, tanto pela geração de renda quanto pela quantidade de trabalhadores vinculados a esta atividade. Em 2010, o Brasil produziu 48,09 milhões de sacas de 60 kg, dos quais foram exportados aproximadamente 60%. O Brasil continua sendo o maior produtor e exportador mundial do produto. Na Figura 1, é mostrado onde o Brasil se situa no contexto mundial com relação à produção e exportação de café (CONAB, 2011).

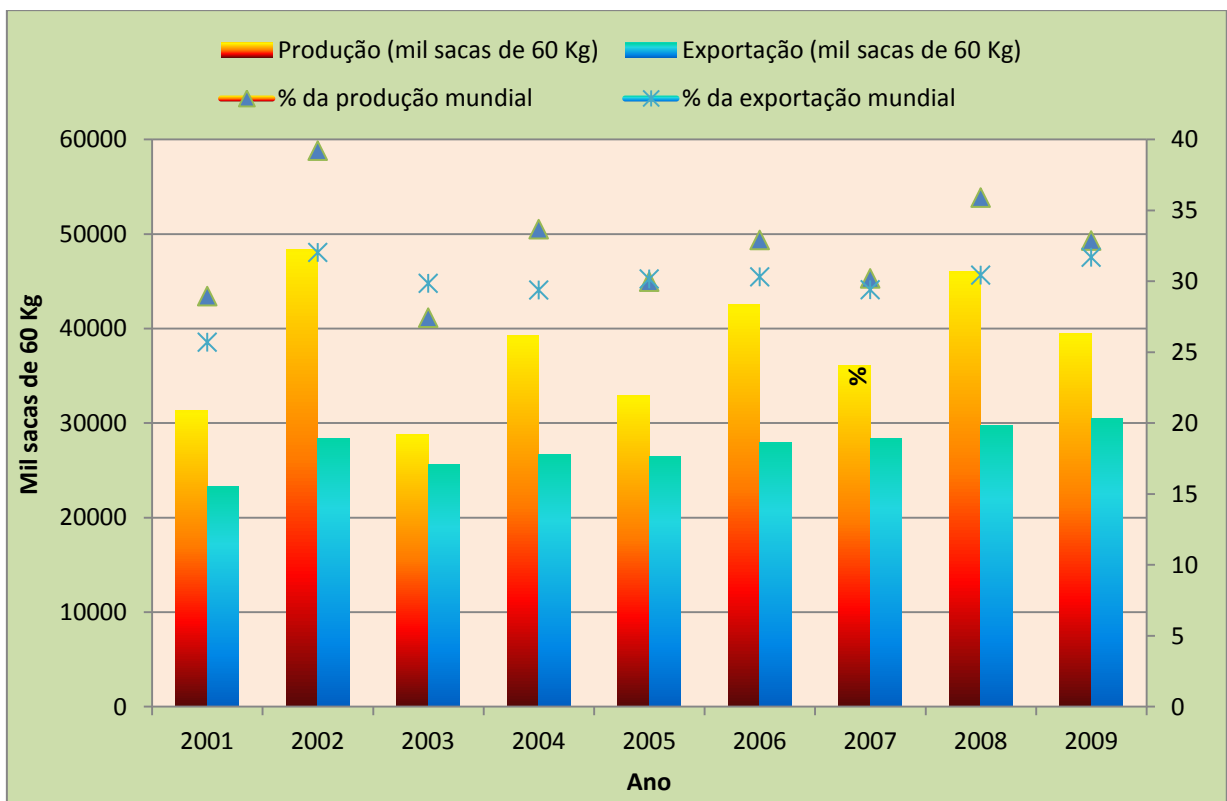


Figura 1: Brasil no contexto mundial de produção e exportação de café

Fonte: MAPA/SPAE/CONAB, OIC, 2010

Elaborado por: Renan Moraes

O preparo dos frutos de café, após a realização da colheita, pode ser realizado de duas formas: por via seca, gerando os “cafés de terreiro” ou “cafés naturais”, ou por via úmida, gerando os “cafés despulpados” ou “cafés cerejas e descascados”. Através do processo por via úmida, é possível produzir cafés despulpados, ou seja, sem casca e sem mucilagem, que podem ser fontes de fermentação indesejáveis, tornando provável a obtenção de um produto de melhor qualidade (MARTINS; AQUINO, 2008).

Porém, este processo por via úmida constitui uma potencial fonte poluidora, gerando de três a quatro litros de água residuária da lavagem e despolpa dos frutos do cafeeiro (ARC) por quilograma de fruto processado (MATOS et al., 2001).

Na cafeicultura brasileira 90% do preparo do café é realizado por via seca (MARTINS e AQUINO, 2008). Poucos agricultores empregam o processo de despolpa por via úmida. Ao utilizarem este processo, geram-se grandes quantidades de resíduos sólidos e líquidos, que quando dispostos *in natura* em cursos d' água ou no solo podem trazer consideráveis implicações ambientais à qualidade destes, assim como causar danos à fauna e flora (MATOS e LO MONACO, 2003). Assim como nos demais setores da economia, a sustentabilidade da atividade, a preservação ambiental e o respeito aos trabalhadores envolvidos se tornaram fatores exigidos pelos principais mercados de café (MATOS e LO MONACO, 2003; INSTITUTO OBSERVATÓRIO SOCIAL, 2003). Concomitantemente, tem havido maior fiscalização ambiental, para verificação do cumprimento da legislação vigente (MATOS e LO MONACO, 2003).

Assim, dentre as necessidades dos produtores que visam se manter bem estabelecidos e bem vistos num mercado cada vez mais exigente; seja no aspecto econômico, social ou ambiental, o tratamento da ARC, antes de ser disposta no ambiente, possui papel importante para a criação e preservação de uma boa imagem do produtor de café frente aos agentes envolvidos na sua atividade econômica, como, por exemplo, clientes e fornecedores de insumos.

Neste contexto, o presente trabalho propõe o tratamento da ARC proveniente da cultura de café da Fazenda Experimental de Machado – Unidade da EPAMIG, pelos Processos Oxidativos Avançados (POAs) Fenton e foto-Fenton, os quais têm despertado grande interesse das comunidades científica e industrial devido à sua alta eficiência na degradação de vários compostos orgânicos e seu baixo preço operacional (TEIXEIRA e JARDIM, 2004; NOGUEIRA et al., 2007). Os parâmetros, aqui adotados, para analisar e avaliar a eficácia do tratamento da ARC utilizando-se os processos Fenton e foto-Fenton foram demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), carbono orgânico total (COT), cor e turbidez, além da toxicidade, já que no processo de degradação, muitas vezes podem ser formados subprodutos mais tóxicos que os iniciais (TEIXEIRA e JARDIM, 2004; NOGUEIRA et al., 2007).

2. JUSTIFICATIVA

A principal justificativa para a realização do presente trabalho baseou-se, primordialmente, na necessidade de tratar a ARC.

Tal ação tem grande importância para os produtores, já que a crescente exigência por preservação do meio ambiente tem-se tornado um fator de extrema relevância no âmbito da competitividade e seletividade comercial, devendo os produtores se preocupar com o destino final de seus subprodutos (SOUZA et al, 1996).

Apesar da possibilidade de se tratar a ARC com processos de tratamentos biológicos, como o UASB, ou utilizá-la como insumo na fertirrigação, resolveu-se, neste trabalho, propor a utilização de POAs como uma forma de tratamento para este tipo de efluente, onde se espera obter uma alternativa eficiente e viável de ser adotada pelos produtores de café que utilizam o “processo por via úmida” como modo de produção do café.

Algumas vantagens da utilização dos POAs são: i) a possibilidade de mineralização do poluente e não somente a transferência de fase; ii) a possibilidade de serem usados em combinação com outros tipos de tratamento; iii) geralmente não necessitam de um pós-tratamento ou disposição final; iv) em geral melhoram as características organolépticas do efluente tratado; v) há a possibilidade de tratamento *in situ* (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Além das vantagens supracitadas, justificam-se a utilização de POAs em detrimento dos tratamentos biológicos, as dificuldades implícitas ao tratamento biológico devido a sua sensibilidade às condições ambientais e às características do efluente, como por exemplo, a presença de materiais tóxicos ou não biodegradáveis, a quantidade de biomassa gerada, o longo tempo envolvido na biodegradação da matéria orgânica e dificuldade para manter o sistema biológico em pH e temperatura adequados para ativação do sistema (AUGUGLIARO et al., 1991 apud TEIXEIRA; JARDIM, 2004). Soma-se a estas dificuldades a inviabilidade de se manter um reator biológico para ser utilizado apenas no período de colheita de café.

Já a fertirrigação, possibilita a redução de poluição ambiental e melhorias nas características químicas, físicas e biológicas do solo (MATTOS et al., 2003). Porém, deve-se tomar cuidado com o excesso de aplicação de ARC, já que pode causar salinização do solo (PAIVA, 2010) e a decomposição do fruto do cafeeiro de forma natural no solo pode propiciar a produção de fitotoxinas (MATOS, 2003).

Para a utilização de fertirrigação de forma a não causar maiores danos ambientais, é necessário a disponibilidade de grandes áreas agrícolas e solos apropriados, tornando esta

técnica, muitas vezes, ambiental e tecnicamente inviável quando se aplica apenas este tratamento para a ARC (OLIVEIRA et al., 2010).

3. OBJETIVOS

3.1 *Objetivo geral*

O objetivo geral do presente trabalho foi avaliar a aplicabilidade individual dos POAs Fenton e foto-Fenton, e combinado com processo biológico, visando a redução da carga orgânica da ARC.

3.2 *Objetivos específicos*

- Empregar os processos Fenton, foto-Fenton e foto-Fenton combinado com reator UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket), para decomposição da matéria orgânica presente na ARC;
- Avaliar qual a relação mássica ótima (proporção e quantidade) nos processos de Fenton e foto-Fenton para o tratamento das ARCs;
- Comparar a eficiência dos processos Fenton e foto-Fenton no tratamento da ARC e verificar qual o mais eficaz;
- Verificar se há melhora na eficiência do processo foto-Fenton quando combinado com tratamento posterior em um reator anaeróbico do tipo UASB;
- Monitorar a diminuição da carga orgânica nos diversos processos de tratamento através da quantificação da DQO, DBO e COT;
- Realizar testes de toxicidade.

4. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

4.1 Café

4.1.1 Breve histórico do café no Brasil

O médico alemão Leonhard Rauwolf foi quem descreveu o fruto pela primeira vez em um livro, atribuindo-lhe as características de ser uma bebida preta como tinta e útil para cuidar de moléstias, principalmente aquelas relacionadas ao estômago.

O café, original da Etiópia, começou a se tornar a grande riqueza do Brasil no início do século XIX. A primeira muda trazida para o Brasil veio da Guiana Francesa pelo sargento-mor Francisco de Mello Palheta que, em 1727, experimentou a bebida no palácio do governo do país. Ele conseguiu trazer mudas de café ao Brasil graças ao seu romance com a esposa do governador, que tinha proibido a venda de café aos portugueses (GRIEG, 2000).

Em Minas Gerais, a cultura de café iniciou-se na Zona da Mata, que se tornou a principal região produtora do Estado durante toda segunda metade do século XIX até 1930, transformando-se assim, no centro dinâmico da economia mineira daquele período (PAULA, 2002).

4.1.2 Aumento do consumo interno

No período de novembro de 2009 até outubro de 2010, a ABIC (Associação Brasileira da Indústria do Café) registrou um consumo interno de 19,13 milhões de sacas, o que representou um aumento de mais de 4% em relação ao período anterior (11/08 a 10/09). Este crescimento, assim como a evolução do consumo interno desde 1990 até 2010 pode ser observado na *Figura 2*.

O consumo doméstico, onde predomina o café do tipo tradicional, e o consumo fora do lar, onde predomina os cafés Superiores e Gourmet, apresentaram taxas de crescimento positivas. A ABIC faz previsões de aumento de consumo de até 20% para o café de bebida superior.

Neste mesmo período supracitado, o consumo per capita de café torrado foi de 4,81 kg/ano, superando os 4,72 kg/ano do ano de 1965 e tornando o maior consumo já registrado.

Uma das razões que justificam o aumento do consumo interno é a melhora da qualidade do café comercializado, que muito se deve aos Programas do Selo de Pureza e de

Qualidade do Café, lançado para frear a queda de consumo interno através da certificação de qualidade do produto.

Com a economia brasileira sendo impulsionada da maneira como está, as previsões são otimistas com relação ao poder de compra da população brasileira e conseqüentemente com relação ao aumento do consumo de café em todas as classes sociais.

Estima-se que o valor desafiador de 21 milhões de sacas, proposto em 2004, possa ser atingido em 2012. Assim, o país, além de maior produtor e exportador, será o maior consumidor de café do mundo (ABIC, 2010).

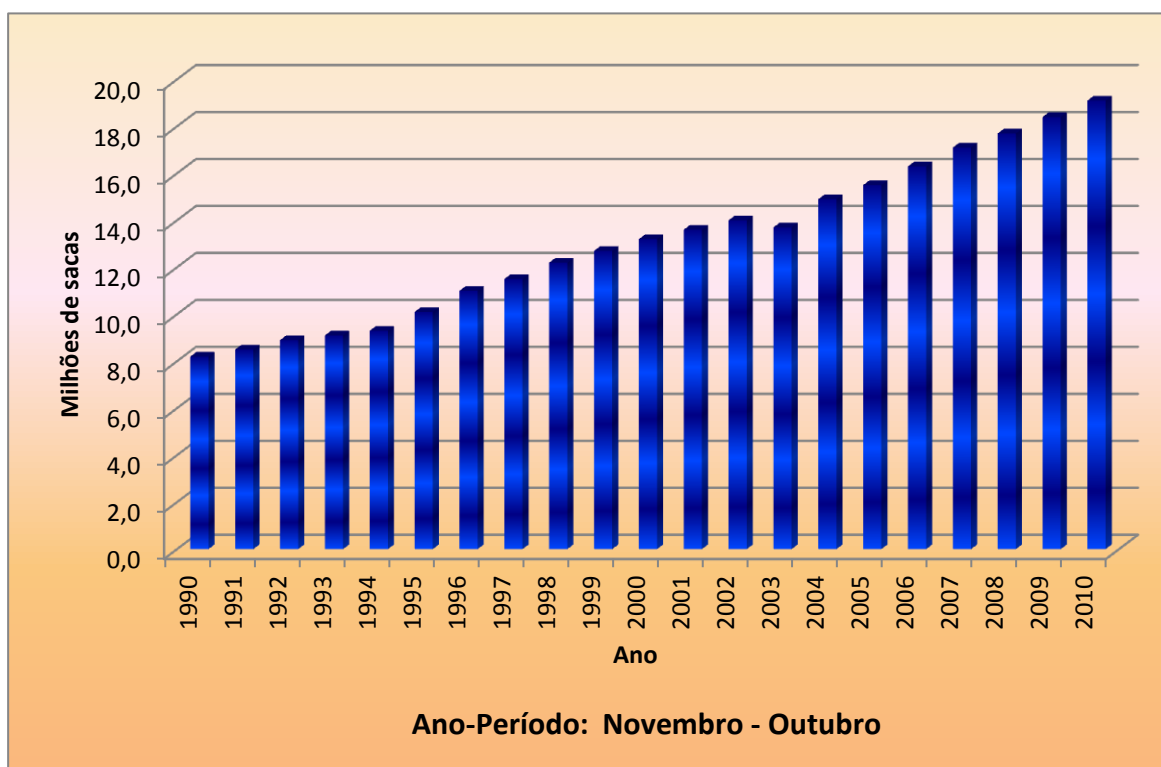


Figura 2: Evolução do consumo interno de café no Brasil

Fonte: ABIC, 2011

Elaborado por: Renan Moraes

4.1.3 Cultivo de café orgânico e seu processo de certificação

A cultura orgânica é aquela em que o café é cultivado sob determinadas regras, que têm como princípios a fertilização com adubos orgânicos (eliminando o uso de agrotóxicos), manejo racional do solo, controle biológico de pragas e maior valorização do trabalhador rural. Assim, esse tipo de cultivo apresenta fortes características de preservação ambiental, considerando também aspectos econômicos e sociais (SOUZA et al, 2000; THEODORO,

2001). Mais características, sobretudo diferenças entre cultivo orgânico e convencional de café, podem ser vistos na *Tabela 1*.

O sistema de cultivo orgânico de café tem se mostrado como uma alternativa rentável aos agricultores e que tem a vantagem de produzir menos e menores impactos ambientais, como os provocados pelo uso irracional dos recursos naturais, e pela utilização de técnicas que agredem menos o meio ambiente. O conceito “orgânico” baseia-se no princípio de adoção de técnicas que respeitem o potencial produtivo da propriedade agrícola. Neste tipo de sistema observa-se a evolução concomitante e integrada dos atores produtos, recursos naturais e homem (THEODORO, 2001).

Com relação à sua colocação no cenário econômico nacional, vale ressaltar que a cultura orgânica representa 0,3% da área total de cultura de café, existe cerca de 200 produtores, cerca de 80% da produção é exportada, e apresentou um crescimento de 5% a cada ano, no período entre 2000 e 2006. Entre outubro de 2005 e junho de 2006 o preço médio, para exportação, foi de US\$ 208,32/saca, superando em cerca de 75% o preço do café convencional (GIOMO et al., 2007).

Para obtenção do certificado é necessário que haja todo um processo de verificação da conformidade de toda a cadeia produtiva com os padrões e normas pré-estabelecidos (NEVES, 2004 apud EMBRAPA, 2006).

No Brasil, a Lei 10831/2003 estabelece que o processo pode ser efetivado por auditoria (realizado por um técnico capacitado) ou através de certificação participativa, em que a avaliação é realizada pelos atores da cadeia. Neste processo, além das lavouras, devem ser inspecionados os processos de beneficiamento, como torrefadoras e embaladoras.

A certificação atesta a origem e qualidade do produto e garante ao agricultor que seu produto se enquadre num segmento diferenciado, valorizando-o e protegendo-o de eventuais fraudes que possam ser praticadas no mercado. Outra característica do processo de certificação é a possibilidade de rastrear o produto, propiciando a identificação de qualquer tentativa de burla ao processo (EMBRAPA, 2006).

Tabela 1: Diferenças das culturas orgânica e convencional de café

	CONVENCIONAL	ORGÂNICO
Objetivos gerais	Atender de maneira geral, a interesses econômicos de curto prazo.	Atender a interesses econômicos, mas, sobretudo, a interesses ecológicos e sociais auto-sustentados.
Estrutura do sistema	Monocultura	Sistema diversificado
Maneira de encarar o solo	Como um substrato físico, um suporte da planta.	Como um ser vivo (meio eminentemente biológico).
Recursos genéticos	Redução da variabilidade; Susceptibilidade ao meio; Espécies transgênicas.	Adaptação ambiental; Resistência ao meio.
Adubação	Fertilizantes altamente solúveis; Adubação desequilibrante.	Reciclagem; Rochas moídas; Matéria orgânica.
Como lidar com pragas e doenças	Agrotóxicos	Nutrição equilibrada e adequada; Diversificação e consorciação; Controles alternativos.
Entradas do sistema	Alto capital e energia; Pouco trabalho.	Pouco capital e energia; Mais trabalho.
Saídas do sistema e consequências	Alimentos desbalanceados e contaminados; Baixa valorização do produto; Agressão ambiental.	Alimentos de alto valor biológico; Equilíbrio ecológico; Alta valorização do produto; Sustentabilidade do sistema.

(NICOLELI; MOLLER, 2006).

4.1.4 Produção de café via seca e via úmida

O processo de despolpa do café por via seca é mais utilizado pelos produtores brasileiros. O café colhido é secado com casca ao natural em terreiros ou secadores mecânicos. Caso haja impurezas como pedras, paus e folhas, estas são separadas antes da secagem. Através de um lavador-separador, separa-se o café de acordo com seu estágio de maturação (verde, cereja ou seco), propiciando uma secagem mais uniforme e específica do fruto. Desta forma, controlam-se as fermentações dos grãos, por efeito das condições climáticas, o que contribui para melhoria da qualidade do produto e, conseqüentemente, numa melhor classificação do produto obtido (EMBRAPA, 2005).

