

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E ENGENHARIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM PRODUÇÃO VEGETAL**

BENVINDO SIRTOLI GARDIMAN JUNIOR

**TRATAMENTO ELETROLÍTICO DA ÁGUA
RESIDUÁRIA DO CAFÉ: OTIMIZAÇÃO E
MODELAGEM**

**ALEGRE - ES
2018**

BENVINDO SIRTOLI GARDIMAN JUNIOR

**TRATAMENTO ELETROLÍTICO DA ÁGUA RESIDUÁRIA DO CAFÉ:
OTIMIZAÇÃO E MODELAGEM**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Produção Vegetal do Centro de Ciências Agrárias e Engenharias da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Produção Vegetal na área de concentração em recursos hídricos e geoprocessamento em sistemas agrícolas.

Orientador: Prof. Dr. Giovanni de Oliveira Garcia.

Coorientador: Prof. Dr. Edvaldo Fialho dos Reis.

ALEGRE - ES
2018

Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado de Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

G219t Gardiman Junior, Benvindo Sirtoli, 1988-
Tratamento eletrolítico da água residuária do café :
otimização e modelagem / Benvindo Sirtoli Gardiman Junior. -
2018.
113 f. : il.

Orientador: Giovanni de Oliveira Garcia.

Coorientador: Edvaldo Fialho dos Reis.

Tese (Doutorado em Produção Vegetal) - Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Agrárias e Engenharias.

1. Águas residuais - Purificação - Processo eletrolítico. 2. Análise de superfícies de tendência. 3. Análise de regressão. I. Garcia, Giovanni de Oliveira. II. Reis, Edvaldo Fialho dos. III. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências Agrárias e Engenharias. IV. Título.

CDU: 63

BENVINDO SIRTOLI GARDIMAN JUNIOR

TRATAMENTO ELETROLÍTICO DA ÁGUA RESIDUÁRIA DO CAFÉ: OTIMIZAÇÃO E MODELAGEM

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Produção Vegetal do Centro de Ciências Agrárias e Engenharias da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Produção Vegetal na área de concentração em recursos hídricos e geoprocessamento em sistemas agrícolas.

Aprovada em 04 de dezembro de 2018

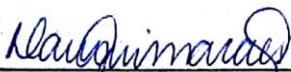
COMISSÃO EXAMINADORA



Prof. Dr. Edvaldo Fialho dos Reis
Universidade Federal do Espírito Santo
Coorientador



Prof. Dr. Alexandre Candido Xavier
Universidade Federal do Espírito Santo
Membro Interno do PPGPV



Profª. Drª. Damaris Guimarães
Universidade Federal do Espírito Santo
Examinadora externa ao PPGPV



Prof. Dr. Wallisson da Silva Freitas
Instituto Federal do Espírito Santo
Membro externo à UFES

A Deus, que sempre iluminou o meu caminho.

A Lóris, pelo apoio e amor incondicional em todos os momentos.

Aos meus pais, Benvindo e Alda, meus irmãos Bruno, Fábio e Guilherme que sempre acompanharam meus passos.

A Adelson e Elizabeth, sogro e sogra, pela tamanha consideração que tem por mim.

A todos do Ifes Ibatiba que, por meio de palavras e atitudes, contribuíram para a realização desse sonho.

AGRADECIMENTOS

Ao Deus onipotente e misericordioso, pelas bênçãos derramadas em mais uma conquista e pelo dom da sabedoria em aprender a cada dia mais com os ensinamentos da vida. Pelas maravilhosas oportunidades reservadas e pelas pessoas muito especiais que me cercam;

A Lóris, pelo amor, pelo carinho, pelo incentivo e pela compreensão em todos os momentos importantes de nossas vidas;

Aos meus queridos pais, Benvindo e Alda, e meus irmãos, Bruno, Fábio e Guilherme, e respectivas esposas, que na incansável luta diária deram-me a oportunidade de trilhar caminhos e conquistar sonhos inimagináveis;

A Adelson e Elizabeth, sogro e sogra, familiares, pelo carinho e amizade a mim atribuída.

Ao meu professor e orientador Giovanni de Oliveira Garcia, por sua orientação, compreensão, ensinamentos, apoio e confiança em mim atribuídos;

Ao meu professor e coorientador Advaldo Fialho dos Reis pelos ensinamentos, orientações e auxílios no desenvolver deste trabalho;

A professora Damaris Guimarães pelos ensinamentos e contribuições sugeridas no decorrer do trabalho;

Ao professor Wallisson da Silva Freitas, pela amizade, convívio alegre e por suas importantes contribuições na concepção dessa pesquisa;

Ao professor Alexandre Candido Xavier pelas relevantes sugestões, observações e pontos de vistas sobre o trabalho;

Ao Programa de Pós-Graduação em Produção Vegetal da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), pela oportunidade de realização do curso e pela contribuição à minha formação acadêmica;

Ao Instituto Federal do Espírito Santo - Ifes, *Campus* Ibatiba, por me permitir conciliar as atividades profissionais com as acadêmicas e pela concessão da licença capacitação para realização da pesquisa;

Aos colegas do Ifes *Campus* Ibatiba, do diretor geral aos terceirizados (sem exceção), sempre prestativos para auxiliar-me;

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização de mais um sonho, hoje concretizado, meu **MUITO OBRIGADO!!!**

RESUMO

GARDIMAN JUNIOR, Benvindo Sirtoli. **Tratamento eletrolítico da água residuária do café: otimização e modelagem**, 2018. 113f. (Tese – Doutorado em Produção Vegetal) – Centro de Ciências Agrárias e Engenharias, Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre, 2018.

O café é um dos produtos mais importantes na balança comercial, representando grande expressividade na economia brasileira. Visando a agregação de valor ao produto, realiza-se o processamento via úmido dos grãos (despolpa), o que gera grandes volumes de efluentes (águas residuárias do café - ARC), ricos em compostos orgânicos e inorgânicos capazes de promover degradação ambiental do solo e da água quando tratados incorretamente. Neste sentido, objetivou-se propor um sistema eletrolítico com placas de alumínio operando em fluxo contínuo no tratamento da ARC sem e com recirculação, ARC 1 e ARC2, respectivamente. Para tanto, inicialmente conduziram-se 12 (doze) experimentos em modo batelada para cada uma das ARC's seguindo um delineamento inteiramente casualizado, em esquema de parcelas sub-subdivididas, com duas repetições. Nas parcelas o fator distância de placas em três níveis (DP = 10, 20 e 30 mm) foi avaliado, nas subparcelas o fator densidades de correntes em quatro níveis (DC = 25, 50, 75 e 100 A m⁻²) e nas sub-subparcelas o fator tempo de detenção ou retenção hidráulico do efluente no reator em dez níveis (Tempo: 0, 60, 121, 183, 247, 312, 378, 446, 516 e 586 s), para a ARC1 e onze níveis para ARC2 (Tempo: 0, 300, 606, 918, 1237, 1562, 1894, 2234, 2580, 2934 e 3296 s). O reator utilizado foi construído em vidro com dimensões internas de 8,15 cm de largura, 13,8 cm de comprimento e 8,9 cm de profundidade, possuindo um volume de 1000 cm³. Avaliou-se a eficiência de remoção dos poluentes e os custos operacionais envolvidos no tratamento das ARC's. Após o emprego das técnicas de otimização, constatou-se que: as médias das condições ótimas de operação, refletindo a maior remoção das variáveis monitoradas, são em intervalos de Tempo de 376 segundos, DC de 70 A m⁻² e DP de 26 mm para a ARC1, e intervalos médios de Tempo de 2614 segundos, DC de 63 A m⁻² e DP de 21 mm para a ARC2. Em experimentos posteriores para a validação do sistema em fluxo contínuo nas condições otimizadas, obteve-se para a ARC1 uma remoção de 68,35%, 25,55% e 3,68%, para a turbidez, sólidos totais e DQO, respectivamente. Já para a ARC2, a remoção apresentou valores de 95,85%, 24,34% e 9,71%, para a turbidez, sólidos totais e DQO, respectivamente. Maiores taxas de remoção foram evidenciadas para a ARC1 para as variáveis turbidez e sólidos totais (133 NTU min⁻¹ e 143,5 mg L⁻¹ min⁻¹, para turbidez e sólidos totais, respectivamente), devido ao menor tempo de tratamento. Para a ARC2, maiores taxas de remoção foram detectadas para a DQO (42 mg L⁻¹), demonstrando que a degradação dos seus percursos acontece em Tempos mais longos. Maiores consumos elétricos na remoção dos poluentes (11,16 kW.h m⁻³) e custo operacional de tratamento (R\$ 4,2 m⁻³) foram evidenciados para a ARC2, ocasionados pela elevada concentração das variáveis nesse efluente. Para a ARC1, o custo operacional do tratamento, nas condições otimizadas, foi de R\$ 0,66 m⁻³ e o consumo elétrico de 1,75 kW.h m⁻³, provavelmente relacionados às menores taxas das variáveis observadas.

Palavras-chave: Água Residuária do Café. Eletroflotação. Otimização de sistemas. Superfície de Resposta.

ABSTRACT

GARDIMAN JUNIOR, Benvindo Sirtoli. **Electrolytic treatment of coffee wastewater: optimization and modeling**, 2018. 113f. (Tese – Doutorado em Produção Vegetal) – Centro de Ciências Agrárias e Engenharias, Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre, 2018.

Coffee is one of the most important products in the trade balance, representing great expressiveness in the Brazilian economy. Aiming at aggregating value to the product, the wet processing of the grains (take the pulp out) is carried out, which generates large volumes of effluents (coffee wastewater - CWW), rich in organic and inorganic compounds capable of promoting environmental degradation of the soil and Water. In this sense, it was aimed to propose an electrolytic system with aluminum plates operating in a continuous flow in the treatment of CWW without and with recirculation, CWW1 and CWW2, respectively. The efficiency of removal of the pollutants and the operational costs involved by conducting batch tests using a reactor with internal dimensions of 8.15 cm wide, 13.8 cm long and 8.9 cm deep, having a volume of 1000 cm³. The experiments were conducted following a completely randomized design in a subdivided time plot with two replicates, in which the plots correspond to the distances of plaques at three levels (PD = 10, 20 and 30 mm), the subplots as (CD = 25, 50, 75 and 100 A m²) and sub-subplots were collected in the reactor at 60 and 300 seconds intervals for CWW1 and CWW2 respectively. After statistical, mathematical and computational techniques, it was verified that the averages of the optimal operating conditions are in intervals of 376 seconds, CD of 70 A m⁻² and PD of 26.6 mm for CWW1, and intervals mean of 2614 seconds, CD of 64 A m⁻² and PD of 20.66 mm for CWW2, reflecting the greater removal of the monitored variables. In the validation of the continuous flow system, a removal of 68.35%, 25.55% and 3.68% for turbidity, total solids and COD (Chemical Demand for Oxygen) were obtained for CWW1, respectively. For the CWW2, the removal presented values of 95.85%, 24.34% and 9.71% for turbidity, total solids and COD, respectively. Higher rates of clearance were evidences for CWW1, due to the shorter treatment time, except for COD that was higher in CWW2. Higher electrical consumption was detected in CWW2, as well as higher operating cost of treatment (R\$ 4.2 m⁻³), were evidenced for CWW2, caused by the high concentration of the variables in this effluent. For CWW1, the operating cost of the treatment under optimized conditions was R\$ 0.66 m⁻³ and the electric consumption of 1.75 kW.h m⁻³, probably related to the lower rates of observed variables.

Keywords: Optimization of systems. Electroflotation. Coffee Wastewater. Response Surface.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO GERAL.....	9
2. OBJETIVOS.....	11
2.1. GERAL	11
2.2. ESPECÍFICOS	11
REFERÊNCIAS.....	12
3. CAPÍTULO 1: OTIMIZAÇÃO DE UM SISTEMA ELETROLÍTICO NO TRATAMENTO DA ÁGUA RESIDUÁRIA DO CAFÉ SEM RECIRCULAÇÃO POR MEIO DA METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA (MSR) – PARTE 1..	13
3.1. INTRODUÇÃO	15
3.2. MATERIAL E MÉTODOS.....	15
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	18
3.4. CONCLUSÕES	31
REFERÊNCIAS.....	32
4. CAPÍTULO 2: OTIMIZAÇÃO DE UM SISTEMA ELETROLÍTICO NO TRATAMENTO DA ÁGUA RESIDUÁRIA DO CAFÉ COM RECIRCULAÇÃO VIA METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA (MSR) – PARTE 2.....	36
4.1. INTRODUÇÃO	38
4.2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41
4.4. CONCLUSÕES	55
REFERÊNCIAS.....	57
5. CAPÍTULO 3: VALIDAÇÃO DE UM SISTEMA ELETROLÍTICO EM FLUXO CONTÍNUO NO TRATAMENTO DA ÁGUA RESIDUÁRIA DO CAFÉ SEM E COM RECIRCULAÇÃO	61
5.1. INTRODUÇÃO	63
5.2. MATERIAL E MÉTODOS.....	64
5.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	67
5.4. CONCLUSÕES	77
REFERÊNCIAS.....	79
6. CAPÍTULO 4: COMPORTAMENTO TEMPORAL DAS VARIÁVEIS QUALITATIVAS NUM SISTEMA ELETROLÍTICO OPERANDO EM BATELADA NO TRATAMENTO DA ÁGUA RESIDUÁRIA DO CAFÉ	83
6.1. INTRODUÇÃO	85
6.2. MATERIAL E MÉTODOS.....	86
6.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	88
6.4. CONCLUSÕES	99
REFERÊNCIAS.....	100
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS	104
8. PRODUÇÕES RELACIONADAS À PESQUISA	105
APÊNDICE A - Desdobramento dos fatores Tempo, DP e DC para a ARC1.....	106
APÊNDICE B - Desdobramento dos fatores Tempo, DP e DC para a ARC2.....	109

1. INTRODUÇÃO GERAL

O café é uma das *comodites* mais importantes, representando grande expressividade na economia brasileira (CAMPOS et al., 2014). O valor estipulado pelo mercado internacional é determinado pela qualidade do grão, que são inerentes às características dos frutos (CAMPOS et al., 2010), podendo estar diretamente relacionado com a forma que foram processados (BRANDÃO et al., 2016).

Após a colheita, geralmente o café é processado de duas formas: processamento por via seca ou por via úmida (CAMPOS et al., 2010). No processo por via seca, o café colhido é seco com casca ao natural, em terreiros ou secadores mecânicos. No processamento por via úmida, geralmente utiliza-se água para facilitar o processamento, principalmente para retirar a mucilagem, reduzindo a probabilidade de fermentação do grão e o tempo de secagem do mesmo (MATOS et al., 2007).

O efluente gerado no processo via úmida, denominado Água Residuária do Café (ARC), além de apresentar altos teores de matéria orgânica, expressa em Demanda Bioquímica de Oxigênio ($DBO_{5,20^{\circ}C}$), Demanda Química de Oxigênio (DQO), açúcares, proteínas, amido, pectina e compostos fenólicos (CAMPOS et al., 2010). Além disso, a ARC possui também teores de nitrogênio total, fósforo total e potássio que, se lançada sem tratamento no meio ambiente, pode causar danos aos solos, às plantas e aos corpos hídricos (FIA et al., 2010abc; OLIVEIRA; BRUNO, 2013).

Na busca de se reduzir o volume de água gasto no processo, tem sido empregada por alguns produtores a recirculação da mesma (SILVA et al., 2014). Com a recirculação, o consumo de água pode diminuir para um quarto do que é gasto quando a mesma não é feita (MATOS et al., 2007). Entretanto, já é sabido que, à medida que a água é recirculada no sistema, há alteração nas características físicas e químicas, aumentando expressivamente o teor de sólidos suspensos e em solução (GUZMÁN et al., 2014).

A alteração na composição química da ARC em recirculação piora o desempenho das máquinas que realizam o descascamento e despulpamento dos frutos (SILVA et al., 2014), podendo comprometer a qualidade final do produto,

devido à veiculação de fungos que podem prejudicar a qualidade do grão (BRANDÃO et al., 2016).

Dentro desse contexto, verifica-se a necessidade de desenvolver tecnologias de tratamento da ARC que apresentem vantagens tais como: economia de água, elevada eficiência na remoção de poluentes, sistema compacto, custos de tratamento relativamente baixos, possibilidade de automação e com menor tempo de detenção ou retenção hidráulica para o tratamento desse efluente.

2. OBJETIVOS

2.1. GERAL

O objetivo geral dessa pesquisa é propor um sistema de tratamento da água residuária provenientes da lavagem, descascamento e despolpa dos frutos do cafeeiro pelo processo eletrolítico em fluxo contínuo.

2.2. ESPECÍFICOS

Caracterizar química e fisicamente o efluente gerado no processamento dos frutos do café (ARC) sem e com recirculação, ARC1 e ARC2, respectivamente;

Determinar as condições ótimas de operação (Distância de Placas, Densidade de Corrente e Tempo de Detenção Hidráulico) monitorando a remoção de turbidez, DQO e sólidos totais, além de variações no pH e condutividade elétrica, para as ARC's sem e com recirculação;

Avaliar o efeito dos parâmetros operacionais sobre as variáveis monitoradas durante o tratamento nas condições ótimas de operação, e;

Mensurar a viabilidade econômica do sistema a fim comparar aos demais sistemas de tratamento existentes.

REFERÊNCIAS

- BRANDÃO, F. J. B.; BIAGGIONI, M. A. M.; SPEROTTO, F. C. S.; FUJITA, E.; SANTOS, P. L.; SILVA, M. A. P. Ozonated water in the post-harvest treatment of coffee fruits. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 20, n. 9, p. 862-866, 2016.
- CAMPOS, C. M. M.; PRADO, M. A. C.; PEREIRA, E. L. Caracterização físico-química, bioquímica e energética da água residuária do café processado por via úmida. **Bioscience Journal**, Uberlândia, v. 26, n. 4, p. 514-524, jul-ago, 2010.
- CAMPOS, C. M. M.; PRADO, M. A. C.; PEREIRA, E. L. Kinetic parameters of biomass growth in a UASB reactor treating wastewater from coffee wet processing (WCWP). **Revista Ambiente & Água**, v. 9, n. 4, p. 577-592, Taubaté, out-dez, 2014.
- FIA, R.; MATOS, A. T.; QUEIROZ, M. E. L. R. de.; CECON, P. R.; FIA, F. R. L. Desempenho de sistemas alagados no tratamento de águas residuárias do processamento dos frutos do cafeeiro. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 14, n. 12, p.1323-1329, 2010a.
- FIA, R.; MATOS, A. T.; MATOS, M. P.; ABREU, E.C.; FIA, F. R. L. Tratamento das águas do processamento dos frutos do cafeeiro em filtro anaeróbio seguido por sistema alagado construído: I - Remoção de matéria orgânica. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 30, n. 6, p. 1191-1202, 2010b.
- FIA, R.; MATOS, A. T.; LAMBERT, T. F.; FIA, F. R. L.; MATOS, M. P. Tratamento das águas do processamento dos frutos do cafeeiro em filtro anaeróbio seguido por sistema alagado construído: II - Remoção de nutrientes e compostos fenólicos. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 30, n. 6, p. 1203-1213, 2010c.
- GUZMÁN, N. G.; GRANADA, E. V.; CALDERÓN, R. A. A. Eficiencia de remoción de DBO₅ y ss en sedimentador y lecho filtrante para el tratamiento de aguas residuales del beneficio de café (*Coffea arabica*). **Colombia Forestal**, v. 17, n. 2, p. 151-159, jul-dez, 2014.
- MATOS, A. T.; CABANELLAS, C. F. G.; CECON, P. R.; BRASIL, M. S.; MUDADO, C. S. Efeito da concentração de coagulantes e do pH da solução na turbidez da água, em recirculação, utilizada no processamento dos frutos do cafeeiro. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 27, n. 2, p. 544-551, maio-ago, 2007.
- OLIVEIRA, R. A.; BRUNO, N. M. N. Start-up of horizontal anaerobic reactors with sludge blanket and fixed bed for wastewater treatment from coffee processing by wet method. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 33, n. 2, p. 353-366, 2013.
- SILVA, J. S.; DONZELES, S. M. L.; SOARES, S. F.; MORELI, A. P.; VITOR, D. G. **Lavadores e Sistema de Reúso da Água no Preparo do Café**. Brasília, DF: Embrapa Café, 2014. 12 p. (Embrapa Café. Circular Técnica, 4).

3. CAPÍTULO 1: OTIMIZAÇÃO DE UM SISTEMA ELETROLÍTICO NO TRATAMENTO DA ÁGUA RESIDUÁRIA DO CAFÉ SEM RECIRCULAÇÃO POR MEIO DA METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA (MSR) – PARTE 1

RESUMO

A Água Residuária do Café sem recirculação (ARC1) pode causar sérios impactos se lançada no meio ambiente sem tratamento. A técnica eletrolítica surge como uma alternativa promissora para minimizar esse dano. Entretanto, elevados tempos do efluente no reator podem inviabilizar o tratamento, consumindo muita energia elétrica e potencializando o desgaste dos eletrodos. Por esse motivo, objetivou-se nesse estudo otimizar o Tempo de Detenção ou Retenção Hidráulico (Tempo) com base na remoção da turbidez, Sólidos Totais (ST) e Demanda Química de Oxigênio (DQO), monitorando adicionalmente o comportamento do pH e da condutividade elétrica. Utilizou-se, nos experimentos, um reator eletrolítico confeccionado em vidro com as dimensões internas de 8,15 cm de largura, 13,8 cm de comprimento e 8,9 cm de profundidade, possuindo um volume de 1000 cm³. Realizaram-se experimentos em batelada seguindo um delineamento inteiramente casualizado em esquema de parcelas sub-subdividas, variando-se os fatores: distância de placas (DP: 10, 20 e 30 mm) nas parcelas, densidade de corrente (DC: 25, 50, 75 e 100 A.m⁻²) nas subparcelas e tempo de detenção hidráulico do efluente do reator (Tempo: 0, 60, 121, 183, 247, 312, 378, 446, 516 e 586 s) nas sub-subparcelas. Após o emprego das técnicas de otimização, constatou-se que as médias das condições ótimas de operação, das variáveis monitoradas são em intervalos de Tempo de 376 segundos, de 70 A m⁻² de DC e 26 mm de DP, refletindo na maior remoção dos poluentes. Os valores preditos pelos modelos gerados superestimaram a turbidez em 59% e subestimam ST e DQO em 14% e 2%, respectivamente. Sugere-se que a eficiência de remoção da turbidez seja influenciada pela geração de hidróxidos no próprio reator e de sólidos totais e DQO às grandes concentrações de outros compostos orgânicos presentes no efluente, como os açúcares, sólidos dissolvidos e materiais coloidais diversos.

Palavras-chave: Água Residuária do Café; Eletroflotação; Otimização de sistemas; Superfície de Resposta.

OPTIMIZATION OF ELECTROLYTIC SYSTEM IN WASTEWATER TREATMENT OF COFEE WITHOUT RECIRCULATION THROUGH METHODOLOGY OF THE RESPONSE SURFACE (MRS) – CHAPTER 1

ABSTRACT

The Cofeee Wastewater without recirculation (CWW1) can cause serious damages if thrown in the environment without treatment. The electrolytic technique emerges as a promising alternative to minimize this damage. However, high hydraulic holding times can make the treatment unfeasible consuming a lot of electrical energy and potentiating the wear of the electrodes. For this reason, the objective of this study was to optimize the time of treatment of based on the removal efficiency of turbidity, total solids (TS) and Chemical Oxygen Demand (COD), additionally monitoring the behavior of pH and electrical conductivity. A glass electrolytic reactor with internal dimensions 8.15 cm wide, 13.8 cm long and 8.9 cm deep was used, in the experiments, having a volume of 1000 cm³. Batch wise experiments were carried out following a completely randomized design in a sub-subplot plot scheme, with the following variables: plate distance (PD: 10, 20 and 30 mm) in the plots, current density (CD: 25, 50 , 75 and 100 A m⁻²) in the sub-plots and hydraulic detention time of the reactor effluent (Time: 0, 60, 121, 183, 247, 312, 378, 446, 516 and 586 s) in the sub-subplots. After the use of optimization techniques, it was verified that the averages of the optimal operating conditions of the monitored variables are in Time intervals of 376 seconds, of 70 A m⁻² of CD and 26 mm of PD, reflecting in the greater removal of pollutants. The values predicted by the generated models overestimate turbidity by 59% and underestimate ST and COD by 14% and 2%, respectively. It is suggested that the turbidity removal efficiency is influenced by the hydroxides generation in the reactor and of total solids and COD at the high concentrations of other organic compounds present in the effluent, such as sugars, dissolved solids and various colloidal materials.

Keywords: Coffee Wastewater; Electroflotation; Optimization of systems; Response Surface.

3.1. INTRODUÇÃO

O café apresenta uma grande expressividade econômica na balança comercial brasileira. O valor estipulado pelo mercado depende da qualidade dos grãos (CAMPOS et al., 2010), que por sua vez estão relacionados diretamente com a forma que foram processados (BRANDÃO et al., 2016).

Visando manter a qualidade natural, geralmente os frutos são descascados e desmucilados via úmida, gerando a Água Residuária do Café (ARC) (SILVA et al., 2014). Esse efluente apresenta alta concentração de potássio, açúcares, proteínas, amido, pectina, compostos fenólicos, nitrogênio total, fósforo total (CAMPOS et al., 2010) e, principalmente, matéria orgânica. Tais características da ARC, justificam a necessidade de tratamento antes dela ser lançada em corpos hídricos, ou recirculada na unidade de processamento (descascador) e posterior uso como fertilizante na lavoura (SOARES et al., 2013).

Nesse contexto, o sistema eletrolítico surge como uma alternativa promissora no tratamento de efluentes. Essa técnica, também conhecida como eletrocoagulação, eletrofloculação e eletroflotação (AQUINO NETO; ANDRADE, 2009), apresenta algumas vantagens quando comparada aos métodos convencionais de tratamento de efluentes, tais como: alta eficiência na remoção de sólidos, sistema compacto, custos relativamente baixos e possibilidade de automação (CERQUEIRA et al., 2014). Entretanto, longos Tempos de Detenção Hidráulico (Tempos) proporcionam um aumento do pH (KOBAYA et al. 2006), incrementos na turbidez ocasionados pelo geração de hidróxidos de alumínio (BARBOSA; TERAN, 2009) e maior consumo de energia, necessitando otimizar os fatores envolvidos no processo.

Assim, objetivou-se nesse estudo otimizar um sistema eletrolítico operando no tratamento da Água Residuária do Café sem recirculação (ARC1), melhorando o desempenho do sistema de forma a obter a menor concentração final dos poluentes possível.

3.2. MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi implantado e conduzido no Laboratório de Pesquisa do Instituto Federal de Ciência e Tecnologia do Espírito Santo (Ifes), *Campus* Ibatiba,

Espírito Santo, Brasil. A Água Residuária do Café sem recirculação (ARC1) foi proveniente do descascamento e desmucilagem dos grãos de café da espécie Arábica de uma unidade de processamento (UP), localizada no município de Ibatiba a 900 metros de altitude, com coordenadas *UTM*: 7.753.073 S e 240.188 E (Zona 24 K).

As amostras de ARC1 foram acondicionadas em garrafas de polietileno tereftalato (PET) de 2 L e armazenadas sob temperatura de 4 °C, garantindo a preservação das características (ABNT, 1987), como também realizado por outros autores (MATOS et al., 2007; 2015).

Para a realização do tratamento da ARC1, foi construído um reator eletrolítico em vidro comercial atendendo as sugestões de distância de placas, áreas dos eletrodos, condutividade elétrica do efluente e corrente aplicada estabelecidas por Mollah et al. (2004), apresentando dimensões internas: largura de 8,15 cm, comprimento de 13,8 cm e profundidade de 8,9 cm e volume de 1000 cm³ (Figura 1).

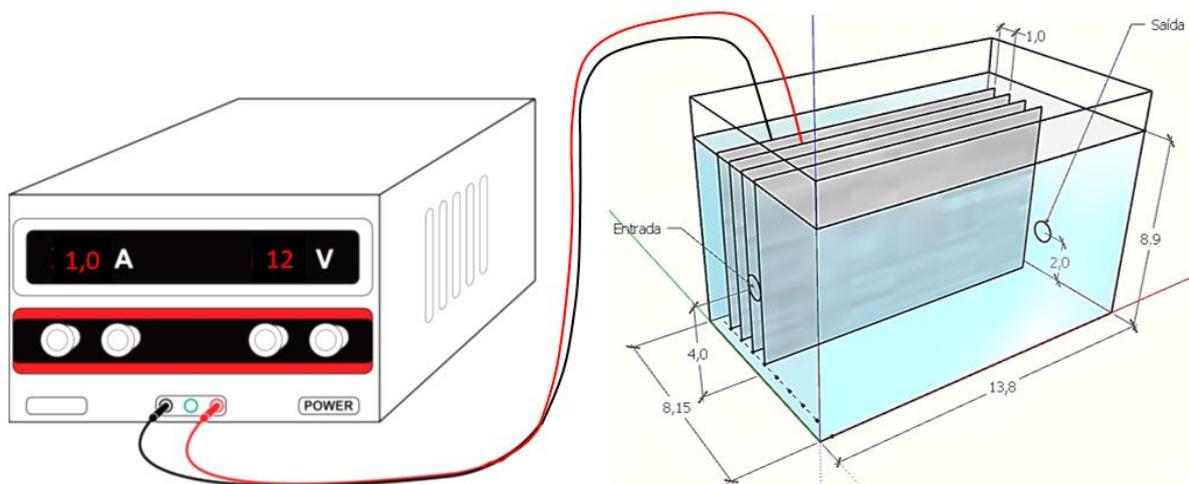


Figura 1 - Representação esquemática do reator eletrolítico com a fonte elétrica. Dimensões em centímetros. Fonte: O Autor.

Os eletrodos foram confeccionados em chapa de alumínio com 99,50% de pureza (ABNT/ASTM 1050) medindo 0,8 mm de espessura, 7,9 cm de largura por 13,0 cm de comprimento, com área superficial de 0,02054 m², ficando totalmente mergulhados no efluente. A configuração utilizada foi a monopolar em paralelo, onde os eletrodos são polarizados intercaladamente através de ligações externas, sendo os anodos os eletrodos que serão oxidados (consumidos) (MOLLAH et al., 2004).

Inicialmente conduziu-se, em batelada, um experimento montado num delineamento inteiramente casualizado, em esquema de parcelas sub-subdivididas, com duas repetições, em que nas parcelas o fator Distâncias de Placas em três níveis (DP = 10, 20 e 30 mm), nas subparcelas o fator Densidades de Correntes em quatro níveis (DC = 25, 50, 75 e 100 A m²) e nas sub-subparcelas o fator Tempo de Detenção Hidráulico em dez níveis (Tempo: 0, 60, 121, 183, 247, 312, 378, 446, 516 e 586 s). Os intervalos não equidistantes do fator Tempo são visando a compensação no tempo de tratamento, uma vez, após a retirada das alíquotas do interior do reator há uma diminuição do volume do efluente no mesmo.