Já o preparo por via úmida dá origem ao café despulpado e desmucilado. Trata-se de um processo de preparo do café onde há uma fase de fermentação com posterior lavagem, para eliminação do mesocarpo, o que melhora a classificação do café quanto ao tipo e bebida. Este processo é muito usado para produção de sementes, porém exige maiores cuidados no despulpamento, já que existe muita desuniformidade quanto ao tamanho dos frutos.

Após a colheita, de preferência dos frutos maduros, encaminha-se os frutos de café para a máquina, mostrada na *Figura 3*, onde o café passa primeiramente pelo lavador/separador, mostrado na *Figura 4*, propiciando a limpeza de impurezas e separação dos frutos cerejas. Depois os frutos cerejas seguem para o despulpador, que pode ser visto na *Figura 5*, onde são descascados e despulpados, indo em seguida para os tanques de fermentação para eliminação da mucilagem, que é complementada por uma lavagem, deixando o café totalmente desmucilado.



Figura 3: Visão geral da máquina despulpadora de café



Figura 4: Lavador/separador de grãos



Figura 5: Despolpador de café

Além da melhoria da qualidade do produto, este preparo propicia a diminuição do volume para secagem, requerendo menor área de terreiro e menos tempo de secagem. Entretanto, exige investimentos substanciais em infraestrutura, maior requisição de mão-de-obra, elevado custo operacional (SANTOS, 2005) e maior disponibilidade de água, sendo estes os fatores que limitam seu emprego no Brasil.

O processo por via úmida é uma prática comum entre os produtores do México, da Colômbia e do Quênia, mas no Brasil o despulpamento é pouco utilizado. É indicado para áreas onde o período pós-colheita ocorre sob condições de elevada umidade relativa do ar. Neste caso, a retirada da mucilagem, através da operação de despulpamento, reduz os riscos de desenvolvimento de microrganismos associados aos frutos, responsáveis por fermentações indesejáveis (EMBRAPA, 2006). A *Figura 6* ilustra as partes constituintes de um grão de café.

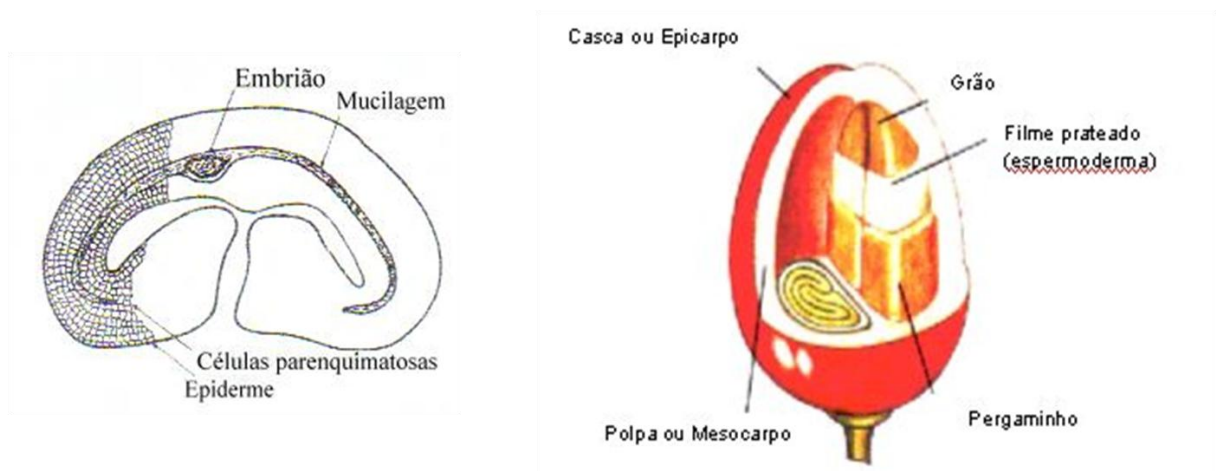


Figura 6: Componentes do fruto de café

FONTE: CLIFFORD e WILSON, 1985; Universidade Federal de Viçosa, http://www.ufv.br/poscolheita/CaracResiduoSoliLiquido_index.htm

4.2 *Legislação relacionada a efluentes*

Seja por necessidade de manter uma boa imagem no mercado em que está inserido ou por preocupação com o meio ambiente, é muito importante para os agricultores estarem de acordo com as leis e normas que reza sobre a qualidade dos efluentes gerados em suas atividades e que são despejados em corpos hídricos. Assim, são mostrados alguns aspectos legais relacionados a este tema.

A Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA nº 430/2011 dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes e complementa a Resolução CONAMA nº 357, de Março de 2005. Seu Art. 3º diz que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos nesta Resolução e em outras normas aplicáveis.

A Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH – MG, n° 1, de 05 de maio de 2008 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, no art. 29, os incisos VII e VIII estabelecem um limite máximo de 60 mg/L e 180 mg/L para DBO e DQO, respectivamente. Além disso, verificam-se nas alíneas destes incisos que um efluente, exceto esgotos sanitários e percolados de aterros sanitários municipais, pode ser lançado em um corpo hídrico receptor quando o seu tratamento alcançar índices de eficiência da ordem de 75% e 70% para a remoção de DBO e DQO, respectivamente. Ainda no art. 29, os parágrafos 1º, 2º e 3º dispõem sobre a importância da avaliação da toxicidade do efluente, ressaltando que os efluentes não devem causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor e que os critérios de toxicidade devem se basear em resultados de ensaios ecotoxicológicos padronizados, utilizando organismos aquáticos, e realizados no efluente.

A NBR 13969 da Associação Brasileira de Normas Técnicas dispõe sobre tanques sépticos – unidades de tratamento complementar e disposição final dos efluentes líquidos – projeto, construção e operação. Ela estabelece, no item 5.5, que na ausência de parâmetros de lançamento ao corpo receptor, fixados na legislação federal, estadual ou municipal, os valores máximos de DQO e DBO_{5,20} permitidos nos efluentes a serem despejados em galerias de águas pluviais e em corpos de água de classe *d* são de 150 e 60 mg/L respectivamente.

O Decreto n° 8468/1976 do Estado de São Paulo regulamenta a Lei n° 997 de 31 de maio de 1976 dispõe sobre a prevenção e controle da poluição do meio ambiente. Na seção II, Art. 18, inciso V estabelece-se que o padrão de emissão de DBO_{5,20} deve ser no máximo de 60 mg/L, podendo ser ultrapassado no caso de efluente de sistema de tratamento de águas residuárias que reduza a carga poluidora em termos de DBO_{5,20} do despejo em no mínimo 80%. Vale ressaltar aqui que não é permitido o despejo de efluentes, mesmo tratados, em águas de classe especial.

É interessante observar também que tanto a DN n° 1/2008, do estado de Minas Gerais, quanto o Decreto n° 8468/1976, do estado de São Paulo, permitem a emissão de efluentes com valores de DBO maiores de 60 mg/L caso os sistemas de tratamento sejam eficientes (na ordem de 75% e 80% respectivamente), o que pode trazer conseqüências danosas à qualidade da água no corpo receptor.

4.3 *Tratamento de efluentes*

4.3.1 Importância

Qualquer tipo de resíduo; seja industrial, agrícola, hospitalar, doméstico, ou outro; proveniente das atividades humanas deve ser adequadamente tratado, visando-se remover a maior quantidade possível de poluentes, para assim, minimizar os efeitos adversos ao ambiente, prevenir a poluição e proteger a saúde pública (LAMBOLEZ et al., 1994 apud OLIVEIRA; ARAÚJO; FRNANDES, 2009).

4.3.2 Tipos de tratamento

O tratamento de efluentes pode ser realizado através de operações físicas, processos químicos ou processos biológicos, sendo que, dependendo do nível de tratamento exigido ou requerido, estes podem ser adotados separadamente ou de maneira conjunta (PHILIPPI Jr., 2005).

Dentre as operações físicas, podemos citar o gradeamento, sedimentação, flotação e filtração. Os processos químicos são aqueles em que ocorrem a adição de produtos químicos ou outras reações químicas para haver a conversão de poluentes. Alguns exemplos são: desinfecção, precipitação e adsorção por leito de carvão ativado (HENZE et al., 1995).

Já os processos biológicos são os que se utilizam da atividade biológica para a remoção de poluentes, como o processo de estabilização da matéria orgânica no qual os microrganismos se alimentam convertendo a matéria orgânica em gases, água e outros compostos inertes, além de tecido celular biológico que decanta como lodo (METCALF; EDDY, 1991). Dentre os sistemas de tratamento biológico existentes, podemos citar o filtro biológico, lagoa aerada, lagoa aeróbia, lagoa anaeróbia, lagoa facultativa, lagoa mista, lodos ativados, reator anaeróbio, entre outros (SAAE, 2006).

Geralmente, pode-se utilizar o tratamento biológico para tratamento de águas residuárias. Porém, quando se trata de efluentes tóxicos, de baixa biodegradabilidade ou quando a utilização de um reator biológico se torna inviável, os processos físico-químicos mostram-se mais adequados (ZORATTO, 2006).

A decisão sobre qual método de tratamento utilizar deve levar em conta as vantagens e desvantagens de cada um deles, considerando parâmetros como: eficiência, segurança,

simplicidade, formação de lodo, custos de construção e operação, espaço requerido e impactos no meio receptor (VON SPERLING, 1996).

Alguns efluentes possuem compostos recalcitrantes e tóxicos aos microorganismos, impedindo seu tratamento por processos biológicos. Deste fato surge a necessidade de se utilizar algum outro tipo de tratamento. Os processos oxidativos avançados (POAs) promovem a mineralização de compostos orgânicos, possivelmente recalcitrantes e/ou tóxicos, transformando-os em CO₂ e H₂O, ou pelo menos, convertendo-os em subprodutos biodegradáveis, permitindo um pós-tratamento eficiente com processos biológicos convencionais (FARAH, 2007; DINSDALE et al., 2000). Os POAs podem ser empregados como polimento final, removendo os compostos recalcitrantes que não foram degradados no pré-tratamento biológico. A escolha da sequência dos processos a serem utilizados depende da característica do efluente a ser tratado, assim como das exigências ambientais requeridas (SOTTORIVA, 2006).

4.3.3 Controle do tratamento

Para um adequado tratamento do efluente, é necessário que haja um rigoroso controle do sistema utilizado, dos parâmetros a serem analisados, além de entendimento sobre a influência dos compostos tóxicos no processo de depuração e a eficiência do sistema para remoção da carga poluente, o qual é muitas vezes medido pela redução de DQO, DBO, toxicidade, ou outro composto cuja remoção é indispensável para disposição final (SANTOS et al., 2006).

4.4 *Sistema de tratamento biológico tipo UASB*

Para se buscar maior eficácia na redução da carga orgânica do efluente analisado, utilizou-se, em conjunto com o tratamento por Foto-Fenton, um reator UASB como medida de pós-tratamento para a ARC.

Os UASBs, ou RAFAs (Reatores Anaeróbios de Fluxo Ascendente), são reatores que possuem uma manta de lodo na sua parte inferior, onde o efluente entra pelo fundo do reator e em seu movimento ascendente atravessa esta manta que contém microorganismos capazes de degradar os compostos orgânicos. Posteriormente, o efluente passa por um separador de fases e depois escoar em direção à superfície (MEDEIROS FILHO, 2000).

O tratamento de efluentes através da utilização de um reator UASB consiste em um método eficiente e de relativo baixo custo para se remover matéria orgânica e sólidos em suspensão, diminuindo consideravelmente a carga poluidora do efluente (BEZERRA et al., 1998).

Dentre as vantagens de se utilizar um reator UASB destaca-se a sua alta eficiência na redução de DBO, apesar do seu baixo tempo de detenção hidráulica (TDH), que gira em torno de 6 horas. Outros métodos de tratamento como sistemas de lodo ativado e lagoas de estabilização têm TDH de 12 a 24 horas e de 20 a 30 dias, respectivamente.

Os reatores UASB se caracterizam por conter os seguintes componentes principais (JORDÃO; PESSOA, 1995):

- *Câmara de digestão*: é onde se localiza a camada de lodo do reator (parte inferior) e onde acontece a digestão anaeróbia. Quando o efluente passa pela manta de lodo em fluxo ascendente, parte da matéria orgânica é retida, dando início ao processo de degradação anaeróbica.
- *Separador trifásico*: consiste em uma zona de decantação e uma câmara de coleta de gases, separando a fase sólida da câmara de digestão das partes líquida e gasosa.
- *Zona de transição*: se localiza entre a câmara de digestão e a zona de sedimentação superior.
- *Zona de sedimentação*: após a passagem do efluente pelos vertedores, este passa por esta zona onde a parte líquida vai ser recolhida com menor turbidez e menor quantidade de sólidos totais, dando-lhe uma aparência mais clarificada. Jij
- *Saída de gás*: onde o gás produzido na digestão é armazenado, e possivelmente canalizado, transportado e utilizado para algum fim específico.

A *Figura 7* ilustra um reator UASB com os componentes supracitados.

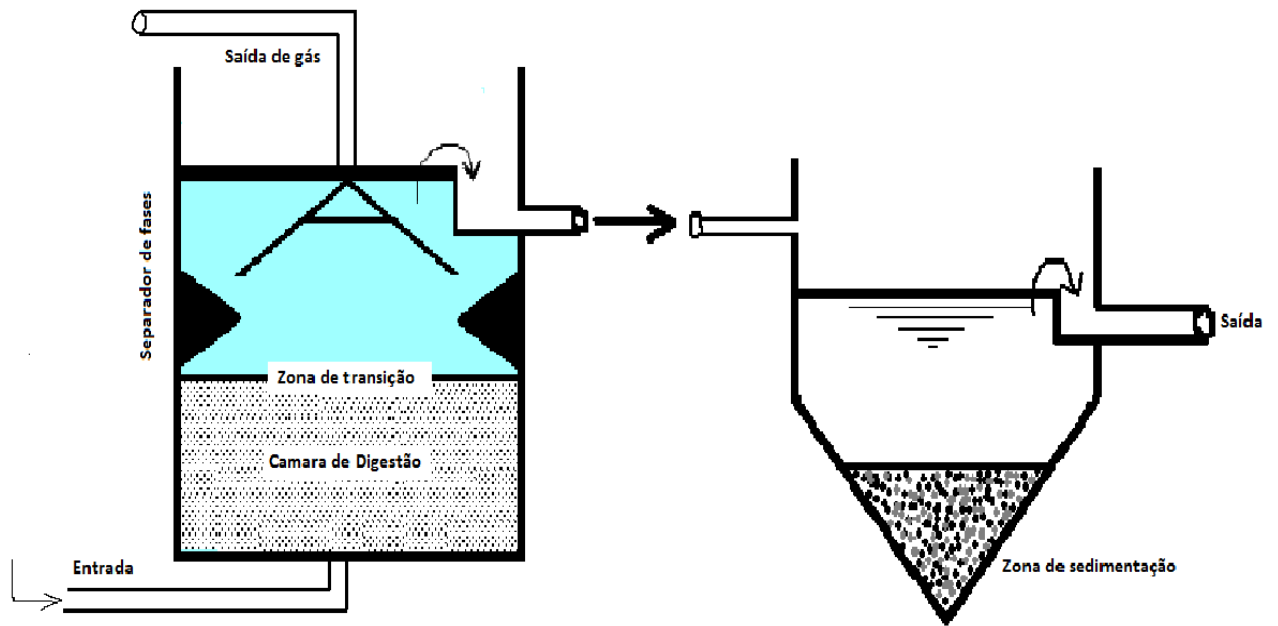


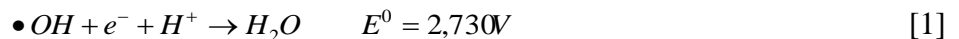
Figura 7: Ilustração de um reator UASB com seus principais componentes

Elaborado por: Renan Moraes

4.5 Processo Oxidativo Avançado (POA)

4.5.1 Introdução sobre POAs

Processos Oxidativos Avançados são processos baseados na formação de espécies transitórias oxidantes, principalmente radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), que possui grande potencial de redução, como pode ser observado na *Equação 1* (NOGUEIRA et al, 2007; TEIXEIRA; JARDIM, 2004).



Este radical formado pode oxidar compostos orgânicos por completo, formando CO_2 e H_2O , e quando não o faz, caso não haja a formação de subprodutos tóxicos, o degrada parcialmente, aumentando a biodegradabilidade dos compostos, aumentando a eficácia de um posterior tratamento biológico (BULL; ZEFF, 199; apud LANGE et al., 2006).

O tratamento e a desinfecção de efluentes utilizando-se de oxidantes fortes são conhecidos há muito tempo. De Meritens(1886), realizou o primeiro trabalho usando o ozônio

como desinfetante. Porém, apenas em 1973, no primeiro Simpósio Internacional em Ozônio para tratamento de águas e efluentes, que se começou a utilizar a expressão “Tecnologias de Oxidação Avançada” (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Nos POAs, o radical hidroxila é geralmente formado 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).

Conforme a presença ou não de catalisadores e de radiação, os POAs são classificados conforme a *Figura 8*.

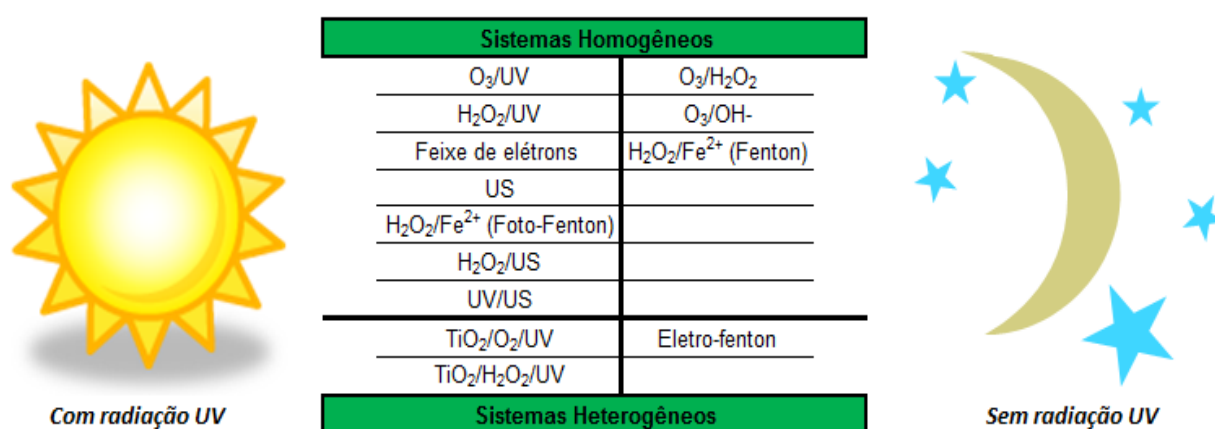


Figura 8: Sistemas mais utilizados de POAs

Fonte: Huang, Dong, Tang, 1993
Elaborado por: Renan Moraes

4.5.2 Aplicações de POAs

São inúmeras as possíveis aplicações dos POAs para tratamento de efluentes contaminados, promovendo, em muitos dos casos, a completa mineralização dos contaminantes (MUNTER, 2001). Dentre as classes de substâncias estudadas, podemos citar: alcanos, haloalcanos, alcoóis alifáticos, ácidos carboxílicos alifáticos, alcenos, haloalcenos, haloaromáticos, fenóis, ácidos carboxílicos aromáticos, polímeros, surfactantes, herbicidas, pesticidas e corantes (MILLS et al, 1993 apud TEXEIRA; JARDIM, 2004).

Como no presente trabalho, os POAs utilizados são Fenton e foto-Fenton, vale destacar alguns estudos recentes relacionados à sua aplicação: degradação dos corantes QR 19 e Preto Biozol UC encontrados em efluentes de indústrias têxteis (MARTINS et al., 2011; COSTA e RODRIGUES, 2010), efluente de indústria de processamento de subprodutos de

alimentos (MANETI et al., 2009) e efluente da cozedura de cortiça (PINTOR et al., 2010). Em todos estes trabalhos, verificou-se uma diminuição da carga orgânica, medidos em termos de DQO, de no mínimo 73%. Além destes, vale citar um estudo em que se verificou uma eficiência de aproximadamente 50% de remoção de DQO em efluentes gerados no processo de produção de biodiesel (AGNOL et al, 2010).