A caracterização do efluente foi realizada pelas variáveis DQO, fósforo, nitrogênio e sólidos totais determinadas seguindo o estabelecido pelo Standard Methods (APHA, 2012). Já o teor de açúcares totais foi determinado conforme Albarici et al., (2009), potássio pela NBR 13810 (ABNT, 1997), fenóis totais pelo método de Folin Ciocalteau e os demais por equipamentos específicos e devidamente calibrados: condutivímetro, fotômetro Hanna (colorímetro) e pHmetro.

Como variáveis respostas dos experimentos, monitorou-se o comportamento das variáveis mais representativas dos principais poluentes existentes no efluente (CETESB, 2008): turbidez, representando os sólidos suspensos; os sólidos totais, para todos os sólidos presentes; a DQO, o consumo de oxigênio para degradação da matéria total e açúcares, o pH para variação dos íons H⁺ e OH⁻ gerados e condutividade elétrica para os eletrólitos presentes. Manteve-se a temperatura do efluente em 20°C ±2, evitando, assim, a influência dessa variável.

Análises de variância foram efetuadas para cada variável resposta pelo teste F, ao nível de significância de 5%, prosseguindo-se após a constatação de interação entre os fatores (DP, DC e Tempo). A verificação da adequacidade dos termos dos modelos matemáticos ajustados foi realizada por meio da significância (*p*) de cada um dos coeficientes da regressão via sequencial. Para os resíduos, avaliou-se a distribuição normal, a homogeneidade e a homocedasticidade, como também realizado por Combatt et al. (2017).

Para encontrar os níveis de cada fator, DP, DC e Tempo, que otimizem a resposta predita pelo sistema, por meio dos dados brutos dos experimentos encontraram-se os pontos médios dos fatores onde apresentava a menor concentração das variáveis respostas estudadas. Esses pontos foram utilizados na

fixação de um dos fatores ao variar os demais na geração da equação que descreve a superfície de resposta (MSR).

Tendo a equação da superfície, derivou-se parcialmente as equações geradas na superfície de resposta em função de cada fator (DP, DC ou Tempo), encontrando os pontos críticos da função. A constatação do ponto de mínimo se deu pela verificação dos sinais dos termos quadráticos da equação gerada e pela elaboração da matriz Hessiana (2 x 2), contendo as segundas derivadas de cada equação obtida anteriormente.

A validação do modelo ajustado foi realizada empregando três índices estatísticos para a comparação dos resultados: comparação gráfica dos resultados reais com os resultados teóricos preditos pelo melhor modelo, o fator exatidão e o fator bias, representados pelas Equações 1 e 2, respectivamente (COMBATT et al., 2017).

$$\text{Exatidão} = 10^{\sum \frac{|\log \frac{p}{o}|}{N}} \quad (1)$$

$$\text{Bias} = 10^{\sum \frac{\log \frac{p}{o}}{N}} \quad (2)$$

em que: N é o número de observações, “p” é o valor predito e “o” é o valor observado.

Os intervalos ótimos expostos pelo modelo foram ajustados para simular valores da variável resposta. A otimização gera novas soluções para o problema, utilizando técnicas específicas, que serão novamente testadas pela simulação (GUIMARÃES et al., 2015), possibilitando flexibilizar intervalos de aplicação níveis dos fatores estudados.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da caracterização das águas residuárias do café sem recirculação (ARC1) utilizadas nos tratamentos seguem apresentados na Tabela 1. Os valores para da ARC1 estão próximos aos encontrados por Eustáquio et al. (2014), Matos et al. (2015), Selvamurugan et al. (2010) e Ulavi e Kumar (2013) quando estudaram efluente sem recirculação.

Tabela 1 - Caracterização físico-química da água residuária do café sem recirculação (ARC1)

Variável	Unidade	Valores Médios
Açúcares	mg L ⁻¹	6.950±36,5
CE	dS m ⁻¹	1,43±0,45
Cor	PCU	3.610±193
DQO	mg L ⁻¹	26.800±8.725
CF	mg L ⁻¹	212,0±8,1
K	mg L ⁻¹	471,4±55
Nt	mg L ⁻¹	12,2±0,8
OD	mg L ⁻¹	5,1±0,3
pH	----	4,7±0,4
Pt	mg L ⁻¹	16±1,2
ST	mg L ⁻¹	15.818±7.184
Turbidez	NTU	1.008±141

CE: Condutividade Elétrica; DQO: Demanda Química de Oxigênio; CF: Compostos Fenólicos; K: Potássio; Nt: Nitrogênio Total; OD: Oxigênio Dissolvido; Pt: Fósforo Total; ST: Sólidos Totais; NTU: Unidades Nefelométricas de Turbidez; PCU: Unidades Platina Cobalto de cor.

As variáveis analisadas expõem valores acima dos limites estabelecidos pela legislação para lançamento em curso d'água sem tratamento (BRASIL, 2011), destacando-se a importância do tratamento da ARC1.

Ao propor o método eletroquímico como tratamento, a primeira variável a ser considerada é a condutividade elétrica (CE) (KUOKKANEN et al., 2013), exibindo, nesse estudo, teores de 1,43 dS m⁻¹, para as ARC1. Os altos valores são característicos do efluente, devido à grande concentração de potássio na solução (471,44 mg L⁻¹), peculiaridade própria das cascas de frutas (PREZOTTI et al., 2012).

Em todos os experimentos realizados, observou-se nos minutos iniciais que turbidez decresce, e após alguns minutos, eleva-se, em muitos casos a teores maiores que o observado nas amostras de ARC1 sem tratamento. Tal fato pode estar relacionado ao aparecimento de uma coloração esbranquiçada no efluente tratado, principalmente quando aplicado maiores níveis de tempo e densidade de corrente. A coloração evidenciada é, provavelmente, relacionada à maior concentração de hidróxidos formados, como também constatado por outros autores (BARBOSA; TERAN, 2009; COMBATT et al., 2017; VALENTE, 2012).

A Figura 2 ilustra o aspecto visual de amostras de ARC1 coletada no reator na condição: Distância de Placa de 20 mm, Densidade de Corrente de 100 A m⁻² e níveis de Tempo de (0 a 1070 s), sendo as amostras 10 a 15 coletadas em maiores

Tempos de tratamento do que utilizadas nos delineamentos e utilizadas nesse caso apenas para exemplificação.

Destaca-se que a menor turbidez foi a da amostra 4 (253 NTU). Pelas amostras evidencia-se uma coloração mais branca, mas não clarificada do efluente, o que contribuiu para aumentar a turbidez. É importante destacar que Tempos superiores podem apresentar desvantagens, como: aumento do consumo de energia elétrica, incremento de turbidez, aquecimento do reator, passivação dos eletrodos, limitação no tratamento etc., reforçando que este pode ser um fator imprescindível para avaliação e otimização de um sistema.

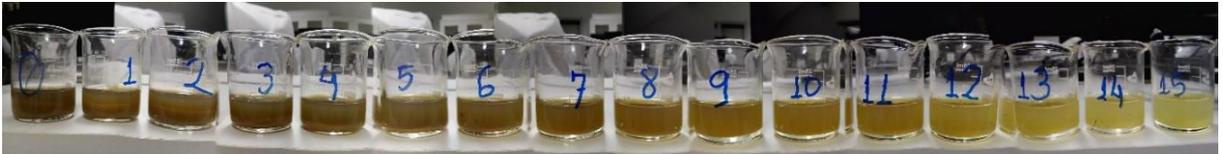


Figura 2 - Aspecto do efluente tratado na condição: Distância de Placa de 20 mm, Densidade de Corrente de 100 A m^{-2} e intervalo de coleta no reator de 0 a 1070 s (amostras de 0 a 15, respectivamente) da Água Residuária do Café (ARC1) sem recirculação. Fonte: O Autor.

A análise dos dados brutos expôs que a menor turbidez média acontece nos níveis de Tempo de 418 s, DP de 20 mm e DC de $62,5 \text{ A.m}^{-2}$. Assim, após a aplicação das técnicas de MSR, nesses pontos os modelos ajustados que descrevem as superfícies de respostas para o comportamento da turbidez em função do Tempo, DC e DP (Figura 3), considerando somente os termos significativos para um intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$), seguem representados pelas Equações 3, 4 e 5:

$$\text{Turbidez}_{\text{Tempo:418 s}} = 445,81 + 11,374 \cdot \text{DC} - 0,0237 \cdot \text{DC}^2 - 1,722 \cdot \text{DP} - 0,325 \cdot \text{DC} \cdot \text{DP} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \text{Turbidez}_{\text{DP:20mm}} = & 910,51 + 2,548 \cdot \text{DC} - 0,0237 \cdot \text{DC}^2 - 3,074 \cdot \text{Tempo} + 0,00438 \cdot \text{Tempo}^2 \\ & + 0,00552 \cdot \text{DC} \cdot \text{Tempo} \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \text{Turbidez}_{\text{DC:62,5A.m}^{-2}} = & 806,20 + 9,547 \cdot \text{DP} - 1,216 \cdot \text{Tempo} + 0,00438 \cdot \text{Tempo}^2 - \\ & 0,0756 \cdot \text{DP} \cdot \text{Tempo} \end{aligned} \quad (5)$$

em que: Turbidez final (NTU) da ARC1 após o tratamento; Tempo é o tempo de detenção hidráulico (segundos); DC é a Densidade de Corrente ($A\ m^{-2}$) e DP é a Distância de Placas (mm), nas condições avaliadas.

Destaca-se que os fatores Tempo e DC apresentaram termos quadráticos significativos a 5%, enquanto que o DP relação linear. Mollah et al. (2004) explicam que a distância entre os eletrodos (placas) é uma relação linear da Condutividade Elétrica (CE), resistência elétrica do efluente e Densidade de Corrente (DC), quando aplicada em sistemas de placas paralelas submetidas a uma fonte de corrente contínua e mergulhadas em um eletrólito, representando bem o presente estudo uma vez que o fator é quantitativo e equidistante.

O comportamento quadrático dos termos de Tempo e DC estão relacionados com a alteração da turbidez no sistema, que acontece, sem exceção, em todos os experimentos na ARC1. Essa oscilação da turbidez é ocasionada pela formação de moléculas que complexam com o Al^{3+} geradas no interior do reator e posterior precipitação em intervalos específicos de pH, ao alterar a concentração das espécies formadas e sua relação proporcional (KINRAIDE, 1991; VU et al., 2014). A formação das espécies coagulantes obedece a Lei de Faraday (KABDASLI et al., 2014), relacionado ao tempo de eletrólise e a corrente aplicada. Mollah et al. (2004) destacam que a densidade de corrente de operação é o parâmetro operacional chave influenciando diretamente no tempo de resposta do sistema.

Em se tratando de tempo, evidenciam-se por meio das Equações 4 e 5, a existência do termo “Tempo” ao quadrado com sinal positivo, permitindo suplantar que este representa um ponto de mínimo. Após aplicar os procedimentos matemáticos sob a Equação 4, seguida das demais, detecta-se que a mesma minimiza a resposta em um valor de Tempo = 345 segundos, o que significa predizer que os valores da variável DC e DP, para esse tempo, estarão próximos de $95,12\ A\ m^{-2}$ e 27,27 mm, respectivamente.

Quanto ao espaçamento entre eletrodos (placas), cita-se na literatura (MOLLAH et al., 2004) que quanto maior a distância entre os eletrodos, maior deverá ser a diferença de potencial aplicada, pois a solução possui resistividade à passagem de corrente elétrica, fato que pode ser observado na Figura 3(a). Menores DC's poderão ser aplicadas a fim de amenizar o consumo de energia, contudo, a região experimental dos demais fatores poderão não ser deslocados devido às

razões físicas ou instrumentais, sendo sugerido, portanto, trabalhar as melhores condições dentro do espaço experimental estudado (NOVAES et al., 2017).

A representação dos resultados da aplicação da Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) nos dados da ARC1, após constatação de interação entre os fatores na análise de variância ($p < 0,05$) para cada fator estudado, podem ser apreciados na Figura 3.

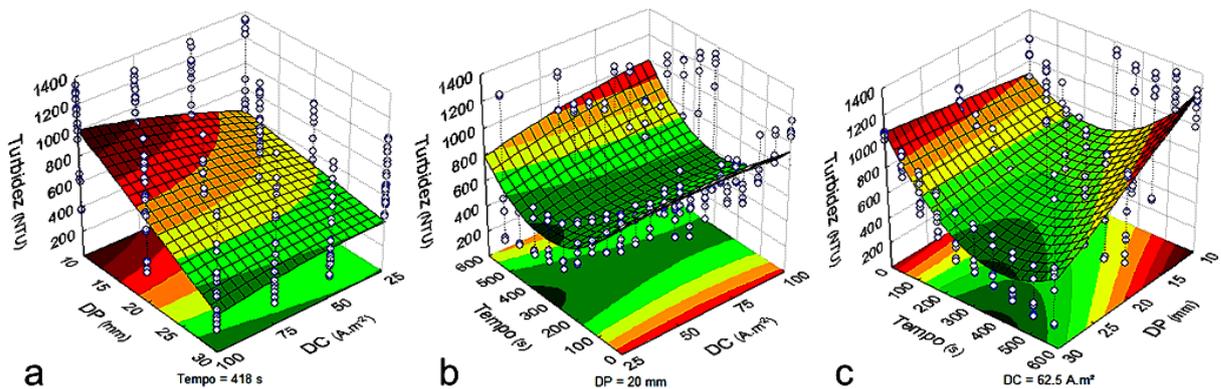


Figura 3 – Representação da superfície de resposta para o comportamento da variável Turbidez em função da (a) Distância de Placas (DP) e Densidade de Corrente (DC) para o Tempo de 418 s, (b) Tempo e Densidade de Corrente (DC) para DP de 20 mm e, (c) Tempo e Distância de Placas (DP) para DC de 62,5 A.m⁻² no tratamento eletrolítico da Água Residuária do Café sem recirculação (ARC1). Fonte: O Autor.

Por meio da Figura 3 (bc), notam-se que Tempos entre 300 e 400 segundos proporcionaram menores níveis de turbidez e, conseqüentemente, maior remoção. Constata-se ainda, que maiores Densidades de Corrente (DC) e maiores Distâncias entre Placas (DP) propiciaram tratamentos com menores turbidez (Figura 3a). As elevadas correntes e menores distâncias de placas propiciam superior geração de hidróxidos de alumínio que agirão na floculação e maior geração de gases (H₂) que atuarão na flotação dos sólidos (HOLT et al., 2005), reduzindo o tempo de tratamento.

Quanto aos Sólidos Totais (ST), os menores teores médios foram detectados nos dados brutos em Tempo de 285 s, DP de 20 mm e DC de 62,5 A.m⁻². Após a aplicação da MSR nesses intervalos, os modelos ajustados que descrevem as superfícies de resposta para o comportamento dessa variável no efluente tratado em função do Tempo, DP e DC (Figura 4), considerando somente os termos significativos para um intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$), seguem representados pela Equação 6, 7 e 8:

$$ST_{\text{Tempo:285s}} = 16.237,7 - 8,622*DC + 1,341*DC^2 - 204,72*DP + 10,51*DP^2 - 7,327*DC*DP \quad (6)$$

$$ST_{\text{DP:20mm}} = 17.443,8 - 148,55*DC + 1,341*DC^2 - 7,092*\text{Tempo} + 0,0113*\text{Tempo}^2 - 0,0232*DC*\text{Tempo} \quad (7)$$

$$ST_{\text{DC:62,5A.m}^{-2}} = 23.061,8 - 693,32*DP + 10,51*DP^2 - 10,698*\text{Tempo} + 0,0113*\text{Tempo}^2 + 0,1076*DP*\text{Tempo} \quad (8)$$

em que: ST é a concentração dos sólidos totais da ARC tratada (mg.L^{-1}); Tempo é o tempo de detenção hidráulico (segundos); DP é a Distância de Placas (mm) e DC é a Densidade de Corrente (A m^{-2}) nas condições avaliadas.

A otimização das equações pelos procedimentos matemáticos mostrou mínimos teores de ST aos 321 a 374 segundos de Tempo de tratamento, como pode ser apreciado na Figura 4(bc). Quanto aos fatores DC e DP, esses proporcionam menores concentrações da variável em questão a $58,66 \text{ A m}^{-2}$ e 31 mm, respectivamente (vide Figura 4 a b c).

Os termos quadráticos do fator Tempo na equação da superfície de resposta para a turbidez e ST podem ser explicados, uma vez que, com a atuação do fator Tempo à DP e DC constantes, os sólidos dissolvidos fixos do próprio efluente se aglutinam com os hidróxidos gerados no reator formando pequenos flocos, elevando os valores de turbidez. Coerente com essa afirmação estão Valente et al. (2012) e Casillas et al. (2007), que observaram, inclusive, um acréscimo de sólidos dissolvidos no efluente de laticínio tratado por esse meio.

A Figura 4 elucida o comportamento verificado para a variável Sólidos Totais (ST) após a aplicação da MSR para os fatores envolvidos no tratamento nos pontos de menores teores médios (Tempo de 285 s, DP: 20 mm e DC: $62,5 \text{ A.m}^{-2}$).

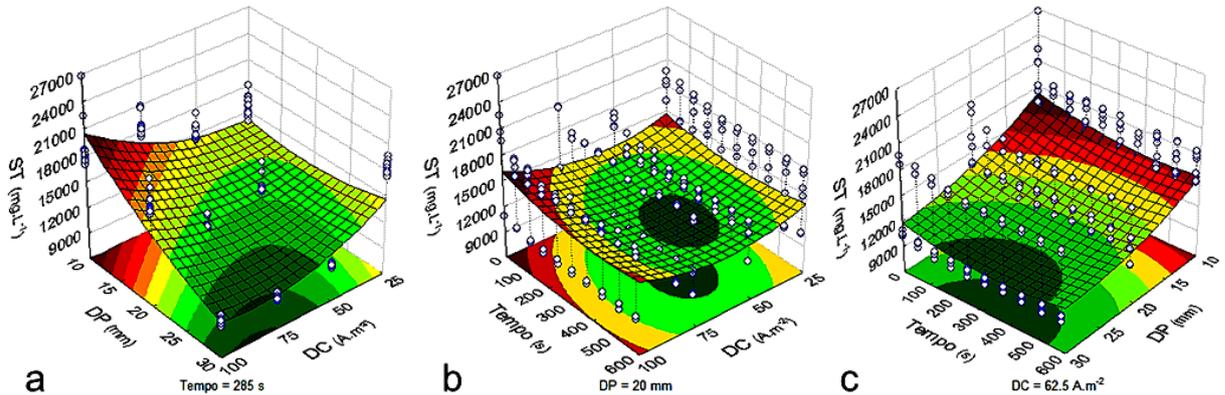


Figura 4 – Representação da superfície de resposta para o comportamento da variável sólidos totais (ST) em função da (a) Distância de Placas (DP) e Densidade de Corrente (DC) para o Tempo de 285 s, (b) Tempo e Densidade de Corrente (DC) para DP de 20 mm e, (c) Tempo e Distância de Placas (DP) para DC de 62,5 A m⁻² no tratamento eletrolítico da Água Residuária do Café sem recirculação (ARC1).
Fonte: O Autor.

É possível observar na combinação dos fatores Tempo x DC (Figura 4 b) uma superfície côncava. A mesma formação se inicia com a relação dos outros fatores (DP x DC; Tempo x DP, Figura 4(a) e 4(c), respectivamente), corroborando o ajustamento quadrático dos termos.

A conduta exibida pela variável DQO condiz com o apresentado pela ST, com exceção da relação Tempo x DC que foi não significativo a 5%, o que demonstra que a densidade de corrente aplicada pode não favorecer a remoção de DQO no tempo.

A Figura 5 ilustra o explicitado anteriormente e as Equações 9 e 10, descrevem o fenômeno na forma de superfície de resposta. Por meio delas (Equações 9 e 10 e Figura 5), observa-se a atuação dos fatores sobre o comportamento da variável DQO, resultando numa superfície côncava, permitindo pressupor um ajuste de termos quadráticos.

$$DQO_{\text{Tempo:488s}} = 32.373,16 - 195,137*DC + 1,898*DC^2 - 659,637*DP + 16,885*DP^2 - 1,250*DC*DP \quad (9)$$

$$DQO_{DC:57,7A.m^{-2}} = 28.731,17 - 617,76*DP + 16,88*DP^2 - 11,204*Tempo + 0,0175*Tempo^2 - 0,233*DP*Tempo \quad (10)$$

em que: DQO é a concentração da demanda química de oxigênio da ARC tratada (mg.L⁻¹); Tempo é o tempo de detenção hidráulico (segundos); DC é a Densidade de Corrente (A m⁻²) e DP é a Distância de Placas (mm) nas condições avaliadas.

As menores concentrações médias de DQO foram detectados nos dados brutos em DP de 20 mm, DC de 57,7 A.m⁻² e Tempo de 488 s, intervalos empregados na geração e ajuste da equação de superfície de resposta (Equações 9 e 10).

Pelas técnicas MSR empregadas, os mínimos teores de DQO ocorreram aos 470 segundos de Tempo, DC de 58,6 A.m⁻² e DP de 21 mm, como pode ser consultado na Figura 5. A atuação dos termos quadráticos para os fatores nessa variável demonstra que o tempo de tratamento pode atuar como um limitador na eficiência de remoção, contradizendo algumas pesquisas que apontam que quanto maior o tempo de tratamento, maior a remoção da DQO (VALENTE, 2012; ASHA; KUMAR, 2015).

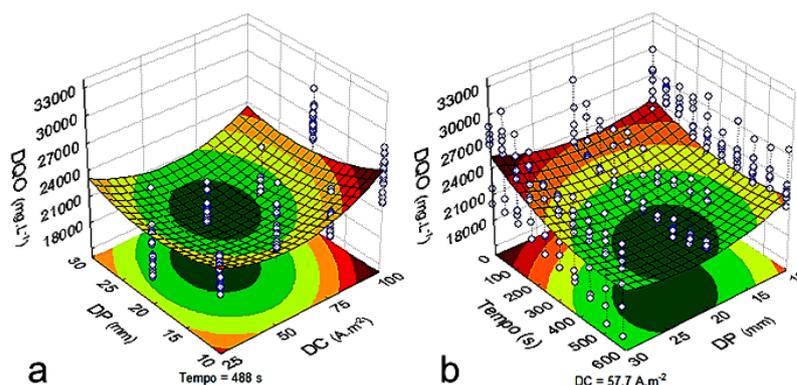


Figura 5 – Representação da superfície de resposta para o comportamento da variável Demanda Química de Oxigênio (DQO) em função da (a) Distância de Placas (DP) e Densidade de Corrente (DC) para o Tempo de 488 s, (b) Tempo e Distância de Placas (DP) para DC de 57,7 A m⁻² no tratamento eletrolítico da Água Residuária do Café sem recirculação (ARC1). Fonte: O Autor.

Maiores detalhes do comportamento da Turbidez, Sólidos Totais e DQO podem ser apreciados nos desdobramentos dos fatores: Tempo (100, 200, 400 e 500 s), DP (10, 20, 30 mm) e DC (25, 50, 75 e 100 A.m⁻²) no Apêndice A desse estudo.

Os teores mais baixos de DQO foram evidenciadas em níveis médios de DC's e DP's, não necessitando de um alta corrente aplicada a menores DP's. Essa tendência foi relatada por Tchamango et.al. (2010) no tratamento eletroquímico, em modo batelada, de um efluente sintético de leite e Chen et. al. (2000), no tratamento eletroquímico, em modo batelada, de efluentes de restaurante. Em ambos os

trabalhos os autores atribuíram esse comportamento, em relação à DQO, à presença de compostos orgânicos dissolvidos, os quais são de difícil remoção por processos que empregam a coagulação como forma de separação (BENAZZI et al., 2016; VALENTE, et al., 2015; VALENTE et al., 2012).

O comportamento da variável DQO, neste estudo, contrapõe o observado por outros autores. Alguns estudos revelaram que elevados Tempos de tratamento contribuem para maior remoção da DQO, em efluentes de curtume (SONG et al., 2004), óleo de oliva (INAN et al., 2004), de corante azul (GOLDER et al., 2005). Contudo, observou-se não haver tal relação, ao contrário, maiores teores podem ser evidenciados mesmo em elevados tempos. O observado confirma a hipótese de que a remoção da DQO em efluentes com características similares à ARC1 ocorre por processos de oxidação eletroquímica (KABDAŞLI, et al., 2012), que demandam elevados tempos para que todas as reações eletroquímicas aconteçam.

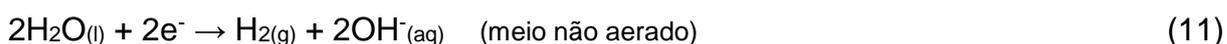
O observado reforça os indícios de que o mecanismo de remoção de DQO pelo tratamento eletrolítico ainda não é totalmente compreendido, principalmente quando se têm presentes espécies iônicas e compostos solúveis no efluente (CASILLAS et al., 2007). Relata-se também, que efluentes com elevadas concentrações de compostos orgânicos dissolvidos, açúcares e carboidratos de alta solubilidade em água, como a ARC1 (CAMPOS et al., 2010), apresentam baixas eficiências de remoção de DQO por eletrofloculação (BENAZZI et al., 2016; CASILLAS et al., 2007).

Asha e Kumar (2015), usando eletrodos de alumínio para tratar ARC na Índia, reportam que obtiveram uma baixa eficiência de remoção (30%) de DQO nos primeiros 15 minutos de tratamento. Os autores atribuem o fato à evolução do hidrogênio no cátodo ainda não ter se iniciado. Destacaram, porém, que após 60 minutos de eletrólise a taxa de remoção de DQO foi próxima de 90% e de até 93%, em 75 minutos. Entretanto, é válido ressaltar que os autores não avaliaram o comportamento da turbidez e nem a formação de hidróxidos que poderiam inviabilizar o tratamento.

A remoção de DQO por esse sistema ainda não está completamente elucidado (VALENTE, 2012). Todavia, sabe-se que a interação entre as partículas coloidais e dispersas presentes no efluente podem influenciar na avaliação (CHEN et. al., 2000; TCHAMANGO et. al., 2010), havendo poucos dados publicados, o que reforça a necessidade de pesquisas envolvendo tais fatores intervenientes.

Nesse ínterim, destaca-se que o momento em que os Tempos apresentaram a elevação súbita da turbidez, tornaram, aparentemente, o limite de eficiência de remoção das variáveis monitoradas. Barbosa e Teran (2009), não objetivando otimizar o sistema, interromperam o tratamento de efluentes da indústria de reciclagem de plástico após a constatação de uma coloração esbranquiçada, indicando ter cessado a remoção de sólidos por flotação. O mesmo acontece com o uso de eletrodos de ferro, que por sua vez, em longos Tempos podem causar uma cor avermelhada no efluente, característica da oxidação férrica (COMBATT et al., 2017).

Quanto ao comportamento das demais variáveis assistidas, o pH, esboçou um aumento progressivo durante os experimentos até final dos tratamentos, partindo de uma média inicial de 4,78 para média final de 5,40 (aumento de 0,62 unidade de pH nos tratamentos). O fato observado é comum no tratamento eletrolítico e já foi evidenciado por outros autores (BENAZZI, et al., 2015; KANNAN et al., 2006; KOBYA et al. 2006; VALENTE et al., 2015). Chen (2004) e Khandegar e Saroha (2014), atribuem o aumento do pH à redução do hidrogênio da molécula da água no cátodo, o qual passa de $\text{NO}_x + 1$ para zero, seguindo a seguinte semirreação da Equação 11, ou pela redução do oxigênio dissolvido, presente no meio, o qual passa de NO_x zero para -2, conforme a semirreação descrita na Equação 12:



O efeito crescente observado sobre o pH justifica o ajuste linear ($R^2 = 0,60$) explícito na Equação (13).

$$\text{pH}_{\text{ARC1}} = 5,2505 + 0,0015 \cdot \text{Tempo} - 0,0497 \cdot \text{DP} + 0,0074 \cdot \text{DC} \quad (13)$$

De acordo com a Equação 13, maiores incrementos, em termo de unidades de pH min^{-1} ocorrem em níveis de Tempos e sobretudo DC's mais elevados. Essa elevação se deve, por certo, à maior geração de hidroxilas, produtos da hidrólise, que acontece no cátodo (KUOKKANEN et al., 2013) quanto aplica-se maiores DC e tempo. A elevação do pH acontece linearmente até o fim do tratamento (BENAZZI, et al., 2015; KANNAN et al., 2006; KOBYA et al. 2006; VALENTE et al., 2015). Já a

contribuição negativa do fator DP, se deve, à menor produção de hidróxidos e gases a medida que se distancia as placas, uma vez que, a distância entre os eletrodos influencia na resistividade do efluente (KUOKKANEN et al., 2013).

Quanto à condutividade elétrica (CE), essa não apresentou ajuste linear significativo à 5% e esboçou baixo coeficiente de determinação ($R^2 = 0,43$), indicando não ser bem explicada pela variação dos níveis dos fatores. Cetesb (2008) cita que a condutividade elétrica está ligada diretamente à quantidade de sólidos dissolvidos totais da solução, dando uma noção da quantidade de sais presentes no efluente. Isso permite induzir que a remoção dos sólidos pode ter contribuído para diminuir a CE. Por outro lado, destaca-se que longos Tempos de Detenção Hidráulicos e altas DC's podem contribuir para elevar os teores de CE pela incorporação de íons metálicos na solução (CHEN et al., 2000), não apresentando relação diretamente proporcional.

A relação observada entre as variáveis monitoradas nesse estudo fortalece a hipótese de ter um tempo máximo de tratamento, já que tempos elevados podem comprometer a qualidade do efluente, o consumo de energia elétrica e desgaste de eletrodos. Assim, pressupõe-se que tempos superiores aos apresentados nesta pesquisa (média de 320, 348 e 462 s para Turbidez, ST e DQO, respectivamente) poderiam inviabilizar o tratamento por meio eletrolítico, o que contradiz algumas pesquisas que avaliam apenas a eficiência final do tratamento e não o desempenho do tratamento em intervalos de tempo. A paralisação do tratamento ao detectar a presença de flocos brancos, incrementando a turbidez, também foi realizado por alguns autores (BARBOSA; TERAM, 2009; COMBATT et al., 2017), indicando que a remoção de sólidos havia cessado.

A Tabela 2 apresenta os intervalos dos fatores otimizados pelas equações da MSR e métodos descritos anteriormente.

Tabela 2. Intervalos dos fatores independentes estudados para otimização de um sistema eletrolítico no tratamento da Água Residuária do Café sem recirculação (ARC1)

Variável	Tempo (segundos)	DC (A.m ⁻²)	DP (mm)
Turbidez	295 a 345	88,1 a 95,1	27 a 29
Sólidos Totais	321 a 374	58,5 a 61,9	28 a 31
DQO	453 a 470	57,6 a 58,4	21,4 a 21,7

DQO: Demanda Química de Oxigênio; DC: Densidade de Corrente; DP: Distância de Placas.

A média dos intervalos encontrados na otimização para a Turbidez são: Tempo de 320 s, DC de 91,6 A.m⁻² e DP de 28 mm. Para sólidos totais (ST), os fatores Tempo, DC e DP, apresentaram-se médias em 348 s, 60,3 A.m⁻² e 29 mm, respectivamente. Já DQO, 462 s, 58,0 A.m⁻² e 21,55 mm, médias de Tempo, DC e DP, respectivamente. Os intervalos da otimização dos fatores apresentados na Tabela 2, considerando a mesma variável, são decorrentes da interação entre os fatores, que não acontecem de forma idêntica para o mesmo fator ao variar os demais. Por exemplo, para sólidos totais a relação Tempo x DC expôs um valor de 374 s, enquanto que Tempo x DC de 321 s.

A Figura 6 apresenta o comportamento das variáveis turbidez, sólidos totais e DQO em valores observados (O) em experimentos nas condições próximas ao modelado e preditos (P) pelas equações nos intervalos dos fatores otimizados (Tabela 2) da ARC1.

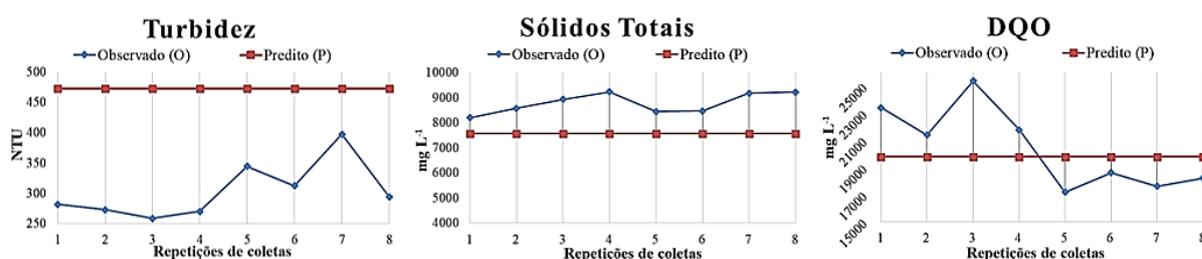


Figura 6 - Valores preditos (P) e observados (O) das variáveis turbidez, sólidos totais e demanda química de oxigênio – DQO para a Água Residuária do Café (ARC1) sem recirculação. Fonte: O Autor.

Os valores preditos para turbidez apresentam-se acima dos observados, enquanto que sólidos totais abaixo e DQO razoáveis (Figura 6). Os picos de turbidez ocasionados pela geração, complexação dos hidróxidos e transformação das espécies produzidas no anodo, como já observados por alguns autores (BARBOSA; TERAN, 2009; COMBATT et al., 2017; VALENTE, 2012), podem ter influenciado nos fatores empregados na modelagem superestimando valores futuros dessa variável.

Nesse sentido, detecta-se na Tabela 3, que o fator exatidão esboçou valores de 1,59 para turbidez, de 1,16 para sólidos e 1,13 para DQO na relação P/O (Predito/Observado), demonstrando uma variação de 59, 16 e 13% nos dados, respectivamente, para cada variável. As variações registradas exprimem a concordância (ajuste) do modelo entre o resultado de um ensaio (observado) e o valor de referência (predito) aceito como convencionalmente verdadeiro (INMETRO,

2007), assim, os coeficientes encontrados mostram o desvio médio entre os dados (P/O).

Tabela 3 - Fatores de ajustes Exatidão e Bias dos valores preditos sobre observados (P/O) para cada variável monitorada na validação nas condições otimizadas da Água Residuária do Café sem recirculação (ARC1)

	Turbidez		Sólidos Totais		DQO	
	Exatidão	Bias	Exatidão	Bias	Exatidão	Bias
P/O (Ajuste)	1,59	1,59	1,16	0,86	1,13	0,98

DQO: Demanda Química de Oxigênio.

Os desvios encontrados podem ser melhores compreendidos quando analisado o fator bias. Por meio desses, valores próximos de 1 expressam pouca superestimação do modelo sobre os dados observados (COMBATT et al., 2017). Destaca-se que os dados preditivos do ajuste do modelo superestimaram a turbidez em 59%, subestimaram sólidos totais e DQO em 14% e 2%, respectivamente, sobre os dados observados (Tabela 3). A oscilação da turbidez no tempo pela formação de hidróxidos (BARBOSA; TERAN, 2009) e de sólidos pela geração de gases *in situ* no cátodo (HOLT et al., 2005) pode ter contribuído para tal feito, já que os resultados são modelados sobre os dados observados.

A fim de explicação, pelos desvios encontrados esboçam que a turbidez predita pelo modelo varia de 301 a 766 NTU, sólidos totais de 6.537 a 8.777 mg L⁻¹ e DQO de 17.486 a 22.401 mg L⁻¹, valores próximos aos observados, corroborando com os resultados do fator Bias. A concordância (ajuste) entre o resultado de um experimento (observado) e o valor de referência (predito) exprime que o modelo se comportou convencionalmente dentro do aceito como verdadeiro (INMETRO, 2007).

Analisando as variáveis individualmente, vê-se que a DQO é a que expressa o menor desvio e estimacão, sendo mais próxima dos valores reais pelo modelo, seguida de sólidos totais. Já a turbidez apresentou uma superestimação e desvios elevados pelo modelo gerado, já que os valores afastaram-se expressivamente da unidade (1), o que demonstra grande super/subestimacão e desvios do modelo com respeito aos dados observados (COMBATT et al., 2017). O observado sugere que o modelo, mesmo ajustado aos dados, seja empregado levando em consideracão as observacões anteriores na estimativa da turbidez. A simulacão do reator em fluxo contínuo nas condições otimizadas apresentaria mais informacões sobre as afirmativas supracitadas.

3.4. CONCLUSÕES

Com base nos resultados dos experimentos conduzidos e metodologias empregadas, conclui-se que:

A ARC1 apresenta altos teores de matéria orgânica expresso em DQO, açúcares e compostos fenólicos, além de potássio, condutividade elétrica, nitrogênio total e sólidos totais.

Os experimentos conduzidos apresentaram remoções médias de 75% para a turbidez, 11% para sólidos totais e 13% para DQO. O pH sofreu incrementos médios de 0,11 a 0,78 a depender dos níveis de Tempo, DP e DC aplicados. A CE esboçou alterações de $-0,24$ a $0,13$ dS m^{-1} nos tratamentos, não apresentando padrão de comportamento.

A temperatura elevou-se em 1,1 a 5 °C ao longo dos tratamentos, dependendo dos níveis dos fatores aplicados, influenciando na cinética das reações químicas no interior do reator.

A média dos menores teores finais das variáveis monitoradas nos experimentos foram: 243 NTU para a turbidez, 13.570 mg L^{-1} de ST e 21.380 mg L^{-1} para DQO, estando acima do limite permitido para lançamento do efluente em cursos d'água doces classe 2.

A turbidez oscilou ao longo do tempo nos tratamentos, apresentando até incrementos superiores aos iniciais, sugerindo ser a principal variável limitante do tratamento.

O ajuste do pH em valores abaixo de 5,0 poderia auxiliar na oxidação do metal utilizado no anodo, evitar a passivação, proporcionar estabilização da turbidez e maiores remoções de sólidos totais e DQO.

A otimização esboçou valores diferentes para as variáveis monitoradas, exprimindo as particularidades de cada uma delas. Com efeito, entende-se que a média dos fatores estudados (Tempo, DP, DC) podem ser empregados em futuros experimentos ou tratamentos em fluxo contínuo. Logo, valores de 376 segundos de Tempo de tratamento, de 70,0 A m^{-2} de densidade de corrente e de 26,5 mm de distância de placas, apresenta-se como média das variáveis otimizadas.

Os valores preditos pelo modelo, registraram-se superestimando a turbidez em 59% e subestimando sólidos totais e DQO em 14 e 2%, respectivamente.

REFERÊNCIAS

ALBARICI, T. R.; FREITAS, D. M.; PESSOA, J. D. C. **Protocolos de análise para polpa de açaí: um guia prático de consulta**. São Carlos: SP: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2009.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). **Standard Methods For The Examination of Water and Wastewater**. 22 ed. Washington: APHA, 2012.

AQUINO NETO, S.; DE ANDRADE, A. R.; Electrooxidation of glyphosate herbicide at different DSA[®] compositions: pH, concentration and supporting electrolyte effect. **Electrochimica Acta**, Maringá, v. 54, n. 7, p. 2039-2045, 2009.

ASHA. G.; KUMAR, B. M. Coffee pulping wastewater treatment by electrochemical treatment followed anaerobic sequencing batch reactor. **International Journal of Scientific & Engineering Research**, v. 6, n. 7, July, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **Água - Determinação de potássio e sódio - Método da espectrometria de absorção atômica por chama: 13810**. Rio de Janeiro, 1997. 3p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores: 9898**. Rio de Janeiro, 1987. 22p.

BARBOSA, I. M.; TERAN, F. J. C. Eletrocoagulação-floculação aplicada ao tratamento de efluentes gerados na indústria e reciclagem de plásticos. **Holos Environment**, v. 9, n. 1, p. 93-112, 2009.

BENAZZI, T. L.; DALLAGO, R. M.; STEFFENS, J.; BOPSIN, M. H. Effect of pH and conductivity in the electrocoagulation treatment of synthetic dairy effluent. **Revista Ciências Exatas e Naturais (Impresso)**, v. 17, p. 105-118, 2015.

BENAZZI, T. L.; DI LUCCIO, M.; DALLAGO, R. M.; STEFFENS, J.; MORES, R.; NASCIMENTO, M. S.; Krebs, J.; CENI, G. Continuous flow electrocoagulation in the treatment of wastewater from dairy industries. **Water Science and Technology**, v. 73, n. 6, p. 1418-1425, 2016.

BRANDÃO, F. J. B.; BIAGGIONI, M. A. M.; SPEROTTO, F. C. S.; FUJITA, E.; SANTOS, P. L.; SILVA, M. A. P. Ozonated water in the post-harvest treatment of coffee fruits. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 20, n. 9, p.862-866, 2016.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 09 mar. 2017.

CAMPOS, C. M. M.; PRADO, M. A. C.; PEREIRA, E. L. Caracterização físico-química, bioquímica e energética da água residuária do café processado por via úmida. **Bioscience Journal**, Uberlândia, v. 26, n. 4, p. 514-524, jul-aug, 2010.

CASILLAS, H. A. M.; COCKE, D. L.; GOMES, J. A. G.; MORKOVSKY, P.; PARGA, J. R.; PETERSON, E. Electrocoagulation mechanism for COD removal. **Separation and Purification Technology**, v. 56, n. 2, p. 204-211, 2007.

CERQUEIRA, A. A.; SOUZA, P. S. A.; MARQUES, M. R. C. Effects of direct and alternating current on the treatment of oily water in an electroflocculation process. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 31, n.03, p. 693-701, jul-sep, 2014.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Significado ambiental e sanitário das variáveis de qualidade das águas e dos sedimentos e metodologias analíticas de amostragem**. Apêndice A, Série de relatórios. Secretaria de Meio Ambiente, Governo do Estado de São Paulo, 2008.

CHEN, X.; CHEN G.; YUE P. L. Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation. **Separation and Purification Technology**, v. 19, p. 65-76, 2000.

COMBATT, M. P. M.; MENDONCA, R. C. S.; VALENTE, G. de F. S.; SILVA, C. M. Validação do processo de eletrocoagulação e avaliação da eletrodissolução de eletrodos no tratamento de efluentes de abatedouros de aves. **Química Nova**, v. 40, n. 447, p. 447-453, 2017.

EUSTÁQUIO JUNIOR, V.; MATOS, A. T.; LO MONACO, P. A. V.; MATOS, M. P. de. Eficiência de sistemas de aeração em cascatas no tratamento de águas residuárias do café. **Coffee Science**, Lavras, v. 9, n. 4, p. 435-444, out-dez, 2014.

GOLDER, A. K., HRIDAYA N.; SAMANTA A. N. Electrocoagulation of methylene blue and eosin yellowish using mild steel electrodes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 127, n. 1-3, p. 134-140, 2005.

GUIMARÃES, E. R. S.; RANGEL, J. J. A.; VIANNA, D. S.; SHIMODA, E.; SKURY, A. L. D. Análise de desempenho de modelos de otimização com simulação a eventos discretos. **Iberoamerican Journal of Industrial Engineering**, v. 7, n. 13, p. 18-43, 2015.

HANRAHAN, G.; LU, K. Application of Factorial and Response Surface Methodology in Modern Experimental Design and Optimization. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 6, n. 141, p. 141-151, 2006.

HOLT, P. K.; BARTON, G. W.; MITCHELL, C. A. The future for electrocoagulation as a localised water treatment technology. **Chemosphere**, v. 59, p. 355-367, 2005.

INAN, H.; DIMOGLO, A; SIMSEK, H.; KARPUZCU, M. Olive oil mill wastewater treatment by means of electro-coagulation. **Separation and Purification Technology**, v. 36, n. 1, p. 23-31, 2004.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL (INMETRO). **Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaios Químicos**, DOQ-CGCRE-008, rev. 02, 2007. 24 p.

KABDAŞLI, I.; ARSLAN-ALATON, I.; ÖLMEZ-HANCI, T.; TÜNAY, O. Electrocoagulation applications for industrial wastewaters: a critical review, **Environmental Technology Reviews**, v. 1, n. 1, p. 2-45, 2012.

KANNAN, N.; KARTHIKEYAN, G.; TAMILSELVAN, N. Comparison of treatment potential of electrocoagulation of distillery effluent with and without activated Areca catechu nut carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, p. 1803-1809, 2006.

KINRAIDE, T. B. Identity of the rhizotoxic aluminium species. **Plant and Soil**. v. 134, n. 1, p. 167-178, jul. 1991.

KOBYA, M, DEMIRBAS, E., CAN, O. T. Treatment of levafix orange textile dye solution by electrocoagulation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 132, n. 2-3, p. 183-188, 2006.

KHANDEGAR, V.; SAROHA, A. K. Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent e a review. **Journal of Environmental Management**, v. 128, p. 949-963, 2013.

KUOKKANEN, V.; KUOKKANEN, T.; RÄMÖ, J.; LASSI, U. Recent applications of electrocoagulation in treatment of water and wastewater- A Review. **Green and Sustainable Chemistry**, v. 3, p. 89-121, 2013.

MATOS, A. T. de.; EUSTÁQUIO JÚNIOR, V. MATOS, M. P. de. Eficiência de aeração e consumo de oxigênio no tratamento de água residuária do processamento dos frutos do cafeeiro em sistema de aeração em cascata. **Engenharia agrícola**, Jaboticabal, v. 35, n. 5, p. 941-950, set-out, 2015.

MATOS, A. T.; CABANELLAS, C. F. G.; CECON, P. R.; BRASIL, M. S.; MUDADO, C. S. Efeito da concentração de coagulantes e do pH da solução na turbidez da água, em recirculação, utilizada no processamento dos frutos do cafeeiro. **Engenharia agrícola**, Jaboticabal, v. 27, n. 2, p. 544-551, maio-ago, 2007.

MOLLAH, M. Y. A.; MORKOVSKY, P.; GOMES, J. A. G.; KESMEZ, M.; PARGA, J.; COCKE, D. L. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 114, p. 199-210, 2004.

NOVAES, C. G.; YAMAKI, R. T.; DE PAULA, V. F.; DO NASCIMENTO JÚNIOR, B. B.; BARRETO, J. A.; VALASQUES, G. S.; BEZERRA, M. A. Otimização de Métodos Analíticos Usando Metodologia de Superfícies De Resposta - Parte I: Variáveis de Processo. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 3, 2017.

PREZOTTI, L. C.; MORELI, A. P.; SOARES, S. F.; ROCHA, A. S. **Teores de nutrientes nas águas residuárias do café e características químicas do solo após sua aplicação**. Vitória, ES: Incaper, 2012. 24 p.

SELVAMURUGAN, M.; DORAISAMY, P.; MAHESWARI, M. An integrated treatment system for coffee processing wastewater using anaerobic and aerobic process. **Ecological Engineering**, v. 36, p. 1686-1690, 2010.

SILVA, J. S.; DONZELES, S. M. L.; SOARES, S. F.; MORELI, A. P.; VITOR, D. G. **Lavadores e Sistema de Reúso da Água no Preparo do Café**. Brasília, DF: Embrapa Café, 2014. 12 p. (Embrapa Café. Circular Técnica, 4).

SOARES, S. F.; MORELI, A. P.; DONZELES, S. M. L.; PREZOTTI, L. C. **Reúso da água na produção de café cereja descascado**. Brasília, DF: Embrapa Café, 2013. 8 p. (Embrapa Café. Circular técnica, 1).

SONG, Z.; WILLIAMS, C. J.; EDYVEAN, R. G. J. Treatment of tannery wastewater by chemical coagulation, **Journal of Desalination**, v. 164, n. 3, p. 249-259, 2004.

TCHAMANGO, S.; NANSEU-NJIKI, C. P.; NGAMENI, E.; HADJIEV, D.; DARCHEN, A. Treatment of dairy effluents by electrocoagulation using aluminium electrodes. **Science of the Total Environment**, v. 408, n. 4, p. 947-952, 2010.

ULAVI, S.; KUMAR, B. M. Electrochemical coagulation followed by sequencing batch reactor for treating coffee pulping wastewater. **International Journal of ChemTech Research**, v. 5, n. 3, p. 1387-1389, apr-jun, 2013.

VALENTE, G. F. S. **Avaliação da eletrocoagulação no tratamento de efluente líquido da indústria de laticínios**. 117 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 2012.

VALENTE, G. F. S.; MENDONÇA, R. C. S.; PEREIRA, J. A. M.; FELIX, L. B. The efficiency of electrocoagulation in treating wastewater from a dairy industry, Part I: Iron electrodes. **Journal of Environmental Science and Health**. v. 47, n. 4, p. 355-361, 2012.

VALENTE, G. F. S.; MENDONÇA, R. C. S.; PEREIRA, J. A. M.; The efficiency of electrocoagulation using aluminum electrodes in treating wastewater from a dairy industry. **Ciência Rural**, v. 45, n. 9, p. 1713-1719, 2015.

VU, T. P.; VOGEL, A.; KERN, F.; PLATZ, S.; MENZEL, U.; GADOW, R. Characteristics of an electrocoagulation–electroflotation process in separating powdered activated carbon from urban wastewater effluente. **Separation and Purification Technology**, v. 134, p. 196-203, 2014.

4. CAPÍTULO 2: OTIMIZAÇÃO DE UM SISTEMA ELETROLÍTICO NO TRATAMENTO DA ÁGUA RESIDUÁRIA DO CAFÉ COM RECIRCULAÇÃO VIA METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA (MSR) – PARTE 2

RESUMO

A recirculação da Água Residuária do Café (ARC2) torna-a ainda mais poluente, podendo causar sérios impactos se lançada no meio ambiente sem tratamento. Uma técnica bastante promissora é o tratamento eletrolítico, no entanto, elevados tempos de detenção hidráulico podem inviabilizar o tratamento, consumindo muita energia elétrica e potencializando o desgaste dos eletrodos. Por esse motivo, objetivou-se nesse estudo otimizar o tempo de tratamento da ARC2 (com recirculação) com base na eficiência de remoção da turbidez, Sólidos Totais (ST) e Demanda Química de Oxigênio (DQO), monitorando o comportamento do pH e da condutividade elétrica. Para tanto, empregou-se nesse capítulo o mesmo reator, delineamento e metodologias descritas no capítulo 1, com exceção dos níveis do Tempo de detenção hidráulico do efluente no reator que foram maiores (Tempo: 0, 300, 606, 918, 1237, 1562, 1894, 2234, 2580, 2934 e 3296 s), devido a ARC2 ser mais concentrada. Constatou-se, que as condições ótimas de operação, para as variáveis monitoradas, são em intervalos médios de Tempo de 2614 segundos, DC de 63,1 A m⁻² e DP de 21 mm refletiram a menor concentração das variáveis monitoradas. A turbidez alterou-se positivamente ao longo do tratamento representando uma variável limitante no tratamento. O modelo ajustado esboçou-se superestimar a turbidez em 30% e subestimar sólidos totais em 3%, já a DQO não houve alteração na predição.

Palavras-chave: Água Residuária do Café; Tratamento eletrolítico; Eletrocoagulação; Otimização; Superfície de Resposta.

OPTIMIZATION OF ELECTROLYTIC SYSTEM IN WASTEWATER TREATMENT OF COFFEE WITHOUT RECIRCULATION THROUGH METHODOLOGY OF THE RESPONSE SURFACE (MRS) – CHAPTER 2

ABSTRACT

Coffee Wastewater Recirculation (CWW2) makes it even more polluting and can cause serious damages if it is thrown into the environment without treatment. A very promising technique is the electrolytic treatment, however, high hydraulic holding times can make treatment unfeasible, consuming a lot of electrical energy and potentiating electrode wear. For this reason, the objective of this study was to optimize the treatment time of CWR (with recirculation) based on the efficiency of removal of turbidity, Total Solids (TS) and Chemical Oxygen Demand (COD), monitoring the behavior of pH and electrical conductivity. For this purpose, the same reactor, design and methodologies described in chapter 1 were used in this chapter, with the exception of the levels of the hydraulic detention time of the effluent in the reactor that were larger (Time: 0, 300, 606, 918, 1237, 1562, 1894, 2234, 2580, 2934 and 3296 s), due to CWR be more concentrated. It was found that the optimum operating conditions for the monitored variables were in average time intervals of 2614 seconds, CD of 63.1 Am^{-2} and PD of 21 mm reflected the lowest concentration of the monitored variables. The turbidity changed positively throughout the treatment representing a limiting variable in the treatment. The adjusted model was designed to overestimate turbidity by 30% and to underestimate total solids by 3%, since COD had no change in prediction.

Keywords: Coffee Wastewater; Electrolytic treatment; Optimization; Electrocoagulation; Response Surface.

4.1. INTRODUÇÃO

Os frutos do café podem ser processados por via seca ou por via úmida. No processamento por via úmida, geralmente utiliza-se água para facilitar o processo de despulpa (BORÉM, 2008), principalmente para retirar a mucilagem, reduzindo a probabilidade de fermentação do grão e o tempo de secagem do mesmo (MATOS et al., 2007), conferindo-o maior valor agregado.

O efluente gerado no processo via úmida, conhecido como Água Residuária do Café (ARC), possui alta concentração de DQO, DBO_{5,20}, sólidos, nitrogênio, potássio e fósforo total (CAMPOS et al., 2010) e é rica também em material orgânico, nutrientes e polifenóis (ácido caféico e cafeína) (BORGES et al., 2009; MATOS, 2008). Tais características tornam a ARC um líquido altamente poluente quando lançada em corpos d'água sem tratamento (CAMPOS et al., 2014).

Sendo assim, os órgãos ambientais exigem que as unidades de processamento de café (UP's) adotarem práticas de gestão de efluentes para o uso eficiente da água e, sempre que possível, reutilizar o efluente na própria unidade (BRASIL, 2011; IDAF, 2014). Com a recirculação, o consumo de água pode diminuir para cerca de um quarto do que é gasto quando a recirculação não é feita, conforme algumas pesquisas (SOARES et al., 2013; SILVA, et al., 2014). Entretanto, já é sabido que, à medida que a água é recirculada no sistema, há alteração nas características físicas e químicas, aumentando expressivamente os poluentes presentes nela, havendo a necessidade de trata-la.

Nesse contexto, verifica-se a necessidade de se desenvolver tecnologias vantajosas no tratamento da ARC. Assim, uma técnica bastante pesquisada no tratamento de efluentes é a eletrolítica. Essa técnica apresenta algumas vantagens quando comparadas aos métodos convencionais, tais como: alta eficiência na remoção de sólidos, sistema compacto, custos relativamente baixos e possibilidade de automação (CERQUEIRA et al., 2014). Entretanto, a determinação de melhores Tempos de Detenção Hidráulico (Tempo de tratamento) é algo que motiva muitas pesquisas. Longos Tempos proporcionam um aumento progressivo do pH (KOBYA et al. 2006), da turbidez ocasionados pela geração de hidróxidos de alumínio (BARBOSA; TERAN, 2009) e consumo de energia, necessitando otimizar os fatores que minimizam as variáveis respostas.

Portanto, objetivou-se nesse estudo otimizar os fatores avaliados um sistema eletrolítico operando em batelada no tratamento da Água Residuária do Café com recirculação (ARC2), a fim de melhorar o desempenho do sistema de forma a obter a menor concentração final dos poluentes possível.

4.2. MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras de Água Residuária do Café utilizadas nos experimentos possuíam média de 8 recirculações (ARC2) provenientes de uma unidade de processamento (UP) dos grãos de café da espécie Arábica, localizada no município de Ibatiba, ES, Brasil, a 900 metros de altitude (Coordenadas UTM: 7.753.073 S e 240.188 E, Zona 24 K).

Após a coleta na UP, as amostras da ARC2 foram acondicionadas em garrafas de polietileno tereftalato (PET) de 2 L e armazenadas a 4°C, garantindo a preservação das características (ABNT, 1987), como também realizado por outros autores (MATOS et al., 2007; 2015).

Projitou-se um reator eletrolítico em vidro comercial atendendo as considerações descritas por Mollah et al. (2004) quanto à área e espaçamento dos eletrodos e corrente aplicada para a condutividade elétrica do efluente. As dimensões internas do reator foram de 8,15 cm de largura, 13,8 cm comprimento e profundidade de 8,9 cm, possuindo um volume de 1000 cm³ (Figura 1).

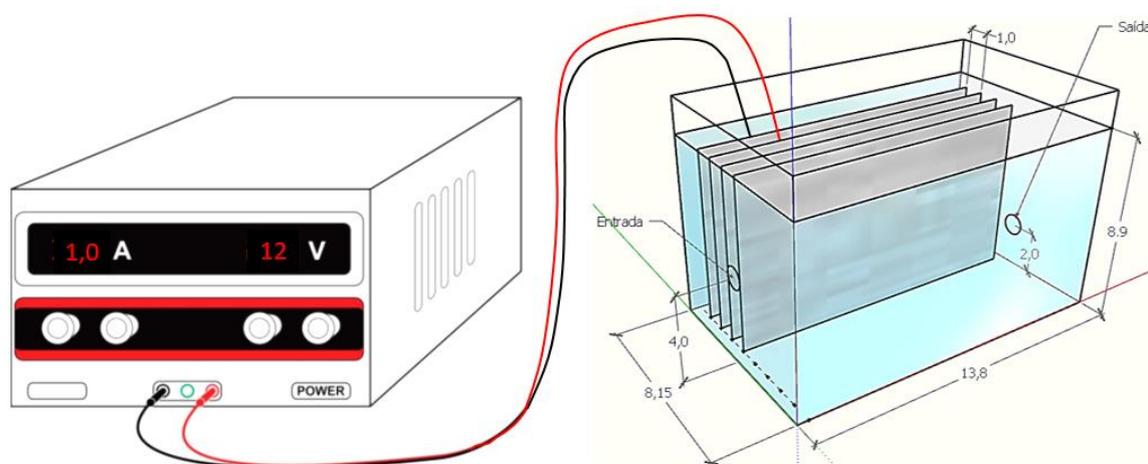


Figura 1 – Representação esquemática do Reator eletrólito com a fonte elétrica. Dimensões em centímetros. Fonte: O Autor.

Utilizaram-se eletrodos de alumínio com 99,50% de pureza (ABNT/ASTM 1050), 0,8 mm de espessura, 7,9 cm de largura, 13,0 cm de comprimento e área superficial de 0,02054 m², na configuração monopolar em paralelo. Nessa configuração, os eletrodos são polarizados intercaladamente por meio de ligações externas, sendo os anodos os polos (+) os eletrodos consumíveis (que gerarão os coagulantes) (MOLLAH et al., 2004).

Inicialmente conduziram-se 12 experimentos em modo de batelada em escala de bancada no laboratório de Pesquisa do IFES, *Campus Ibatiba*, estado do Espírito Santo, Brasil. Empregou-se um delineamento inteiramente casualizado, em esquema de parcelas sub-subdivididas, com duas repetições. Nas parcelas dispôs as distâncias de placas em três níveis (DP = 10, 20 e 30 mm), nas subparcelas as densidades de correntes aplicadas em quatro níveis (DC = 25, 50, 75 e 100 A m²) e nas sub-subparcelas os tempos de detenção do efluente no reator em onze níveis (Tempo: 0, 300, 606, 918, 1237, 1562, 1894, 2234, 2580, 2934 e 3296 s). Os intervalos não equidistantes dos Tempos monitorados são necessários para compensar o volume retirado no reator a cada coleta realizada.

O efluente foi caracterizado por meio das variáveis: DQO, fósforo (Pt), nitrogênio (Nt) e sólidos totais (ST) (APHA, 2012). Os açúcares totais foram determinados conforme Albarici et al., (2009), potássio pela NBR 13810 (ABNT, 1997), fenóis totais (CF) pelo método de Folin Ciocalteau. A condutividade elétrica, a cor, a turbidez e o pH foram mensurados por equipamentos específicos e devidamente calibrados.

A influência dos níveis dos fatores estudados sobre a tratabilidade do efluente foi avaliada pelas variáveis: turbidez, representando os sólidos suspensos; sólidos totais, para todos os sólidos presentes; DQO, o consumo de oxigênio para degradação da matéria orgânica e inorgânica, pH para variação dos íons H⁺ e OH⁻ gerados e condutividade elétrica para os eletrólitos presentes, mantendo-se a temperatura do efluente em 20 °C ±2, evitando, assim, a influência dessa variável.

Aplicou-se análises de variância para cada variável resposta (Turbidez, ST e DQO) ao nível de significância de 5%, prosseguindo-se com a Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) após a constatação de interação entre os fatores.

A otimização dos níveis dos fatores estudados (DP, DC e Tempo) deu-se pela identificação dos pontos que apresentavam a menor concentração das variáveis monitoradas no sistema. Esses pontos mínimos identificados nos níveis foram

utilizados na fixação de um dos fatores para geração da MSR em função da variação dos níveis dos outros fatores.

Os pontos críticos (mínimos) das equações geradas pela MSR deu-se pela primeira derivada parcial em função de cada fator. A verificação dos sinais dos termos quadráticos da equação gerada e pela elaboração da matriz Hessiana (2 x 2) contendo as segundas derivadas de cada equação, auxiliaram na classificação dos pontos como mínimos.

A adequacidade dos termos dos modelos matemáticos ajustados foi realizada por meio da significância (p) de cada um dos coeficientes da regressão via sequencial. Os resíduos foram avaliados por meio de ferramentas gráficas, distribuição normal, homogeneidade, homocedasticidade.

A validação do modelo gerado e ajustado foi realizada pela comparação gráfica dos resultados observados com os preditos pelo melhor modelo, o fator exatidão e o fator bias, representados pelas Equações 1 e 2, respectivamente (COMBATT et al., 2017).

$$\text{Exatidão} = 10^{\sum \frac{\left| \log \frac{p}{o} \right|}{N}} \quad (1)$$

$$\text{Bias} = 10^{\sum \frac{\log \frac{p}{o}}{N}} \quad (2)$$

em que: N é o número de observações, “p” o valor predito e “o” é o valor observado.

A otimização gera novas soluções para o problema, reduzindo tempo, insumos e possibilitando flexibilizar intervalos de aplicação de níveis dos fatores estudados, que serão testadas posteriormente na simulação (GUIMARÃES et al., 2015).