4.5.3 Vantagens da utilização de POAs

Apesar de já citados algumas vantagens, é interessante frisar a grande gama de vantagens propiciadas pela utilização de POAs para tratamento de efluentes:

- ✓ Grande capacidade de mineralizar o poluente, e não somente mudá-lo de fase;
- ✓ Decomposição dos reagentes usados como oxidantes em produtos menos ofensivos ao meio ambiente;
- ✓ Aumento da biodegradabilidade de produtos refratários;
- ✓ Podem ser utilizados com outros processos de tratamento;
- ✓ Geralmente não necessitam de pós-tratamento ou disposição final especial;
- ✓ Comumente melhoram os aspectos organolépticos do efluente tratado;
- ✓ Muitas vezes consomem menos energia;
- ✓ Requer poucas exigências operacionais;
- ✓ Não há transferência de fase do poluente;
- ✓ Muitas vezes, acarretam menor custo;
- ✓ Podem ser realizados à pressão e temperatura ambiente;
- ✓ Há a possibilidade de tratamento *in situ*.

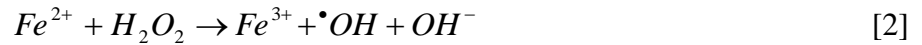
(DANIEL, 2001; SANZ et al., 2002; TEXEIRA; JARDIM, 2004; DEZOTTI, 2008).

4.5.4 Reação de Fenton

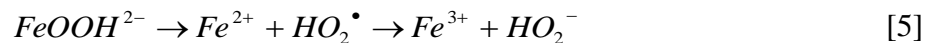
Na década de 1890, o químico inglês Henry John Horstman Fenton relatou a oxidação catalítica de ácido tartárico na presença de íons ferrosos e peróxido de hidrogênio. A partir daí, as reações de peróxido de hidrogênio catalisadas por íons ferrosos ficaram conhecidas por reação de Fenton (HOLDING, 2011; NOGUEIRA et al, 2007).

Quase meia década após a apresentação da técnica, foi proposto que o radical hidroxila é a espécie oxidante do sistema, capaz de oxidar várias classes de compostos orgânicos. A

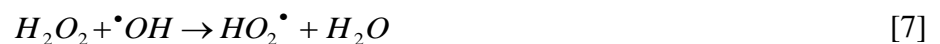
reação de geração do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) é mostrada na *Equação 2*. Quando não há mais substrato, o radical hidroxila pode oxidar outro íon Fe(II), como é apresentado na *Equação 3*.



Dependendo do pH da solução, os íons férricos podem decompor cataliticamente o H_2O_2 a H_2O e O_2 , como é mostrado nas *Equações 4, 5 e 6*.



Além dessas reações, o H_2O_2 pode atuar como sequestrador de radical hidroxila, formando um radical com menor potencial de redução, prejudicando, portanto, o processo de degradação. Esta reação é mostrada na *Equação 7*.



A reação da *Equação 7* acontece em meio onde há excesso de H_2O_2 , o qual propicia menor concentração de Fe(II) em relação a Fe(III) (*Equação 2*), sendo que o Fe(III) reage de forma muito mais lenta com o H_2O_2 quando comparado ao Fe(II) (NOGUEIRA et al, 2007).

O processo Fenton geralmente é aplicado em quatro estágios básicos, mostrados a seguir:

1-) Ajuste de pH, cujo ponto ótimo situa-se próximo de 3,0. Para pH mais elevados ocorre a precipitação de hidróxido de Fe(III) e pH mais baixo ocorre a combinação do H^+ com o $\cdot\text{OH}$, formando água, o que, em ambos os casos, diminui a eficiência do processo.

2-) Reação de oxidação, onde é adicionado os reagentes à solução (peróxido de hidrogênio e sal de ferro II);

3-) Neutralização e coagulação, onde se eleva o pH da solução para próximo de 9,0 para precipitar o hidróxido de ferro formado. Nessa etapa há também a possibilidade de metais pesados serem precipitados também;

4-) Caso se queira, pode haver a remoção do precipitado de hidróxido de ferro(III), para posterior tratamento (LANGE et al., 2006).

4.5.5 Reação foto-Fenton

O processo foto-Fenton se caracteriza pela presença de peróxido de hidrogênio e pela incidência de radiação UV em complexos de Fe(III), reduzindo-os a Fe(II), como mostra a Equação 8. Essa radiação UV pode ser proveniente de lâmpadas ou da radiação solar.



A partir do Fe^{2+} gerado, dá-se continuidade à reação de Fenton (*Equação 2*).

Tanto no processo Fenton como no foto-Fenton a reação é catalítica, uma vez que o Fe^{2+} é regenerado (NOGUEIRA et al., 2007).

Com a incidência de luz, a eficiência da reação é aumentada devido: i) propicia a fotorredução de Fe(III) a Fe (II), o qual reage posteriormente com H_2O_2 para gerar radicais hidroxila; ii) aumenta a decomposição de H_2O_2 pela absorção da luz UV e iii) promove a fotólise de complexos orgânicos de Fe(III) gerados durante a decomposição (SILVA, 2004).

4.5.6 Fatores intervenientes nas reações de Fenton e foto-Fenton

4.5.6.1 Catalisador

A escolha da fonte de ferro para reação de Fenton e foto-Fenton é muito importante para se obter um sistema eficiente para o tratamento de águas residuárias (TROVÓ; VILA; NOGUEIRA, 2005). O desempenho do catalisador no tratamento de efluentes depende de alguns fatores como: sua fórmula, forma de atuação, concentração, valência, área superficial, tamanho da partícula, forma da partícula e porosidade das partículas (GÁLVEZ et al., 2001).

4.5.6.2 Radiação UV

A radiação ultravioleta se refere à faixa do espectro eletromagnético correspondente aos comprimentos de ondas que variam de 100 a 400 nm. No presente trabalho, visando a sustentabilidade do processo, utilizou-se a radiação solar como fonte de Radiação UV. A *Tabela 2* mostra como é dividido o espectro UV com relação às suas possíveis classificações, destacando-se as faixas de classificação dos raios UV Solar.

Tabela 2: Divisão do espectro UV de acordo com suas possíveis classificações

Nome	Sigla	(λ em nm)
<i>Faixa de Ultravioleta</i>	<i>UV</i>	<i>100 nm – 400 nm</i>
Ultravioleta de vácuo	VUV	10 – 200
Ultravioleta extremo	EUV	10 – 121
Hydrogenio Lyman-alpha		121– 122
Ultravioleta longínquo	FUV	122 – 200
<i>Ultravioleta C</i>	<i>UVC</i>	<i>100 – 280</i>
Ultravioleta médio	MUV	200 – 300
<i>Ultravioleta B</i>	<i>UVB</i>	<i>280 – 315</i>
Ultravioleta próximo	NUV	300 – 400
<i>Ultravioleta A</i>	<i>UVA</i>	<i>315 – 400</i>

Fonte: ISO 21348-Definitions of Solar Irradiance Spectral Categories.

4.5.6.3 pH utilizado nas reações de Fenton e foto-Fenton

Com relação ao pH, este tem importante papel nas reações de Fenton e foto-Fenton, podendo afetar a velocidade de degradação dos compostos orgânicos. A máxima eficiência situa-se na faixa de pH entre 2,5 e 3,0 (NOGUEIRA; GUIMARÃES, 2000). Em pH maiores que 3,0 ocorre a precipitação de Fe(III), o que diminui a sua interação com o peróxido e conseqüentemente diminui a formação de $\bullet\text{OH}$. Já em pH menores que 2,5, há a combinação de íons H^+ com os radicais hidroxila formando água (NOGUEIRA et al, 2007). Desta forma, ao se realizar os processos Fenton e foto-Fenton, o pH foi ajustado para 3,0.

4.6 Parâmetros de monitoramento

4.6.1 Demanda Bioquímica de Oxigênio

A $\text{DBO}_{5,20}$ expressa a quantidade de oxigênio requeridos por microorganismos aeróbios para promover a oxidação da matéria orgânica contida em um corpo d'água, formando compostos inorgânicos estáveis, como: água, gás carbônico, sulfatos, fosfatos, amônia, nitratos, entre outros (STANDARD METHODS, 1995).

A $\text{DBO}_{5,20}$ é considerada como a quantidade de oxigênio consumida em um período de 5 dias e a temperatura de incubação mantida em 20°C.

Nos efluentes a serem tratados pode haver compostos cujas ligações químicas não são degradadas pelas enzimas dos microorganismos, sendo estes compostos, então, conhecidos como recalcitrantes ou não biodegradáveis.

Os maiores aumentos de $DBO_{5,20}$ em um corpo d'água são provocados por despejos de origem orgânica. Este aumento da $DBO_{5,20}$ pode causar o esgotamento por completo do oxigênio dissolvido na água, provocando a mortandade de peixes e outras formas de vida aquática. A *Tabela 3* mostra alguns efluentes com compostos orgânicos e seus respectivos valores de $DBO_{5,20}$.

Como a $DBO_{5,20}$ mede a quantidade de oxigênio consumido em um teste padronizado, não avalia a presença de compostos recalcitrantes e não considera a possível formação de substâncias tóxicas aos microorganismos (CETESB, 2011).

Tabela 3: $DBO_{5,20}$ de alguns efluentes típicos

Tipo de Efluente	Concentração $DBO_{5,20}$ (mg/L)		Contribuição Unitária de $DBO_{5,20}$ (kg/dia)	
	Faixa	Valor Típico	Faixa	Valor Típico
<i>Esgoto sanitário</i>	110-400	220	---	54 g/hab.dia
<i>Celulose branqueada (processo Kraft)</i>	-	300	29,2 a 42,7 kg/ton.	-
<i>Têxtil</i>	250-600			
<i>Laticínio</i>	1.000-1.500		1,5-1,8 kg/m ³ leite	
<i>Abatedouro bovino</i>		1.125		6,3 kg/1.000 kg Peso vivo
<i>Curtume (ao cromo)</i>	-	2.500	-	88 kg/t pele salgada
<i>Cervejaria</i>		1.718		10,4 kg/m ³ cerveja
<i>Refrigerante</i>		1.188		4,8 kg/m ³ refrigerante
<i>Suco cítrico concentrado</i>				2,0 kg/1000 kg laranja
<i>Açúcar e álcool</i>		25.000		

Fonte: BRAILE; CAVALCANTI, 1993 & CETESB

4.6.2 Demanda Química de Oxigênio

É a medida do oxigênio equivalente do conteúdo de matéria orgânica de uma amostra que é passível de oxidação por um forte oxidante químico (STANDARD METHODS, 1995). Seus valores costumam ser maiores que os de a $DBO_{5,20}$ e sua avaliação possui, como vantagem, um prazo de 2 horas para ser realizado.

Quando analisado conjuntamente com a $DBO_{5,20}$, nos permite verificar a biodegradabilidade de corpos d'água ou efluentes. No geral, o poder de oxidação do dicromato de potássio é maior que o poder de oxidação dos microorganismos, o que explica o seu valor ser maior que o de $DBO_{5,20}$.

Quanto mais próximos forem os valores de $DBO_{5,20}$ e DQO, maior a biodegradabilidade do efluente.

Principalmente pela facilidade e agilidade, a DQO tem sido priorizada em relação à DBO_{5,20} para servir de parâmetro de controle de eficiência de processos de tratamento de efluentes. A DBO_{5,20} tem sido utilizada como parâmetro secundário e principalmente para se verificar o atendimento à legislação vigente, uma vez que a legislação federal e estadual (de São Paulo) não se utilizam de DQO, e sim DBO_{5,20}. Outra utilidade da DQO consiste no auxílio para previsão das diluições a serem realizadas nas amostras de análise de DBO_{5,20} (CETESB, 2011).

4.6.3 Toxicidade

A toxicidade é um parâmetro de suma importância, pois nos permite estimar os efeitos tóxicos à fauna aquática produzidos pelos diversos tipos de tratamento de efluentes, entre eles os realizados com reagentes de Fenton e foto-Fenton. Isto é necessário, pois, nestes processos, o desaparecimento de espécies químicas consideradas poluentes não pode ser considerado um parâmetro de avaliação totalmente seguro, já que muitos trabalhos têm mostrados que é possível o surgimento de compostos intermediários mais tóxicos que os iniciais (SOTTORIVA, 2006).

Ensaio ecotoxicológicos são realizados na CETESB desde 1992 com intuito de aumentar a gama de informações relacionadas à qualidade da água. Estes ensaios baseiam-se na determinação de efeitos tóxicos causados por um ou mais agentes químicos, sendo tais efeitos verificados através de alterações fisiológicas em microorganismos aquáticos (CETESB, 2011).

Não existe um procedimento único para medi-la, mas geralmente, os microorganismos envolvidos são *Daphnia similis* e *Vibrio fischeri*. (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

4.6.4 Carbono Orgânico Total

Além das análises de DBO e DQO para avaliar o teor de matéria orgânica presente em águas naturais ou em águas residuárias, este pode ser realizado pela avaliação do carbono orgânico total (COT ou TOC, sigla para Total Organic Carbon). Em águas superficiais este valor varia de 1 a 20 mg.L⁻¹, podendo alcançar valores muito maiores em efluentes industriais ou agrícolas. Assim, uma alteração significativa nos valores de COT em águas naturais pode indicar a existência de fontes de poluição no corpo hídrico.

Apesar das leis que dispõem sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes não façam menção direta a este parâmetro, o uso extensivo de compostos de cloro durante o processo de desinfecção das águas para consumo doméstico fez com que se desse maior importância ao COT, já que os ácidos fúlvicos, assim como a biomassa de algas verdes e azuis presentes em águas naturais, são precursores da formação de trihalometanos (THM) ao reagir com o cloro adicionado durante o processo de desinfecção da água.

Os THMs, devido às suas propriedades carcinogênicas, foram inseridos na legislação sobre potabilidade de água na década de 70. Como pode ser visto na *Tabela 4* no Brasil, a quantidade permissível de THMs total em água potável é de 100 µg/L, um valor pouco restritivo quando comparado aos adotados por países como França e Alemanha (SPERLING et al, 2000).

Tabela 4: Concentração máxima de THM em água potável de alguns países

<i>País</i>	<i>Concentração máxima de THMs (µg/L)</i>
<i>Alemanha</i>	25
<i>Brasil</i>	100
<i>Canadá</i>	350
<i>EUA</i>	80
<i>França</i>	10
<i>Holanda</i>	75

Fonte: Von Sperling et al., 2000.

4.6.5 Espectroscopia de UV/Vis

A partir do instrumento utilizado na espectroscopia UV/Vis, o espectrofotômetro, pode-se obter informações sobre a absorção de uma amostra. O princípio básico consiste em colocar a amostra no caminho óptico do aparelho e na emissão de luz UV e/ou visível em um determinado comprimento de onda (ou em determinada faixa de comprimentos) e posterior verificação de quanto da luz emitida foi absorvida pela amostra, possibilitando a construção de um gráfico de absorbância x comprimento de onda (λ).

Pela razão entre a intensidade de luz emitida pelo aparelho e a absorvida pela amostra em todos os comprimentos de onda do espectro UV/Vis, conhecido como varredura, é possível analisar a intensidade de cor da amostra, assim como a presença de determinados compostos ou substâncias.

Espectrofotômetros mais sofisticados utilizam cubetas retangulares, geralmente com 1 cm de largura. Quando a varredura é feita apenas na região do visível (400 a 700 nm), a

cubeta pode ser feita de vidro. Porém, para varreduras no UV, é necessário algum material, que diferentemente do vidro, não absorva luz UV, como por exemplo, o quartzo (MENDHAM, 2001).

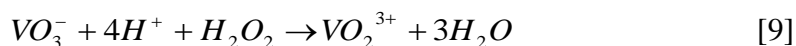
No meio acadêmico, costuma-se quantificar a eficiência dos tratamentos de efluentes com relação à redução de cor utilizando varredura UV/Vis da amostra antes e após o tratamento. Então, calcula-se a área sob o gráfico, que é considerada como representativa da cor da amostra (KAMMRAT, 2004 apud SOTTORIVA, 2006).

4.6.6 Peróxido de hidrogênio

A determinação da concentração de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) contida em uma amostra pode ser realizada por espectrofotometria, através da geração de peroxovanádio.

No trabalho, essa técnica foi utilizada tanto para verificar a concentração do H_2O_2 utilizado como reagente Fenton como para verificar se havia excesso de H_2O_2 no sistema após tratamento com os POAs, indicando se houve completa decomposição do reagente.

O método consiste basicamente na reação do peróxido de hidrogênio, em solução, com uma solução ácida de metavanadato de amônio (eq. 9), onde, através de oxidação e redução, gera um produto que absorve luz na região visível do espectro, sendo o máximo de absorbância deste complexo observado no $\lambda=450$ nm (NOGUEIRA et al., 2005).



Nesta reação, os átomos de vanádio, na forma de metavanadato (solução amarela), são oxidados pelo peróxido de hidrogênio. Assim, a coloração da solução passa para vermelho-alaranjado, e a concentração de H_2O_2 pode ser medida espectrofotometricamente quando se tem uma curva de calibração feita a partir de concentrações conhecidas de H_2O_2 (NOGUEIRA, et al., 2005).

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Coleta e armazenamento da Água Residuária de Café – ARC

A amostra de ARC, gerada na etapa de despulpamento e desmucilagem do café, foi coletada na Fazenda Experimental de Machado - FEMA, que é uma unidade da Empresa de Pesquisa Agropecuária de Minas Gerais – EPAMIG. As amostras foram coletadas diretamente da máquina que realiza o despulpamento do café por via úmida, como pode ser visto na *Figura 9*. As coletas foram realizadas em Junho de 2010 e em Julho de 2011, sendo que na primeira vez coletaram-se amostras provenientes do processamento do café cultivado de forma convencional e de forma orgânica. Estas amostras foram transportadas para o Laboratório de Análise e Controle Físico-Químico da Universidade Federal de Itajubá em galões de 50 litros, os quais foram armazenados no freezer do laboratório a uma temperatura de aproximadamente -5°C .



Figura 9: Coleta da ARC após o despulpamento

5.2 Caracterização do efluente

Inicialmente, foi necessário a realização de algumas análises que permitissem conhecer alguns parâmetros importantes para este estudo, tais como DBO, DQO e pH. Além destes parâmetros, analisou-se também a quantidade de sólidos contidos na amostra. Os

procedimentos e análises destes parâmetros foram realizados baseando-se nas metodologias propostas pela APHA, 1995 e são descritos a seguir:

5.2.1 DBO

Para as análises de DBO seguiu-se a metodologia proposta pela APHA 1995, procedimento 5210-B. Para obtenção do valor de DBO, inicialmente foram preparados alguns frascos de DBO, como mostrados na *Figura 10*, com quantidades pré-estabelecidas de amostra, semente (esgoto doméstico) e água de diluição.



Figura 10: Frascos para análise de DBO

A água de diluição foi preparada com a adição de 1 mL de cada uma das soluções a seguir em 1 litro de água destilada seguida de aeração por aproximadamente 2 horas:

* *Tampão Fosfato*: Dissolveu-se 8,5 g de KH_2PO_4 ; 21,75 g de K_2HPO_4 ; 33,4 g de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 1,7 g de NH_4Cl em 1 litro de água destilada;

* *Sulfato de Magnésio*: Dissolveu-se 22,5 g de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em 1 litro de água destilada;

* *Cloreto de Cálcio*: Dissolveu-se 27,5 g de CaCl_2 em 1 litro de água destilada;

* *Cloreto Férreo*: Dissolveu-se 0,25 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 1 litro de água destilada;

Preparado os frascos, quantificou-se a concentração inicial de OD, o que foi feito com oxímetro (SCHOTT, HANDYLAB OX 1) e preparou-se um frasco-controle, contendo

somente água de diluição (já aerada) e 0,5 mL de semente (mesma quantidade utilizada nos outros frascos).

Posteriormente, levou-se os frascos à incubadora de DBO (FANEM, 347 CD), mantendo à temperatura de 20°C, juntamente com o “frasco-controle”. Após 5 dias, mediu-se o OD remanescente em cada um dos frascos.

O valor da DBO foi obtido através da *Equação 9*:

$$DBO = \left[(OD_i - OD_f)_{amostra} - (OD_i - OD_f)_{controle} \right] \times \frac{Vol_{frasco}}{Vol_{amostra}} \text{ mgO}_2/\text{L} \quad [9]$$

Sendo: OD_i = Oxigênio dissolvido no início do experimento;

OD_f = Oxigênio dissolvido quando decorridos 5 dias;

Vol_{frasco} = Volume do frasco de DBO utilizado no experimento;

$Vol_{amostra}$ = Volume de amostra colocado no frasco de DBO.

5.2.2 Demanda Química de Oxigênio - DQO

As análises de DQO foram realizadas de acordo com a metodologia proposta pela APHA 1995, procedimento 5220-D.

Primeiramente, preparou-se uma curva de calibração com soluções padrão de biftalato de potássio com concentrações conhecidas, de 10 a 1000 $\text{mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$.

Em cada tubo de digestão, adicionou-se 1,2 mL de solução de digestão, contendo dicromato de potássio, e 2,8 mL de solução reagente de H_2SO_4 . Feito isso, adicionou-se 2,0 mL de amostra aos tubos previamente preparados com reagentes.

Os tubos foram então transferidos para o bloco digestor (HACH COMPANY, 45600), onde permaneceram por 2 h a 150°C. Após esfriar, foi feita a leitura no espectrofotômetro (HACH, DR/2010) no comprimento de onda (λ) = 620 nm.

O valor de DQO foi obtido através da curva de calibração feita com as soluções-padrão de biftalato de potássio.

5.2.3 pH

Para análise do pH da amostra, foi utilizado um pHmetro (METROHM, 827) devidamente calibrado, efetuando-se a leitura direta do pH.

5.2.4 Determinação do teor de sólidos totais, totais fixos e totais voláteis

A metodologia para determinação dos sólidos totais, suspensos, voláteis e sedimentáveis foi baseada em metodologia descrita pela APHA, 1995.

Primeiramente efetua-se a pesagem do cadinho de porcelana vazio (p_0 , mantido por 2 horas em mufla a 550°C). Nesta etapa deve-se tomar cuidado para não segurar o cadinho com as mãos, devendo-se utilizar um papel ou uma pinça para este procedimento. Posteriormente, deve-se homogeneizar bem a amostra e transferir 10 mL para o cadinho de porcelana.

O cadinho é, então, levado para a estufa e mantido a aproximadamente 105°C por 24 horas ou até este atingir peso constante. Decorrido este tempo, transfere-se o cadinho para o dessecador, espera-se esfriar e efetua-se nova pesagem (p_1).

Em seguida, coloca-se o cadinho na mufla a 550°C por 2 h. Decorrido este tempo, espera-se esfriar em dessecador e efetua-se nova pesagem (p_2).

Os cálculos a serem realizados para determinação de sólidos totais, sólidos totais fixos e sólidos totais voláteis, são determinados pelos *Equações 10, 11 e 12*.

$$\text{Sólidos totais (ST)} = (p_1 - p_0) \times 1000 / \text{Vol}_{\text{amostra}} \quad (\text{mg/L}) \quad [10]$$

$$\text{Sólidos totais fixos (STF)} = (p_2 - p_0) \times 1000 / \text{Vol}_{\text{amostra}} \quad (\text{mg/L}) \quad [11]$$

$$\text{Sólidos totais voláteis (STV)} = \text{ST} - \text{STF} \quad (\text{mg/L}) \quad [12]$$

5.3 Quantificação da concentração de peróxido de hidrogênio

Para o preparo da solução de metavanadato de amônio adiciona-se 3,5094g de metavanadato de amônio em um balão volumétrico contendo 40 mL de água destilada. Adiciona-se 10 mL de H_2SO_4 , gota a gota, sob agitação magnética. Mantém-se a solução por 3 h a 50°C , até a coloração da solução passar de vermelho para amarelo. Feito isto, dilui-se este conteúdo, obtendo 500 mL de solução.

Após o preparo da solução, adiciona-se 7,97 mL de água destilada, 1,03 mL de solução de metavanadato de amônio e 1 mL de amostra em uma cubeta de vidro. Faz-se a homogeneização desta solução e realiza-se a leitura no espectrofotômetro (HACH, DR/2010) no comprimento de onda (λ) = 450 nm. Deve-se, também, fazer “um branco” com 8,97 mL de água destilada e 1,03 mL de solução de metavanadato de amônio.

Para o cálculo da concentração de H_2O_2 , utilizou-se a *equação 14*, mostrada a seguir:

$$[H_2O_2](mol/L) = \frac{Abs \times 10mL}{283 \times Vol_{amostra}} \quad [14]$$

Sendo: Abs = Absorbância lida no espectrofotômetro;

$Vol_{amostra}$ = Volume de amostra utilizado, ou seja, 1 mL.

5.4 Processo Fenton

Foram transferidos 100 mL de amostra para um béquer e o pH ajustado com auxílio de um pHmetro (METROHM, 827), para 3,0. Para isso utilizou-se soluções de NaOH, com concentração de 2 mol. L^{-1} , ou de H_2SO_4 , com concentração de 1 mol. L^{-1} . Uma quantidade pré-determinada de sulfato de ferro heptahidratado foi adicionado. A reação de Fenton tem seu início ao se adicionar um volume pré-determinado de peróxido de hidrogênio, H_2O_2 , o que é facilmente observável pela mudança de cor da solução, como pode ser visto na *Figura 11*.



Figura 11: Foto da ARC antes (A) e depois (B) da adição de Fe^{2+} e H_2O_2

Um determinado volume de amostra, requerido para a realização das análises de DBO, DQO e TOC foi retirado após um tempo pré-estabelecido. Para cada amostra retirada, o pH

foi ajustado para 9,0 com solução de NaOH (2 mol.L^{-1}), com a finalidade de interromper a reação de Fenton nesta alíquota retirada. Neste pH, há a formação de hidróxido de ferro III, como pode ser visualizado na *Figura 12*.

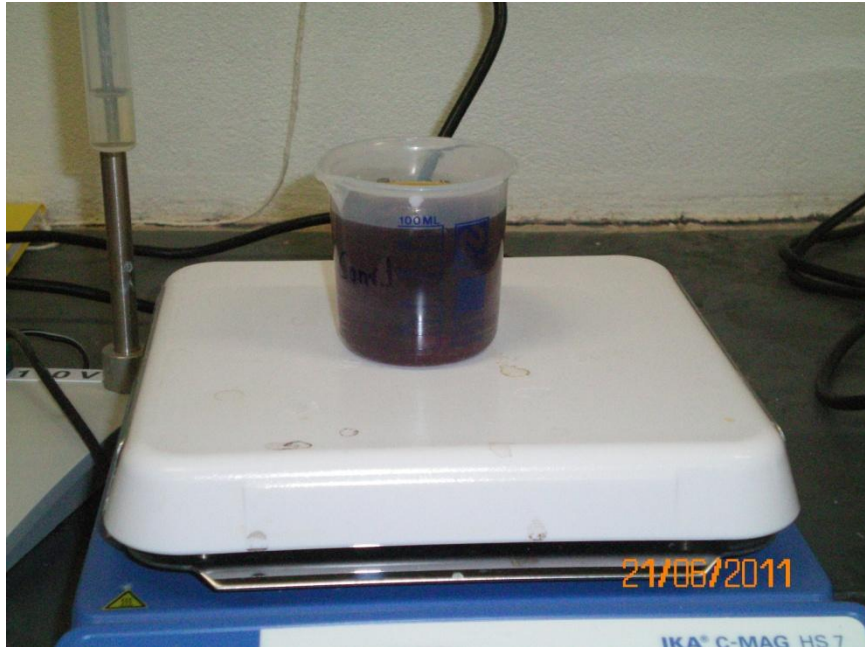


Figura 12: Formação de hidróxido de ferro III após a adição de NaOH

Para a separação do hidróxido de ferro formado, as amostras foram centrifugadas (QUIMIS, Q222T) para promover a precipitação do hidróxido de ferro, sendo as análises de DBO e DQO realizadas no sobrenadante. A sedimentação do precipitado após a centrifugação pode ser vista na *Figura 13*.

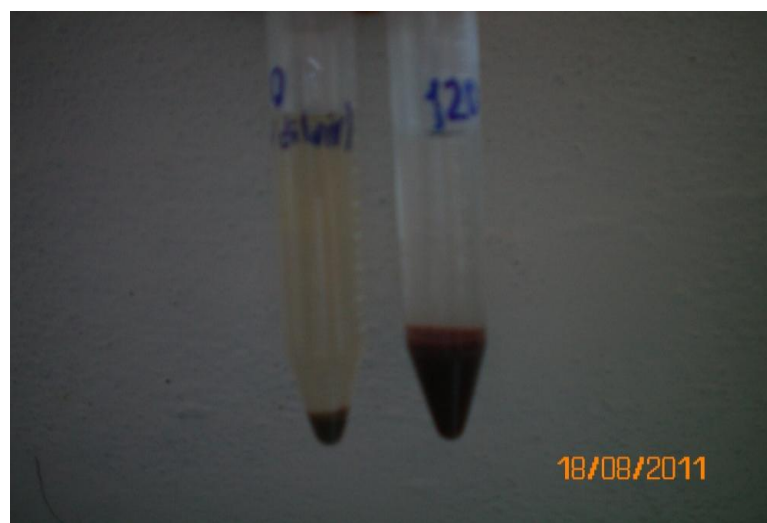


Figura 13: Sedimentação do hidróxido de ferro após a centrifugação

Após a etapa de centrifugação, quantificou-se a concentração de peróxido de hidrogênio remanescente na amostra, para verificar se todo o peróxido de hidrogênio foi consumido na reação, indicando a necessidade, ou não, de se adicionar mais H_2O_2 .

Para o caso de haver algum H_2O_2 remanescente, utilizou-se uma cuba de ultrassom (UNIQUE, USC 700), submetendo a amostra por 30 minutos, para eliminar o peróxido em excesso, já que este pode provocar um aumento na absorbância próximo do comprimento de onda (λ) de 620 nm por promover a redução dos íons $Cr_2O_7^{2-}$ a Cr^{3+} , interferindo no resultado da análise de DQO (SILVA, 2007).

Vale ressaltar que dentre os sais capazes de liberar íon de ferro para agir como catalisador da reação, para o presente trabalho escolheu-se o sulfato de ferro heptahidratado, pelo fato de poder ser obtido como resíduo de indústria de produção de aço e, portanto, possui baixo custo (CHAMARRO; MARCO; ESPLUGAS, 2001).

Além disso, o sulfato de ferro heptahidratado está prontamente disponível no mercado e quando comparado com outros sais, como o ferroxalato de potássio, quase não há diferença na eficácia para remoção de DBO e DQO para o tratamento da ARC (KONDO et al, 2010).

5.5 Aplicação dos POAs, Fenton e foto-Fenton, às ARCs de cultura orgânica e convencional

Com as quantidades de reagentes otimizadas em proporção e quantidade, promoveu-se o tratamento das ARCs de cultura orgânica e convencional com os processos Fenton e foto-Fenton. Nesta etapa, devem-se ressaltar algumas características do procedimento para ambos os tratamentos, como por exemplo a decisão tomada de se fazer a reação por um tempo determinado de 2 h e de se utilizar 300 mL de amostra. A quantidade de peróxido de hidrogênio otimizada foi adicionada nos tempos 0, 15, 30, 60 e 90 min e as análises de DQO e TOC realizadas nos tempos 0, 15, 30, 60, 90 e 120 minutos, o que permitiu visualizar a taxa de remoção de carga orgânica no decorrer das 2 h de reação. Os ensaios de DBO, assim como a varredura UV/Vis foram realizados para os tempos 0 e 120 minutos, ou seja, para amostra bruta e para a amostra após o final do tratamento. Vale ressaltar também que se monitorou a concentração de H_2O_2 , fazendo-se análises nos tempos 0, 15, 30, 60, 90 e 120 minutos.

5.5.1 Características peculiares do processo foto-Fenton

Para o tratamento da ARC com o processo foto-Fenton, procedeu-se praticamente da mesma maneira que o tratamento da ARC pelo processo Fenton.

A diferença básica consistiu no fato de que este processo foi realizado sob a ação da luz solar e, portanto, em uma área aberta, como mostrado na *Figura 14*. Além disso, os experimentos foram sempre realizados nos horários entre 11:00h e 14:00h, o que propicia um maior aproveitamento da radiação solar, que foi a fonte de radiação UV. Para medição da radiação solar no momento em que ocorria a reação, utilizou-se um radiômetro (COLLEPARMER, 9811) cuja unidade de medida é dada em $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$.



Figura 14: Reação de foto-Fenton no momento da adição de peróxido de hidrogênio

5.6 COT

A verificação da concentração de COT contido na amostra, no decorrer da aplicação dos POAs foi realizada de acordo com metodologia proposta no Standard Methods (1995) em seu método 5310-B, fundamentado na oxidação catalítica dos compostos carbonáceos a elevadas temperaturas e na espectrofotometria na faixa do infravermelho.

O fundamento do método consiste na conversão do carbono presente na amostra por combustão, formando CO_2 detectável por espectrofotometria na região do infravermelho.

Primeiramente, utilizando-se de padrão de biftalato de potássio (orgânico) e carbonato de sódio (inorgânico), preparou-se uma curva de calibração do equipamento (ANALYTICJENA, MULTI N/C 2100), cobrindo a faixa de 0 até 1000 mg.L^{-1} (ppm).

A amostra a ser analisada foi filtrada em membranas de $0,45 \mu\text{m}$ e transferida para um frasco âmbar de 4 mL de capacidade, como visto na *Figura 15*.

No software do aparelho, ajustou-se a quantidade de análises a ser realizada (triplicata), exceto quando o desvio entre as duas primeiras amostragens for menor que 3%;

Posteriormente, injetou-se $100 \mu\text{L}$ de amostra no aparelho e esperou-se alguns minutos até a integração do valor da concentração.

Finalmente, efetuou-se a leitura do valor, que é dado em mg.L^{-1} para amostras com concentrações menores e g.L^{-1} para àquelas com concentrações maiores.



Figura 15: Filtragem da amostra e transferência para o frasco âmbar

5.7 Espectroscopia UV/Vis

As análises de redução da cor da amostra após o tratamento pelos POAs foram realizadas por meio de comparação dos gráficos de Absorbância x Comprimento de onda (λ), onde se fez a varredura por todo o espectro UV e Visível. Através da comparação entre as áreas dos gráficos gerados pela absorbância das amostras bruta e após 2 h de reação, é possível verificar se o processo é, ou não, eficiente para remoção de cor.

Para realização de tal análise, a amostra deve ser filtrada em membranas de 0,45 μm foi transferida para uma cubeta de quartzo. Foi utilizado o espectrofotômetro (VARIAN, CARY – 50 Bio), onde foi realizada varredura entre os comprimentos de onda de $\lambda = 190$ e $\lambda = 1000$ nm.

5.8 Tratamento combinado

Para o presente trabalho, decidiu-se optar pelo tratamento combinado foto-Fenton + UASB. O UASB, de escala laboratorial, encontrado no Laconfiq e utilizado para o experimento é mostrado na *Figura 16*. Foram tratados 3 L de ARC proveniente de cultura convencional pelo processo foto-Fenton por 2 h, como mostrado na *Figura 14*.

Nesta etapa, para verificação da eficiência de remoção de carga orgânica nas diferentes etapas do processo utilizou-se os parâmetros DQO e DBO. Além disso, também foram realizadas análises de toxicidade aguda nas várias fases deste tratamento combinado, ilustrado na *Figura 17*, a fim de verificar se em alguma etapa de tratamento do efluente há a formação de compostos tóxicos aos microorganismos aquáticos.

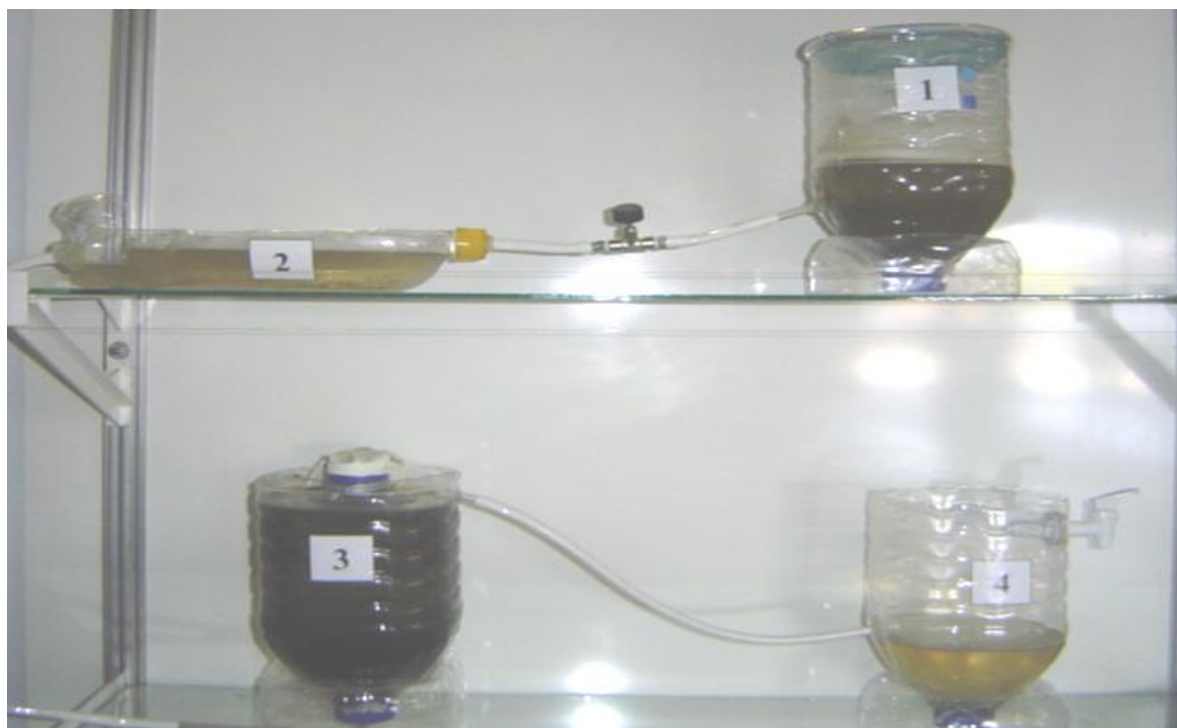


Figura 16: UASB, de escala laboratorial, utilizado no tratamento da ARC

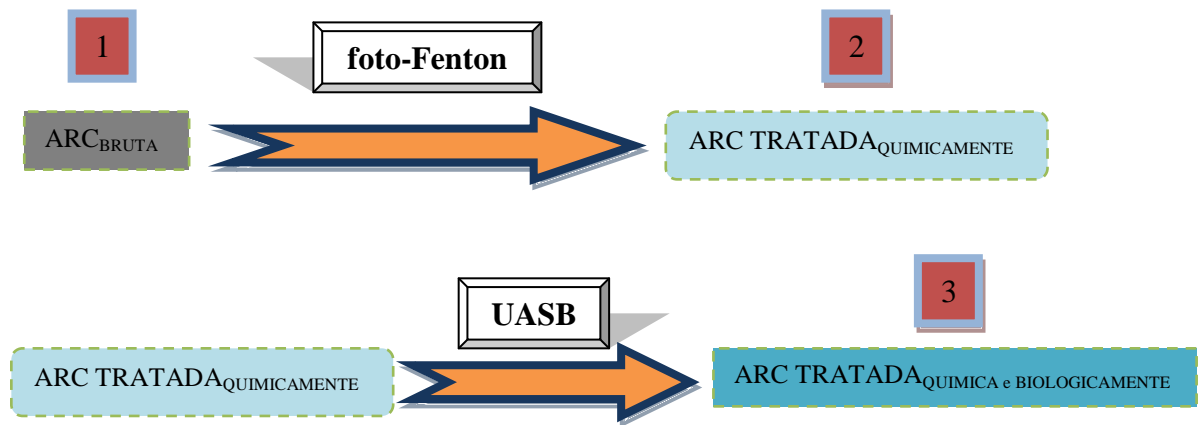


Figura 17: Ilustração das etapas no tratamento combinado - Análise de toxicidade nos pontos 1, 2 e 3

Para a análise da toxicidade aguda após os tratamentos realizados, utilizou-se a metodologia apresentada na NBR 12713 de 2003, que especifica um método para avaliação da toxicidade aguda de amostras de efluentes líquidos, águas continentais superficiais ou subterrâneas e substâncias químicas solúveis ou dispersas em água, para *Daphnia Similis* e *Daphnia Magna*.