4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da caracterização físico-química da água residuária do café com recirculação (ARC2) utilizadas nos experimentos seguem apresentados na Tabela 1. Os teores das variáveis apresentadas na ARC2 são semelhantes às encontradas por Campos et al. (2010) e Peralta et al. (2014). Por outro lado, os valores analisados apresentam-se divergentes dos encontrados em outras

pesquisas, devido às recirculações e às especificidades do tipo de café, grau de maturação dos frutos, possibilidade de chuva durante a colheita etc.

Tabela 1 - Caracterização físico-química da água residuária do café com recirculação (ARC2) utilizada no estudo

Variável	Unidade	Valores Médios
Açúcares	mg L ⁻¹	17.984±469
CE	dS m ⁻¹	2,84±0,76
Cor	PCU	6.670±146
DQO	mg L ⁻¹	47.420±9.228
CF	mg L ⁻¹	542±58
K	mg L ⁻¹	1.354±105
Nt	mg L ⁻¹	40,1±1,2
OD	mg L ⁻¹	1,4±0,4
pH	----	4,43±0,2
Pt	mg L ⁻¹	20,1±2,0
ST	mg L ⁻¹	21.998±8.270
Turbidez	NTU	2.369±360

CE: Condutividade Elétrica; DQO: Demanda Química de Oxigênio; CF: Compostos Fenólicos; K: Potássio; Nt: Nitrogênio Total; OD: Oxigênio Dissolvido; Pt: Fósforo Total; ST: Sólidos Totais; PCU: Unidade Platina Cobalto de Cor; NTU: Unidades Nefalométrica de Turbidez.

Os valores médios expõem o potencial poluidor da ARC2, não podendo ser lançada em corpos hídricos sem tratamento adequado, de modo que atenda às condições e aos padrões para o lançamento de efluentes, conforme disposto na Resolução 430, de maio de 2011, do CONAMA (BRASIL, 2011). O artigo 27 dessa resolução destaca que fontes potenciais ou efetivamente poluidoras dos recursos hídricos deverão adotar práticas de gestão de efluentes para o uso eficiente da água e, sempre que possível, reutilizar o efluente. Também corrobora com essa afirmativa a Instrução Normativa Nº 15 de 23 de novembro de 2014 do IDAF (IDAF, 2014), que dispõe sobre licenciamento ambiental das UP's.

Sendo assim, após realizado o número máximo de recirculações, o efluente deverá ser tratado. A principal característica do efluente para propor o método eletroquímico como tratamento é a condutividade elétrica (CE) (KUOKKANEN et al., 2013), apresentando, nesse estudo, concentrações próximas de 2,84 dS m⁻¹. Os altos valores encontrados são característicos da ARC2, devido à grande concentração de potássio na solução (1.354 mg L⁻¹), peculiaridade própria das cascas de frutas (PREZOTTI et al., 2012), e concentrações de sólidos dissolvidos.

Em todos os experimentos realizados, observou-se que a turbidez decresce nos minutos iniciais e em seguida cresce novamente, em muitos casos a valores

maiores do que antes do tratamento. O observado pode estar relacionado ao aparecimento de uma coloração esbranquiçada no efluente tratado, principalmente quando aplicado maiores níveis de tempo e densidade de corrente. A coloração evidenciada pode estar relacionada à maior concentração de hidróxidos formados, como também constatado por outros autores (BARBOSA; TERAN, 2009; COMBATT et al., 2017; VALENTE, 2012).

A Figura 2 ilustra o aspecto visual de amostras de ARC2 coletada no reator em Tempos de 0 a 4820 s, sendo o béquer 0 à esquerda e o 14 à direita, início e fim do tratamento, respectivamente. A menor turbidez após início do tratamento foi registrada na amostra 9 (206 NTU). Na última coleta (béquer 14), evidencia-se uma coloração mais branca, mas não clarificada do efluente, com turbidez em 1007 NTU. A isto atribui-se, que elevados Tempos de tratamento podem apresentar desvantagens, como: aumento do consumo de energia elétrica, aquecimento do reator, passivação dos eletrodos (MOLLAH, 2004), limitação no tratamento por incremento de turbidez etc., reforçando a hipótese de otimização do sistema principalmente por meio desse fator.

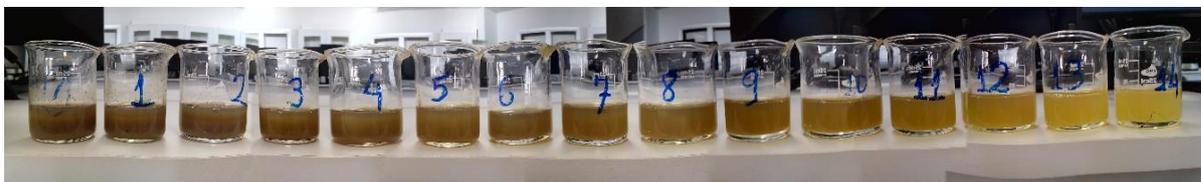


Figura 2 - Aspecto do efluente tratado na condição: Distância de Placa de 20 mm, Densidade de Corrente de 75 A m⁻² e Tempos de 0 a 4820 segundos (béquer de 0 a 14, respectivamente) da Água Residuária do Café (ARC2) com recirculação. Fonte: O Autor.

Os pontos médios dos fatores que apresentaram as menores concentrações para todas as variáveis monitoradas, foram: DP de 20 mm, DC de 62,5 A m⁻². O fator Tempo apresentou especificidades, sendo 2367 s para a turbidez, 2140 s para ST e 2623 s para a DQO.

A análise de variância dos dados da ARC2 apresentou interação dupla significativa entre os fatores estudados ($p < 0,05$) para todas as variáveis respostas estudadas, permitindo prosseguir com a aplicação da Metodologia de Superfície de Resposta (MSR).

Os modelos ajustados pela MSR que descrevem o comportamento da turbidez do efluente tratado em função do Tempo, DP e DC (Figura 3), para as

condições pontuais apresentadas, considerando somente os termos significativos para um intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$), seguem representados pelas Equações 3, 4 e 5:

$$\text{Turbidez}_{\text{Tempo:2367s}} = - 675,72 + 1,638*DC + 0,0874*DC^2 + 139,07*DP - 2,825*DP^2 - 0,449*DC*DP \quad (3)$$

$$\text{Turbidez}_{\text{DP:20mm}} = 2.951,28 - 8,583*DC + 0,0874*DC^2 - 1,477*Tempo + 0,000271*Tempo^2 + 0,000522*DC*Tempo \quad (4)$$

$$\text{Turbidez}_{\text{DC:62,5A.m}^{-2}} = 2.116,077 + 88,534*DP - 2,825*DP^2 - 1,636*Tempo + 0,000271*Tempo^2 + 0,00948*DP*Tempo \quad (5)$$

em que: Turbidez final da ARC2 (NTU) tratada; Tempo é o tempo de detenção hidráulico (segundos); DC é a Densidade de Corrente ($A\ m^{-2}$) e DP é a Distância de Placas (mm) nas condições avaliadas.

Todos os fatores apresentaram termos quadráticos significativos a 5%. O comportamento quadrático dos termos de DC, DP e Tempo estão relacionados com a remoção e posterior elevação da turbidez no sistema, o que acontece, sem exceção, em todos os experimentos realizados.

A alteração da turbidez é ocasionada pela formação de moléculas complexas (coagulantes gerados, hidróxidos formados e matéria orgânica dissolvida) e precipitação em intervalos específicos de pH, ao alterar a concentração das espécies formadas e sua relação proporcional (KINRAIDE, 1991; VU et al., 2014). A formação das espécies coagulantes obedece a Lei de Faraday (KABDAŞLI et al., 2012), relacionando ao tempo de eletrólise e a corrente aplicada. Mollah et al. (2004) explicam que o potencial aplicado numa célula (reator) está relacionado principalmente com a resistência elétrica da solução e que a distância entre placas, componente principal do dimensionamento do reator, é o parâmetro operacional chave influenciando diretamente no tempo de resposta do sistema.

Por meio das Equações 4 e 5, a existência do termo “Tempo” ao quadrado com sinal positivo, permite aventar que esse representa um ponto de mínimo. Assim, inicia-se por esse fator os procedimentos matemáticos, já que se deseja os teores mínimos da variável para otimizar o sistema. Aplicando-se a metodologia sobre a

Equação 4 e 5, seguida das demais, observa-se que esta minimiza a resposta num valor de Tempo de 2.679 e 2.656 segundos, respectivamente.

Quanto à DC, valores de 41,0 e 50,9 $A\ m^{-2}$ foram encontrados nos procedimentos sobre as Equações 3 e 4, respectivamente. Constata-se que, menores valores de turbidez foram encontrados, analisando os Tempos, quando aplicado níveis intermediários de DC's e DP's. As correntes aplicadas propiciam superior geração de hidróxidos que agirão na floculação e na geração de gases (HOLT et al., 2005), reduzindo o tempo de tratamento.

A DP apresentou valores ótimos entre 20 e 23 mm, Equações 5 e 3, respectivamente. Quanto ao espaçamento entre eletrodos (placas), cita-se na literatura que quanto maior a distância entre os eletrodos, maior deverá ser a diferença de potencial aplicada, devido à resistividade à passagem de corrente elétrica do efluente (MOLLAH et al., 2004), fato que pode ser observado na Figura 3(a).

Do ponto de vista da viabilidade econômica, menores DC's poderão ser aplicadas a fim de amenizar o consumo de energia, sendo possível para essa variável, trabalhar as melhores condições dentro do espaço experimental estudado (NOVAES et al., 2017).

A Figura 3 representa o comportamento variável turbidez (em NTU) sob efeito dos fatores Tempo, DP, DC e nas condições e pontos avaliados.

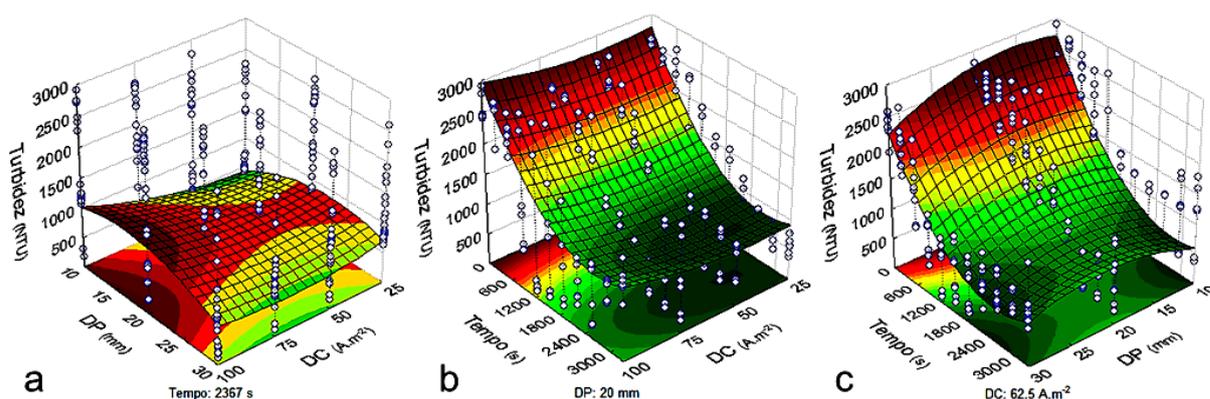


Figura 3 – Representação da superfície de resposta para o comportamento da variável Turbidez em função da (a) Distância de Placas (DP) e Densidade de Corrente (DC) para o Tempo de 2367 s, (b) Tempo e Densidade de Corrente (DC) para DP de 20 mm e, (c) Tempo e Distância de Placas (DP) para DC de 62,5 $A\ m^{-2}$ no tratamento eletrolítico da Água Residuária do Café com recirculação (ARC2).
Fonte: O Autor.

Visualmente, denotam-se que Tempos entre 2000 e 3000 segundos (30 a 50 minutos aproximadamente) são suficientes para o tratamento proporcionar menores teores de turbidez no efluente, representando, assim, maior remoção. Constata-se ainda, que maiores Densidades de Corrente (DC) e menores Distâncias entre Placas (DP) podem contribuir para o aumento da turbidez (Figura 3a). As elevadas correntes propiciam superior geração de hidróxidos do metal oxidado que agirão na floculação (HOLT et al., 2005) e, após um determinado tempo poderão influenciar na turbidez (VALENTE, 2012).

Por meio da Figura 3 (bc), detecta-se que níveis intermediários de DC e maiores de DP proporcionaram tratamentos com menores níveis turbidez final. Todavia, registra-se eficiências na remoção de turbidez acima de 80% nesses experimentos, o que denota que não apenas deve-se proporcionar a formação de hidróxidos de alumínio $Al(OH)_3$ que atuam como coagulante, como também o tempo necessário para ocorrer a floculação e flotação da matéria presente (BENAZZI et al., 2016). Assim, o fator Tempo deve ser otimizado em função da menor turbidez apresentada.

O comportamento verificado para a variável Sólidos Totais (ST) é próximo ao da turbidez. Os modelos gerados pela MSR e ajustados para o comportamento da variável ST no efluente tratado em função do Tempo, DP e DC (Figura 4), nos pontos de menor concentração determinados, considerando somente os termos significativos para um intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$), seguem representados pelas Equações 6, 7 e 8:

$$ST_{\text{Tempo:2140s}} = 25.939,68 - 258,37*DC + 2,505*DC^2 - 474,3804*DP + 24,455*DP^2 - 4,864*DC*DP \quad (6)$$

$$ST_{\text{DP:20mm}} = 29.972,84 - 353,38*DC + 2,505*DC^2 - 3,245*Tempo + 0,00070*Tempo^2 - 0,00107*DC*Tempo \quad (7)$$

$$ST_{\text{DC:62,5A.m}^{-2}} = 25305,218 - 870,731*DP + 24,455*DP^2 - 4,175*Tempo + 0,00070*Tempo^2 + 0,0431*DP*Tempo \quad (8)$$

em que: Concentração de sólidos totais (ST) final na ARC2 ($mg L^{-1}$); Tempo é o tempo de detenção hidráulico (segundos); DC é a Densidade de Corrente ($A m^{-2}$) e DP é a Distância de Placas (mm) nas condições avaliadas.

A otimização das equações 7 e 8 mostrou mínimos teores de ST aos 2371 e 2501 segundos, respectivamente, como pode ser apreciado na Figura 4(bc). Quanto ao fator DC, valores 67,5 e 71,0 $A\ m^{-2}$ minimizam a variável estudada. Já DP, esta proporcionou menores concentrações da variável em questão a 15 e 16 mm, pelas respectivas equações que os compõem. Os valores encontrados para os fatores levam a deduzir que as correntes aplicadas sejam suficientes para o tratamento, considerando a condutividade do efluente e as distâncias de placas.

A Figura 4 ilustra o comportamento da variável ST após a aplicação da MSR para os fatores envolvidos no tratamento (Tempo, DP e DC), nos pontos identificados e de acordo com as Equações 6, 7 e 8.

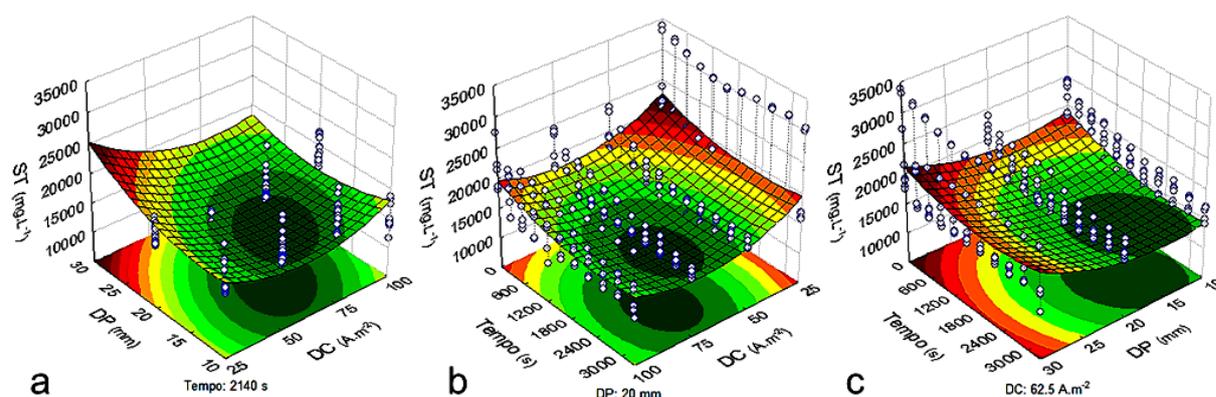


Figura 4 – Representação da superfície de resposta para o comportamento da variável sólidos totais (ST) em função da (a) Distância de Placas (DP) e Densidade de Corrente (DC) para o Tempo de 2140 s, (b) Tempo e Densidade de Corrente (DC) para DP de 20 mm e, (c) Tempo e Distância de Placas (DP) para DC de 62,5 $A\ m^{-2}$ no tratamento eletrolítico da Água Residuária do Café com recirculação (ARC2). Fonte: O Autor.

Observa-se a apresentação de uma superfície côncava na combinação de todos os fatores envolvidos (DC x DP x Tempo) (Figura 4). A formação corrobora com o ajustamento quadrático dos termos e com caracterização dos pontos críticos como mínimo, já que os termos de segundo grau apresentam sinal positivo.

Os termos quadráticos no fator Tempo para a turbidez e ST podem ser explicados, uma vez que, com a atuação do fator Tempo à DP e DC constantes, os sólidos dissolvidos fixos do próprio efluente se aglutinam com os hidróxidos gerados no reator formando pequenos flocos, elevando os valores de turbidez. Coerente com essa afirmação estão Valente et al. (2012) e Casillas et al. (2007), que observaram,

inclusive, um acréscimo de sólidos dissolvidos no efluente de laticínio tratado por esse meio.

O comportamento da variável ST são próximos aos da turbidez, quando relacionado os fatores envolvidos no tratamento (Tempo, DP e DC). Observa-se ainda, que uma combinação com níveis intermediários de DC's e DP's favorecem a remoção por flotação de sólidos suspensos que são os percussores da turbidez (HOLT et al., 2005). Entretanto, como a maior parte (73%) dos ST's da ARC são constituída pela fração de sólidos dissolvidos (MATOS et al., 2008) e o tratamento eletrolítico apresenta baixa eficiência para remoção de desses (MOLLAH et al., 2004), a limitação na remoção a valores próximos a 30% para sólidos totais é coerente com os teores desses compostos, enquanto que a Turbidez a eficiências em torno de 90%.

Quanto à DQO, a MSR apresentou modelos ajustados para as condições avaliadas e pontos de menor teor dos fatores, conforme descrevem as Equações 9, 10 e 11, sendo todas as interações e termos significativos a 5%.

$$DQO_{\text{Tempo:2623s}} = 41.706,83 - 312,25*DC + 1,844*DC^2 + 622,702*DP - 14,795*DP^2 + 1,700*DC*DP \quad (9)$$

$$DQO_{\text{DP:20mm}} = 56.226,63 - 263,171*DC + 1,844*DC^2 - 6,091*Tempo + 0,00116*Tempo^2 - 0,005743*DC*Tempo \quad (10)$$

$$DQO_{\text{DC:62,5A.m}^{-2}} = 41.265,00 + 581,566*DP - 14,79*DP^2 - 7,245*Tempo + 0,001161*Tempo^2 + 0,0561*DP*Tempo \quad (11)$$

em que: DQO final na ARC2 (mg L^{-1}); Tempo é o tempo de detenção hidráulico (segundos); DC é a Densidade de Corrente (A m^{-2}) e DP é a Distância de Placas (mm) nas condições avaliadas.

Os mínimos teores de DQO ocorreram aos 2813 e 2665 segundos de Tempo de tratamento, DC de 73,0 e 75,3 A m^{-2} e DP de 24 e 25 mm, após procedimentos sobre as Equações com as respectivas variáveis, como também pode ser visualizado na Figura 5. A atuação de pequenos coeficientes nos termos quadráticos para o fator Tempo demonstra que o tratamento pode acontecer em tempos mais

elevados (acima de 45 min.), já que o efluente em estudo apresenta elevados teores médios de DQO (47.420 mg L^{-1}).

De acordo com Asha e Kumar (2015), que estudaram o tratamento eletrolítico da ARC utilizando eletrodos de alumínio, a pH de 4,5 e DC's de $93,87 \text{ A m}^{-2}$, condições próximas a esse estudo, relatam que a redução de DQO nos primeiros 45 minutos é gradual. A máxima remoção (88%) aconteceu passado 75 minutos. A tardia remoção se deve, segundo os autores, a eletro-oxidação indireta da matéria orgânica no anodo do reator. Logo, é importante destacar que os autores não avaliaram o comportamento da turbidez ao longo do tratamento.

Algumas pesquisas revelam que a remoção da DQO e DBO por processos eletrolíticos ocorrem por oxidação da matéria orgânica no anodo do reator em tempo de detenção mais elevados (CHEN, 2004; KUOKKANEN et al., 2013), carecendo de pesquisas mais detalhadas para a ARC especificamente.

A maneira exposta pela variável DQO concorda com o apresentado pelo ST, com relação Tempo x DC, apresentando uma superfície côncava (Figura 5b). Para os demais fatores, DP x DC e Tempo x DP, esboçou-se formato de sela.

A Figura 5 ilustra o exposto anteriormente. Por meio dessa, observa-se a atuação dos fatores sobre o comportamento da variável DQO, resultando em superfícies de sela e côncava, conferindo ajustes quadráticos nas Equações 9, 10 e 11, que descrevem o fenômeno.

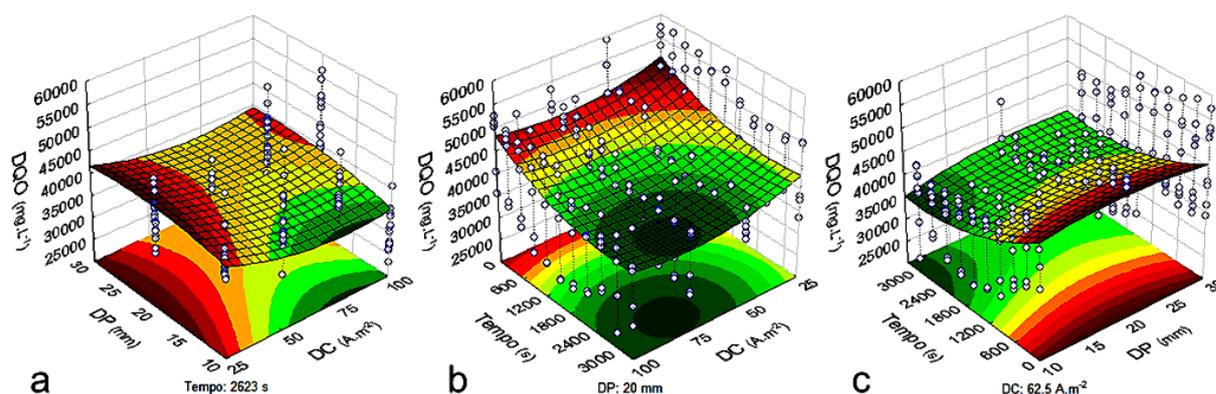


Figura 5 – Representação da superfície de resposta para o comportamento da variável Demanda Química de Oxigênio (DQO) em função da (a) Distância de Placas (DP) e Densidade de Corrente (DC) para o Tempo de 2623 s, (b) Tempo e Densidade de Corrente (DC) para DP de 20 mm e, (c) Tempo e Distância de Placas (DP) para DC de $62,5 \text{ A m}^{-2}$ no tratamento eletrolítico da Água Residuária do Café com recirculação (ARC2). Fonte: O Autor.

Pela Figura 5, detecta-se que menores teores de DQO foram evidenciados em níveis elevados de DC's e menores DP's, necessitando, haja vista, de um alta corrente aplicada a menores DP's. Essa tendência foi registrada por Tchamango et.al., (2010) no tratamento eletroquímico, em modo batelada, de um efluente sintético de leite e por Chen et. al., (2000), no tratamento eletroquímico, em modo batelada, de efluentes de restaurante. Em ambos os trabalhos o comportamento, em relação a DQO, foi atribuído à presença de compostos orgânicos dissolvidos, os quais são de difícil remoção por processos que empregam a coagulação como forma de separação (BENAZZI et al., 2016; VALENTE, et al., 2015; VALENTE et al., 2012).

O comportamento da Turbidez, Sólidos Totais e DQO pode ser apreciado com mais detalhes nos desdobramentos dos fatores: Tempo (600, 1200, 1800 e 3200 s), DP (10, 20, 30 mm) e DC (25, 50, 75 e 100 A.m⁻²) no Apêndice B desse estudo.

O comportamento da variável DQO, neste estudo, contrapõe o observado por alguns autores. Elevados tempos de detenção hidráulicos no tratamento contribuem para maior remoção da DQO, em efluentes de curtume (SONG et al., 2004), óleo de oliva (INAN et al., 2004), de corante azul (GOLDER et al., 2005). Contudo, nesse estudo observou-se não haver tal relação, ao contrário, maiores teores podem ser evidenciados mesmo em elevados tempos de tratamento.

Os resultados encontrados nesse estudo confirmam a hipótese de que a remoção da DQO ocorre por processos de oxidação eletroquímica (KABDAŞLI, et al., 2012) que demandam elevados tempos para que todas as reações eletroquímicas aconteçam. O observado pode estar relacionado às altas concentrações de açúcares, sólidos e matéria orgânica dissolvida e demais íons presentes no efluente em questão, demandando pesquisas específicas para desvendar essa relação.

Asha e Kumar (2015), usando eletrodos de alumínio para tratar ARC na Índia, reportam que obtiveram uma baixa eficiência de remoção (30%) de DQO nos primeiros 15 minutos (900 segundos) de tratamento. Após os 60 minutos de eletrólise, a taxa de remoção de DQO foi próxima de 90%. Os autores atribuem o fato à evolução do hidrogênio no cátodo e a oxidação da matéria orgânica no anodo no decorrer do tratamento.

O modo por essa variável atuado dá indícios de que o mecanismo de remoção de DQO por tratamento eletrolítico ainda não é totalmente compreendido, como também observado por Valente et al (2012), em efluente de laticínio. Os

autores destacaram que quando se têm presentes espécies iônicas e compostos solúveis no efluente (CASILLAS et al., 2007), como grandes teores de potássio e açúcares, respectivamente (CAMPOS et al., 2010), apresenta-se baixas eficiências de remoção de DQO por eletrofloculação (BENAZZI et al., 2016; CASILLAS et al., 2007).

Nesse contexto, destaca-se que o momento em que os Tempos apresentaram a elevação súbita da turbidez, tornaram, aparentemente, limite de eficiência de remoção das variáveis monitoradas. Barbosa e Teran (2009), não otimizando o sistema, interromperam o tratamento de efluentes da indústria de reciclagem de plástico, após a constatação de uma coloração esbranquiçada, indicando ter cessado a remoção de sólidos por flotação. O mesmo acontece com o uso de eletrodos de ferro, que por sua vez, em longos tempos de tratamento podem causar uma cor avermelhada no efluente, característica da oxidação férrica (COMBATT et al., 2017).

Quanto ao comportamento do pH, variável assistida, houve um aumento progressivo até final dos tratamentos, com acréscimos médios de 0,89 unidades de pH nos experimentos conduzidos. O fato observado é comum no tratamento eletrolítico e já foi evidenciado por outros autores (BENAZZI, et al., 2015; KANNAN et al., 2006; KOBYA et al. 2006; VALENTE et al., 2015). Vu et al. (2014), atribuem o aumento do pH ao excesso de íons hidroxilas produzidos no cátodo. Esse efeito observado justifica o ajuste linear significativo à 5% para todos os termos ajustados da Equação (12) e coeficiente de determinação (R^2) de 0,72.

$$pH_{ARC2} = 4,1386 + 0,0004*Tempo + 0,0057*DP + 0,0036*DC \quad (12)$$

De acordo com a Equação 12, verifica-se que todos os fatores promovem incrementos no pH, caracterizados pelos termos lineares com sinal positivo. Essa elevação se deve, por certo, a maior geração de hidroxilas, produtos da hidrólise, que acontece no cátodo (KUOKKANEN et al., 2013) quanto aplica-se maiores DC e tempo. A elevação do pH já foi observada por outros autores (BENAZZI et al., 2015; KANNAN et al., 2006; KOBYA et al. 2006; VALENTE et al., 2015) e acontece linearmente até o fim do tratamento.

Já a condutividade elétrica (CE), apresentou baixo coeficiente de determinação ($R^2 = 0,15$) na regressão múltipla e não esboçou interações

significativas à 5% para os fatores estudados, indicando não ser bem explicada pela variação dos níveis dos fatores. Cetesb (2008) cita que a condutividade elétrica está ligada diretamente à quantidade de sólidos dissolvidos totais da solução e dando uma noção da quantidade de sais presentes no efluente. Isso permite concluir que a remoção dos sólidos ao longo do tempo, pode não ter contribuído para diminuir a CE, já que o sistema eletrolítico possui baixa eficiência para remoção dos sólidos dissolvidos, um dos percursos da CE.

A CE variou entre o início e fim dos tratamentos à valores de -1,0 a 0,82 dS m⁻¹, representando decréscimos e acréscimos nos teores, respectivamente. Chen et al. (2000) destacam que longos Tempos aliados a altas DC's podem contribuir para altear os teores de CE pela incorporação de íons metálicos na solução, entretanto não foi possível detectar tal relação nos dados da presente pesquisa, justificando não interação entre os fatores.

A relação observada entre as variáveis monitoradas nesse estudo fortalece a hipótese de ter um tempo máximo para tratamento desse tipo de efluente, já que tempos elevados podem comprometer a qualidade do efluente, o consumo de energia elétrica e desgaste de eletrodos. Assim, pressupõe-se que tempos superiores aos apresentados neste estudo podem inviabilizar o tratamento por meio eletrolítico, o que contradiz algumas pesquisas que avaliam apenas a eficiência final do tratamento (ASHA; KUMAR, 2015) e não o desempenho do tratamento em intervalos de tempo conforme realizado no presente estudo.

A paralisação do tratamento ao detectar a presença de flocos brancos, incrementando a turbidez também foi realizado por alguns autores (BARBOSA; TERAM, 2009; COMBATT et al., 2017), indicando que a remoção de sólidos havia cessado. Entretanto, salienta-se que é necessário um estudo mais detalhado afim de localizar o menor tempo de eletrólise (tratamento) que reflita nas mínimas concentrações das variáveis de interesse.

A Tabela 2 apresenta o intervalo dos fatores otimizados para as variáveis monitoradas turbidez, sólidos totais e DQO no tratamento da ARC2.

Tabela 2 - Intervalos dos fatores independentes selecionados para otimização de um sistema eletrolítico no tratamento da Água Residuária do Café com recirculação (ARC2)

Variável	Tempo (segundos)	DC (A m ⁻²)	DP (mm)
Turbidez	2656 a 2679	41,0 a 50,9	20 a 23
Sólidos Totais	2371 a 2501	67,5 a 71,0	15 a 16
DQO	2665 a 2813	73,0 a 75,3	24 a 25

DQO: Demanda Química de Oxigênio; DC: Densidade de Corrente; DP: Distância de Placas.

A interação entre os fatores é responsável pelos intervalos da otimização apresentados na Tabela 2 ao considerar a mesma variável. Elucidando, para a DQO enquanto a relação Tempo x DC expôs um valor de 2813 s, para a relação Tempo x DC expôs 2665 s.