Para verificar se havia diferença na toxicidade entre amostra bruta, amostra tratada por 2 horas com foto-Fenton e amostra após o tratamento no UASB, preparou-se soluções, em triplicata, com concentrações variadas de amostra, para assim, verificar quais os fatores de diluição causaram efeito agudo de imobilização em 50% da população de *Daphnia Similis* (CE50) após 48 horas de exposição. Os cálculos foram realizados utilizando-se os valores de diluição das amostras no programa estatístico JSPEAR (SPEARMA-KARBER). Na *Figura 18* é mostrado o momento da realização da contagem dos microorganismos que permaneceram vivos após o tempo pré-estabelecido na metodologia da NBR supracitada.



Figura 18: Etapa de contagem dos microorganismos para realização de ensaio de toxicidade

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Caracterização do efluente

A caracterização teve por objetivo determinar alguns parâmetros que seriam de interesse para o trabalho e também fazer uma diferenciação preliminar entre as ARCs provenientes da cultura orgânica e convencional de café, principalmente com relação à carga orgânica das amostras, medida através de DBO e DQO.

Vale ressaltar aqui que para obtenção dos valores de DQO, utilizou-se a curva de calibração mostrada na *Figura 19*, cuja metodologia para obtê-la encontra-se no item 5.2.2.

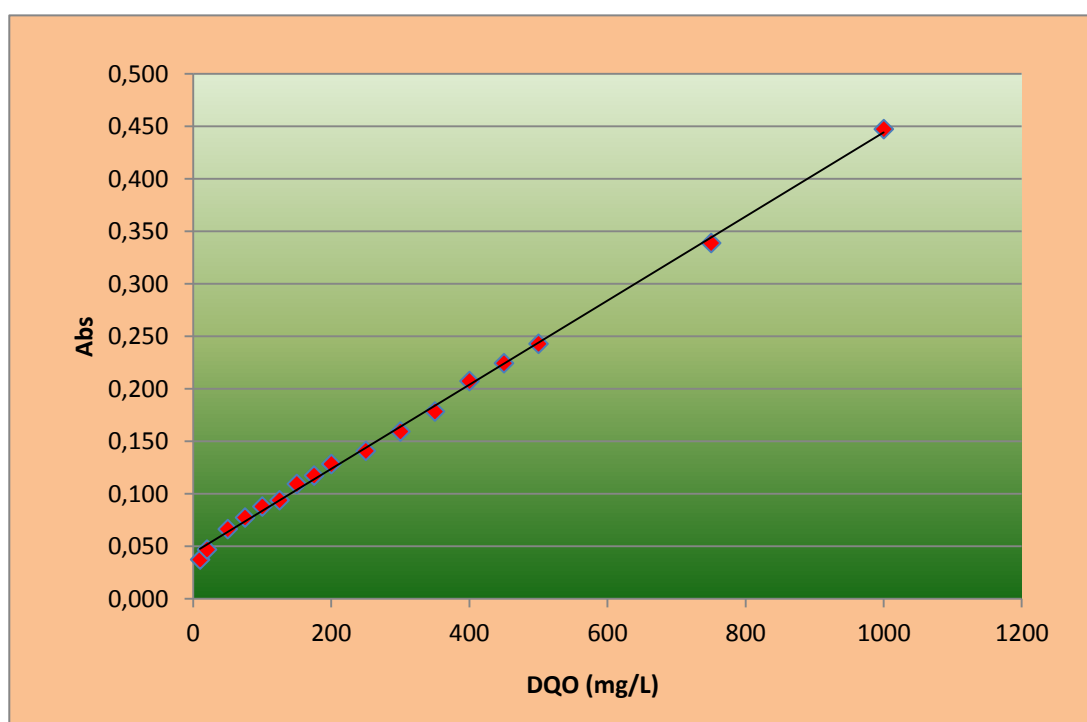


Figura 19: Curva de calibração de DQO obtida com o padrão biftalato de potássio

Pela curva de calibração mostrada no *Figura 19*, obtém-se a *equação 16*, a partir da qual se calcula os valores de DQO quando temos os valores de absorbância.

$$DQO = \frac{Abs - 0,0436}{0,0004} \quad R^2 = 0,998 \quad [16]$$

Os resultados dos valores de sólidos totais, sólidos totais fixos, DQO, DBO e pH das amostras coletadas em Junho de 2010 estão apresentados na *Tabela 5*.

Tabela 5: Resultados da caracterização das amostras coletadas em Junho de 2010

Parâmetros	Amostras					
	Orgânica			Convencional		
	limite inferior	Média	limite superior	limite inferior	Média	limite superior
Sólidos Totais (g.L ⁻¹)	0,91	1,05	1,19	3,36	3,53	3,70
Sólidos Totais Fixos (g.L ⁻¹)	0,10	0,17	0,24	0,27	0,36	0,45
DQO (mgO ₂ .L ⁻¹)	374	460	546	1992	2485	2978
DBO (mgO ₂ .L ⁻¹)	343	426	509	1638	1725	1811
DBO / DQO		0,93			0,69	
pH		2,90			2,60	

Os intervalos de confiança, compreendidos entre os limites inferior e superior, foram calculados com o auxílio do suplemento do Excel® *Action*, considerando que para os parâmetros sólidos totais e sólidos totais fixos foram realizados sete experimentos e para os parâmetros DBO e DQO foram realizados quatro. Adotou-se um Nível de Confiança de 95 % para as análises.

Pela *Tabela 5* foi possível notar a grande quantidade de carga orgânica das amostras, sobretudo daquela proveniente da cultura convencional, o que corrobora a importância do tratamento deste efluente antes de ser disposto em um corpo d'água. Além disso, percebe-se que a biodegradabilidade que a razão entre a DBO e a DQO da amostra proveniente de cultura Orgânica (0,93) é maior que a da amostra de cultura convencional (0,69).

Devido à grande quantidade de sólidos, principalmente na amostra convencional, decidiu-se que as amostras a serem utilizadas nas análises laboratoriais seriam deixadas previamente em descanso para haver sedimentação destes. Grande parte dos sólidos encontrados na amostra é proveniente do próprio fruto de café (restos de casca e de polpa), pois o café é colhido sobre um pano, evitando, portanto, o contato direto com o solo e a presença de areia e/ou terra no efluente.

Pelos dados obtidos com a caracterização, também verificou-se que seria desnecessário fazer a previa correção do pH da amostra quando fosse fazer o tratamento do efluente com os processos de Fenton e foto-Fenton, já que este, naturalmente, encontrava-se entre 2,5 e 3,0. Porém, para efeito de certificação, antes do início do processo de tratamento com os POAs, fazia-se a medição do pH.

Devido à escassez de amostra de ARC proveniente de cultura convencional e à necessidade de obter mais informações sobre o processo de despulpamento do café, fez-se uma visita à FEMA (Fazenda Experimental de Machado) em Julho de 2011.

Procedendo-se da mesma maneira, foram realizadas as análises para caracterização da amostra, e os resultados são apresentados na *Tabela 6*.

Nesta caracterização, para o cálculo dos limites superior e inferior considerou-se a quantidade de experimentos realizados, que foram sete nas análises de sólidos totais e sólidos totais fixos e três nas análises de DBO e DQO.

Tabela 6: Caracterização da nova amostra coletada em Julho de 2011

Parâmetros	ARC de cultura convencional		
	limite inferior	Média	limite superior
Sólidos Totais (g.L ⁻¹)	4,13	4,32	4,52
Sólidos Totais Fixos (g.L ⁻¹)	0,67	0,72	0,78
DQO (mgO ₂ .L ⁻¹)	4093	4484	4875
DBO (mgO ₂ .L ⁻¹)	2945	3189	3433
pH		3,95	

Em comparação com os valores apresentados na *Tabela 5*, percebeu-se uma maior quantidade de sólidos e também de carga orgânica nesta nova amostra.

A diferença de carga orgânica entre as duas amostras coletadas pode ser explicada, entre outros fatores, pela possível diferença de quantidade de frutos processados no dia em que foram coletadas as amostras, hipótese esta corroborada pelo trabalho de *Rigueira et al. (2010)*.

Com relação ao pH, verificou-se que para o tratamento com Fenton ou foto-Fenton seria necessário fazer a correção de pH com ácido sulfúrico, já que este se encontrava acima da faixa de pH recomendado para realização destes processos, que se situa na faixa entre 2,5 e 3,0.

6.2 Otimização da proporção entre os reagentes para o processo Fenton

Sabe-se que quando se utiliza o peróxido de hidrogênio, sozinho ou combinado com UV e/ou sais de ferro, o oxidante (H₂O₂) deve ser usado em quantidade adequada para não haver formação de precipitado, o que representa gasto desnecessário de reagente. Também vale considerar que H₂O₂ pode interferir em análises como DQO (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

O radical hidroperoxila (HO₂•), que possui menor potencial de redução que o •OH é formado quando há excesso de peróxido no meio (*Equação 7*), justificando a necessidade de se atentar à quantidade ideal de reagentes a ser utilizado no processo (NOGUEIRA et al., 2007).

Nesta etapa de otimização da proporção de reagentes utilizou-se somente a amostra de ARC proveniente de cultura convencional. A amostra de ARC proveniente de cultura orgânica foi utilizada apenas para confirmação da eficiência encontrada na amostra convencional. Tal procedimento pode ser justificado pela maior carga orgânica da ARC de cultura convencional, o que lhe confere prioridade no tratamento e nas análises.

O procedimento adotado para se avaliar a proporção ótima de reagentes para o processo Fenton, baseou-se a princípio, na quantidade de reagentes otimizadas encontrada por *Kondo et al. (2010)*, onde os autores empregaram o sistema foto-Fenton para estudar a água residuária da lavagem e despolpa dos frutos do cafeeiro (ARC) e obtiveram uma quantidade ótima de $1,26 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ de sulfato de ferro heptahidratado e $2,64 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ de peróxido de hidrogênio para o tratamento da ARC proveniente de cultura convencional.

No presente trabalho, nesta etapa de otimização, promoveu-se 30 minutos de reação Fenton e o parâmetro analisado foi a DQO. Iniciou-se os estudos utilizando-se $1,26 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $3,97 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2O_2 . A partir daí, manteve-se constante a concentração de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e variou-se a concentração de H_2O_2 de $1,32 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ até $1,19 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2O_2 , encontrando-se um ponto de máxima eficiência para a quantidade de $6,62 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2O_2 . Após encontrar o valor ótimo de concentração de H_2O_2 , variou-se a quantidade de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ de $1,80 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ até $1,62 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, encontrando um ponto de máxima eficiência para a quantidade de $8,99 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

No total, foram avaliadas onze diferentes proporções entre o sal de ferro e peróxido de hidrogênio.

Na *Figura 20* pode ser observada as quantidades de sulfato de ferro heptahidratado e peróxido de hidrogênio em cada uma das onze variações mássicas realizadas, assim como o rendimento obtido em cada uma dessas variações.

A partir da análise dos resultados apresentados na *Figura 20* foi possível observar um ponto de máxima eficiência para diminuição de DQO quando se utilizou $8,99 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de sulfato de ferro heptahidratado e $6,62 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ de peróxido de hidrogênio. Neste ponto, foi possível remover cerca de 57% da carga orgânica do efluente em 30 min de reação, o que mostra que este tipo de processo oxidativo avançado pode ser uma boa alternativa para o tratamento da ARC, no que diz respeito à remoção da carga orgânica, antes desta ser descartada em um corpo hídrico.

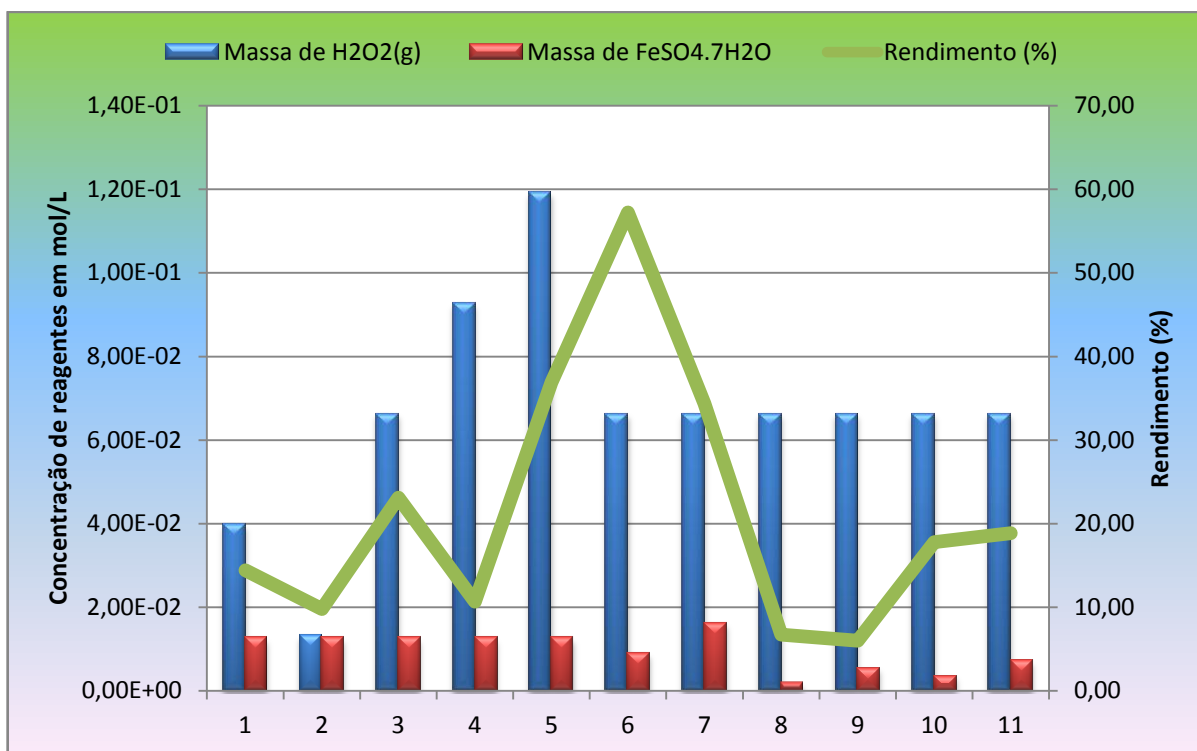


Figura 20: Eficiência do processo Fenton para cada uma das variações mássicas estudadas

Em um trabalho similar, onde foi realizado a otimização da quantidade de reagentes a ser utilizado no processo Fenton para tratamento de lixiviado de um aterro sanitário, *Lange et al. (2006)* obtiveram a maior eficiência, dentre os experimentos realizados, quando utilizaram $5,4 \text{ g.L}^{-1}$ de H_2O_2 e $1,8 \text{ g.L}^{-1}$ de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ pH igual 5,0 e 30 minutos de reação. Para estes parâmetros, os autores conseguiram uma redução da ordem de 75% de redução de DQO.

6.2.1 Confirmação da otimização da proporção de reagentes para o processo Fenton

Como para o processo de otimização de reagentes utilizou-se apenas a ARC proveniente do café cultivado de forma convencional e foi analisado apenas o parâmetro DQO após o tratamento com o processo Fenton, julgou-se necessário realizar análises de DQO e DBO para a ARC de cultura orgânica, a fim de verificar se a quantidade de reagentes otimizada também seria eficiente para a remoção de carga orgânica da ARC de cultura orgânica. Realizou-se também a análise de DBO para a ARC de cultura convencional.

Para estas análises, utilizou-se a quantidade de reagentes otimizadas para o Fenton, $8,99 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de sulfato de ferro heptahidratado e $6,62 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ de peróxido de hidrogênio, e os mesmos 30 minutos de reação.

Os resultados das eficiências de remoção de carga orgânica para ambos os parâmetros para as ARCs de cultura orgânica e convencional são mostradas na *Figura 21*.

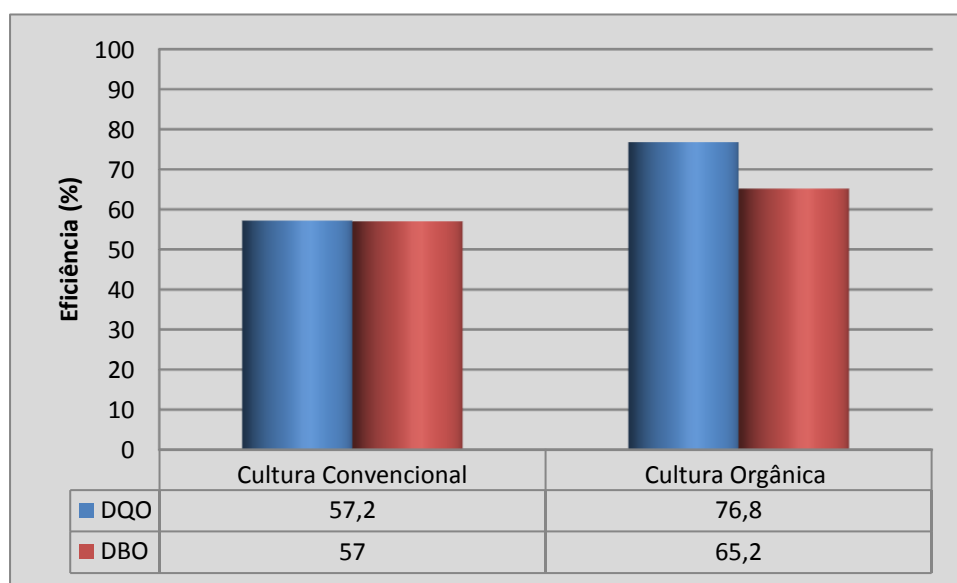


Figura 21: Eficiência de remoção de carga orgânica (DBO e DQO) para as ARCs de cultura convencional e orgânica

Pela análise da *Figura 21*, verifica-se uma maior eficiência na remoção de carga orgânica na ARC proveniente de cultura orgânica. Este fato pode estar relacionado à menor carga orgânica desse efluente e, provavelmente, também pela presença de produtos recalcitrantes no efluente proveniente da cultura convencional, como defensivos agrícolas, inexistentes no de cultura orgânica. Porém, vale ressaltar que apesar do tratamento com Fenton para a amostra proveniente de cultura orgânica ser mais eficiente, em termos proporcionais, a quantidade bruta de DQO removida é muito maior no tratamento com Fenton da amostra de cultura convencional.

Silva et al. (2010) estudaram o processo de diminuição da carga orgânica da ARC processado por via úmida com reator anaeróbio híbrido e conseguiram uma remoção máxima de 18,0% de DQO e 37,5% de DBO. A partir dos resultados apresentados por estes autores, verifica-se que o tratamento da ARC com os POAs Fenton e foto-Fenton são mais eficientes quando comparados processos convencionais.

6.3 Determinação das quantidades de reagentes a partir da proporção obtida

Após a obtenção da proporção ótima para promover o tratamento da ARC, mostrado no item 6.2, foi necessário verificar qual a quantidade de reagentes para os processos Fenton e

foto-Fenton proporcionariam uma maior eficiência na remoção de matéria orgânica do efluente, sobretudo devido ao fato da nova amostra possuir maior concentração de matéria orgânica.

Assim, foram realizadas algumas variações mássicas proporcionais às quantidades de reagentes encontradas na etapa de otimização da proporção entre os reagentes, que foi $8,99 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $6,62 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2O_2 , com o objetivo de verificar qual seriam as quantidades de reagentes que proporcionaria maior eficiência ao processo. As quantidades de reagentes utilizadas, assim como as eficiências dessas variações estão ilustradas na *Figura 22*.

Esta etapa foi realizada utilizando-se o processo Fenton por 30 minutos para ARC de cultura convencional e a eficiência foi calculada através da análise da remoção de DQO.