A otimização do sistema se dá pela média dos intervalos dos níveis encontrados dos fatores para cada variável monitorada. Assim, de acordo com a Tabela 2, para a Turbidez tem-se que 2667 s, 46,0 A.m⁻² e 22 mm, são Tempo, DC e DP, respectivamente, suficientes para a melhoria da eficiência do tratamento.

Para sólidos totais (ST), os fatores Tempo, DC e DP, apresentaram-se médias em 2436 s, 69,2 A.m⁻² e 15,5 mm, respectivamente. Já DQO, 2739 s, 74,1 A.m⁻² e 24,5 mm, médias de Tempo, DC e DP, respectivamente.

De posse dos intervalos médios dos fatores estudados na otimização (Tabela 2), calculou-se as estimativas para as variáveis turbidez, sólidos totais e DQO. A Figura 6 ilustra as estimativas dos valores (Preditos) pelas equações geradas na MSR e os valores observados (O) nas condições próximas ao modelado para a ARC2.

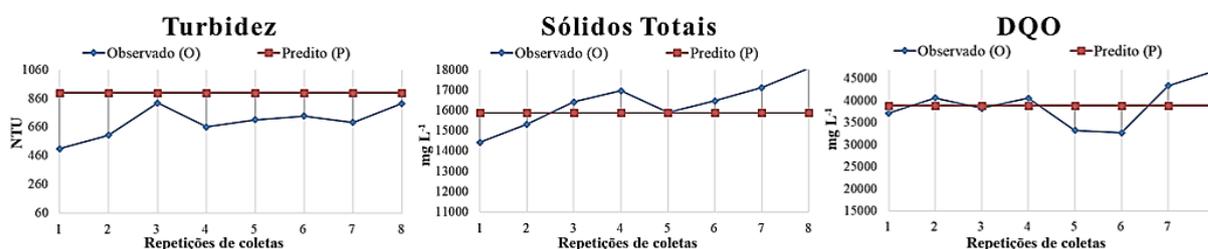


Figura 6 - Valores preditos e observados das variáveis turbidez, sólidos totais e demanda química de oxigênio – DQO para a Água Residuária do Café (ARC2) com recirculação. Fonte: O Autor.

Por meio da Figura 6 observa-se que a turbidez predita (P) pelo modelo ficou acima dos pontos observados (O) nos experimentos em condições próximas às condições otimizadas. Já os valores preditos para DQO e sólidos totais

apresentaram-se entre os valores observados. Os desvios e tendências das estimativas, fatores exatidão e bias, respectivamente, para as variáveis citadas acima podem ser apreciados na Tabela 3.

Tabela 3 - Fatores de ajustes Exatidão e Bias dos valores preditos sobre observados (P/O) para cada variável monitorada na validação nas condições otimizadas da ARC2 (com recirculação)

	Turbidez		Sólidos Totais		DQO	
	Exatidão	Bias	Exatidão	Bias	Exatidão	Bias
P/O (Ajuste)	1,30	1,30	1,06	0,97	1,10	1,00

DQO: Demanda Química de Oxigênio.

Analogamente, por meio da Tabela 3, visualiza-se que o fator exatidão na relação P/O (Predito/Observado) registrou valores de 1,30 para turbidez, 1,06 para sólidos e 1,10 para DQO. Os resultados indicam um desvio médio de 30%, 6% e 10% para as variáveis turbidez, sólidos totais e DQO, respectivamente, para o ajuste do modelo sobre os dados observados. Desse modo, é válido afirmar que a turbidez é o atributo que apresentará maior intervalo de predição pelo modelo quando comparado as demais (DQO e Sólidos totais) (COMBATT et al., 2017).

Neste íterim, os desvios apresentados significam que a turbidez predita varia de 684 a 1.175 NTU, sólidos totais de 14.982 a 16.849 mg L⁻¹ e DQO de 35.311 a 42.726 mg L⁻¹, valores próximos aos observados e ao exposto pelo fator Bias. A concordância (ajuste) entre o resultado de um ensaio (observado) e o valor de referência (predito) exprime que o modelo se comportou convencionalmente dentro do aceito como verdadeiro (INMETRO, 2007).

O fator bias, por sua vez, evidenciou que os dados preditivos do ajuste do modelo superestimaram a turbidez em 30% e subestimaram sólidos totais em 3%, enquanto que a DQO não apresentou alteração nas estimativas sobre os dados observados. Valores próximos de 1 expressam pouca superestimação do modelo com os dados observados (COMBATT et al., 2017). Maiores desvios para a turbidez comparado às demais variáveis podem estar relacionados a oscilação da mesma devido a formação de hidróxidos (BARBOSA; TERAN, 2009) e de sólidos pela geração de gases *in situ* no cátodo (HOLT et al., 2005), já que os resultados são modelados sobre os dados observados.

Do ponto de vista individual, detecta-se que a DQO é a variável mais estável nas estimativas do modelo, seguida de sólidos totais e por último a turbidez. O

observado sugere que o modelo, mesmo ajustado aos dados, seja empregado com critério na estimativa da turbidez, monitorando variáveis auxiliares durante novos experimentos. A simulação do reator em fluxo contínuo nas condições otimizadas contribuiria com mais informações sobre as afirmativas a respeito.

4.4. CONCLUSÕES

A caracterização demonstrou que a ARC2 possui elevadas concentrações de matéria orgânica expressa em DQO, açúcares e compostos fenólicos, além de potássio, condutividade elétrica, nitrogênio total e sólidos totais, justificando a necessidade tratamento.

Os experimentos apresentaram remoções médias de 88% para a turbidez, 21% para ST e 14% para DQO. Mesmo com os percentuais de remoção dos tratamentos, os menores teores finais das variáveis turbidez, ST e DQO ficam em: 270 NTU, 17.146 mg L⁻¹ e 37.026 mg L⁻¹, respectivamente, não sendo permitindo o lançamento em cursos d'água doce classe 2.

O pH sofreu incrementos médios de 0,14 a 1,3 unidades de pH, a depender dos níveis de Tempo, DP e DC aplicados nos experimentos. A CE esboçou alterações de -1,0 a 0,82 dS m⁻¹ entre o início e fim dos tratamentos, não apresentando padrão de comportamento.

A temperatura sofreu acréscimos 1,5 a 14 °C ao longo dos tratamentos (dependendo dos níveis dos fatores aplicados), sendo importante na cinética das reações químicas que acontecem no interior do reator.

A turbidez sofreu incrementos no tempo, sendo limitante no tratamento da ARC2 pelo método eletrolítico. O controle do pH em valores abaixo de 5,0 poderia auxiliar na estabilização da turbidez, evitando a insolubilização de espécies coagulantes.

Pelos experimentos conduzidos e metodologias adotadas, detectou-se que as variáveis apresentaram intervalos diferentes dos fatores otimizados, esboçando suas particularidades. Por isso, certamente valores médios de Tempo, DC e DP de 2614 segundos, 63,1 A m⁻² e 21 mm, respectivamente, são indicados para avaliar o comportamento em conjunto da turbidez, sólidos totais e DQO com o reator em fluxo contínuo, por exemplo.

A DQO é a variável que esboçou o maior tempo para tratamento (2739 s) indicando que sua redução acontece por oxidação em tempos mais elevados.

O modelo ajustado superestima a turbidez em 30% e de sólidos totais em 3% sobre os dados observados, enquanto que a DQO não há alteração na predição.

A combinação de processos oxidativos avançados ao tratamento eletrolítico da ARC2 auxiliaria na degradação da matéria orgânica e demais compostos, melhorando a eficiência de remoção dos principais poluentes presentes no efluente.

REFERÊNCIAS

- ALBARICI, T. R.; FREITAS, D. M.; PESSOA, J. D.C. **Protocolos de análise para polpa de açaí: um guia prático de consulta**. São Carlos: SP: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2009.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). **Standard Methods For The Examination of Water and Wastewater**. 22 ed. Washington: APHA, 2012.
- ASHA, G.; KUMAR, B. M. Coffee pulping wastewater treatment by electrochemical treatment followed anaerobic sequencing batch reactor. **International Journal of Scientific & Engineering Research**, v. 6, n. 7, jul, p. 1447-1456, 2015.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **Água - Determinação de potássio e sódio - Método da espectrometria de absorção atômica por chama: 13810**. Rio de Janeiro, 1997. 3p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores: 9898**. Rio de Janeiro, 1987. 22p.
- BARBOSA, I. M.; TERAN, F. J. C. Eletrocoagulação-floculação aplicada ao tratamento de efluentes gerados na indústria e reciclagem de plásticos. **Holos Environment**, v. 9, n. 1, p. 93-112, 2009.
- BENAZZI, T. L.; DALLAGO, R. M.; STEFFENS, J.; BOPSIN, M. H. Effect of ph and conductivity in the electrocoagulation treatment of synthetic dairy effluent. **Revista Ciências Exatas e Naturais (Impresso)**, v. 17, p. 105-118, 2015.
- BENAZZI, T. L.; DI LUCCIO, M.; DALLAGO, R. M.; STEFFENS, J.; MORES, R.; NASCIMENTO, M. S.; KREBS, J.; CENI, G. Continuous flow electrocoagulation in the treatment of wastewater from dairy industries. **Water Science and Technology**, v. 73, n. 6, p. 1418-1425, 2016.
- BORÉM, F. M. **Processamento do café**. In: BORÉM, F. M. Pós-colheita do café. Lavras: UFLA, 2008. p. 127-158.
- BORGES, A. C.; PEREIRA, P. A.; MATOS, A. T. Partida de um reator anaeróbio horizontal para tratamento de efluentes do processamento dos frutos do cafeeiro. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 29, n. 4, p. 661-669, out-dez, 2009.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 09 mar. 2017.
- CAMPOS, C. M. M.; PRADO, M. A. C.; PEREIRA, E. L. Caracterização físico-química, bioquímica e energética da água residuária do café processado por via úmida. **Bioscience Journal**, Uberlândia, v. 26, n. 4, p. 514-524, jul-aug, 2010.

CAMPOS, C. M. M.; PRADO, M. A. C.; PEREIRA, E. L. Kinetic parameters of biomass growth in a UASB reactor treating wastewater from coffee wet processing (WCWP). **Revista Ambiente & Água**, Taubaté, v. 9, n. 4, p. 577-592, oct-dec, 2014.

CASILLAS, H. A. M.; COCKE, D. L.; GOMES, J. A. G.; MORKOVSKY, P.; PARGA, J. R.; PETERSON, E. Eletrocoagulation mechanism for COD removal. **Separation and Purification Technology**, v. 56, n. 2, p. 204-211, 2007.

CERQUEIRA, A. A.; SOUZA, P. S. A.; MARQUES, M. R. C. Effects of direct and alternating current on the treatment of oily water in an electroflocculation process. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 31, n. 03, p. 693-701, jul-sep, 2014.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Significado ambiental e sanitário das variáveis de qualidade das águas e dos sedimentos e metodologias analíticas de amostragem**. Apêndice A, Série de relatórios. Secretaria de Meio Ambiente, Governo do Estado de São Paulo, 2008.

CHEN, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 38, p. 11-41, 2004.

CHEN, X.; CHEN, G.; YUE, P. L. Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation. **Separation and Purification Technology**. v. 19, p. 65-76, 2000.

COMBATT, M. P. M.; MENDONÇA, R. C. S.; VALENTE, G. DE F. S.; SILVA, C. M. Validação do processo de eletrocoagulação e avaliação da eletrodissolução de eletrodos no tratamento de efluentes de abatedouros de aves. **Química Nova**, v. 40, n. 447, p. 447-453, 2017.

GOLDER, A. K.; HRIDAYA, N.; SAMANTA, A. N. Electrocoagulation of methylene blue and eosin yellowish using mild steel electrodes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 127, n. 1-3, p. 134-140, 2005.

GUIMARÃES, E. R. S.; RANGEL, J. J. A.; VIANNA, D. S.; SHIMODA, E.; SKURY, A. L. D. Análise de desempenho de modelos de otimização com simulação a eventos discretos. **Iberoamerican Journal of Industrial Engineering**, v. 7, n. 13, 2015.

HANRAHAN, G.; LU, K. Application of Factorial and Response Surface Methodology in Modern Experimental Design and Optimization. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 6, n. 141, p. 141-151, 2006.

HOLT, P. K.; BARTON, G. W.; MITCHELL, C. A. The future for electrocoagulation as a localised water treatment technology. **Chemosphere**, v. 59, p. 355-367, 2005.

INAN, H.; DIMOGLO, A.; SIMSEK, H.; KARPUZCU, M. Olive oil mill wastewater treatment by means of electro-coagulation. **Separation and Purification Technology**, v. 36, n. 1, p. 23-31, 2004.

INSTITUTO DE DEFESA AGROPECUÁRIA E FLORESTAL DO ESPÍRITO SANTO - IDAF. Instrução Normativa Nº 15 de 23 de outubro de 2014. **Dispõe sobre o licenciamento ambiental das unidades de processamento de café**. 12 p.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL (INMETRO). **Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos**, DOQ-CGCRE-008, rev. 02, 2007. 24 p.

KABDAŞLI, I.; ARSLAN-ALATON, I.; ÖLMEZ-HANCI, T.; TÜNAY, O. Electrocoagulation applications for industrial wastewaters: a critical review, **Environmental Technology Reviews**, v. 1, n. 1, p. 2-45, 2012.

KANNAN, N.; KARTHIKEYAN, G.; TAMILSELVAN, N. Comparison of treatment potential of electrocoagulation of distillery effluent with and without activated Areca catechu nut carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, 2006.

KINRAIDE, T. B. Identity of the rhizotoxic aluminium species. **Plant and Soil**. v. 134, n. 1, p. 167-178, jul. 1991.

KOBYA, M.; DEMIRBAS, E.; CAN, O.T. Treatment of levafix orange textile dye solution by electrocoagulation. **Journal of Hazard Mater**, v. 132, n. 2-3, p. 183-188, 2006.

KUOKKANEN, V.; KUOKKANEN, T.; RÄMÖ, J.; LASSI, U. Recent applications of electrocoagulation in treatment of water and wastewater- A Review. **Green and Sustainable Chemistry**, v. 3, p. 89-121, 2013.

MATOS, A. T. de.; EUSTÁQUIO JÚNIOR, V. MATOS, M. P. de. Eficiência de aeração e consumo de oxigênio no tratamento de água residuária do processamento dos frutos do cafeeiro em sistema de aeração em cascata. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 35, n. 5, p. 941-950, set-out, 2015.

MATOS, A. T.; CABANELLAS, C. F. G.; CECON, P. R.; BRASIL, M. S.; MUDADO, C. S. Efeito da concentração de coagulantes e do pH da solução na turbidez da água, em recirculação, utilizada no processamento dos frutos do cafeeiro. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 27, n. 2, p. 544-551, maio-ago, 2007.

MATOS, A. T. **Tratamento de resíduos na pós-colheita do café**. In: BORÉM, F.M. (ed.). Pós-colheita do café. Lavras: Ed. UFLA, 2008. p.159-202.

MOLLAH, M. Y. A.; MORKOVSKY, P.; GOMES, J. A. G.; KESMEZ, M.; PARGA, J.; COCKE, D. L. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 114, p. 199-210, 2004.

NOVAES, C. G.; YAMAKI, R. T.; DE PAULA, V. F.; DO NASCIMENTO JÚNIOR, B. B.; BARRETO, J. A.; VALASQUES, G. S.; BEZERRA, M. A. Otimização de Métodos Analíticos Usando Metodologia de Superfícies De Resposta - Parte I: Variáveis de Processo. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 3, 2017.

PERALTA, Y. M.; SANABRIA, N. R.; CARRIAZO, J. G.; MORENO, S.; MOLINA, R. Catalytic wet hydrogen peroxide oxidation of phenolic compounds in coffee wastewater using Al-Fe-pillared clay extrudates. **Desalination and Water Treatment**. may, 2014.

PREZOTTI, L. C.; MORELI, A. P.; SOARES, S. F.; ROCHA, A. S. **Teores de nutrientes nas águas residuárias do café e características químicas do solo após sua aplicação**. Vitória, ES: Incaper, 2012. 24 p.

SILVA, J. S.; DONZELES, S. M. L.; SOARES, S. F.; MORELI, A. P.; VITOR, D. G. **Lavadores e Sistema de Reúso da Água no Preparo do Café**. Brasília, DF: Embrapa Café, 2014. 12 p. (Embrapa Café. Circular Técnica, 4).

SOARES, S. F.; MORELI, A. P.; DONZELES, S. M. L.; PREZOTTI, L. C. **Reúso da água na produção de café cereja descascado**. Brasília, DF: Embrapa Café, 2013. 8 p. (Embrapa Café. Circular técnica, 1).

SONG, Z.; WILLIAMS, C. J.; EDYVEAN, R. G. J. Treatment of tannery wastewater by chemical coagulation, **J. Desalination**, v. 164, n. 3, p. 249-259, 2004.

TCHAMANGO, S.; NANSEU-NJIKI, C. P.; NGAMENI, E.; HADJIEV, D.; DARCHEN, A. Treatment of dairy effluents by electrocoagulation using aluminium electrodes. **Science of the Total Environment**, v. 408, n. 4, p. 947-952, 2010.

VALENTE, G. F. S. **Avaliação da eletrocoagulação no tratamento de efluente líquido da indústria de laticínios**. 117 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 2012.

VALENTE, G. F. S.; MENDONÇA, R. C. S.; PEREIRA, J. A. M.; FELIX, L. B. The efficiency of electrocoagulation in treating wastewater from a dairy industry, Part I: Iron electrodes. **Journal of Environmental Science and Health**. v. 47, p. 355-361, 2012.

VALENTE, G.F.S.; MENDONÇA, R. C. S.; PEREIRA, J. A. M.; The efficiency of electrocoagulation using aluminum electrodes in treating wastewater from a dairy industry. **Ciência Rural**, v. 45, p. 1713-1719, 2015.

VU, T. P.; VOGEL, A.; KERN, F.; PLATZ, S.; MENZEL, U.; GADOW, R. Characteristics of an electrocoagulation–electroflotation process in separating powdered activated carbon from urban wastewater effluente. **Separation and Purification Technology**, v. 134, p. 196-203, 2014.

5. CAPÍTULO 3: VALIDAÇÃO DE UM SISTEMA ELETROLÍTICO EM FLUXO CONTÍNUO NO TRATAMENTO DA ÁGUA RESIDUÁRIA DO CAFÉ SEM E COM RECIRCULAÇÃO

RESUMO

O uso da técnica eletrolítica com reator operando em modo batelada é frequentemente pesquisado no tratamento de efluentes, entretanto carece-se de pesquisas em sistemas em fluxo contínuo. Para tanto, utilizou-se um reator de 8,15 cm de largura, 13,8 cm de comprimento, 8,9 cm de profundidade e volume de 1000 cm³ para validar o tratamento eletrolítico em fluxo contínuo da Água Residuária do Café (ARC) com e sem recirculação. Objetivou-se avaliar, em condições de Tempo de Detenção Hidráulico (TDH), DP e DC otimizadas, a eficiência e a taxa de remoção da turbidez, ST e DQO, os custos geral e específico por variável e o custo geral operacional do sistema. Nas condições otimizadas, para a ARC1 (sem recirculação), a remoção ficou em 68,35%, 25,55% e 3,68%, para a turbidez, sólidos totais e DQO, respectivamente. Já para a ARC2 (com recirculação), a remoção apresentou valores de 95,85%, 24,34% e 9,71%, para a turbidez, sólidos totais e DQO, respectivamente. Maiores taxas de remoção foram evidenciadas para a ARC1, devido ao menor tempo de tratamento, exceto para a DQO que foi maior na ARC2. Maiores consumos elétricos foram constatados na ARC2, assim como maior custo operacional de tratamento (R\$ 4,2 m⁻³), ao passo que a ARC1 foi de R\$ 0,66 m⁻³. A energia elétrica ainda representa o maior custo no tratamento eletrolítico, cerca de 78,8% do custo total operacional nas condições do sistema estudado.

Palavras-chave: Água Residuária do Café; Tratamento Eletrolítico; Fluxo contínuo.

VALIDATION OF A CONTINUOUS FLOW ELECTROLYTIC SYSTEM OF WASTEWATER TREATMENT OF COFFEE WITHOUT AND WITH RECIRCULATION – CHAPTER 3

ABSTRACT

The use of electrolytic technique with reactor operating in batch wise is frequently researched in the treatment of effluents, however it is lacking of systems in continuous flow that more resemble of the practice. For this purpose, a reactor of 8.15 cm wide, 13.8 cm long, 8.9 cm deep and 1000 cm³ volume reactor was used to validate the electrolytic continuous flow treatment of Coffee Wastewater (CWW) with and without recirculation. The objective of this study was to evaluate, in optimized HDT, PD and CD conditions, efficiency, deviations and estimates, removal rate, general and specific costs by variable and the overall operating cost of the system. In the optimized conditions, the contents of the variables were below the values predicted by the model, except for COD. For the CWW1 (No recirculation), the removal was 68.35%, 25.55% and 3.68%, for turbidity, total solids and COD, respectively. For CWW2 (with recirculation), removal had values of 95.85%, 24.34% and 9.71% for turbidity, total solids and COD, respectively. Higher rates of clearance were evidences for CWW1, due to the shorter treatment time, except for COD that was higher in CWW2. Higher electrical consumption was detected in CWW2 as well as higher operating cost of treatment (R\$ 4.2 m⁻³), while CWW1 was R\$ 0.66 m⁻³. Electricity still represents the highest cost in electrolytic treatment, about 78.8% of the total operating cost under the conditions of the system studied.

Keywords: Coffee Wastewater; Electrolytic Treatment; Continuous flow.

5.1. INTRODUÇÃO

O tratamento eletrolítico de efluentes vem despertando interesse cada vez mais nas pesquisas (HOLT et al., 2005). Trata-se de uma técnica bastante eficiente, também conhecida como eletrocoagulação, eletrofloculação e eletroflotação (AQUINO NETO; ANDRADE, 2009). Essa apresenta vantagens quando comparada aos métodos convencionais de tratamento de águas residuárias, tais como: alta eficiência na remoção de sólidos suspensos, sistema compacto, custos relativamente baixos e possibilidade de automação (CERQUEIRA et al., 2014). Entretanto, longos Tempos de Detenção Hidráulico (TDH's) proporcionam um aumento progressivo do pH (KOBYA et al., 2006), da turbidez (BARBOSA; TERAN, 2009) e consumo de energia, necessitando otimizar os fatores envolvidos no processo.

O ponto ótimo de remoção de poluentes em experimentos conduzidos com mais de um fator pode ser encontrado via metodologia de superfícies de respostas (MSR). Essa técnica apresenta alta eficiência, poder de modelagem e capacidade de exploração dos sistemas estudados (CECON; SILVA, 2011; NOVAES et al., 2017), visando descrever o comportamento desses dados e fazer previsões estatisticamente válidas (HANRAHAN; LU, 2006), principalmente em sistemas que operam em fluxo contínuo, como é o desejável para o tratamento da maioria dos efluentes.

A Água Residuária do Café (ARC) é gerada quando os frutos são descascados e desmucilados via úmida, visando manter a qualidade dos grãos e agregar valor ao produto final (SILVA et al., 2014). Esse efluente apresenta alta concentração de potássio, açúcares, proteínas, amido, pectina, compostos fenólicos, nitrogênio total, fósforo total (CAMPOS et al., 2010) e, principalmente, matéria orgânica, necessitando de tratamento para posterior reúso na unidade de processamento (SOARES et al., 2013).

Pesquisas sobre o processo eletrolítico no tratamento da ARC são ínfimas na literatura (ASHA; KUMAR, 2015ab) e tão pouco sobre as condições que devem ser favorecidas que validem os modelos encontrados em experimentos conduzidos dentro de um delineamento monitorando o comportamento de várias variáveis.

Nesse contexto, a presente pesquisa teve como objetivos: simular o tratamento eletrolítico em fluxo contínuo nas condições que otimizem a remoção dos

poluentes; verificar a eficiência de remoção e a taxa de remoção das variáveis turbidez, DQO e sólidos totais; apresentar os custos específicos e total de remoção por variável.

5.2. MATERIAL E MÉTODOS

O reator eletrolítico utilizado na validação possuía volume de 1 L, largura de 8,15 cm, comprimento de 13,8 cm e profundidade de 8,9 cm, confeccionado em vidro comercial de 3,0 mm. Utilizou-se o alumínio com teor de pureza de 99,50% (ABNT/ASTM 1050) como material dos eletrodos, com dimensões de 0,8 mm de espessura, 7,9 cm de largura e 13,0 cm de comprimento e área superficial de 0,02054 m², sob uma configuração monopolar em paralelo (MOLLAH et al., 2004).

Foram conduzidos experimentos em batelada seguindo um delineamento inteiramente casualizado, em esquema de parcelas sub-subdivididas, em que os fatores: Distâncias de Placas em três níveis (DP = 10, 20 e 30 mm) nas parcelas, a Densidade de Corrente em quatro níveis (DC = 25, 50, 75 e 100 A m²) nas subparcelas e o Tempo de Detenção Hidráulico (TDH) em dez níveis (TDH: 0, 60, 121, 183, 247, 312, 378, 446, 516 e 586 s), para a ARC1 e onze níveis para ARC2 (TDH: 0, 300, 606, 918, 1237, 1562, 1894, 2234, 2580, 2934 e 3296 s), mantendo os níveis dos demais fatores (DP e DC) semelhantes aos da ARC1 e aumentando apenas o Tempo de tratamento, já que a ARC2 apresenta maior concentração de poluentes.

Os pontos ótimos que potencializam a resposta predita pelo sistema sobre os níveis de cada fator, DP, DC e TDH, com base na remoção das variáveis monitoradas, foram obtidos por meio da Metodologia de Superfície de Resposta (MSR), para a ARC1 (sem recirculação) e ARC2 (com recirculação).

Tabela 1 - Médias das condições otimizadas utilizadas nos experimentos em fluxo contínuo para a Água Residuária do Café sem e com recirculação, ARC1 e ARC2, respectivamente, juntamente com os intervalos de coleta das amostras na saída do reator

Efluente	DP (mm)	DC (A m⁻²)	Corr (A)	TDH (min)	Intervalos de coleta (s)
ARC1	26,51	69,88	1,39	6,27	30
ARC2	20,93	63,15	1,28	43,58	120

DP: Distância de Placas; DC: Densidade de Corrente; TDH: Tempo de Detenção Hidráulico.

Antes de acionar o fluxo contínuo, o reator foi ligado em batelada com a amostra de ARC nas condições otimizadas (DP e DC) e acionado o fluxo de efluente alguns segundos antes de atingir o Tempo (TDH) ideal otimizado para a ARC1 e ARC2. Os experimentos de validação foram conduzidos em triplicata com no mínimo 3 (três) vezes o TDH estabelecido na otimização, utilizando-se nos passos a posteriori os dados do terço central das amostras coletadas na saída do reator e descartando o terço inicial e final. As estratégias utilizadas visam evitar influências externas, manter a hidrodinâmica e estabilização do fluxo do reator (LEVENSPIEL, 2000).

Para fins de comparação gráfica, os resultados das coletas realizadas durante a simulação do reator em fluxo contínuo serão confrontados aos valores preditos pelos modelos gerados na MSR para cada uma das variáveis modeladas (Turbidez, ST e DQO) da ARC1 e ARC2.

As amostras das ARC's utilizadas na validação possuíam características físico-químicas semelhantes às empregadas nos experimentos de otimização e temperatura inicial de 20°C ±1, evitando, assim, influência indesejada dessas variáveis. A preservação dos atributos das amostras deu-se sob refrigeração a 4 °C (ABNT, 1987), conforme realizado por Matos et al., (2007; 2015).

As ARC's foram caracterizadas antes e após os experimentos pelas variáveis DQO, fósforo, nitrogênio e série de sólidos de acordo com o *Standard Methods* (APHA, 2012), açúcares conforme Albarici et al., (2009), potássio pela NBR 13810 (ABNT, 1997), Compostos Fenólicos totais pelo método de Folin Ciocalteau e os demais por equipamentos específicos devidamente calibrados: condutivímetro, oxímetro, fotômetro Hanna (colorímetro) e pHmetro.

A taxa de remoção média (TRM) foi calculada com base na remoção ou alteração média das variáveis nos intervalos de coleta, conforme a Equação (1):

$$TRM = \bar{X}_{t_0}^{t_1} \frac{(C_{t_0} - C_{t_1})}{(t_1 - t_0)} \quad (1)$$

em que:

TRM, Taxa de Remoção Média em NTU min⁻¹ ou mg L⁻¹ min⁻¹ ou dS m⁻¹ min⁻¹ ou unidades de pH min⁻¹;

\bar{X} é a média das taxas de remoção ou alteração das variáveis analisadas em cada (t₀ a t₁), em minutos, nos intervalos de coleta;

C é a concentração da variável estudada no tempo, em NTU, mg L⁻¹ ou dS m⁻¹;

t é o intervalo de tempo em que a variável foi coletada, sendo t_0 a coleta inicial do experimento, t_1 a primeira coleta após intervalo de t minutos, e assim sucessivamente até t_f , o final.

O consumo de energia elétrica geral (CEG), que representa o custo de operação no TDH estabelecido para cada tipo de ARC em tratamento (HOLT et al., 2005; KOBYA et al., 2006; MOLLAH et al., 2004), foi obtido conforme a Equação 2:

$$CEG = \frac{V \times I \times t}{60 \times Sv} \quad (2)$$

em que:

CEG, Consumo de Energia Elétrica Geral em kWh m⁻³ ou Wh dm⁻³;

V é a tensão aplicada, em Volts;

I é a corrente aplicada, em Ampère;

t é o tempo de detenção hidráulico (TDH), em minutos, empregado para cada ARC;

e,

Sv é o volume de efluente tratado em litros.

O consumo de energia elétrica específico (CEE) foi calculado conforme Asha e Kumar (2015a), considerando as concentrações iniciais e finais dos compostos removidos de cada ARC estudada nos TDH's otimizados (Equação 3):

$$CEE = \frac{V \times I \times t \times 1000}{60 \times (C_0 - C_t) \times Sv} \quad (3)$$

em que:

CEE, Consumo de Energia Elétrica Específico em kWh 1000⁻¹ unidades dos compostos removidos (kWh kg⁻¹ para ST's e DQO; e, kWh kNTU⁻¹ para turbidez);

C₀ e C_t, a concentração inicial e final, respectivamente de cada variável analisada no tempo.

A massa de eletrodo consumido (Mel) é definida matematicamente pela equação 4 (HOLT et al., 2005; KUOKKANEN et al., 2013; MOLLAH et al., 2004):

$$Mel = \frac{I \times t \times M}{z \times F} \quad (4)$$

em que:

Mel = quantidade máxima do eletrodo consumida, em g;

t = tempo de aplicação da corrente, em s;

M = massa molar do material do eletrodo, M_{Al} = 26,982 g mol⁻¹;

z = número de elétrons envolvidos na reação de oxidação do elemento do ânodo, z_{Al} = 3;

F = constante de Faraday, 96.485 C mol⁻¹.