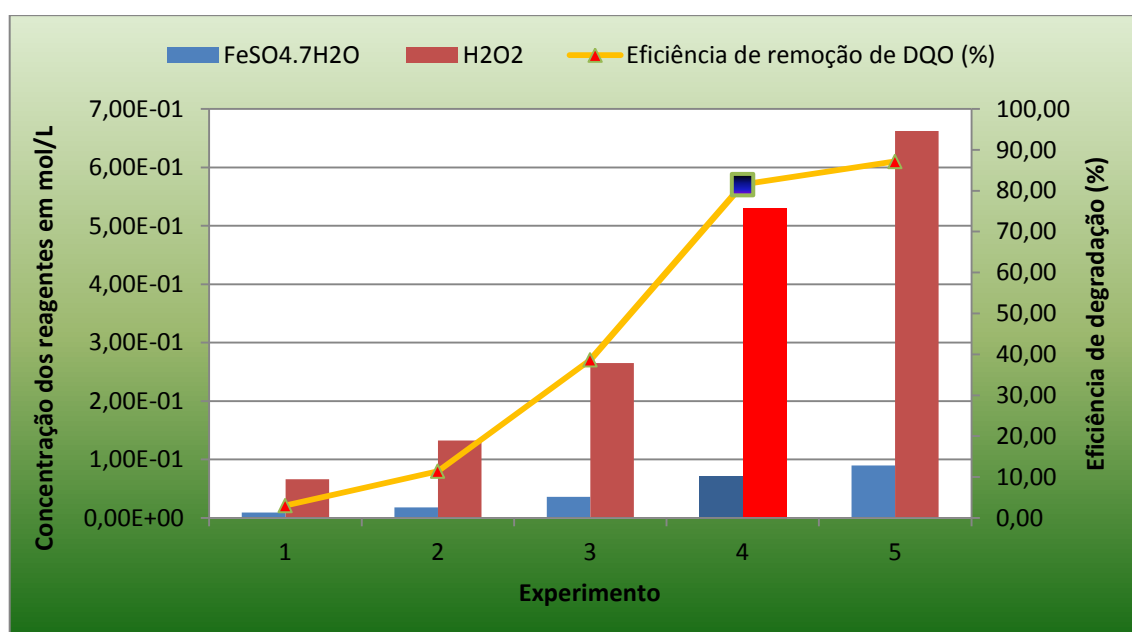


Figura 22: Determinação da quantidade de reagentes para a reação Fenton de degradação de ARC

Pela análise da *Figura 22*, percebe-se que quanto maior a quantidade de reagentes adicionados à reação, maior a eficiência do processo.

Porém, decidiu-se utilizar o ponto 4 como parâmetro para ser utilizado nos demais experimentos, já que, a partir deste ponto, o aumento de eficiência é menos acentuado. Além disso, para esse ponto, determinado pelas quantidades de 2,00 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 1,802 g de H_2O_2 a cada 100 mL de amostra, ou seja, $7,2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $5,3 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2O_2 , a remoção de DQO do efluente foi satisfatoriamente elevada para ordem de 82%.

Utilizando maiores quantidades de reagentes, poder-se-ia aumentar a eficiência do processo, porém não de forma significativa e isso também acarretaria em um uso de muita quantidade de reagentes e, conseqüentemente, aumento de custos.

6.4 Aplicação dos POAs Fenton e foto-Fenton nas ARCs de cultura orgânica e convencional

Após as análises para verificar quais as quantidades de reagentes a serem utilizadas, procedeu-se com o tratamento das ARCs provenientes das culturas orgânica e convencional com os processos Fenton e foto-Fenton.

Como detalhado no item 5.5, foram realizadas análises de DQO e TOC ao longo do processo, nos tempos 0, 15, 30, 60, 90 e 120 minutos; e análises DBO e de remoção de cor para a amostra bruta e após as 2 h de reação.

Os resultados dessas análises, por parâmetro, para cada tipo de tratamento, estão compilados e mostrados nos itens seguintes:

6.4.1 DQO

Para obtenção do valor da eficiência de remoção de DQO ao longo do processo, vale ressaltar que se fez o procedimento em triplicata.

Apesar da diminuição de DQO para o tratamento da ARC orgânica com Fenton ser menos acentuado nos primeiros 15 minutos, como pode ser visto da *Figura 23*, após 2h de reação, a eficiência para o processo Fenton para as amostras convencional e orgânica foi praticamente a mesma. Além disso, o tratamento da ARC com o processo foto-Fenton para ambos os efluentes (convencional e orgânico) é razoavelmente mais eficiente quando comparado com o processo Fenton.

Além disso, verifica-se que a eficiência na redução de DQO para o processo Fenton chega à ordem de pouco mais de 90% para ambas as amostras, enquanto para o processo foto-Fenton, a eficiência observada é de quase 100%.

Buscando confirmar a alta eficiência do processo Fenton na diminuição da DQO de efluentes, Oliveira e Leão (2009), estudando a biodegradabilidade de efluente têxtil proveniente de banhos de purga de tecido 100% poliéster, com o POA Fenton, conseguiram uma remoção de aproximadamente 93% da DQO quando utilizaram baixas concentrações de do reagente Fenton (relação $DQO:H_2O_2:Fe^{2+}$ igual a 60:5:1 em massa). Já Sevimli e Kenaci (2002), ao compararem a eficiência de remoção de carga orgânica entre o processo Fenton e o processo de ozonização para degradação de efluentes têxteis, concluíram que o processo

Fenton é muito mais eficiente, obtendo valores de eficiência da ordem de 73%, enquanto o processo de ozonização foi capaz de remover apenas 17% da carga orgânica.

Com relação ao processo foto-Fenton, Zanella et al. (2010), ao estudarem a potencialidade de reuso de efluentes da indústria têxtil após tratamento por esse processo, constataram uma eficiência de remoção de DQO de aproximadamente 90%, para tratamento de efluente de banho de tingimento de indústria têxtil.

Outro estudo que mostra a alta eficiência do processo foto-Fenton para tratamento de efluentes com poluentes orgânicos é o elaborado por Manenti et. al (2009), que estudaram a remoção de carga orgânica de efluente de uma indústria de transformação alimentícia, em escala laboratorial. Utilizando-se de lâmpadas de mercúrio e de $0,26 \text{ g.L}^{-1}$ de Fe^{2+} e $22,0 \text{ g.L}^{-1}$ de H_2O_2 , além de fazerem a reação a pH 3,0; eles conseguiram, em apenas 10 minutos de reação, uma remoção para os parâmetros DQO, Cor e Turbidez na ordem de 93, 95 e 98% respectivamente.

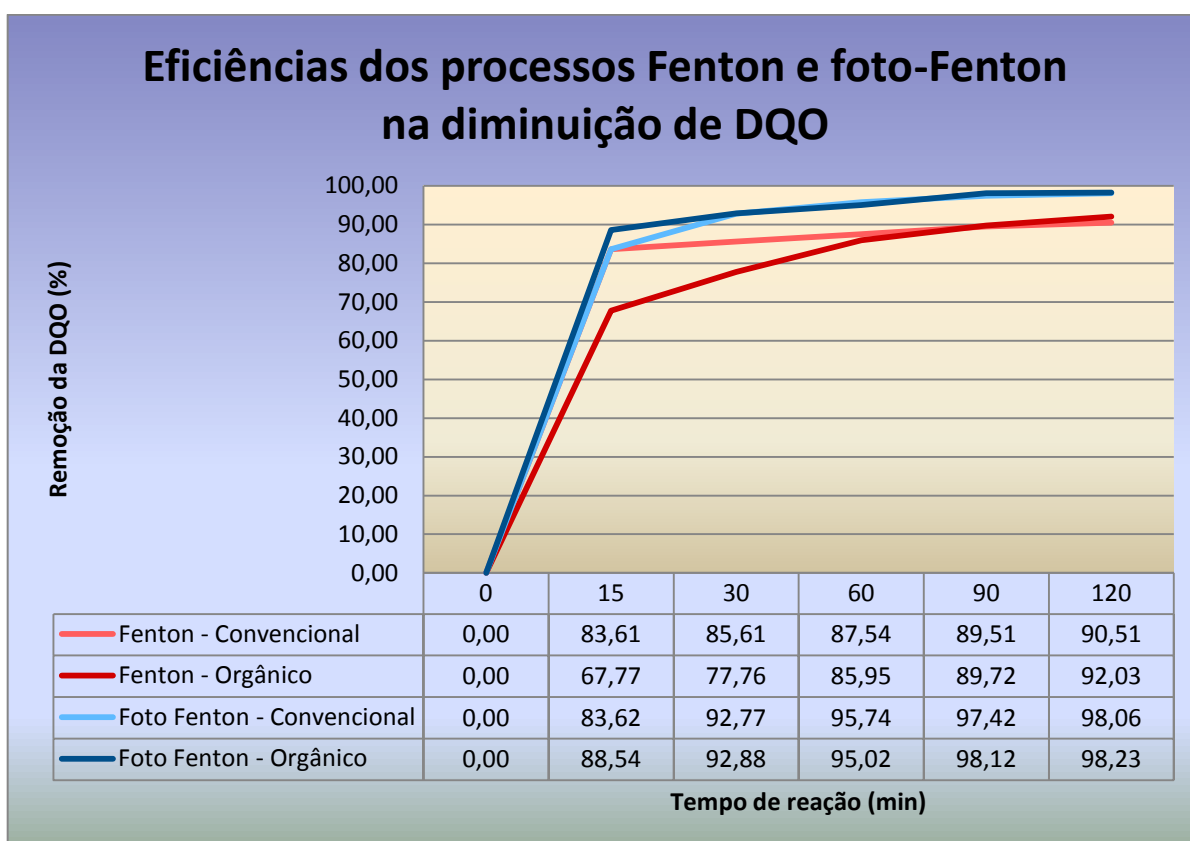


Figura 23: Eficiência dos processos Fenton e foto-Fenton para remoção de DQO das ARCs de cultura orgânica e convencional

6.4.2 DBO

Os valores e a eficiência da redução de DBO, para cada um dos tratamentos aplicados podem ser visto na *Figura 24*.

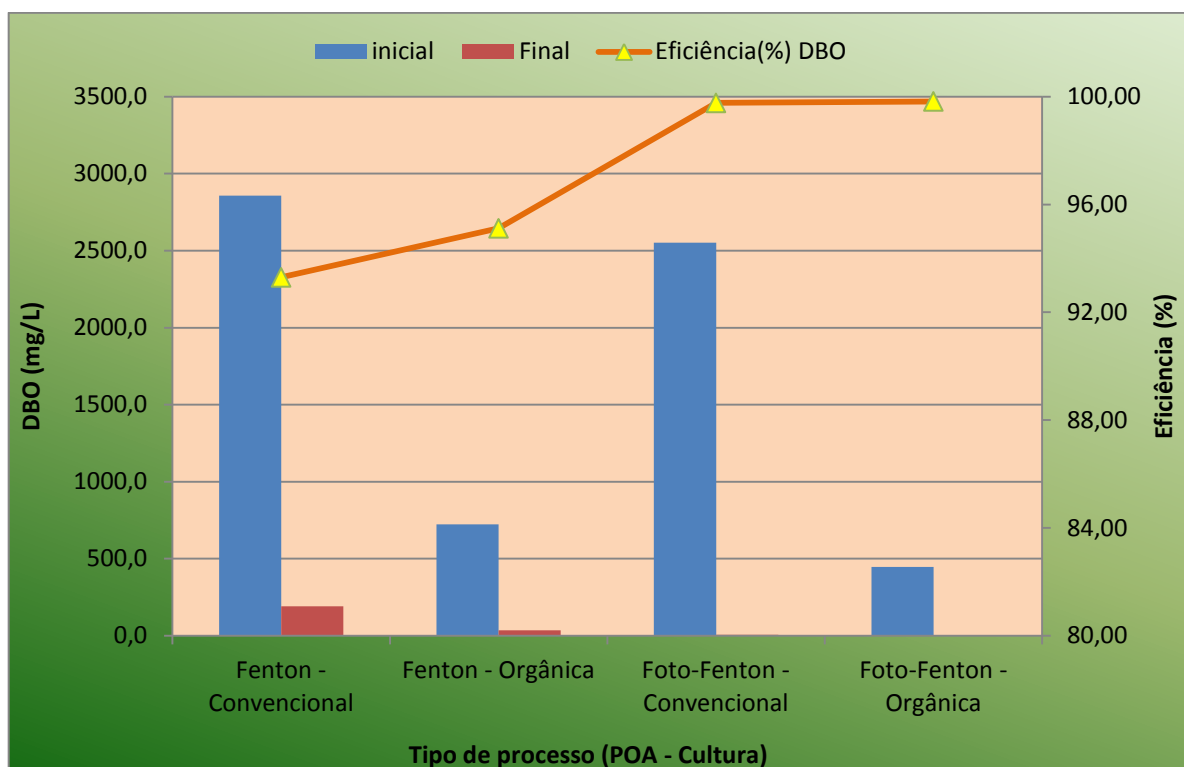


Figura 24: Eficiência dos processos Fenton e foto-Fenton para remoção de DBO das ARCs de cultura orgânica e convencional após 2h de reação

Pela análise da *Figura 24*, percebe-se que os processos Fenton e foto-Fenton apresentaram grande eficiência para promover a diminuição da DBO para as ARCs de cultura orgânica e convencional, sendo observável uma remoção de aproximadamente 95% no processo Fenton para ambas as ARCs e de praticamente 100% no processo foto-Fenton, valendo ressaltar que os valores de radiação durante o tratamento foi $1,85 \text{ mW.cm}^{-2}$ para amostra de cultura convencional e $1,68 \text{ mW.cm}^{-2}$ para a amostra de cultura orgânica. Além disso, verifica-se que os tratamentos proporcionaram uma eficiência maior que 60% na remoção de DBO dos efluentes brutos e, portanto, atendem o disposto na alínea a, inciso VII, parágrafo 4º do artigo 29 da DN COPAM/CERH – MG nº 1, de 05 de maio de 2008.

6.4.3 COT

Os valores de COT, obtidos através da metodologia apresentada em 5.6, e a eficiência de sua remoção ao longo das 2 horas de reação para todos os tratamentos realizados, são mostrados na *Figura 25*.

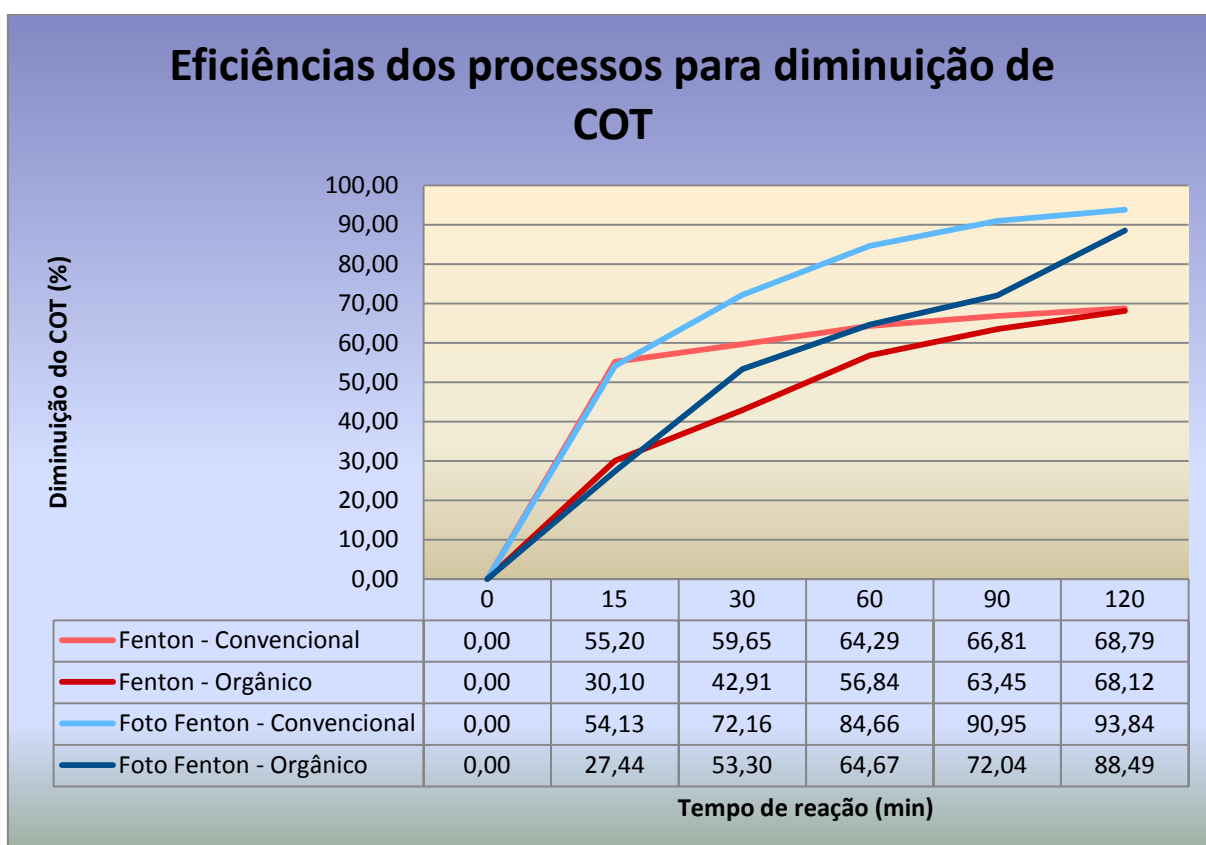


Figura 25: Eficiência dos processos Fenton e foto-Fenton para remoção de COT das ARCs de cultura orgânica e convencional

Pela análise da *Figura 25*, observa-se que, assim como para o parâmetro DQO, ao final das 2 h de reação, o processo foto-Fenton é razoavelmente mais eficiente na remoção de COT que o processo Fenton. A eficiência do processo foto-Fenton para ARC orgânica e foto-Fenton para ARC convencional foi de 88 e 94% respectivamente, enquanto para Fenton foi 68 e 69% respectivamente.

Vale destacar, também, a maior taxa de degradabilidade no início do tratamento para a amostra de ARC convencional, utilizando ambos os tratamentos, alcançando aproximadamente 55% de remoção de COT após 15 min de reação. Para o tratamento da ARC orgânica com Fenton e foto-Fenton, a eficiência na remoção de COT foi de 30 e 27% respectivamente.

Para efeito de comparação, Villa et al. (2007), utilizando o POA foto-Fenton para avaliar a remoção de COT de efluente proveniente de laticínio com COT inicial de 2500 mg.L⁻¹, conseguiu chegar numa eficiência de remoção da ordem de 86% após 3,5 h de reação.

Em estudo onde foi avaliada a remoção de carbono orgânico dissolvido (COD) de efluente de indústria de tintas; Silva, Oliveira e Nogueira (2004) conseguiram uma remoção de 75% do COD em um efluente, que chamaram de A, e 43% em um efluente que chamaram de B. Estes resultados foram conseguidos após uma hora de irradiação aplicando-se o processo foto-Fenton.

6.4.4 Cor

Os gráficos de Abs x λ foram obtidos de acordo com a metodologia apresentada no item 5.7, podendo os resultados serem visualizados na *Figura 26*. A análise desta figura nos permite inferir que todos os tratamentos realizados foram muito eficientes na remoção da Cor do efluente, principalmente os da ARC de cultura convencional, onde se observa que após o tratamento por Fenton e por foto-Fenton, a cor, em grande parte do espectro UV/VIS, após o tratamento por 2 h, possui menor absorvância que amostra bruta diluída na proporção 1:10.

Para efeito de comparação, Martins et al. (2011), através do processo Fenton, conseguiram uma remoção de 86% da cor do efluente têxtil sintético contendo corante Preto Biozol UC.

Percebe-se grande eficiência do processo Fenton para promover a uma redução de cor no efluente. Fato esse corroborado pelos resultados de Zanella et al. (2010), que ao estudarem a potencialidade de reuso de efluentes da indústria têxtil após tratamento com foto-Fenton, constataram uma eficiência de descoloração da ordem de 90%, para comprimento de onda $\lambda=592$ nm, do efluente contaminado com preto reativo (20 mg.L⁻¹) a pH = 3,0 e concentrações de 8 mg.L⁻¹ e 100 mg.L⁻¹ de Fe²⁺ e H₂O₂ respectivamente.

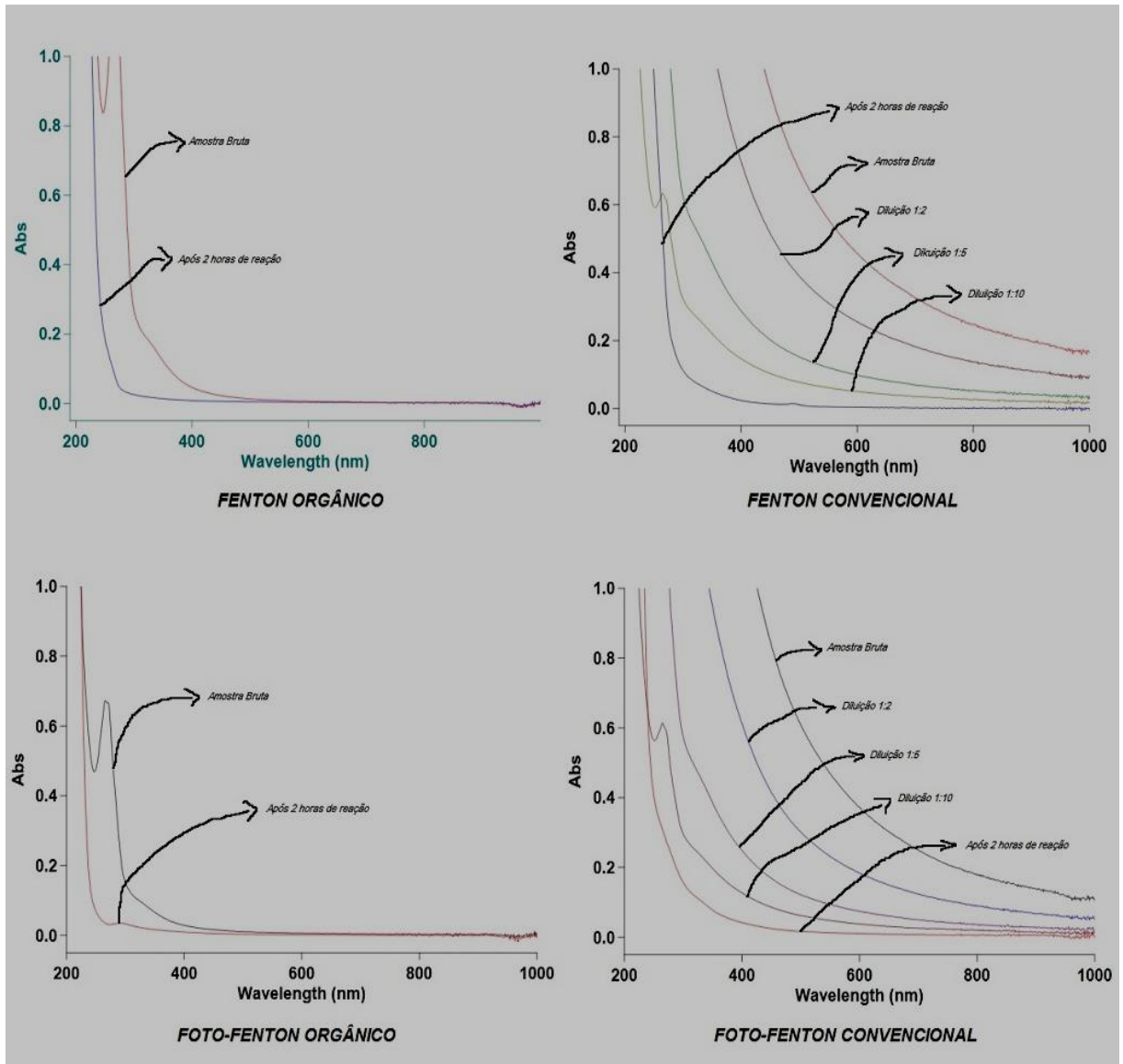


Figura 26: Eficiência dos processos Fenton e foto-Fenton para remoção de Cor das ARCs de cultura orgânica e convencional

6.4.5 Comparação das eficiências de remoção de carga orgânica para os diferentes tratamentos

Na Figura 27, através dos parâmetros DQO, DBO e TOC, podem ser observadas as eficiências de remoção de carga orgânica para todos os tratamentos realizados (2 POAs x 2 ARCs) após 2 h de tratamento.

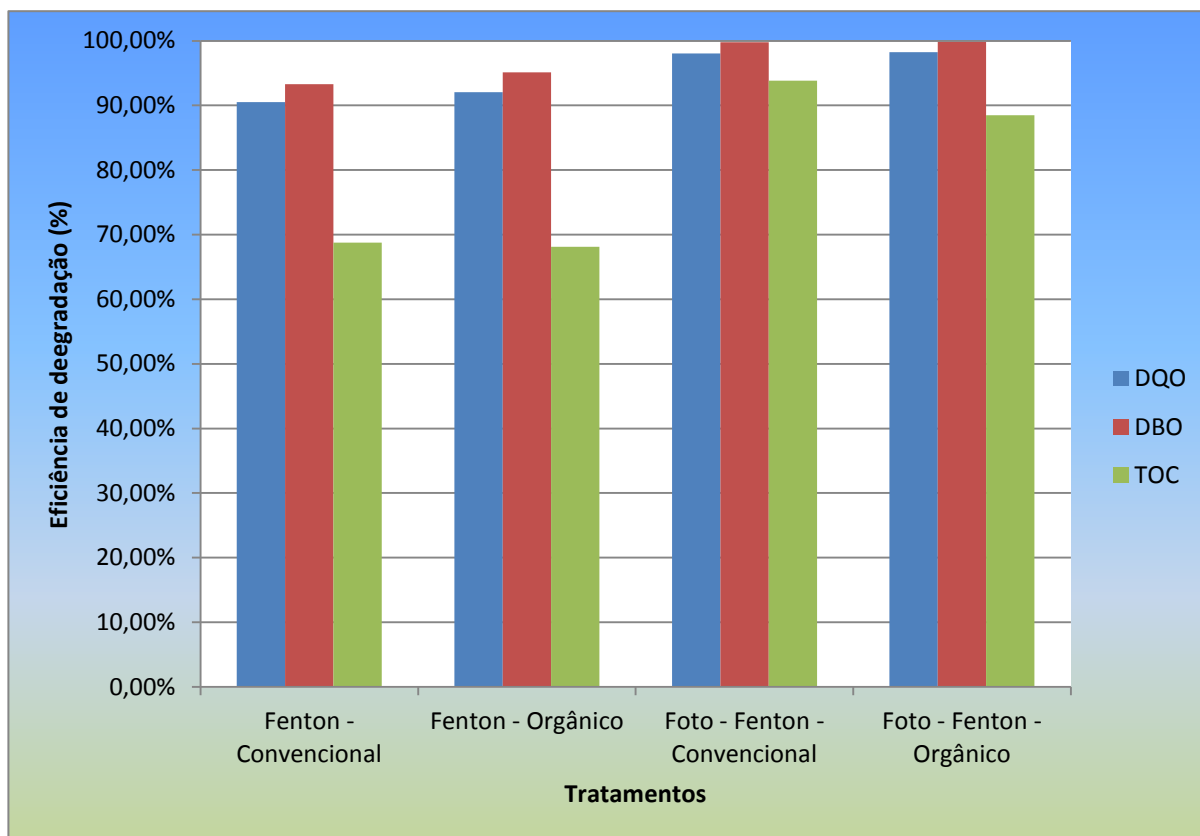


Figura 27: Comparação entre as eficiências de degradação de carga orgânica nas amostras analisadas

Analisando a *Figura 27*, verifica-se que não houve uma diferença significativa nos resultados observados para o tratamento dos efluentes de cultura orgânica ou convencional. Pode-se observar ainda que a eficiência na diminuição da carga orgânica é maior no processo foto-Fenton em comparação ao Fenton.

Ao compararmos os resultados dos processos foto-Fenton aos apresentados por Lopez et al. (2004) apud Nogueira et al. (2007), onde observaram uma remoção do COT de chorume de aproximadamente 60% após 30 minutos de reação foto-Fenton, verificamos que o processo, para degradação de ARC, apresenta-se mais eficiente.

Verifica-se que a eficiência de remoção de DQO e DBO em todos os tratamentos aqui estudados são maiores, inclusive, que a eficiência observada no tratamento da ARC através de escoamento superficial, onde o efluente escoava sobre um terreno inclinado e parte dele é evaporado e parte é absorvido pelo sistema solo-planta. Neste tipo de sistema, como descrito no trabalho de Matos e Lô Monaco (2003), obtém-se uma eficiência na remoção de DBO e DQO na ordem de 70% a 85%.

Kondo et al. (2010), ao avaliarem a eficiência da remoção de carga orgânica de ARC através da aplicação de Fenton e foto-Fenton, chegaram a resultados condizentes com os aqui apresentados. Estes autores conseguiram, após otimização da concentração de reagentes e

utilizando ferroxalato de potássio como fonte Fe^{2+} , uma eficiência da ordem de 76% de remoção de DBO utilizando o processo Fenton e de 82% utilizando o processo foto-Fenton.

6.5 Comparação da eficiência entre os métodos

Resolveu-se, então, utilizar-se da ferramenta estatística ANOVA para verificar se existiam evidências de diferenças significativas entre pelo menos um par de médias dos valores de eficiência de remoção de DQO após as 2 h de reação. Para isso, foram realizados mais 5 repetições de cada experimento, cujas eficiências obtidas podem ser vistas na *Tabela 7*.

Tabela 7: Eficiência (%) dos dois POAs para a remoção de DQO das duas ARCs após 2h de reação

	REPETIÇÃO				
	1	2	3	4	5
<i>Fenton - Convencional</i>	90,55	90,25	90,72	90,67	90,37
<i>Fenton - Orgânico</i>	91,41	92,82	92,26	91,41	92,26
<i>foto Fenton - Convencional</i>	97,98	97,81	98,20	98,31	97,98
<i>foto Fenton - Orgânico</i>	97,91	97,59	99,19	98,23	98,23

A princípio, nota-se que o processo foto-Fenton é um pouco mais eficiente. Porém, para confirmação de que há diferença entre as médias das eficiências do processo, realizou-se o teste de ANOVA do Software Action, que é um suplemento do Excel® e adotou-se um nível de confiança de 95% ($\alpha = 5\%$), a partir do qual foi possível gerar a *Tabela 8*.

Tabela 8: Teste ANOVA para as eficiências dos diversos experimentos

<i>Tabela da Anova</i>					
	<i>G.L.</i>	<i>Soma Quad</i>	<i>Quadrado Médio</i>	<i>Estat. F</i>	<i>P-valor</i>
Tratamento	3	241,7673651	80,58912168	395,5822124	0,00
Resíduos	16	3,259565032	0,203722815		

Como $p < 0,05$; podemos rejeitar a hipótese de que as médias das eficiências dos tratamentos sejam iguais, o que fica evidente ao observarmos as eficiências médias e os intervalos de confiança dos efeitos de cada um dos tratamentos, que são mostrados na *Figura 28*.

Como conclusão do teste ANOVA realizado, verificou-se que existem evidências de diferença significativa entre pelo menos um par de médias. Assim sendo, para verificar quais são estes pares onde se observa tal diferença, foi utilizado o Software Action para aplicação de um teste de comparações múltiplas, o teste de Tukey.



Figura 28: Gráfico de efeitos para cada um dos experimentos

Utilizando-se o Software para realização do Teste de Tukey, gerou-se a *Tabela 9* e a *Figura 29*.

Tabela 9: Dados referentes à aplicação do Teste de Tukey

<i>Níveis</i>	<i>Centro</i>	<i>Limite Inferior</i>	<i>Limite Superior</i>	<i>P.Valor</i>
2-1	1,52	0,70	2,34	0,000
3-1	7,54	6,73	8,36	0,000
4-1	7,71	6,90	8,53	0,000
3-2	6,02	5,21	6,84	0,000
4-2	6,20	5,38	7,01	0,000
4-3	0,17	-0,64	0,99	0,930

Onde, para os níveis:

- 1 - Fenton aplicado à ARC de cultura convencional;
- 2 - Fenton aplicado à ARC de cultura orgânica;
- 3 - foto-Fenton aplicado à ARC de cultura convencional;
- 4 - foto-Fenton aplicado à ARC de cultura orgânica.

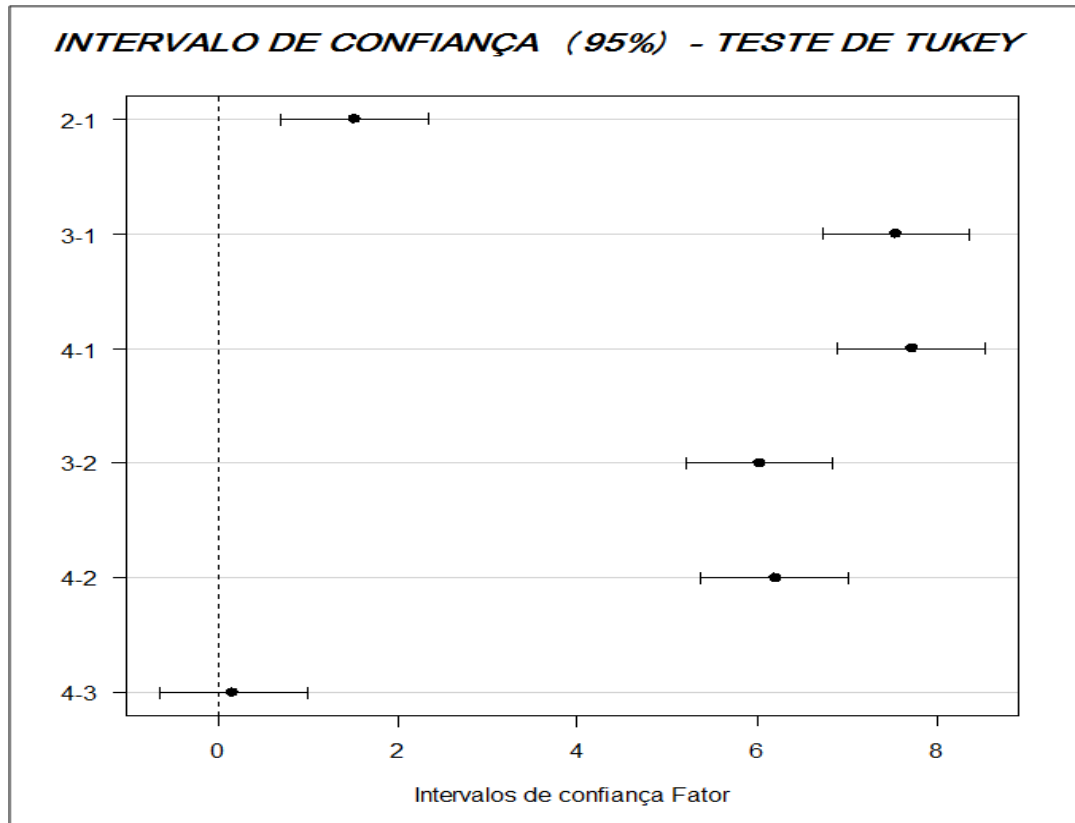


Figura 29: Intervalo de confiança ao nível de 95% para o teste de Tukey

Quando o intervalo de confiança contém o “zero”, significa que as médias não diferem significativamente e, quando não contém, elas diferem. Assim, percebe-se que não há diferença entre as médias das eficiências apenas para os tratamentos com foto-Fenton, tanto para ARC de cultura orgânica como para a ARC de cultura convencional (4-3). Para todas as outras interações, existem diferenças significativas entre as médias, inclusive entre os tratamentos com Fenton, onde se observa maior eficiência para o tratamento da ARC de cultura orgânica que a de cultura convencional.

6.6 Tratamento combinado foto-Fenton e UASB

Como descrito no item 5.8, para o presente trabalho, decidiu-se optar pelo tratamento combinado foto-Fenton + UASB. Esta decisão consiste no fato de que, para o efluente

analisado, não seria viável realizar o tratamento UASB + foto-Fenton porque, para isso, dever-se-ia diluir a amostra de ARC, que possuía, no dia de realização dos experimentos, DBO de 2820 mg.L^{-1} . Esta diluição seria necessária para não sobrecarregar os microrganismos do lodo contido na câmara de digestão do UASB, mostrado na *Figura 30*, já que estes estavam habituados a remover carga orgânica de esgoto doméstico, que possui DBO aproximado de 300 mg.L^{-1} . Contudo, esta diluição não faria sentido devido ao grande dispêndio de água que seria necessário para diluir o efluente, aumentando ainda mais o gasto de água no processo de despolpa do café, que, sem essa diluição, já consome de 3 a 4 litros de água por kg de café despolpado.



Figura 30: Câmara de digestão do UASB utilizado para o pós-tratamento da ARC

Os valores de DBO e DQO após as 2 h de tratamento com sistema foto-Fenton foram 5 e 30 mg.L^{-1} respectivamente. Porém, após passar pelo tratamento com o reator UASB, estes valores subiram para 21 e 102 mg.L^{-1} respectivamente. Provavelmente, ao se passar a amostra tratada por foto-Fenton no reator UASB, esta se misturou à manta de lodo, o que foi visualmente perceptível no efluente do reator.

No caminho contrário, Banu et al. (2008), avaliaram a eficiência de um sistema híbrido, constituído por um pré tratamento em um UASB e pós tratamento com POA fotocatalisado por TiO_2 /solar para tratamento de efluentes de lacticínio. No sistema estudado, conseguiram uma remoção de DQO da ordem de 95%.

Resultados não satisfatórios ao se utilizar o processo biológico como tratamento complementar também foi observado no trabalho de Kondo et al. (2010), onde observou-se uma drástica diminuição na eficiência de remoção de carga orgânica.

Outro estudo que também demonstrou que a utilização de um reator UASB após tratamento por processo foto-Fenton não é eficaz para a remoção de DBO, foi o realizado por Matos (2010), que ao avaliar a remoção de DBO e DQO e a mineralização de abamectina, encontrado em agrotóxicos utilizados em culturas de morango, chegou à conclusão de que aplicação de UASB após a aplicação de foto-Fenton não apresentaram mudanças significativas na remoção de DBO e nem na mineralização de abamectina. No processo foto-Fenton, conseguiu-se uma mineralização de abamectina da ordem de 67%. Vale ressaltar que, neste trabalho, quando Matos (2010) aplicou o UASB seguido de foto-Fenton, observou-se uma remoção de DQO de 53%, além da total mineralização da abamectina.

6.6.1 Ensaio de toxicidade aguda

Utilizando-se metodologia estabelecida na NBR 12713 para análise de toxicidade aguda, encontraram-se os fatores de diluição que causam efeito agudo de imobilização em 50% da população de *Daphnia Similis* (CE50). Após 48 h de exposição aos efluentes bruto, após tratamento com processo foto-Fenton e após passar pelo UASB, os resultados foram 4,7; 7,0 e 50,0 respectivamente, como pode ser observado na *Figura 31*.

Analisando a figura, percebe-se um ligeiro aumento na toxicidade do efluente após o tratamento com o processo foto-Fenton, provavelmente devido a formação de algum subproduto tóxico. No entanto, pelo programa estatístico JSPEAR, não se pode afirmar que há uma diferença entre as toxidades destes tratamentos.

Porém, com relação à toxicidade após o efluente passar pelo UASB, é possível afirmar que este se tornou mais tóxico, provavelmente, devido à “contaminação” da amostra com o lodo do reator, o que mostra a importância de se ter um sistema de tratamento anaeróbio funcionando de maneira adequada. Desta forma, de acordo com Resolução CONAMA 430, o

efluente gerado após o tratamento, não é passível de descarte em qualquer corpo hídrico, já que não atende o disposto no Art. 18 da referida resolução.

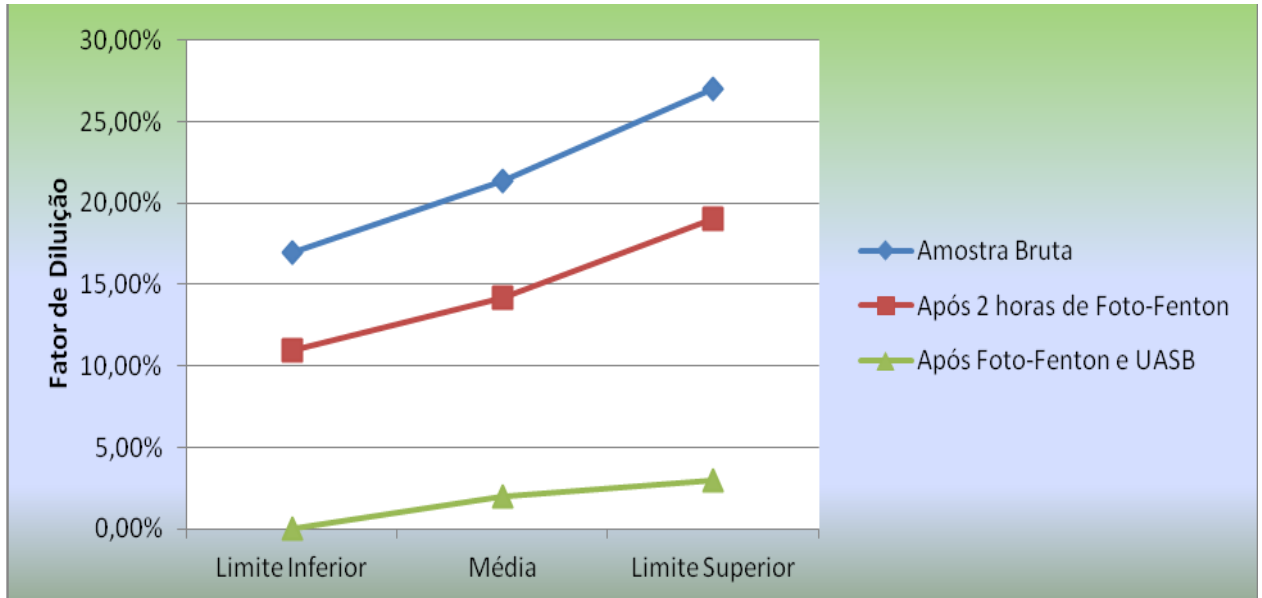


Figura 31: Resultados dos ensaios de toxicidade aguda após 48 horas

Como o efluente tratado no reator anaeróbico UASB tinha pouca matéria orgânica, por ter sido tratado previamente com foto-Fenton, pode ser que tenha havido a formação de flocos dispersos e crescimento de bactérias filamentosas, o que prejudicaria a eficiência do tratamento do efluente. Nestes casos, é necessária a análise da proporção de nutrientes, sobretudo Nitrogênio e Fósforo, para verificar se há a necessidade de adição destes (SAAE, 2006).