O custo de operação do sistema operando nas condições otimizadas em fluxo contínuo foi calculado de acordo com a equação 5 (KOBYA et al., 2006; KUOKKANEN et al., 2013):

$$C_{\text{Operação}} = (a \times \text{Mel}) + (b \times \text{CEG}) \quad (5)$$

em que:

$C_{\text{Operação}}$ = Custo de operação, R\$ m⁻³ efluente tratado

a = custo mássico do alumínio usado na placa (R\$ 2,80 kg⁻¹; Cempre (2017)

Mel = Massa consumida do eletrodo, kg m⁻³ efluente tratado

b = Custo de energia (R\$ 0,298 kWh⁻¹; Escelsa (2017)

CEG = Consumo de Energia Geral, kWh m⁻³ efluente tratado.

5.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da caracterização das águas residuárias do café sem e com recirculação (ARC1 e ARC2, respectivamente) utilizadas nos tratamentos seguem apresentados na Tabela 2. Os valores de turbidez estão próximos aos encontradas por Gardiman Junior et al. (2019, no prelo) para ambas as ARC's, variável de rápida mensuração utilizada na padronização dos efluentes para validação. Demais atributos da ARC1 estão próximos aos encontrados por Eustáquio et al. (2014), Matos et al. (2015), Selvamurugan et al. (2010) e Ulavi e Kumar (2013) para a ARC1 e Campos et al. (2010) e Peralta et al. (2014) para a ARC2, quando avaliaram ARC's com características semelhantes.

Tabela 2 - Características físico-químicas das Águas Residuária do Café sem recirculação (ARC1) e com recirculação (ARC2) utilizadas na validação

(continua)

Variável*	Unidade	ARC1	ARC2
		Valores Médios	
Açúcares	mg L ⁻¹	1.308±420	3.900±610
CE	dS m ⁻¹	1,38±0,08	2,83±0,03
Cor	PCU	13.480±230	26.562±485
DQO	mg L ⁻¹	7.312±108	18.434±1.662
CF	mg L ⁻¹	1.810±81	2.236±210
K	mg L ⁻¹	598±65	1.308±125
Nt	mg L ⁻¹	32±1,2	56±8
OD	mg L ⁻¹	4,9±0,8	2,3±0,7
pH	----	4,44±0,1	4,45±0,02
Pt	mg L ⁻¹	18±1,4	24±2,3
ST	mg L ⁻¹	7.097±127	16.203±543
STD	mg L ⁻¹	5.357±58	12.857±230
STS	mg L ⁻¹	1.740±22	3.346±36

Tabela 2 - Características físico-químicas das Águas Residuária do Café sem recirculação (ARC1) e com recirculação (ARC2) utilizadas na validação

Variável*	Unidade	(continuação)	
		ARC1	ARC2
Valores Médios			
STF	mg L ⁻¹	2.337±38	5.242±22
STV	mg L ⁻¹	4.760±62	10.961±180
Turbidez	NTU	1.216±68	2.508±196

*CE – Condutividade Elétrica; DQO – Demanda Química de Oxigênio; CF – Compostos Fenólicos; K – Potássio; Nt – Nitrogênio Total; OD – Oxigênio Dissolvido; Pt – Fósforo Total; ST – Sólidos Totais; STD – Sólidos Totais Dissolvidos; STS – Sólidos Totais Suspensos; STF – Sólidos Totais Fixos; e, STV – Sólidos Totais Voláteis.

Por meio da Tabela 2, observa-se que as ARC1 e ARC2 apresentam elevados desvios nos teores das variáveis analisadas, principalmente para OD, açúcares e DQO, indicando que as amostras das ARC's estão sob processos naturais de degradação biológica da matéria orgânica. Assim, visando manter as características, o efluente deve ser submetido ao tratamento eletrolítico o mais rápido possível.

Os modelos ajustados para o comportamento da ARC1 tratada em função do Tempo de Detenção Hidráulico (Tempo), descritos nas Equações 6 a 13 como Tempo, Densidade de Corrente (DC em A m⁻²) e Distância de Placas (DP em mm), considerando somente os termos significativos para um intervalo de confiança de 95% (p < 0,05), para a variável turbidez nas condições avaliadas para otimização, seguem representados pelas Equações 6, 7 e 8:

$$\text{Turbidez}_{\text{Tempo: 418 s}} = 445,81 + 11,374 \cdot \text{DC} - 0,0237 \cdot \text{DC}^2 - 1,722 \cdot \text{DP} - 0,325 \cdot \text{DC} \cdot \text{DP} \quad (6)$$

$$\text{Turbidez}_{\text{DP: 20mm}} = 910,51 + 2,548 \cdot \text{DC} - 0,0237 \cdot \text{DC}^2 - 3,074 \cdot \text{Tempo} + 0,00438 \cdot \text{Tempo}^2 + 0,00552 \cdot \text{DC} \cdot \text{Tempo} \quad (7)$$

$$\text{Turbidez}_{\text{DC: 62,5A.m}^{-2}} = 806,20 + 9,547 \cdot \text{DP} - 1,216 \cdot \text{Tempo} + 0,00438 \cdot \text{Tempo}^2 - 0,0756 \cdot \text{DP} \cdot \text{Tempo} \quad (8)$$

em que: Turbidez final da ARC1 (NTU); Tempo é o tempo de detenção hidráulico (segundos); DC é a Densidade de Corrente (A m⁻²) e DP é a Distância de Placas (mm), nas condições avaliadas.

Para o comportamento da variável ST nas condições avaliadas para otimização, as Equações 9, 10 e 11 representam o fenômeno durante o tratamento:

$$ST_{\text{Tempo:285s}} = 16.237,7 - 8,622*DC + 1,341*DC^2 - 204,72*DP + 10,51*DP^2 - 7,327*DC*DP \quad (9)$$

$$ST_{\text{DP:20mm}} = 17.443,8 - 148,55*DC + 1,341*DC^2 - 7,092*Tempo + 0,0113*Tempo^2 - 0,0232*DC*Tempo \quad (10)$$

$$ST_{\text{DC:62,5A.m}^{-2}} = 23.061,8 - 693,32*DP + 10,51*DP^2 - 10,698*Tempo + 0,0113*Tempo^2 + 0,1076*DP*Tempo \quad (11)$$

em que: ST é a concentração dos sólidos totais da ARC1 tratada (mg.L^{-1}); Tempo é o tempo de detenção hidráulico (segundos); DC é a Densidade de Corrente (A m^{-2}) e DP é a Distância de Placas (mm), nas condições avaliadas.

Para DQO, as Equações 12 e 13 representam seu comportamento nas condições avaliadas para a otimização.

$$DQO_{\text{Tempo:488s}} = 32.373,16 - 195,137*DC + 1,898*DC^2 - 659,637*DP + 16,885*DP^2 - 1,250*DC*DP \quad (12)$$

$$DQO_{\text{DC:57,7A.m}^{-2}} = 28.731,17 - 617,76*DP + 16,88*DP^2 - 11,204*Tempo + 0,0175*Tempo^2 - 0,233*DP*Tempo \quad (13)$$

em que: DQO é a concentração da demanda química de oxigênio da ARC1 tratada (mg.L^{-1}); Tempo é o tempo de detenção hidráulico (segundos); DC é a Densidade de Corrente (A m^{-2}) e DP é a Distância de Placas (mm), nas condições avaliadas.

A Figura 1 ilustra o comportamento dos teores médios das variáveis turbidez, sólidos totais e DQO nas 8 (oito) coletas de amostras na saída do reator durante as simulações (S) em fluxo contínuo e os valores preditos pelos modelos para cada uma das variáveis (Turbidez, ST e DQO). Em ambas as situações, as simulações e modelagens, estão nas condições otimizadas para a ARC1.

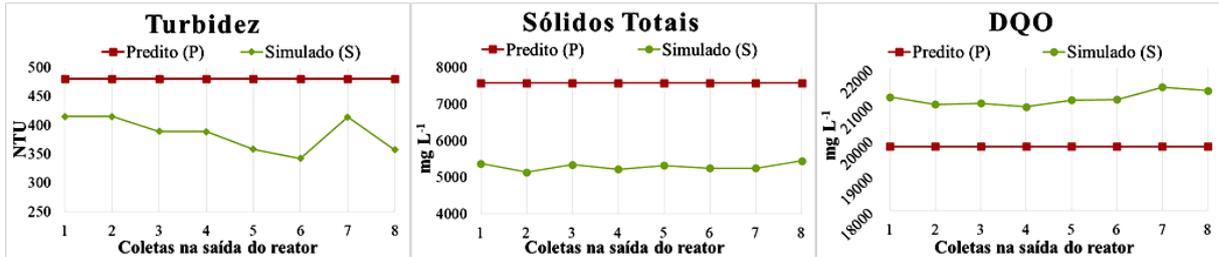


Figura 1 – Comportamento médio das variáveis turbidez, sólidos totais e demanda química de oxigênio (DQO) nas simulações (S) (coletas na saída do reator) em fluxo contínuo e valores preditos (P) pelos modelos para as variáveis estudadas, ambas situações nas condições otimizadas para a Água Residuária do Café (ARC1) sem recirculação. Fonte: O Autor.

Do ponto de vista da simulação, observa-se para as variáveis monitoradas turbidez e sólidos totais (Figura 1), que os valores médios obtidos nas simulações encontram-se abaixo dos valores preditos pelos modelos para as variáveis monitoradas. A combinação de pontos ótimos dos fatores (Tempo, DC e DP), resultantes da otimização, podem ter favorecido a menor concentração final das variáveis após o tratamento. Por outro lado, destaca-se que os teores de DQO simulados vislumbraram-se acima dos observados, corroborando com o observado por Valente (2012), de que o mecanismo de remoção de DQO por processos eletrolíticos ainda não está totalmente elucidado.

Os modelos ajustados para a predição do comportamento da ARC2 tratada em função do tempo de detenção hidráulico (Tempo em segundos), Densidade de Corrente (DC em A m⁻²) e Distância de Placas (DP em mm), considerando somente os termos significativos para um intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$), para a variável turbidez nas condições otimizadas, seguem representados pelas Equações 14, 15 e 16:

$$\text{Turbidez}_{\text{Tempo:2367s}} = - 675,72 + 1,638 \cdot \text{DC} + 0,0874 \cdot \text{DC}^2 + 139,07 \cdot \text{DP} - 2,825 \cdot \text{DP}^2 - 0,449 \cdot \text{DC} \cdot \text{DP} \quad (14)$$

$$\text{Turbidez}_{\text{DP:20mm}} = 2.951,28 - 8,583 \cdot \text{DC} + 0,0874 \cdot \text{DC}^2 - 1,477 \cdot \text{Tempo} + 0,000271 \cdot \text{Tempo}^2 + 0,000522 \cdot \text{DC} \cdot \text{Tempo} \quad (15)$$

$$\text{Turbidez}_{\text{DC:62,5A.m}^{-2}} = 2.116,077 + 88,534 \cdot \text{DP} - 2,825 \cdot \text{DP}^2 - 1,636 \cdot \text{Tempo} + 0,000271 \cdot \text{Tempo}^2 + 0,00948 \cdot \text{DP} \cdot \text{Tempo} \quad (16)$$

em que: Turbidez final da ARC2 (NTU) tratada; Tempo é o tempo de detenção hidráulico (segundos); DC é a Densidade de Corrente ($A\ m^{-2}$) e DP é a Distância de Placas (mm) nas condições avaliadas.

Para o comportamento da variável ST nas condições empregadas para otimização, as Equações 17, 18 e 19 descrevem o evidenciado:

$$ST_{\text{Tempo:2140s}} = 25.939,68 - 258,37*DC + 2,505*DC^2 - 474,3804*DP + 24,455*DP^2 - 4,864*DC*DP \quad (17)$$

$$ST_{\text{DP:20mm}} = 29.972,84 - 353,38*DC + 2,505*DC^2 - 3,245*Tempo + 0,00070*Tempo^2 - 0,00107*DC*Tempo \quad (18)$$

$$ST_{\text{DC:62,5A.m}^{-2}} = 25305,218 - 870,731*DP + 24,455*DP^2 - 4,175*Tempo + 0,00070*Tempo^2 + 0,0431*DP*Tempo \quad (19)$$

em que: Concentração de sólidos totais final na ARC2 ($mg\ L^{-1}$); Tempo é o tempo de detenção hidráulico (segundos); DC é a Densidade de Corrente ($A\ m^{-2}$) e DP é a Distância de Placas (mm) nas condições avaliadas.

Já DQO, as Equações 20, 21 e 22 representam as predições nas condições otimizadas:

$$DQO_{\text{Tempo:2623s}} = 41.706,83 - 312,25*DC + 1,844*DC^2 + 622,702*DP - 14,795*DP^2 + 1,700*DC*DP \quad (20)$$

$$DQO_{\text{DP:20mm}} = 56.226,63 - 263,171*DC + 1,844*DC^2 - 6,091*Tempo + 0,00116*Tempo^2 - 0,005743*DC*Tempo \quad (21)$$

$$DQO_{\text{DC:62,5A.m}^{-2}} = 41.265,00 + 581,566*DP - 14,79*DP^2 - 7,245*Tempo + 0,001161*Tempo^2 + 0,0561*DP*Tempo \quad (22)$$

em que: DQO final na ARC2 ($mg\ L^{-1}$); Tempo é o tempo de detenção hidráulico (segundos); DC é a Densidade de Corrente ($A\ m^{-2}$) e DP é a Distância de Placas (mm) nas condições avaliadas.

Para a ARC2, a Figura 2 ilustra o comportamento das variáveis turbidez, sólidos totais e DQO em valores simulados (S) nas condições otimizadas e preditos (P) pelas equações que as indicam nas condições ideais.

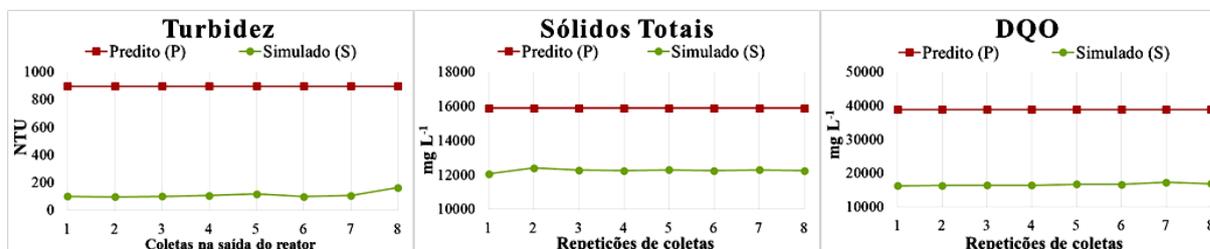


Figura 2 – Comportamento médio das variáveis turbidez, sólidos totais e demanda química de oxigênio (DQO) nas simulações (S) (coletas na saída do reator) em fluxo contínuo e valores preditos (P) pelos modelos para as variáveis estudadas, ambas situações nas condições otimizadas para a Água Residuária do Café (ARC2) com recirculação. Fonte: O Autor.

Pela Figura 2, nota-se que os resultados das coletas realizadas na saída do reator obtidos na simulação (S) em fluxo contínuo apresentaram maiores remoções para as variáveis monitoradas quando comparado aos resultados preditos pelos modelos para a ARC2. A maior concentração de poluentes da ARC2 refletido nas variáveis monitoradas, associado às condições ótimas de DP, DC e Tempo, podem ter favorecido as maiores remoções, como já citado.

Já a superestimação observada, é importante destacar que os modelos que predizem as variáveis foram gerados sobre dados observados em experimentos conduzidos anteriormente (vide capítulo 1 e 2). Por esse motivo, são empregados aqui apenas para fins comparação entre os dados simulados (obtidos em coletas realizadas no reator em fluxo contínuo) e os preditos (pelos modelos nas mesmas condições do reator em fluxo contínuo, ou seja, nas condições otimizadas), auxiliando nas discussões dos parâmetros de validação do sistema em fluxo contínuo.

As eficiências de remoção para as variáveis turbidez, sólidos totais e DQO, além das alterações do pH, condutividade elétrica e temperatura, nas condições otimizadas, podem ser apreciados na Tabela 3. Por meio dessa, destacam-se maiores eficiências de remoção para turbidez e DQO na ARC2, enquanto que para sólidos totais permaneceu praticamente semelhantes nas duas ARC's.

Tabela 3 - Eficiências de remoção (%) para as variáveis turbidez, sólidos totais e demanda química de oxigênio (DQO) e alteração em termos absolutos para pH, condutividade elétrica e temperatura no tratamento da água residuária do café sem (ARC1) e com recirculação (ARC2) nas condições otimizadas

Efluente	Remoção (%)			Alteração		
	Turbidez (NTU)	ST (mg L ⁻¹)	DQO	pH	CE (mS cm ⁻¹)	T (°C)
ARC1	68,35	25,55	3,68	0,36	0,05	0,25
ARC2	95,85	24,34	9,71	0,64	0,22	1,75

ST: Sólidos Totais; DQO: Demanda Química de Oxigênio; CE: Condutividade Elétrica; T: Temperatura.

A condição otimizada favoreceu a geração de gases (H₂, principalmente) e agentes coagulantes (Al(OH)₃) que favorecem a remoção por floculação e posterior flotação de sólidos suspensos que são os precursores da turbidez (HOLT et al., 2005). Entretanto, como a maior parte ($\pm 75\%$) dos ST's das ARC's são constituídas pela fração de sólidos dissolvidos (Tabela 2) e o tratamento eletrolítico apresenta baixa eficiência para remoção destes (MOLLAH et al., 2004), as eficiências limitam-se a remoção dos teores sólidos suspensos, cerca de 25% (Tabela 3).

Quanto à DQO, maiores remoções na ARC2 ocorreram devido ao maior TDH aplicado. Destaca-se que os compostos que constituem essa fração na ARC são, por exemplo, sacarose, glicose, frutose e demais sólidos dissolvidos, e que dependem do mecanismo de eletro-oxidação para remoção, último processo envolvido nesse sistema de tratamento (MOLLAH et al., 2004; CASILLAS et al., 2007).

O pH, a condutividade elétrica e a temperatura apresentaram maiores alterações em termos absolutos na ARC2, por apresentar maior TDH no reator. No caso do pH, essa elevação se deve, por certo, a maior geração de hidroxilas, produtos da hidrólise, que acontece no cátodo (KUOKKANEN et al., 2013). A elevação do pH em tratamentos eletrolíticos já foi observada por outros autores (BENZAZZI, et al., 2015; KANNAN et al., 2006; KOBYA et al. 2006; VALENTE et al., 2015) e acontece linearmente até o fim do tratamento.

Já a CE e a temperatura, longos TDH's podem contribuir para altear a incorporação de íons metálicos na solução (CHEN et al., 2000) e aumentar o efeito Joule elevando a condutividade e temperatura, respectivamente (KABDAŞLI et al., 2012).

A taxa de remoção é um indicador importante na avaliação do tratamento de efluentes. Neste sentido, observam-se que maiores taxas de remoção evidenciadas para as variáveis turbidez e sólidos totais (ST) (Tabela 4) estão relacionados, possivelmente, ao mecanismo de flotação dos sólidos suspensos que acontece nos minutos iniciais do tratamento (MOLLAH et al., 2004; HOLT et al., 2005; KABDAŞLI et al., 2012; KUOKKANEN, et al., 2013), enquanto que a DQO maiores remoções são com o tempo, corroborando com o detectado nas ARC1 e ARC2, respectivamente.

Tabela 4 - Taxas de remoção média por minuto das variáveis turbidez, sólidos totais, demanda química de oxigênio (DQO) e alteração por minuto da condutividade elétrica e pH no tratamento da água residuária do café sem (ARC1) e com recirculação (ARC2) nas condições otimizadas

Efluente	Turbidez	ST	DQO	CE	pH
	(NTU min ⁻¹)	Remoção média (mg L ⁻¹ min ⁻¹)		Alteração (dS m ⁻¹)	(uni pH min ⁻¹)
ARC1	133,01	143,56	20,66	0,01	0,06
ARC2	55,11	90,71	41,98	0,01	0,02

ST: Sólidos Totais; DQO: Demanda Química de Oxigênio; CE: Condutividade Elétrica; uni pH: unidades de pH.

O consumo de energia elétrica geral e específico de cada variável estudada na ARC1 e ARC2 nas condições otimizadas seguem apresentados na Tabela 5. Nela observa-se que o maior consumo geral foi evidenciado para a ARC2 devido ao maior TDH do tratamento (HOLT et al., 2005; KOBYA et al., 2006; MOLLAH et al., 2004). A afirmativa também é válida para os custos específicos da turbidez e ST na ARC2 e DQO na ARC1. Menores taxas de remoção no tempo, como já explicitado anteriormente, contribuíram para elevar o custo de remoção dessas frações. Os resultados indicam que os compostos presentes num mesmo efluente apresentam custos diferentes para remoção. Essa análise torna-se relevante, pois relaciona à eficiência ao consumo de energia para remoção do composto (ASHA; KUMAR, 2015a).

Tabela 5 - Consumo de energia elétrica geral e específico (por variável) do tratamento da água residuária do café sem (ARC1) e com recirculação (ARC2) nas condições otimizadas

Efluente	Geral (kW.h m ⁻³)	Turbidez (kWh kNTU ⁻¹)	ST (kWh kg ⁻¹)	DQO
ARC1	1,75	2,09	1,21	8,70
ARC2	11,16	4,65	2,85	7,18

ST: Sólidos Totais; DQO: Demanda Química de Oxigênio.

Para a ARC1, o consumo geral está sutilmente superior aos valores encontrados por Phalakornkule et al. (2010a) para efluentes contendo corantes usando eletrodos de ferro ($1,42 \text{ kWh m}^{-3}$), por Phalakornkule et al. (2010b), para efluentes têxteis usando eletrodos de ferro e alumínio ($1,62 \text{ kWh m}^{-3}$). Contudo, releva-se que o uso de eletrodos de ferro apresenta, geralmente, custo inferior quando comparado ao alumínio (KUOKKANEN et al., 2013), devido ao menor valor do material e maior equivalente eletroquímico de dissociação do metal no meio (CHEN, 2004).

A DQO apresentou maiores consumos de energia no tratamento da ARC quando comparado a outras pesquisas. Asha e Kumar (2015a) usando eletrodos de alumínio para tratar ARC que já havia passado por um reator anaeróbio, tiveram um custo de $1,102 \text{ kWh kg}^{-1}$ empregado DC de $93,87 \text{ A m}^{-2}$. É importante destacar que a amostra de ARC usada pelos autores apresentava pH, teores de sólidos totais e DQO inferiores aos do presente estudo, o que justifica o menor custo encontrado. Além disso, concentrações de 60 a 64 mg L^{-2} cloretos na ARC podem ter facilitado no mecanismo de ele-oxidação indireta na pesquisa dos autores supracitados.

Em outro estudo, Asha e Kumar (2016) encontraram custos de $3,61 \text{ kWh kg}^{-1}$ de DQO usando eletrodos de alumínio e de $40,0 \text{ kWh kg}^{-1}$ usando eletrodos de ferro, além de eficiências superiores para os eletrodos de alumínio quando comparado aos de ferro (97% e 89%, respectivamente para o alumínio e ferro). Para os autores, o superior poder de floculação dos íons de alumínio, relacionado à maior área de superfície específica e rápida dissolução na solução, favoreceram a rápida capacidade de adsorção aos compostos orgânicos presentes no efluente ao alumínio ao invés do ferro.

Valente et al. (2015) observaram um aumento considerável no custo operacional para um pequeno aumento na remoção de DQO de efluente de laticínio. Para remoção de 50% de DQO, o custo operacional foi menor que $\text{R\$ } 1,00 \text{ m}^{-3}$, enquanto para remoção de aproximadamente 70% na DQO o custo operacional ficou próximo de $\text{R\$ } 2,70 \text{ m}^{-3}$, a uma corrente aplicada de $12,3 \text{ A m}^{-2}$ e DQO inicial variando entre 951 a 3.170 mg L^{-1} . Relatam, assim, que não apenas o custo de tratamento deva ser levado em consideração, mas também a eficiência de remoção.

A variável ST apresentou valores de 1,21 e $2,85 \text{ kWh kg}^{-1}$ para a ARC1 e ARC2, respectivamente. Quanto à turbidez, os consumos elétricos ficaram entre

2,09 e 4,65 kNTU⁻¹ para a ARC1 e ARC2, respectivamente. Terrazes et al. (2010), para remover 92% da turbidez de efluente da indústria de papel, consumiram 0,68 kWh m⁻³. É importante destacar, que são escassos os estudos apresentando resultados de consumo de energia elétrica pela eletrofloculação, principalmente para as variáveis turbidez e sólidos totais.

Os resultados expostos contrastam outras pesquisas que sugerem que maiores níveis de correntes aplicadas tratam o efluente em menor tempo (ASHA; KUMAR, 2015b; CHEN, 2004; VALENTE et al., 2015). Releva-se que tais estudos focam apenas na eficiência de remoção, poucos na taxa de remoção e ínfimos no custo específico de cada variável. Para Kuokkanen et al. (2013), muitos autores não apresentam valores econômicos relacionados a densidades de correntes em condições ótimas de operação. Assim, torna-se imprescindível avaliar o consumo de energia em função da taxa de remoção de cada poluente (ASHA; KUMAR, 2015a).

A avaliação do custo geral, por material e de energia elétrica consumida é imprescindível na otimização de novas tecnologias de tratamento. Resultados expostos nesse estudo (Tabela 6) demonstram um custo de R\$ 0,66 m⁻³ para a ARC1 e R\$ 4,20 m⁻³ para o tratamento das ARC1 e ARC2.

Tabela 6 - Custo do material (alumínio), da energia elétrica consumida e total operacional no tratamento eletrolítico da água residuária do café sem (ARC1) e com recirculação (ARC2) nas condições otimizadas

Efluente	Material (R\$ m ⁻³)	Energia (R\$ m ⁻³)	Total (R\$ m ⁻³)
ARC1	0,14	0,52	0,66
ARC2	0,88	3,32	4,20

Koby et al. (2010) avaliando o custo de operação de um sistema de EF com eletrodos de ferro para tratamento de efluentes contendo corantes (*Red 3B*) encontrou uma cifra de R\$ 2,80 m⁻³, ficando entre os valores dessa pesquisa. Para efluente de laticínio usando eletrodos de ferro, Kushwaha et al. (2010) observaram um custo de R\$ 5,00 m⁻³ de efluente tratado para redução de 70% na DQO, custo próximo ao da ARC2.

Alguns autores (BAYRAMOGLU et al., 2004; BAYRAMOGLU et al., 2006; KOBYA et al., 2006) relatam que o maior custo do tratamento por eletroflotação é devido ao consumo de energia elétrica. Essa afirmativa é válida também para o observado no presente estudo, vide os custos de material e energia elétrica (Tabela

6). Gardiman Junior et al. (2019, no prelo) observaram que, mesmo com correntes mais baixas (0,5 A, o que equivale nesse estudo a 25 A m²), houveram maiores custos no consumo de energia elétrica do que de material utilizado.

5.4. CONCLUSÕES

No tratamento da ARC1 (sem recirculação), a operação do reator em fluxo contínuo nas condições otimizadas apresentou menores teores de turbidez e sólidos totais e maiores para DQO em relação aos valores preditos pelo modelo.

Para a ARC2 (com recirculação), os resultados do tratamento em fluxo contínuo apresentaram-se abaixo dos previstos pelos modelos das variáveis analisadas, sem exceção.

Para a ARC1, a remoção da ficou em 68,35%, 25,55% e 3,68%, para a turbidez, sólidos totais e DQO, respectivamente. Para a ARC2, a remoção apresentou em 95,85%, 24,34% e 9,71%, para a turbidez, sólidos totais e DQO, respectivamente. O pH, a condutividade elétrica e a temperatura sofreram alteração positiva após o tratamento para ambas as ARC's;

Maiores taxas de remoção foram detectadas na ARC1 para a turbidez e sólidos totais, enquanto que na ARC2 as mesmas variáveis apresentaram menores taxas de remoção. Já a DQO, maiores taxas de remoção foram evidenciadas na ARC2 quando comparada à ARC1. Maiores taxas de remoção dão indícios de que houve uma retirada maior de poluentes em menos tempo do efluente estudado, sendo um contra-ponto à eficiência de remoção.

Maiores consumos elétricos gerais e específicos foram observados na ARC2 para as variáveis turbidez e sólidos totais, enquanto que para a DQO a maior foi para a ARC1.

O maior custo operacional de tratamento total (Material e Energia) foi para a ARC2, decorrente da maior concentração de poluentes e conseqüentemente maior tempo de tratamento.

A energia elétrica representa o maior custo no tratamento eletrolítico da ARC, sendo 78,8% do custo total operacional nas condições do sistema estudado.

Mesmo a simulação tendo demonstrado remoções mais satisfatórias que o próprio modelo, as variáveis analisadas ainda expõem valores acima dos limites

estabelecidos pela legislação para lançamento em curso d'água sem tratamento, necessitando de uma alternativa complementar no tratamento (polimento).

A melhoria na eficiência e custos de remoção das variáveis monitoradas poderia ser alcançada com a combinação de processos biológicos ou terciários ao tratamento eletrolítico, auxiliando na degradação da matéria orgânica e sólidos dissolvidos do efluente.

O estudo permitiu avaliar, com base nos elementos de custo operacional total do tratamento da Água Residuária do Café (sem e com recirculação), o potencial uso da técnica quando comparado às demais formas de tratamento e a possibilidade do emprego dessa tecnologia em escalas maiores.

REFERÊNCIAS

- ALBARICI, T. R.; FREITAS, D. M.; PESSOA, J. D.C. **Protocolos de análise para polpa de açaí: um guia prático de consulta**. São Carlos: SP: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2009.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). **Standard Methods For The Examination of Water and Wastewater**. 22 ed. Washington: APHA, 2012.
- AQUINO NETO, S.; DE ANDRADE, A. R. Electrooxidation of glyphosate herbicide at different DSA[®] compositions: pH, concentration and supporting electrolyte effect. **Electrochimica Acta**, Maringá, v. 54, n. 7, p. 2039-2045, 2009.
- ASHA. G.; KUMAR, B. M. Coffee pulping wastewater treatment by electrochemical treatment followed anaerobic sequencing batch reactor. **International Journal of Scientific & Engineering Research**, v. 6, n. 7, jul, 2015a.
- ASHA, G.; KUMAR, B. M. Comparison of aluminum and iron electrodes for cod reduction from coffee processing wastewater by electrocoagulation process. **Journal of Scientific Research & Reports**, v. 9, n. 7, p.1-10, 2016.
- ASHA. G.; KUMAR, B. M. Evaluation of electrochemical process for treating coffee processing wastewater using aluminum electrodes. **Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology**, v.9, n.9, II, p.74-82, sep, 2015b.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **Água - Determinação de potássio e sódio - Método da espectrometria de absorção atômica por chama**: 13810. Rio de Janeiro, 1997. 3p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores**: 9898. Rio de Janeiro, 1987. 22p.
- BARBOSA, I. M.; TERAN, F. J. C. Eletrocoagulação-floculação aplicada ao tratamento de efluentes gerados na indústria e reciclagem de plásticos. **Holos Environment**, v. 9, n. 1, p.93-112, 2009.
- BAYRAMOGLU, M.; KOBYA, M.; CAN, O. T.; SOZBIR, M. Operating cost analysis of electrocoagulation of textile dye wastewater. **Separation Purification and Technology**, v. 37, p. 117-125, 2004.
- BAYRAMOGLU, M.; KOBYA, M.; EYVAZ, M.; SENTURK, E. Technical and economic analysis of electrocoagulation for the treatment of poultry slaughterhouse wastewater. **Separation and Purification Technology**, v.51, p.404-408, 2006.
- BENAZZI, T. L.; DALLAGO, R. M.; STEFFENS, J.; BOPSIN, M. H. Effect of ph and conductivity in the electrocoagulation treatment of synthetic dairy effluent. **Revista Ciências Exatas e Naturais (Impresso)**, v. 17, p. 105-118, 2015.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 430**, de 13 de maio de 2011. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 09 mar. 2017.

CAMPOS, C. M. M.; PRADO, M. A. C.; PEREIRA, E. L. Caracterização físico-química, bioquímica e energética da água residuária do café processado por via úmida. **Bioscience Journal**, Uberlândia, v. 26, n. 4, p. 514-524, jul-aug, 2010.

CASILLAS, H. A. M.; COCKE, D. L.; GOMES, J. A. G.; MORKOVSKY, P.; PARGA, J. R.; PETERSON, E. Electrocoagulation mechanism for COD removal. **Separation and Purification Technology**, v. 56, n. 2, p. 204-211, 2007.

CECON, P. R.; SILVA, A. R. **Introdução à Metodologia de Superfície de Resposta**. Apostila: Métodos Estatísticos II. Universidade Federal de Viçosa, UFV: Viçosa. 2011. 38p.

CENTRAIS ELÉTRICAS DO ESPÍRITO SANTO SA (ESCELSA). (2016) - **Resolução Homologatória nº 2203 de 14.02.2017**. Estabelece as faixas de acionamento e os adicionais das Bandeiras tarifárias, a partir de fevereiro de 2017. Homologa as Tarifas de Energia – TE e as Tarifas de Uso dos Sistemas de Distribuição – TUSD referentes à Espírito Santo Centrais Elétricas SA. Espírito Santo, Brasil, 3 p.

CERQUEIRA, A. A.; SOUZA, P. S. A.; MARQUES, M. R. C. Effects of direct and alternating current on the treatment of oily water in an electroflocculation process. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 31, n. 03, p. 693-701, jul-sep, 2014.

CHEN, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 38, p. 11-41, 2004.

CHEN, X.; CHEN G.; YUE P. L. Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation, **Sep. Purif. Technol.**, v. 19, p. 65-76, 2000.

COMBATT, M. P. M.; MENDONCA, R. C. S.; VALENTE, G. DE F. S.; SILVA, C. M. Validação do processo de eletrocoagulação e avaliação da eletrodissolução de eletrodos no tratamento de efluentes de abatedouros de aves. **Química Nova**, v. 40, n. 447, 2017.

COMPROMISSO EMPRESARIAL PARA A RECICLAGEM (CEMPRE). **Mercado – Preço de material reciclável**. (2017) < Disponível em: <http://cempre.org.br/servico/mercado>>. Acesso em: 17 set. 2018.

GARDIMAN JUNIOR, B. S.; GARCIA, G. O.; REIS, E. F. Avaliação da taxa de remoção e custo do tratamento da água residuária do café por um sistema eletrolítico. **RAMA**. v. 12, n. 3, jul-set. 2019. No prelo.

EUSTÁQUIO JUNIOR, V.; MATOS, A. T.; LO MONACO, P. A. V.; MATOS, M. P. de. Eficiência de sistemas de aeração em cascatas no tratamento de águas residuárias do café. **Coffee Science**, Lavras, v. 9, n. 4, p. 435 - 444, out-dez, 2014.

HANRAHAN, G.; LU, K. Application of Factorial and Response Surface Methodology in Modern Experimental Design and Optimization. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 6, n. 141, p.141-151, 2006.

HOLT, P. K.; BARTON, G. W.; MITCHELL, C. A. The future for electrocoagulation as a localised water treatment technology. **Chemosphere**, v.59, p.355-367, 2005.

KABDAŞLI, I.; ARSLAN-ALATON, I.; ÖLMEZ-HANCI, T.; TÜNAY, O. Electrocoagulation applications for industrial wastewaters: a critical review, **Environmental Technology Reviews**, v. 1, n. 1, p. 2-45, 2012.

KANNAN, N.; KARTHIKEYAN, G.; TAMILSELVAN, N. Comparison of treatment potantil of electrocoagulation of distillery effluent with and without activated Areca catechu nut carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, p. 1803-1809, 2006.

KOBYA, M; DEMIRBAS, E.; CAN O. T. Treatment of levafix orange textile dye solution by electrocoagulation, **Journal of Hazardous Materials**, v. 132, n. 2-3, p. 183-188, 2006.

KOBYA, M.; DEMIRBAS, E. SOZBIR, M. Industrial wastewaters treated by electrocoagulation. **Color Technology**. v. 5, p. 282-288, 2010.

KUOKKANEN, V.; KUOKKANEN, T.; RÄMÖ, J.; LASSI, U. Recent applications of electrocoagulation in treatment of water and wastewater- A Review. **Green and Sustainable Chemistry**, v. 3, p. 89-121, 2013.

KUSHWAHA, J. P.; SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D. Organics removal from dairy wastewater by eletrochemical treatment and residual disposal. **Separation and Purification Technology**, v. 76, p. 198-205, 2010.

LEVENSPIEL, O. **Chemical Reaction Engineering**: 30 ed. John Wiley & Sons, 2000.

MATOS, A. T. de.; EUSTÁQUIO JÚNIOR, V. MATOS, M. P. de. Eficiência de aeração e consumo de oxigênio no tratamento de água residuária do processamento dos frutos do cafeeiro em sistema de aeração em cascata. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 35, n. 5, p. 941-950, set-out, 2015.

MATOS, A. T.; CABANELLAS, C. F. G.; CECON, P. R.; BRASIL, M. S.; MUDADO, C. S. Efeito da concentração de coagulantes e do pH da solução na turbidez da água, em recirculação, utilizada no processamento dos frutos do cafeeiro. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 27, n. 2, p. 544-551, maio-ago, 2007.

MOLLAH, M. Y. A.; MORKOVSKY, P.; GOMES, J. A. G.; KESMEZ, M.; PARGA, J.; COCKE, D. L. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 114, p. 199-210, 2004.

NOVAES, C. G.; YAMAKI, R. T.; DE PAULA, V. F.; DO NASCIMENTO JÚNIOR, B. B.; BARRETO, J. A.; VALASQUES, G. S.; BEZERRA, M. A. Otimização de Métodos Analíticos Usando Metodologia de Superfícies De Resposta - Parte I: Variáveis de Processo. **Revista Virtual Química**, v. 9, n. 3, 2017.

PERALTA, Y. M.; SANABRIA, N. R.; CARRIAZO, J. G.; MORENO, S.; MOLINA, R. Catalytic wet hydrogen peroxide oxidation of phenolic compounds in coffee wastewater using Al-Fe-pillared clay extrudates. **Desalination and Water Treatment**, may, 2014.

PHALAKORNKULE, C.; POLGUMHANG, S.; TONGDAUNG, W.; KARAKAT, B.; NUYUT, T. Electrocoagulation of Blue Reactive, Red Disperse and Mixed Dyes, and Application in Treating Textile Effluent. **Journal of Environmental Management**, v. 91, n. 4, p. 918-926. 2010b.

PHALAKORNKULE, C.; SUKKASEM, P.; MUTCHIMSATTHA C. Hydrogen Recovery from the Electrocoagulation Treatment of Dye-Containing Wastewater, International. **Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 20, p. 10934-10943. 2010.

SELVAMURUGAN, M.; DORAISAMY, P.; MAHESWARI, M. An integrated treatment system for coffee processing wastewater using anaerobic and aerobic process. **Ecological Engineering**, v. 36, p. 1686-1690, 2010.

SILVA, J. S.; DONZELES, S. M. L.; SOARES, S. F.; MORELI, A. P.; VITOR, D. G. **Lavadores e Sistema de Reúso da Água no Preparo do Café**. Brasília, DF: Embrapa Café, 2014. 12 p. (Embrapa Café. Circular Técnica, 4).

SOARES, S. F.; MORELI, A. P.; DONZELES, S. M. L.; PREZOTTI, L. C. **Reúso da água na produção de café cereja descascado**. Brasília, DF: Embrapa Café, 2013. 8 p. (Embrapa Café. Circular técnica, 1).

ULAVI, S.; KUMAR, B. M. Electrochemical coagulation followed by sequencing batch reactor for treating coffee pulping wastewater. **International Journal of ChemTech Research**, v. 5, n. 3, p. 1387-1389, apr-jun, 2013.

VALENTE, G. F. S. **Avaliação da eletrocoagulação no tratamento de efluente líquido da indústria de laticínios**. 117 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 2012.

VALENTE, G. F. S.; MENDONÇA, R. C. S.; PEREIRA, J. A. M.; The efficiency of electrocoagulation using aluminum electrodes in treating wastewater from a dairy industry. **Ciência Rural**, v. 45, p. 1713-1719, 2015.

TERRAZAS, E.; VÁZQUEZ, A.; BRIONES, R.; LÁZARO, I.; RODRÍGUEZ, I. EC. Treatment for reuse of tissue paper wastewater: Aspects that affect energy consumption. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, p. 809-816, 2010.

6. CAPÍTULO 4: COMPORTAMENTO TEMPORAL DAS VARIÁVEIS QUALITATIVAS NUM SISTEMA ELETROLÍTICO OPERANDO EM BATELADA NO TRATAMENTO DA ÁGUA RESIDUÁRIA DO CAFÉ

RESUMO

A concentração das variáveis turbidez, alumínio e pH se alteram durante o tratamento eletrolítico em batelada da Água Residuária do Café (ARC), demandando mais investigações sobre as possíveis causas. Por esse motivo, objetivou-se avaliar o comportamento das variáveis: açúcares, fenóis e sólidos totais, alumínio, condutividade elétrica, DQO, potencial redox (ORP), pH, turbidez e temperatura ao longo do tratamento. Utilizou-se um reator eletrolítico com volume de 1 L numa configuração de eletrodos em modo polar em paralelo, distância de placas (DP) de 20 mm, densidade de corrente (DC) de 100 A m^{-2} e intervalos de coleta do efluente no reator operando em batelada de 1 minuto. Detectou-se que a turbidez é influenciada pelo pH e características da ARC, como os sólidos dissolvidos. Parte do alumínio gerado no reator é incorporado no lodo flotado e a remoção de alguns poluentes é baixa quando avaliada o comportamento da DQO, açúcares e sólidos totais, ao passo que a turbidez e fenóis totais apresentaram remoções satisfatórias. Nas condições avaliadas, o tratamento esboçou potencial oxidativo à ARC, favorecendo a remoção de compostos orgânicos no tempo.

Palavras-chave: Tratamento eletrolítico; Eletrocoagulação; Eletrofloculação; Sistema eletroquímico; Variáveis de qualidade da água; Comportamento temporal.

TEMPORAL BEHAVIOR OF THE QUALITATIVE VARIABLES IN AN ELECTROLYTIC SYSTEM BY BATCH PROCESSING IN THE TREATMENT OF COFFEE WASTEWATER – CHAPTER 4

ABSTRACT

The concentration of the variables turbidity, aluminum and pH they change during the electrolytic treatment in the batch of the Coffee Wastewater Treatment (CWW), demanding further investigation about the possible causes. Therefore, the objective of this study was to evaluate the behavior of the variables sugars, phenols and total solids, aluminum, electrical conductivity, COD, redox potential (ORP), pH, turbidity and temperature throughout the treatment. A 1 L volume electrolytic cell was used in a parallel polar mode electrode configuration, plate distance (PD) of 20 mm, current density (CD) of 100 A m^{-2} and collection intervals of the effluent reactor operating in batch wise of 1 minute. It was found that turbidity is influenced by the pH and characteristics of the CWW, such as dissolved solids. Part of the aluminum generated in the reactor is incorporated in the float sludge and the removal of some pollutants is low when the behavior of COD, sugars and total solids is evaluated, while turbidity and total phenols have satisfactory removals. Under the conditions evaluated, the treatment outlined oxidative potential to CWW, favoring the removal of organic compounds over time.

Keywords: Electrolytic treatment; Electrocoagulation; Electroflocculation; Electrochemical system; Water quality variables; Temporal behavior.

6.1. INTRODUÇÃO

O tratamento eletroquímico permite a geração de íons coagulantes *in situ*, (eletrocoagulação) proporcionando uma alta eficiência de remoção em sistemas compactos, associados à simplicidade dos equipamentos empregados (MOLLAH, et al., 2004; KABDAŞLI, et al., 2012; KUOKKANEN, et al., 2013).

A técnica envolve basicamente processos de reação de dissolução de cátions do metal usado no anodo com simultânea formação de hidróxidos e gás de hidrogênio no catodo (KABDAŞLI et al., 2012). Durante o processo, quatro mecanismos geralmente ocorrem simultaneamente: a) reações eletrolíticas na superfície do eletrodo; b) formação de agentes coagulantes na fase aquosa; c) adsorção de poluentes solutos ou colóides nesses agentes e, d) remoção por sedimentação, para os mais densos, ou flotação para os menos densos (CERQUEIRA et al., 2014).

Dentre as principais vantagens apresentada por esse sistema, quando comparada aos métodos convencionais de tratamento de águas residuárias, destacam-se: alta eficiência na remoção de sólidos suspensos, sistema compacto, custos relativamente baixos quando comparados aos sistemas convencionais de tratamento e possibilidade de automação (CERQUEIRA et al., 2014). Entretanto, longos Tempos de Detenção Hidráulico (TDH's) proporcionam um aumento progressivo do pH (KOBYA et al. 2006), da turbidez (BARBOSA; TERAN, 2009; GARDIMAN JUNIOR et al., 2019, no prelo) e das formas de alumínio gerados (KABDAŞLI, et al., 2012; KUOKKANEN et al., 2013).

Neste sentido, a técnica eletrolítica surge como uma alternativa interessante no tratamento da Água Residuária do Café (ARC). A ARC é gerada quando os frutos são descascados e desmucilados via úmida, visando aumentar a qualidade e agregar valor ao produto final (SILVA et al., 2014). Esse efluente apresenta alta concentração de potássio, sólidos dissolvidos e demais espécies iônicas, proporcionando alta condutividade elétrica. Destaca-se também açúcares, proteínas, amido, pectina, compostos fenólicos, nitrogênio total, fósforo tota (CAMPOS, et al., 2010) e, principalmente, matéria orgânica, necessitando de tratamento para posterior reúso na unidade de processamento (SOARES et al., 2013).

No campo científico são escassas pesquisas que empregam o processo eletrolítico no tratamento da ARC (ASHA; KUMAR, 2015ab), e é inexplorado o

comportamento das variáveis de qualidade do efluente durante o tratamento em condições que favoreçam a formação de hidróxidos.

Neste contexto, o objetivo desse estudo foi avaliar a remoção dos poluentes da ARC no tempo em termos de turbidez, Sólidos totais, DQO, açúcares totais e fenóis totais; o comportamento das variáveis temperatura, potencial redox e condutividade elétrica; e, a geração de alumínio do decorrer do tratamento, visando elucidar as hipóteses do crescimento repentino da turbidez ao longo do tratamento.

6.2. MATERIAL E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados num reator eletrolítico construído em vidro comercial de acordo com sugestões de Mollah et al. (2004), com as dimensões internas: largura de 8,15 cm, comprimento de 13,8 cm e profundidade de 8,9 cm, possuindo um volume de 1000 cm³, mesmo empregado por Gardiman Junior et al., (2019, no prelo). Utilizaram-se eletrodos de alumínio com 99,50 % de pureza (ABNT/ASTM 1050) medindo 0,8 mm de espessura, 7,9 cm de largura e 13,0 cm de comprimento, com área superficial de 0,02054 m², sob uma configuração monopolar em paralelo (MOLLAH et al., 2004).

Realizaram-se coletas de 10 mL de amostras de ARC no ponto médio do interior do reator, operando em batelada nas condições e intervalos de tempo apresentados na Tabela 1. Os experimentos foram conduzidos em duplicata com mínimo 3 (três) vezes o tempo de detenção hidráulico (TDH) após apresentar elevação nos teores de turbidez (como observado no capítulo 1 desse estudo). As condições empregadas nos experimentos (DP, DC e TDH) visam favorecer a geração de produtos de alumínio pelo anodo e gases pelo catodo (KABDAŞLI et al., 2012) que influenciarão na remoção e comportamento das demais variáveis.

Tabela 1 - Condições utilizadas nos experimentos de comportamento das variáveis da Água Residuária do Café sem recirculação (ARC1) juntamente com os intervalos de coleta das amostras no reator

Efluente	DP (mm)	DC (A m ⁻²)	TDH máximo (min)	Intervalo de coleta (s)
ARC1	20,00	100	20,47	60

DP: Distância de Placas; DC: Densidade de Corrente; TDH_{máximo}: Tempo de Detenção Hidráulico.

As amostras da ARC1 utilizadas nos experimentos possuíam características físico-químicas semelhantes às empregadas por Gardiman Junior et al., (2019, no prelo) e temperatura inicial de 20 °C ±1, evitando, assim, a influência indesejada dessas variáveis. A preservação dos atributos das amostras deu-se sob refrigeração a 4°C (ABNT, 1987) como também realizado por outros autores (MATOS et al., 2007; 2015).

A Tabela 2 apresenta as variáveis analisadas, o equipamento utilizado para detecção seguido do método, as formas de preservação, o prazo para análise, o volume mínimo e o tipo de frasco, conforme os procedimentos sugeridos na NBR 9898 (ABNT, 1987).

Tabela 2 - Variáveis analisadas e método utilizado para detecção, forma de preservação, prazo para análise, volume mínimo a ser coletado e frascos a serem utilizados em amostras para análises físico-químicas e microbiológicas segundo a NBR 9898 (ABNT, 1987)

Parâmetros	Equipamentos e métodos	Preservação	Prazo para análise	Volume Mínimo	Tipo frasco
Açúcares totais	Espectrofotômetro – Albarici et al., (2009)	Refrigerar a 4 °C	24 horas	200 mL	P ¹ , V ²
Alumínio	Espectrofotômetro – Eriocromo Cianina	Refrigerar a 4 °C	40 min	30 mL	P ¹ , V ²
Condutividade elétrica	Condutivímetro de eletrodo	Refrigerar a 4 °C	28 dias	500 mL	P ¹ , V ²
DQO	Espectrômetro UV-Vis - Tubos de digestão – APHA (2012)	H ₂ SO ₄ conc. até pH < 2 Refrigerar a 4 °C	7 dias	100 mL	P ¹ , V ²
Fenóis totais	Espectrômetro UV-Vis - Método de Folin Ciocalteu	H ₃ PO ₄ 1:0 até pH < 2 Refrigerar a 4 °C	24 h	1000 mL	V ²
pH	pHmetro – APHA (2012)	Refrigerar a 4 °C	6 horas	200 mL	P ¹ , V ²
Potencial Redox (ORP)	Potenciômetro multiparâmetro de bancada	Não há	Imediatamente	10 mL	P ¹ , V ²
Sólidos Totais	Gravimétrico - APHA (2012)	Refrigerar a 4 °C	7 dias	1000 mL	P ¹ , V ²
Temperatura	Termômetro digital	Não há	Imediatamente no interior do reator	20 mL	P ¹ , V ²
Turbidez	Turbidímetro - APHA (2012)	Refrigerar e manter ao abrigo da luz	24 horas	200 mL	P ¹ , V ²

¹ Polietileno ² Vidro borossilicato. DQO: Demanda Química de Oxigênio; Fonte: ABNT (1987).

A remoção (%) foi calculada com base média das variáveis monitoradas nos intervalos de coleta das amostras no reator, conforme a Equação 1:

$$\text{Remoção(\%)} = \frac{(C_{t_0} - C_{t_1})}{(t_1 - t_0)} * 100 \quad (1)$$

em que:

C é a concentração da variável estudada no tempo, em NTU ou mg L⁻¹;
t é o intervalo de tempo em que a variável foi coletada, sendo t₀ a coleta inicial do experimento, t₁ a primeira coleta após intervalo de t minutos, e assim sucessivamente até t_f, o final.

A massa de alumínio calculado (Mel) teoricamente, ou seja, a quantidade de metal que será incorporado no efluente foi estimado pela Equação 2 (HOLT et al., 2005; KUOKKANEN et al., 2013; MOLLAH et al., 2004):

$$\text{Mel} = \frac{i \times t \times M}{z \times F} \quad (2)$$

em que:

Mel = massa de Alumínio produzido teoricamente (calculado), em g;

i = corrente aplicada, em A;

t = tempo de aplicação da corrente, em s;

M = massa molar do material do eletrodo, M_{Al} = 26,982 g mol⁻¹;

z = número de elétrons envolvidos na reação de oxidação do elemento do ânodo, z_{Al} = 3;

F = constante de Faraday, 96.485 C mol⁻¹.

6.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As características das amostras da água residuária do café sem recirculação (ARC1) utilizadas nos experimentos seguem apresentados na Tabela 3. Os valores de turbidez, pH e CE estão próximas as encontradas por Gardiman Junior et al. (2019, no prelo), variáveis de rápida mensuração utilizada na padronização dos efluentes. Os demais atributos da ARC1 estão próximos aos encontrados por Eustáquio et al. (2014), Matos et al. (2015), Selvamurugan et al. (2010), quando estudaram ARC's com características semelhantes.

Tabela 3 - Características físico-químicas das amostras de Águas Residuária do Café sem recirculação (ARC1) utilizadas nos experimentos

Variável*	Unidade	ARC1
		Valores Médios
Açúcares totais	mg L ⁻¹	10.355±4.045
Alumínio	mg L ⁻¹	<0,01
CE	dS m ⁻¹	2,04±0,02
DQO	mg L ⁻¹	15.704±288
Fenóis totais	mg L ⁻¹	329±28
ORP	mV	258±17
pH	---	4,57±0,01
ST	mg L ⁻¹	4.099±383
Temperatura	°C	21,6±0,04
Turbidez	NTU	1.468±58

*CE – Condutividade Elétrica; DQO – Demanda Química de Oxigênio; ORP – Potencial Redox; ST – Sólidos Totais.

O comportamento das variáveis turbidez, sólidos totais (ST), demanda química de oxigênio (DQO), açúcares totais e fenóis totais em termos de remoção e o pH em termos absolutos podem ser apreciados na Figura 1.

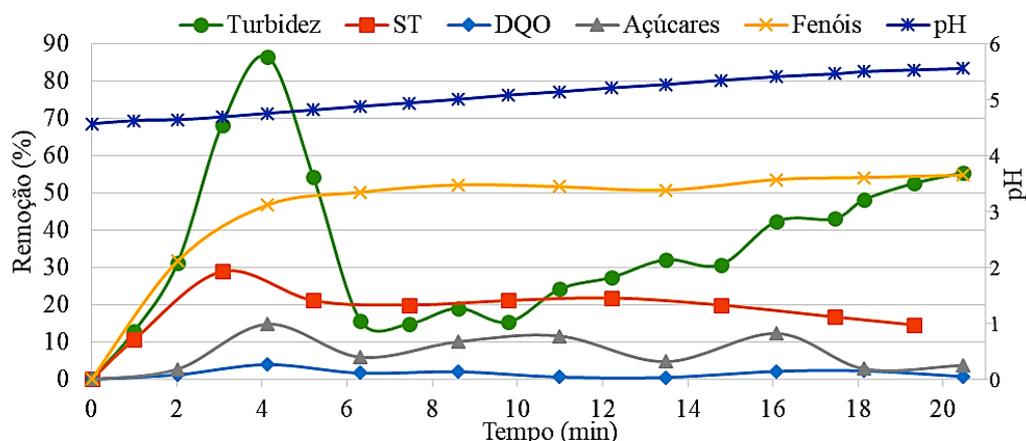


Figura 1. Comportamento em termos de remoção (%) das variáveis turbidez, sólidos totais (ST), demanda química de oxigênio (DQO), açúcares totais e fenóis totais no eixo y a esquerda e do pH no eixo y a direita em função do tempo (em min.) no eixo x, para a Água Residuária do Café sem recirculação (ARC1). Fonte: O Autor.

Para as variáveis monitoradas, observa-se que a maior remoção ocorre nos minutos iniciais e, em seguida, se estabiliza (Figura 1). O detectado é nítido principalmente para a turbidez, que atinge em tempos seguintes valores menores de remoção. Tal fato pode estar relacionado ao aparecimento de uma coloração esbranquiçada no efluente tratado, principalmente quando aplicado maiores níveis de tempo (Vide Figura 4). O evidenciado pode estar relacionado, à maior concentração de produtos gerados no reator como: hidróxidos, diversas espécies do

alumínio, como também produtos secundários da reação. Uma sutil elevação da turbidez foi constatada por outros autores (BARBOSA; TERAN, 2009; COMBATT et al., 2017; VALENTE, 2012; VALENTE et al., 2015), entretanto não exaltado como nesse estudo.

Experimentos realizados por Gardiman Junior et al. (2019, no prelo) apresentaram elevações nos teores de turbidez do efluente após alguns minutos consecutivos de remoção, sendo ocasionados pela possível complexação dos hidróxidos gerados e formação de pequenos flocos (VALENTE, 2012), impedindo a passagem da luz na amostra durante a detecção.

Uma variável importante no monitoramento é o pH. Dependendo do pH do meio reacional, espécies iônicas, além do $\text{Al}(\text{OH})_3$, também podem estar presentes no sistema, como $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ e $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, formadas por reações secundárias que geram os agentes coagulantes. Esses complexos de alumínio, em solução aquosa, conferem uma característica gelatinosa ao meio e também são capazes de remover poluentes por adsorção (CRESPILHO; REZENDE, 2004). A Figura 2 apresenta o diagrama de hidrólise do alumínio com os principais tipos de compostos existentes em solução aquosa em função do pH.

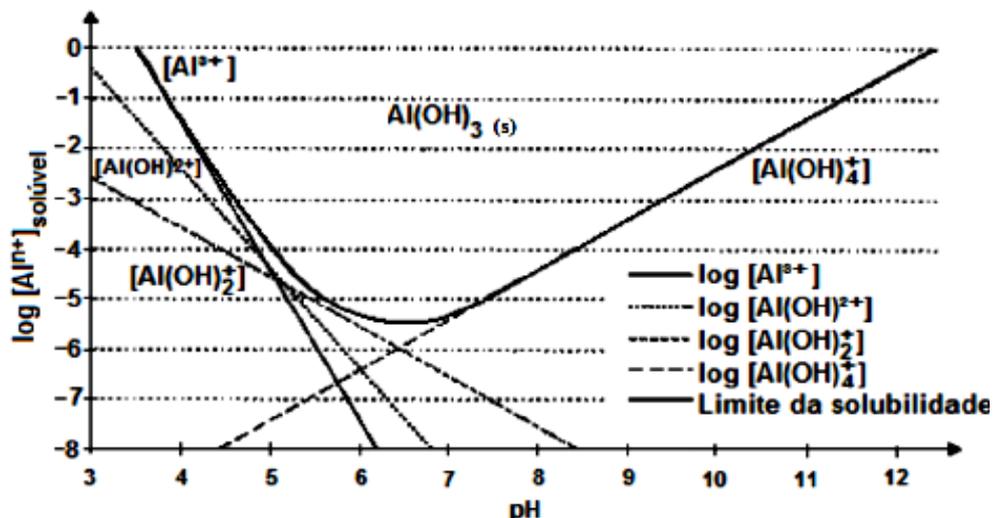


Figura 2. Diagrama de hidrólise do alumínio em função do pH. Fonte: Crespilho e Rezende (2004).

A repentina elevação da turbidez, ocasionando uma queda súbita na sua eficiência, acontece em valores de pH próximo de 5,0 (Figura 1), intervalo em que há menor solubilidade de $\text{Al}(\text{OH})_3$ e outras espécies no meio (Figura 2). A baixa solubilidade conduz a precipitação de algumas moléculas e espécies poliméricas em

intervalos específicos de pH, ao alterar a concentração das espécies formadas e sua relação proporcional (KINRAIDE, 1991; VU et al., 2014). Essa alteração conduz à insolubilidade da espécie $\text{Al}(\text{OH})_3$, em valores de pH entre 5,0 e 6,0 (VU et al., 2014), interferindo na turbidez, seja na formação de pequenos coágulos ou flocos e posterior formação de sólidos suspensos ou aspecto gelatinoso.

Na formação de flocos, dois mecanismos são considerados: a precipitação e a adsorção. Flocculação na escala de pH baixa é explicada como precipitação, enquanto que na escala mais elevada de pH ($> 6,5$) como adsorção (KHANDEGAR; SAROHA, 2013; KOBYA et al., 2006; NASCIMENTO, 2011). Meios reacionais com faixas de pH muito elevadas ou baixas, apresentam reduzido poder de coagulação, devido à formação de espécies solúveis de alumínio (DALLAGO et al., 2012).

Nesse contexto, destaca-se ainda, que os intervalos de pH observados durante o tratamento no presente estudo (de 4,6 a 5,7) indicam a predominância de espécies hidrolisadas de Al^{3+} com cargas positivas (+) no meio ($\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}_2(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, Al^{3+}). Com a elevação constante do pH, essas espécies formadas tentarão reestabilizar-se com as partículas coloidais devido ao excesso de coagulantes gerados, formando partículas estáveis que posteriormente se desestabilizariam, reiniciando todo o ciclo novamente.

Quanto à geração do alumínio, as espécies iônicas formadas durante a eletrólise influenciam a eficiência de remoção de contaminantes, as propriedades do lodo gerado, como também na concentração desse metal remanescente no efluente tratado (NASCIMENTO, 2011).

A Figura 3 ilustra a massa de alumínio produzido teoricamente ($\text{M}_{\text{el}}^{\text{calculado}}$), a concentração monitorada no reator ($\text{Al}^{\text{observado}}$) e o comportamento do pH do meio em função do tempo no decorrer do tratamento eletrolítico da Água Residuária do Café sem recirculação (ARC1).

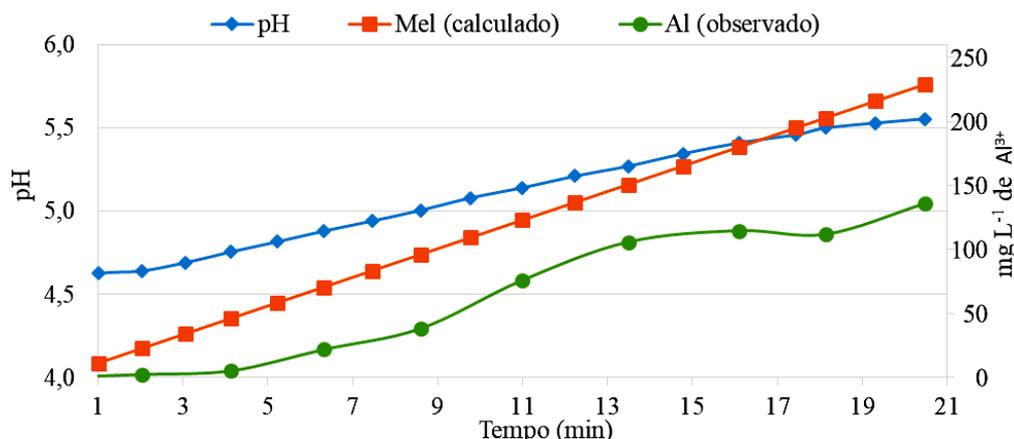


Figura 3. Concentração de alumínio no efluente do reator ($Al_{\text{observado}}$) e massa de alumínio produzida teoricamente ($Mel_{\text{calculado}}$) no eixo y a esquerda e comportamento do pH no tempo no eixo y a esquerda durante o tratamento eletrolítico da Água Residuária do Café (ARC1) sem recirculação. Fonte: O Autor.