Outros autores que também utilizaram o programa JSPEAR como ferramenta para avaliação da toxicidade de efluentes foram Okano e Abdul (2007) que analisaram a toxicidade de efluentes com formaldeído e Barbetta e Coneglian-Reganhan (2004) que avaliaram a toxicidade de efluente tratado proveniente de indústria de galvanoplastia.

7. CONCLUSÃO

Depois da realização de todas as etapas do presente trabalho, pode-se afirmar que a aplicação dos processos Fenton e foto-Fenton para tratamento da ARC, mesmo que de forma isolada de outros processos, foram suficientes e capazes de promover uma redução da DBO maior que 75% e da DQO maior que 70%, tornando a ARC um efluente que pode ser lançado

nos corpos hídricos, de acordo com os padrões estabelecidos na Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH – MG, nº 1, de 05 de maio de 2008.

Após inúmeros experimentos variando-se as relações mássicas dos reagentes a fim de encontrar uma proporção ideal para o processo de tratamento da ARC de cultura convencional através do sistema Fenton, chegou-se nos valores $8,99.10^{-3}$ mol.L⁻¹ de sulfato de ferro heptahidratado e $6,62.10^{-2}$ mol.L⁻¹ de peróxido de hidrogênio, obtendo-se assim, uma eficiência de aproximadamente 57%. Após encontrar-se a proporção ideal, procedeu-se com análises para análise das quantidades ideais que proporcionaria uma maior eficiência para o processo, obtendo-se $7,2.10^{-2}$ mol.L⁻¹ de FeSO₄.7H₂O e $5,3.10^{-1}$ mol.L⁻¹ de H₂O₂, onde a remoção de DQO atingiu valores da ordem de 82%.

Com a aplicação do processo foto-Fenton seguido de tratamento biológico com o reator UASB, esperava-se aumentar ainda mais a eficiência do tratamento e até mesmo chegar numa eficiência de 100% na remoção da carga orgânica na ARC. Porém, o que foi observado, foi justamente o oposto, provavelmente, devido a mistura do lodo do reator à ARC (já tratada pelo processo foto-Fenton).

Entre os processos Fenton e foto-Fenton para tratamento das ARCs provenientes de cultura orgânica e convencional, observou-se, como era de se esperar, uma maior eficiência do processo foto-Fenton para tratamento da ARC de ambas as culturas. Para o tratamento com Fenton, observou-se maior eficiência no tratamento da ARC de cultura orgânica quando comparado com o tratamento da ARC de cultura convencional. Já para o tratamento com foto-Fenton, não observou-se uma distinção estatística na eficiência do processo de tratamento para as ARCs de ambas as culturas.

Com relação à toxicidade do efluente após os tratamentos, não foi observada uma diferença estatisticamente confiável entre os fatores de diluição da amostra bruta e da amostra após o tratamento com o foto-Fenton. Porém, após o tratamento com o UASB, observou-se uma maior toxicidade do efluente, fazendo com que o tratamento biológico para este tipo de efluente não seja o tratamento mais adequado.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

ABIC (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE CAFÉ); **Indicadores da indústria de café no Brasil – 2010**, Disponível em: <http://www.abic.com.br/publique/cgi/cgilua.exe>. Acesso em: 27/09/2011.

AGNOL, R. D. et al.; Estudo da Potencialidade de Processos Oxidativos Avançados para Remediação de Efluentes do Processo de Produção de Biodiesel; **Seminário de Integração Científica**. Instituto de Tecnologia do Paraná; 2010.

ALNAIZY, R.; AKGERMAN, A. *Advanced oxidation of phenolic compounds*. advances in environmental research, vol. 4, page. 233-244, 2000.

BANU, J. R. et al. Treatment of dairy wastewater using anaerobic and solar photocatalytic methods. *Solar Energy*, 2008.

BARBETTA, V. L.; CONEGLIAN-REGANHAN, C. M. *Avaliação da Biodegradação do Solo com a Aplicação de Efluente de Galvanoplastia*, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, 2004.

BEZERRA, S. M. C. (1998). *Influência do tempo de detenção hidráulica sobre a auto-inoculação na partida de um reator UASB tratando Esgoto Sanitário*, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Paraíba - UFPB, Campina Grande - Brasil.

BRAILE, P.M. e CAVALCANTI, J.E.W.A. *Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais*. São Paulo, CETESB, 1993.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. *Variáveis de qualidade de água*. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/aguas-superficiais/109-variaveis-de-qualidade-das-aguas>. Acesso em 30/05/2011

CHAMARRO, E.; MARCO, A.; ESPLUGAS, S. Use of Fenton Reagent to Improve Organic Chemical Biodegradability. *Water research*, v. 35, n. 4, p. 1047-1051, 2001.

CLIFFORD, M. N.; WILLSON, K. C. *Coffee – Botany, Biochemistry and Production of Beans and Beverage*, Ed. Chemical and Physical Aspects of Green Coffee and Coffee Products, Croom Helm, London. 1985. 461p.

CONAB – COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. Acompanhamento da Safra Brasileira Café, Safra 2011, primeira estimativa, janeiro/2011”; Brasília: 2011. Disponível: <<http://www.conab.gov.br>> Acesso em 13/11/2012.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (Brasil). Resolução nº 430, de 13 de Maio de 2011. Diário Oficial [da] Republica Federativa do Brasil, Brasília, 16 Mai. 2011, nº 92, pág 89.

COSTA, A. M. T de; RODRIGUES, M. B., *Degradação de corantes têxteis utilizando processos oxidativos avançados em reator de fluxo contínuo com leito fixo de ferro metálico*, SICIT da UFTPR, 2010.

DANIEL, L. A. *Processos de Desinfecção e Desinfetantes Alternativos na Produção de Água Potável*. Rio de Janeiro: Rima Artes e Textos, 139 p. 2001.

DEZOTTI, M. *Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos*. E-papers Servicos Editoriais Ltda, 2008.

DINSDALE, R.M.; HAWKES, F.R.; HAWKES, D.L. Anaerobic digestion of short chain organic acids in an expanded granular sludge bed reactor. **Water research**, v. 34, p. 2433-2438, 2000.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA DE RONDONIA. *Sistema de produção*. 2ª ed. ISSN 1806-2830. Versão eletrônica. Dez./2006. Disponível em: http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Cafe/CafeOrganico_2ed/poscolheita.htm#processamento. Acesso em 25/05/2011.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA DE RONDONIA. *Sistemas de Produção*, ISSN 1807-1815, Versão Eletrônica, 2005. Disponível em: <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Cafe/CultivodoCafeRobustaRO/colheita.html>. Acesso em: 25/05/2011.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA DE RONDONIA. *Sistemas de produção*. 2ª ed. ISSN 1806-2830. Versão eletrônica de Jan./2006. Disponível em: <http://www.cnpab.embrapa.br/publicacoes/sistemasdeproducao/cafe/certificacao.htm>. Acesso em 30/09/2011.

FARAH, C.R.T. *Conjugação de processo físico-químico (UV, H₂O₂, UV/H₂O₂, reagente de Fenton, foto-Fenton) e processo biológico (lodos ativados) para tratamento águas residuárias contendo formol*, Dissertação, UNICAMP. 2007.

GÁLVEZ, J. B. et al. *Purificación de aguas por fotocatalisis heterogéna: estado del arte*. In: CYTED. Eliminación de Contaminantes por fotocatalisis heterogéna, 2001.

GIOMO G. S.; PEREIRA S. P.; BLISKA F. M. M.; Panorama da cafeicultura orgânica e perspectivas para o setor. *O agrônomo*, n 59, pág 33-36, 2007.

GRIEG, M. D. *Café, negócios e elite*. São Paulo. Olhos D'água, 2000.

HENZE, M. et al. *Wastewater Treatment: Biological and Chemical Processes*. Berlim: Springer Verlag; 1995.

HOLDING B.V. *Water treatment & purification*, Disponível em: <http://www.lenntech.com/fenton-reaction.htm>. Acesso em 28/ 05/2011

HUANG, C. P.; DONG, C. e TANG, Z.; "Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment". *Waste Management*, 1993, vol. 13, page. 361-377.

INSTITUTO OBSERVATÓRIO SOCIAL. *Café: vida, produção e trabalho – Agricultores familiares e assalariados rurais*. *Central Única dos trabalhadores*, 2004, 59p.

JORDÃO, E. P.; PESSOA, C. A. *Tratamento de esgotos domésticos*. 3. ed. Rio de Janeiro: ABES, 1995. 683p.

KONDO, M. M.; LEITE, K. U. C. G.; SILVA, M. R. A. S.; REIS, A. D. P. Fenton and Photo-Fenton Process Coupled to UASB to treat Coffee Pulping Wastewater. *Separation science and technology*. Volume 45, Nº 11, 2010, Pages 1506 – 1511

LANGE, L. C.; ALVES, J. F.; AMARAL, M. C. S. e MELO JUNIOR, W. R. de. Tratamento de lixiviado de aterro sanitário por processo oxidativo avançado empregando reagente de Fenton. *Engenharia sanitária e ambiental*. 2006, vol.11, n.2, pág. 175-183. ISSN 1413-4152.

MANENTI, D. R. et. al. Otimização do Processo foto-Fenton com Irradiação UV no Tratamento de Efluentes de Indústria de Processamento de Subprodutos de Alimentos. *Revista Ciências Exatas e Naturais*, v. 11, n. 1. Jan/Jun 2009.

MARTINS, C. M.; AQUINO, F. J. T. *Estudo da composição química e da atividade antioxidante de cafés (café arábica) e de suas palhas provenientes do cerrado*. 2008. 22 f. Trabalho de Iniciação Científica – Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2008.

MARTINS, L. M. et al. Aplicação de Fenton, foto-Fenton, e UV/H₂O₂ no Tratamento de Efluente Têxtil Sintético Contendo o Corante Preto Biozol UC. *Engenharia Sanitária Ambiental*, v. 16, n. 3, p. 261-270, 2011.

MATOS A. T.; LO MONACO, P. A.; PINTO, A.B.; FIA, R.; FUKUNAGA, D.C.. Pollutant potential of wastewater from the coffee fruits processing. In: SOARES, A.A. E SATURNINO H.M. *Competitive use and conservation strategies for water and natural resources*. Fortaleza: ABID, 2001, p.158-165.

MATOS, A.T; LO MÔNACO, P.A. Tratamento e aproveitamento agrícola de resíduos sólidos e líquidos da lavagem e despolpa de frutos do cafeeiro. *Engenharia na agricultura. Boletim técnico 7*. Viçosa: UFV, 2003. 68 p.

MATOS, T. A. de F. *Degradação de abamectina empregando foto-Fenton combinado ao processo biológico de Reator UASB*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Itajubá – Itajubá - MG: [s.n.], 2010. 67 p.

MATTOS, I. L. de; SHIRAIISHI, K. A.; BRAZ, A. D. e FERNANDES, J. R. Peróxido de hidrogênio: importância e determinação. *Quím. nova [online]*. 2003, vol.26, n.3, pp. 373-380. ISSN 0100-4042.

MEDEIROS FILHO, C. F. *Efeito da variação temporal da vazão sobre o desempenho de um reator UASB*, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Paraíba - UFPB, Campina Grande – Brasil, 2000.

MENDHAM, J. et al. *Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis*; Editora LTC; Rio de Janeiro, Brasil, n 6, pág. 806, 2001, Impresso.

METCALF, L.; EDDY, H.P. *Wastewater engineering: Treatment, disposal and Reuse*. Nova York: MacGraw-Hill; 1991.

MUNTER, R., Advanced oxidation processes – current status and prospects, *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.*, V. 50, N. 2, 2001, p. 59–80.

NICOLELI, M.; MOLLER, H. D. *Análise da competitividade dos custos do café orgânico sombreado irrigado*. Custos e @gronegócios online, vol.2, n.1, Jan/Jun 2006.

NOGUEIRA, R. F. P.; GUIMARÃES, J. R.; *Water resources*. Vol. 34, pág. 895, 2000.

NOGUEIRA, R.F.P; OLIVEIRA, M.C.; PATERLINI, W.C. *Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate*. Atlanta, v. 66, p. 86-91, 2005b.

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*, Vol. 30, No. 2, 2007 pág. 400-408.

NOGUEIRA, R. M.; ROBERTO, C. D.; SAMPAIO, C. P. *Desmucilagem do Café: Uma Decisão pela Qualidade*. Viçosa-MG: UFV, n. 08, 2007. Disponível em: <<http://www.ufv.br/poscolheita/Artigos/Demucilagem.pdf>>. Acesso em: 16/11/2009.

OKANO, C. C.; NOUR, E. A. A. *Aplicação do ensaio de toxicidade aguda para Daphnia Similis em amostras de efluentes contendo formaldeído*. Bolsa de Iniciação Científica, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, 2007.

OLIVEIRA, D. M.; LEÃO, M. D. M. Avaliação da biodegradabilidade de efluentes têxteis do beneficiamento de malhas de poliéster tratados com reagente de Fenton. *Química Nova*, v. 32, n. 9 p. 2282-2286, 2009.

OLIVEIRA, G. S. S.; ARAÚJO, C. V. M.; FERNANDES, J. G. S. Microbiologia de sistema de lodos ativados e sua relação com o tratamento de efluentes industriais: a experiência da Cetrel. *Eng. sanitária e ambiental*. Vol.14, n.2 abr/jun 2009. Pág. 183-192.

OLIVEIRA, T. N. D; CARVALHO, J. P. V. de; FREITAS A. C. S; TEIXEIRA, J. S. Água residuária de lavagem e despólpa de café na fazenda toca da onça em encruzilhada - Bahia: avaliação de aspectos e impactos ambientais. *Enciclopédia biosfera*, Centro Científico Conhecer - Goiânia, vol.6, n.9, 2010 pág. 1-9.

PAIVA, C. O. *Métodos utilizados no tratamento de resíduos sólidos e líquidos, provenientes do processo do café “via úmida”*. 2010. 38 p. Trabalho de Conclusão de Curso Superior de Tecnologia de Cafeicultura (Graduação) - Instituto Federal de Ciência e tecnologia do Sul de Minas - Campus Muzambinho, Muzambinho, 2010.

PAULA, Ricardo Z. A. de. *Percalços da industrialização*: o caso de Minas Gerais. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em História Econômica do Instituto de Economia da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). 2002.

PHILIPPI JR., A. *Saneamento, saúde e ambiente*. Fundamentos para Desenvolvimento Sustentável. Barueri – SP, 2005.

PINTOR, A. M. A. et al., Utilização da água de lavagem das rolhas, com elevado teor de H₂O₂, no tratamento do efluente da cozedura da cortiça por oxidação foto-Fenton solar. XVIII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 2011.

RIGUEIRA, R. J. de, A. Alteração nas características físicas, químicas e biológicas da água no processo de lavagem, despolpa e desmucilagem de frutos do cafeeiro. *Engenharia na Agricultura*, v. 18, n. 2, Viçosa-MG, mar/abr 2010.

SAAE – Serviço autônomo de Água e Esgoto. *Boletim Técnico - Sistemas de Tratamento de Esgoto*. 14 p. Aracruz, 2006.

SANTOS, E. M. A. *et al.* Influência do tempo de detenção hidráulica em um sistema UASB seguido de um reator biológico com fungos para tratar efluentes de indústria de castanha de caju. *Revista engenharia sanitária e ambiental*, vol. 11, n. 1, pág. 39-45, 2006.

SANTOS, J. C. F.; Processos de preparo de café. *Cafeicultura: a revista do agronegócio café*. Disponível em: <http://www.revistacafeicultura.com.br>. Acesso em: 27/09/2011.

SANZ, J. et al., Analysis of the efficiency of three Advanced Oxidation Process on the generation of hydroxyl radicals in the treatment of phenol. Universidad del País Vasco (UPV/EHU), *15th International Congress of Chemical and Process Engineering*, 2002.

SEVIMLI, M. F.; KINACI, C. *Water Sci. Technol*, vol. 45, p. 279, 2002.

SILVA, T. C. F. da. *Processos Oxidativos Avançados para tratamento de efluentes de indústria de celulose Kraft branqueada*. 2007. 104 p. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Viçosa.

SILVA, M. R. A. da; OLIVEIRA, M. C. de; NOGUEIRA, R. F. P. Estudo da aplicação do processo foto-Fenton solar na degradação de efluentes de indústria de tintas. *Eclética. Quím. [online]*. 2004, vol.29, n.2, pág. 19-26.

SILVA, V. G. et al. *Monitoramento de Parâmetros Físicos, Químicos e Biológicos em um Reator Anaeróbio Híbrido (RAH) em Escala Piloto, Tratando Água Residuária do Café Produzido por Via Úmida*. *Ciência Agrotécnica*, Lavras, v. 34, n.1, p. 204-211, jan./fev. 2010.

SOTTORIVA, P. R. S. *Remediação de efluentes têxteis por processos oxidativos avançados integrados a lodos ativados*. 2006. 192 f. Tese de Doutorado (Biotecnologia Industrial), Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena – SP, 2006.

SOUZA, C. M. et al. Uso do lodo primário da indústria de celulose e papel em povoamentos de eucalipto. In: XXII REUNIÃO BRASILEIRA DE FERTILIDADE DO SOLO E NUTRIÇÃO DE PLANTAS, Manaus, 1996. Resumos. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1996. P.537- 538.

SOUZA, M. C. M.; SAES, M. S. M.; OTANI, M. N. *Pequenos produtores e o segmento de cafés especiais no Brasil: uma abordagem preliminar*. 2000. Disponível em: < <http://www.iea.sp.gov.br/out/verTexto.php?codTexto=88>> Acesso em: 30/09/2011.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. *Processos Oxidativos Avançados: conceitos teóricos*, caderno temático: vol. 3. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

THEODORO, V. C. de A. *Caracterização de sistemas de produção de café orgânico, em conversão e convencional*. 2001. 214 p. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Lavras

TROVÓ, A. G.; VILA, R. V.; NOGUEIRA, R. F. P.; “Utilização de Reações foto-Fenton na Prevenção de Contaminações Agrícolas”, *Revista química nova*, Vol. 28, nº 5, pág. 847-851, 2005.

VILLA, R. D.; SILVA, M. R. A.; NOGUEIRA, R. F. P. Potencial de aplicação de processo foto-Fenton/solar como pré-tratamento de efluente da indústria de laticínios. *Química Nova*, v. 30, p. 1799-1803, 2007.

VON SPERLING, E. et al. Avaliação da relevância do carbono orgânico total como parâmetro de caracterização de águas de abastecimento. *RBRH – revista brasileira de recursos hídricos*, vol. 5, n.4, 2000, pág. 41-55.

VON SPERLING, M.. *Introdução à qualidade das águas e o tratamento de esgotos*. 2ª ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais, 1996.

ZANELLA, G.; SCHARF, M.; VIEIRA, G. A. Tratamento de Banhos de Tingimento Têxtil por Processos de foto-Fenton e Avaliação da Potencialidade de Reuso. *Química Nova*, v. 33, n. 5, p. 1039 – 1043 2010.