Observa-se que a concentração de alumínio monitorada ($Al_{\text{observado}}$) no efluente ficou abaixo da produzida teoricamente pelo sistema ($Mel_{\text{calculado}}$) nas condições submetidas no experimento (Figura 3). Esse déficit registrado relaciona-se, possivelmente, à perda das espécies contendo Al^{3+} no lodo flotado, havendo poucas pesquisas relatando a disposição final ou aproveitamento desse tipo de lodo (VALENTE, 2012).

O lodo flotado no reator durante a eletroflotação possui, inicialmente, baixa densidade devido a expressiva quantidade de bolhas de hidrogênio e oxigênio de maior diâmetro dissolvidas ou presas aos sólidos, como ilustra a Figura 4. Sua aparência assemelha-se a uma espuma gerada no sistema de flotação. Destaca-se a presença de coloração esbranquiçada em tempos superiores (12 e 16 min.), possivelmente ocasionado pela presença de hidróxidos gerados como já relatado.

Em sistemas eletrolíticos de maior escala que operam sob regime contínuo, o lodo pode ser removido da superfície do reator pelo uso de pás raspadoras, como as utilizadas no tratamento convencional de efluentes, enquanto que no protótipo estudado retirado com espátulas utilizadas em laboratório.



Figura 4. Aspecto do efluente no reator durante um experimento nas condições avaliadas para o tratamento da água residuária do café sem recirculação (ARC1). Fonte: O autor.

Drogui et al. (2008) citam que o lodo desidratado de agroindústrias (abatedouros, beneficiamento de cereais, carnes e bebidas) possuíam alta concentração de ferro, com média de 270 g kg^{-1} , possivelmente devido ao material do eletrodo utilizado. Dados de pesquisas que analisaram lodo oriundo do tratamento eletrolítico com eletrodos de alumínio ainda são escassos na literatura, entretanto, estima-se por meio do presente estudo, que em torno de 100 mg L^{-1} (diferença entre o produzido e o monitorado) de alumínio por litro de efluente tratado pode estar sendo incrementado no lodo. Essa assertiva demanda pesquisas futuras nessa área para fins de comprovação e possível reutilização do lodo.

De acordo com os critérios de classificação de resíduos sólidos disposto pela NBR 10.004 (ABNT, 2004), o lodo desidratado do esgoto doméstico pode ser considerado um resíduo não perigoso (classe II). Entretanto, não foi possível caracterizar se o lodo produzido por esse sistema é inerte ou não inerte por falta de avaliação dos constituintes solubilizados ou não em concentrações superiores às estabelecidas no Anexo G da norma.

Quanto à disposição em solos, para fins de comparação, destaca-se que a resolução CONAMA n° 375 (BRASIL, 2005), que define critérios e procedimentos para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estação de tratamento de esgoto sanitário, não inclui o parâmetro alumínio na caracterização do potencial agronômico ou químico para aplicação agrícola do produto. Assim, para o uso agrícola, sugere-se uma caracterização específica para o lodo gerado no tratamento eletrolítico, comparando com dados da literatura de potencial toxicidade e limites de aplicação do alumínio em solos e plantas.

Em tempo, elucida-se que a produção de alumínio no reator pode ser limitada no tempo devido a passivação dos eletrodos (KOBAYASHI et al., 2006), principalmente

quando aplicado baixas correntes e longos TDH's à efluentes com baixa condutividade elétrica (KHANDEGAR; SAROBA, 2013). Isso se deve a corrosão do metal utilizado, requisito básico do tratamento eletrolítico. O equilíbrio eletroquímico para o sistema alumínio-água depende, dentre outros fatores, do pH e do potencial (V) aplicado no sistema (HOLT, 2002).

A Figura 5, conhecida como diagrama de *Pourbaix*, ilustra as regiões de imunidade, de passivação (onde há a formação da camada do óxido) e da corrosão. Assim, as condições ótimas de corrosão para o alumínio (o pH e as condições potenciais sob as quais o alumínio entra em solução) são visíveis no diagrama (HOLT, 2002).

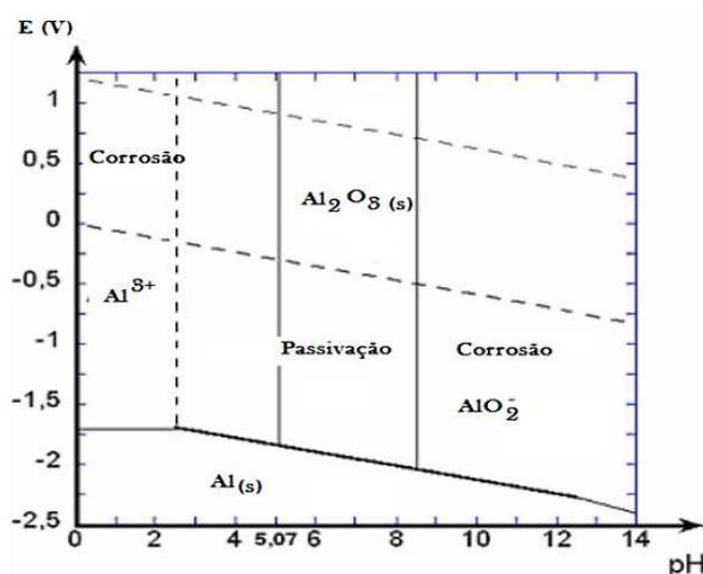


Figura 5. Diagrama de *Pourbaix* do sistema Al-H₂O a 25 °C. Fonte: POURBAIX (1966 *apud* HOLT, 2002).

Evidencia-se que a região de passivação (pH entre 5 a 9) e potencial aplicado (entre -1 a 1 V) (Figura 5) correspondem justamente as condições do estudo, onde o pH chegou a 5,7. Nessas condições, a alumina (Al₂O₃) forma uma camada protetora de óxidos na superfície do anodo, evitando a formação de espécies solúveis (HOLT, 2002). Para evitar o citado, o pH da ARC poderia ser alterado, adicionando ácido (preferencialmente HCl) visando reduzir o pH a valores menores que 4, facilitando a corrosão. O procedimento não foi realizado nesse estudo uma vez que objetivou-se manter as condições naturais do efluente para subsidiar discussões para futuros estudos com aplicações de tratamento da ARC em escalas maiores e de campo.

A Figura 6 apresenta fotos sob ampliação de 20 vezes, utilizando um microscópio óptico, da corrosão das placas (eletrodos) utilizados como anodo nos experimentos de eletroflotação, sendo: (a) antes do uso, (b) lixada para primeiro uso, e (c) após cerca de 20 usos no tratamento do efluente. Ilustra também a comparação entre uma placa sem e com passivação (d) após o uso.

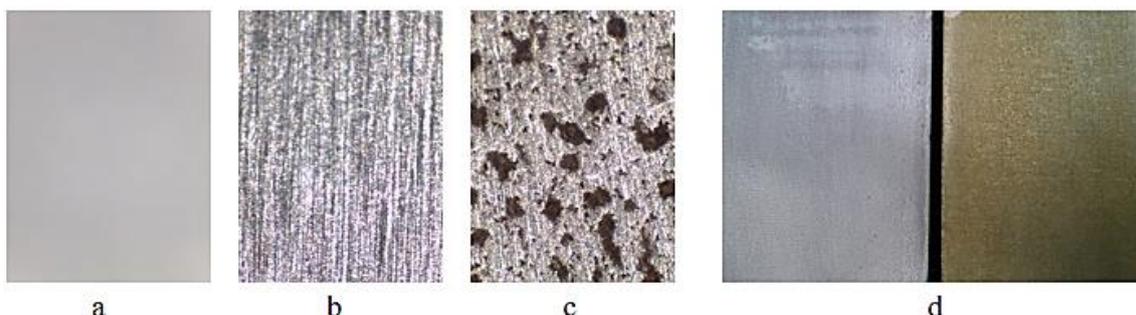


Figura 6: Visualização das alterações superficiais no eletrodo de alumínio (anodo) após utilização: (a) antes do uso, (b) lixada para primeiro uso, (c) placa após cerca de 20 usos e (d) comparação entre uma placa com e sem uso, ampliada em 20 vezes. Fonte: O autor.

A formação de orifícios nas placas após o tratamento eletrolítico (Figura 6c), caracteriza que a corrosão e o desgaste dessas pela lixiviação de alumínio para o efluente aconteceu de forma homogênea e sem pontos de passivação aparente, pois havia passado por limpeza abrasiva antes de cada tratamento. Já a Figura 6(d) diferencia uma placa antes e depois do uso, na qual a passivação apresenta-se de forma nítida na placa a direita utilizada por longos períodos de tratamento.

A explicação é que o alumínio pode formar complexos com a matéria orgânica natural do efluente, provindos de ácidos húmicos e seus derivados, proteínas, micelas e coloides, características intrínsecas também da ARC. A matéria orgânica reage mais intensamente com o alumínio em meio ácido ($\text{pH} < 4,5$), quando há a corrosão do metal (MOLLAH, 2004), ou seja, logo no início do tratamento (Vide Figura 1). A passivação reduz o desempenho por inibição da corrosão devido à formação da camada inibidora (filme) na superfície do eletrodo (anodo) pelo excesso de íons OH^- gerados no cátodo. Há um aumento da resistividade no efluente e, conseqüentemente, a redução na eficiência por perda de capacidade de gerar coagulante (CRESPILHO; REZENDE, 2004).

Entre as formas de minimizar a passivação dos eletrodos, destacam-se: a inversão de polarização em intervalos regulares de tempo (MOLLAH, 2004), a

utilização de corrente alternada (CERQUEIRA et al., 2014), a agitação do efluente no reator (VALENTE, 2012), a limpeza mecânica como realizado nessa pesquisa, a adição de íons de cloro e alteração do pH (CHEN, 2004). Dessas citadas, a mais empregada em experimentos de bancada é a limpeza mecânica. No entanto, em experimentos com reatores de maiores dimensões, a corrente alternada pode ser mais viável por ser menos morosa.

O comportamento da condutividade elétrica (CE) e da temperatura (Temp) pode ser visualizado no eixo à direita e o potencial redox (ORP) no eixo à esquerda da Figura 7. Evidencia-se uma elevação da temperatura (em 5,8 °C), um leve decréscimo da CE (em 0,19 mS cm⁻¹) e do ORP (em 100 mV). O aumento da temperatura no reator é ocasionado pelo efeito *Joule* (FERREIRA, 2014) que transforma energia elétrica em energia térmica.

Já o leve decréscimo na CE, pode estar relacionado à remoção dos sólidos dissolvidos totais da solução durante o tratamento, estando esses ligados diretamente à quantidade de sais presentes no efluente (CETESB, 2008), permitindo induzir que a remoção dos sólidos, como também evidenciado na turbidez, pode ter contribuído para diminuir a CE por retirar sais e íons no lodo flotado.

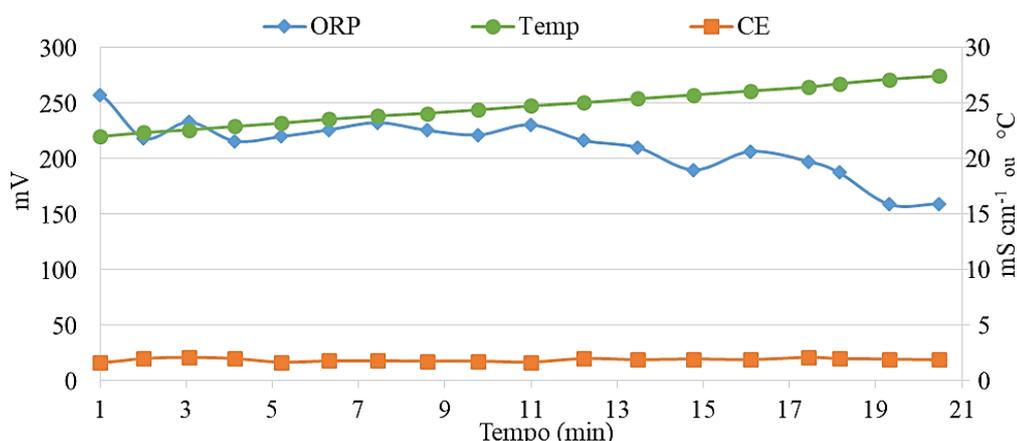


Figura 7. Comportamento do potencial redox (ORP) no eixo y a esquerda e da temperatura (Temp) e condutividade elétrica (CE) no eixo y a direita durante o tratamento da água residuária do café sem recirculação (ARC1). Fonte: O Autor.

O decréscimo observado do ORP no efluente pode estar relacionado à passivação dos eletrodos, já que há uma menor corrente elétrica em trânsito e menor degradação da matéria orgânica no tempo. Valores de ORP encontrados para a ARC no presente experimento, para o pH e temperatura avaliados, indicam potencial de oxidação dos compostos do efluente (JARDIM, 2014), com

estabilização ao longo do tempo e tendendo à redução à medida que o pH e temperatura aumentam.

Os valores de ORP registrados ao longo do tratamento da ARC (de 258 a 159 mV) indicam condições oxidantes por serem positivos, enquanto que valores negativos indicariam disponibilidade de elétrons, ou condições redutoras (JARDIM, 2014). Corroborando com essa afirmativa, valores de pH abaixo de 7,0 do efluente, como comportado durante todo o experimento, a presença de O_2 e Al^{3+} , produtos da eletrólise e, a ausência de micro-organismos e outros íons aceptores de elétrons, garantindo a condição oxidante da ARC e favorecendo o tratamento.

A Tabela 4 apresenta o tempo de detenção hidráulico (TDH) onde ocorreu o melhor desempenho do tratamento e a eficiência de remoção para cada uma das variáveis monitoradas.

Tabela 4 -Tempo de detenção hidráulico (TDH) e as eficiências de remoção (em %) para as variáveis monitoradas: açúcares totais, fenóis totais, demanda química de oxigênio (DQO), sólidos totais (ST) e turbidez no tratamento da água residuária do café sem recirculação (ARC1)

Variável¹	TDH² (min)	Remoção (%)
Açúcares totais	4,12	14,78
Fenóis totais	20,47	54,71
DQO	4,12	3,96
ST	3,06	28,91
Turbidez	4,12	86,48

¹Variável: DQO – Demanda Química de Oxigênio; ST – Sólidos Totais; ²TDH: Tempo de Detenção Hidráulico.

Destaca-se a remoção ínfima da DQO em aproximadamente 4% e de açúcares totais em 14,8% (Tabela 4). O observado reforça os indícios de que o mecanismo de remoção de DQO por tratamento eletrolítico ainda não é totalmente compreendido, principalmente quando se têm presentes espécies iônicas e compostos solúveis no efluente (CASILLAS et al., 2007), como elevados teores de matéria orgânica. Relata-se também, que efluentes com elevada concentração de compostos orgânicos dissolvidos, açúcares e carboidratos de alta solubilidade em água, como a ARC (CAMPOS et al., 2010), apresentam baixas eficiências de remoção de DQO por eletrofloculação (BENZAZZI et al., 2016; CASILLAS et al., 2007).

Itera-se ainda, que as baixas remoções pode ter sido ocasionadas pelo reduzido TDH aplicado no tratamento, tendência também detectada por Tchamango et.al. (2010) no tratamento eletroquímico, em modo batelada, de um efluente sintético de leite e Chen et. al. (2000), no tratamento eletroquímico, em modo batelada, de efluentes de restaurante.

O comportamento de sólidos totais (28,91%) e turbidez (86,48%) está próximo aos obtidos por Gardiman Junior et al. (2019, no prelo) quando realizaram diversos ensaios eletrolíticos com a ARC. A remoção de sólidos pode estar relacionado à maior produção do agente coagulante ($Al(OH)_3$) e geração dos gases (principalmente o hidrogênio), que favorecem a floculação e posterior flotação dos sólidos, respectivamente (MOLLAH et al., 2004; HOLT et al., 2005; KABDAŞLI et al., 2014; KUOKKANEN, et al., 2013).

Já a remoção da turbidez ocorre por flotação de sólidos suspensos que são seus precursores, demandando pela eletroflotação dos sólidos dissolvidos que ocorre após a floculação (MOLLAH et al., 2004).

Os compostos fenólicos ou fenóis totais possuem um caráter particular. São solúveis e altamente móveis em água e, como consequência, podem atingir, com rapidez, as fontes de água, podem causar problemas de toxicidade para espécies aquáticas (FIA et al., 2010c). São tóxicos, podendo comprometer a biodegradabilidade da matéria orgânica do efluente, quando empregado tratamento biológico do mesmo (SELVAMURUGAN et al., 2010).

Valores de fenóis totais entre 4,6 a 300 mg L⁻¹ são frequentemente encontrados na ARC (EUSTÁQUIO JUNIOR et al., 2014; FIA et al., 2010a; FIA et al., 2010b; BRANDÃO et al., 2016), bem acima dos limites para lançamento em corpos d'água permitido pela legislação federal, que é de 0,5 mg L⁻¹ (BRASIL, 2011). Com efeito, remoções de 54,7% em 20,41 minutos como observado neste estudo são plausíveis, diante de tamanha periculosidade.

Neste estudo, acredita-se que a degradação dos compostos fenólicos deu-se pela eletro-oxidação no tempo, justificando o maior TDH e remoção encontrados. Diversas pesquisas corroboram com o citado e acenam para uma área promissora de pesquisa na redução desses compostos tóxicos em efluentes domésticos e agroindustriais (BONINI et al., 2015; CHAKCHOUK et al., 2017).

Mesmo na presente pesquisa tendo encontrado uma concentração final de 150 mg L⁻¹ de fenóis totais no efluente, o tratamento eletrolítico pode apresentar-se

como uma técnica interessante na remoção desses compostos para posterior tratamento em nível secundário e processos biológicos, por exemplo.

Em suma, detecta-se que o estudo do comportamento das variáveis no tempo ao longo do tratamento eletrolítico da Água Residuária do Café (ARC) subsidia o entendimento das interrelações dessas, abrindo novas possibilidades de pesquisas para emprego da tecnologia estudada em escala maiores, combinados ou não a outros processos, como os oxidativos avançados.

6.4. CONCLUSÕES

O comportamento da turbidez no tempo é influenciado pelos produtos gerados na eletrólise, pelo pH que aumenta linearmente e pelos teores de sólidos do próprio efluente.

O pH é uma das variáveis que mais influenciam o tratamento eletrolítico. Valores próximos de 5,0 apresentam limitações na remoção da turbidez por insolubilizar algumas espécies iônicas e poliméricas formadas além de ocorrer a passivação dos eletrodos.

Parte da massa de alumínio gerado no reator e insolubilizado no efluente sai no lodo flotado, não permitindo o classificar como perigoso ou restritivo à aplicação em solos agrícolas.

O tratamento na condição conduzida, induziu à oxidação de compostos orgânicos da ARC, sobretudo os compostos fenólicos.

Baixas remoções foram evidenciadas para DQO, açúcares totais e sólidos totais, sugerindo a necessidade de um tratamento complementar posterior.

Maiores remoções foram detectadas para turbidez e fenóis totais, indicando que o tratamento eletrolítico apresenta-se promissor na remoção desses compostos tóxicos (fenóis), favorecendo o tratamento biológico posteriormente do efluente.

REFERÊNCIAS

ALBARICI, T. R.; FREITAS, D. M.; PESSOA, J. D.C. **Protocolos de análise para polpa de açaí: um guia prático de consulta**. São Carlos: SP: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2009.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). **Standard Methods For The Examination of Water and Wastewater**. 22 ed. Washington: APHA, 2012.

ASHA. G.; KUMAR, B. M. Coffee pulping wastewater treatment by electrochemical treatment followed anaerobic sequencing batch reactor. **International Journal of Scientific & Engineering Research**, v. 6, n. 7, jul, 2015a.

ASHA. G.; KUMAR, B. M. Evaluation of electrochemical process for treating coffee processing wastewater using aluminum electrodes. **Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology**, v. 9, n. 9, II, p. 74-82, sep, 2015b.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **Água - Determinação de potássio e sódio - Método da espectrometria de absorção atômica por chama**: 13810. Rio de Janeiro, 1997. 3p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores**: 9898. Rio de Janeiro, 1987. 22p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **Resíduos Sólidos - Classificação**: 10.004. Rio de Janeiro, 2004. 71p.

BARBOSA, I. M.; TERAN, F. J. C. Eletrocoagulação-floculação aplicada ao tratamento de efluentes gerados na indústria e reciclagem de plásticos. **Holos Environment**, v. 9, n. 1, p. 93-112, 2009.

BENAZZI, T. L.; DI LUCCIO, M.; DALLAGO, R. M.; STEFFENS, J.; MORES, R.; NASCIMENTO, M. S.; Krebs, J.; CENI, G. Continuous flow electrocoagulation in the treatment of wastewater from dairy industries. **Water Science and Technology**, v. 73, p. 1418-1425, 2016.

BONINI, J. S.; MARIANI, F. Q.; CASTRO, E. G.; GALLI, A.; MARANGONI, R.; ANAISSI, F. J. Partículas de CoO (OH) dispersas em pasta de carbono aplicado na eletrooxidação de compostos fenólicos. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, v. 7, n. 4, p. 318-326, 2015.

BRANDÃO, F. J. B.; BIAGGIONI, M. A. M.; SPEROTTO, F. C. S.; FUJITA, E.; SANTOS, P. L.; SILVA, M. A. P. Ozonated water in the post-harvest treatment of coffee fruits. **Revista Brasileira Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 20, n. 9, p. 862-866, 2016.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 430**, de 13 de maio de 2011. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 09 mar. 2017.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 357**, de 17 de março de 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Acesso em: 09 mar. 2017.

CAMPOS, C. M. M.; PRADO, M. A. C.; PEREIRA, E. L. Caracterização físico-química, bioquímica e energética da água residuária do café processado por via úmida. **Bioscience Journal**, Uberlândia, v. 26, n. 4, p. 514-524, jul-aug, 2010.

CASILLAS, H. A. M.; COCKE, D. L.; GOMES, J. A. G.; MORKOVSKY, P.; PARGA, J. R.; PETERSON, E. Electrocoagulation mechanism for COD removal. **Separation and Purification Technology**, v. 56, p. 204-211, 2007.

CERQUEIRA, A. A.; SOUZA, P. S. A.; MARQUES, M. R. C. Effects of direct and alternating current on the treatment of oily water in an electroflocculation process. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 31, n. 03, p. 693-701, jul-sep, 2014.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Significado ambiental e sanitário das variáveis de qualidade das águas e dos sedimentos e metodologias analíticas de amostragem**. Apêndice A, Série de relatórios. Secretaria de Meio Ambiente, Governo do Estado de São Paulo, 2008.

CHEN X., CHEN G., YUE P.L., Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation, **Sep. Purif. Technol.**, v. 19, 2000.

CHEN, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 38, p.11-41, 2004.

CHAKCHOUK, I.; ELLOUMI, N.; BELAID, C.; MSEDDEI, S.; CHAARI, L.; KALLEL, M. A combined electrocoagulation-electrooxidation treatment for dairy wastewater. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 34, n. 01, p. 109 - 117, jan-mar, 2017.

CRESPILHO, F. N.; e REZENDE, M. O. O. Tratamento de efluente da indústria de processamento de coco utilizando eletroflotação. **Química Nova**, v.27, n.3, p. 387-392, 2004.

COMBATT, M. P. M.; MENDONCA, R. C. S.; VALENTE, G. DE F. S.; SILVA, C. M. Validação do processo de eletrocoagulação e avaliação da eletrodissolução de eletrodos no tratamento de efluentes de abatedouros de aves. v. 40, n. 447, **Química Nova**, 2017.

DALLAGO, R. M. et al. Eletrofloculação aplicada ao tratamento de efluentes de laticínio. **Perspectiva**, Erechim, v. 36, n. 135, p. 101-111, 2012.

DROGUI, P.; ASSELIN, M.; BRAR, S. K.; BENMOUSSA, H. BLAIS, J. F. Electrochemical removal of poluentes from agro-industry wastewaters. **Separation and Purification Technology**, v. 61, p. 301-310, 2008.

EUSTÁQUIO JUNIOR, V.; MATOS, A. T.; LO MONACO, P. A. V.; MATOS, M. P. de. Eficiência de sistemas de aeração em cascatas no tratamento de águas residuárias do café. **Coffee Science**, Lavras, v. 9, n. 4, p. 435 - 444, out-dez, 2014.

FIA, F. R. L.; MATOS, A. T.; BORGES, A. C.; MOREIRA, D. A.; FIA, R.; EUSTÁQUIO JUNIOR, V. Remoção de compostos fenólicos em reatores anaeróbios de leito fixo com diferentes materiais suporte. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 14, n. 10, p. 1079-1086, 2010c.

FIA, R., MATOS, A.T.; QUEIROZ, M. E. L. R. de.; CECON, P. R.; FIA, F.R.L. Desempenho de sistemas alagados no tratamento de águas residuárias do processamento dos frutos do cafeeiro. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 14, n. 12, p. 1323-1329, 2010a.

FIA, F. R. L.; BORGES, A. C.; MATOS, A. T.; DUARTE, I. C. S.; FIA, R.; CAMPOS, L. C. Development of biofilm in anaerobic reactors treating wastewater from coffee grain processing. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 14, n. 2, p. 210-217, 2010b.

FERREIRA, L. H. **Eletroflotação**: sua história e variáveis. 1. ed. São Paulo, 2014. 64 p.

GARDIMAN JUNIOR, B. S.; GARCIA, G. O.; REIS, E. F. Avaliação da taxa de remoção e custo do tratamento da água residuária do café por um sistema eletrolítico. **RAMA**. v. 12, n. 3, jul-set. 2019. No prelo.

HOLT, P.K.; BARTON, G.W.; MITCHELL, C. A. The future for electrocoagulation as a localised water treatment technology. **Chemosphere**, v. 59, p. 355-367, 2005.

HOLT, P. K.; BARTON, G. W.; WARK, M.; MITCHELL, C. A. A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation. **Colloids and Surfaces**, v 211, n. 2-3, p.233–248, 2002.

JARDIM, W. F. Medição e interpretação de valores do potencial redox (E_H) em matrizes ambientais. **Química Nova**, v. 37, n. 7, p. 1233-1235, 2014.

KABDAŞLI, I.; ARSLAN-ALATON, I.; ÖLMEZ-HANCI, T.; TÜNAY, O. Electrocoagulation applications for industrial wastewaters: a critical review, **Environmental Technology Reviews**, v.1, n.1, p. 2-45, 2012.

KINRAIDE, T. B. Identity of the rhizotoxic aluminium species. **Plant and Soil**. v. 134, n. 1, p. 167-178, jul. 1991.

KHANDEGAR, V.; SAROHA, A. K. Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent e a review. **Journal of Environmental Management**, v. 128, p. 949-963, 2013.

KOBYA, M.; DEMIRBAS, E.; CAN, O. T. Treatment of levafix orange textile dye solution by electrocoagulation, **Journal of Hazardous Materials**, v. 132, n. 2-3, p. 183-188, 2006.

KUOKKANEN, V.; KUOKKANEN, T.; RÄMÖ, J.; LASSI, U. Recent applications of electrocoagulation in treatment of water and wastewater- A Review. **Green and Sustainable Chemistry**, v. 3, p. 89-121, 2013.

MATOS, A. T. de.; EUSTÁQUIO JÚNIOR, V. MATOS, M. P. de. Eficiência de aeração e consumo de oxigênio no tratamento de água residuária do processamento dos frutos do cafeeiro em sistema de aeração em cascata. **Engenharia Agrícola, Jaboticabal**, v. 35, n. 5, p. 941-950, set-out, 2015.

MATOS, A. T.; CABANELLAS, C. F. G.; CECON, P. R.; BRASIL, M. S.; MUDADO, C. S. Efeito da concentração de coagulantes e do pH da solução na turbidez da água, em recirculação, utilizada no processamento dos frutos do cafeeiro. **Engenharia Agrícola, Jaboticabal**, v. 27, n. 2, p. 544-551, maio-ago, 2007.

MOLLAH, M. Y. A.; MORKOVSKY, P.; GOMES, J. A. G.; KESMEZ, M.; PARGA, J.; COCKE, D. L. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 114, p. 199-210, 2004.

NASCIMENTO, M. R. Revisão: a sinergia das técnicas eletroflotação-eletrocoagulação para a desestabilização de emulsões tipo óleo-água. **Principia, João Pessoa**, n. 19, p. 26 - 34, 2011.

POURBAIX, M. **Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions**. Pergamon Press, p. 168-175. 1966.

SELVAMURUGAN, M.; DORAISAMY, P.; MAHESWARI, M. An integrated treatment system for coffee processing wastewater using anaerobic and aerobic process. **Ecological Engineering**, v. 36, p. 1686-1690, 2010.

SILVA, J. S.; DONZELES, S. M. L.; SOARES, S. F.; MORELI, A. P.; VITOR, D. G. **Lavadores e Sistema de Reúso da Água no Preparo do Café**. Brasília, DF: Embrapa Café, 2014. 12 p. (Embrapa Café. Circular Técnica, 4).

SOARES, S. F.; MORELI, A. P.; DONZELES, S. M. L.; PREZOTTI, L. C. **Reúso da água na produção de café cereja descascado**. Brasília, DF: Embrapa Café, 2013. 8 p. (Embrapa Café. Circular técnica, 1).

TCHAMANGO S., NANSEU-NJIKI C.P., NGAMENI E., HADJIEV D., DARCHEN A., Treatment of dairy effluents by electrocoagulation using aluminium electrodes. **Science of the Total Environment**, v. 408, n. 4, p. 947-952, 2010.

VALENTE, G. F. S. **Avaliação da eletrocoagulação no tratamento de efluente líquido da indústria de laticínios**. 117 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 2012.

VALENTE, G.F.S.; MENDONÇA, R. C. S.; PEREIRA, J. A. M.; The efficiency of electrocoagulation using aluminum electrodes in treating wastewater from a dairy industry. **Ciência Rural**, v. 45, p. 1713-1719, 2015.

VU, T. P.; VOGEL, A.; KERN, F.; PLATZ, S.; MENZEL, U.; GADOW, R. Characteristics of an electrocoagulation–electroflotation process in separating powdered activated carbon from urban wastewater effluente. **Separation and Purification Technology**, v. 134, p. 196-203, 2014.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A ARC possui altos teores de sólidos dissolvidos na forma de açúcares e matéria orgânica finamente particulada volátil que apresentaram baixa eficiência de remoção pela técnica eletrolítica. A combinação desses compostos, elevam a DQO interferindo na eficiência de remoção dessa variável no tempo empregado. Observou-se também, que em elevadas densidades de corrente associadas às características supracitadas, a turbidez salta a valores mais altos que os naturais do efluente devido a coagulação dos sólidos dissolvidos, interferindo, diretamente na leitura na forma de sólidos suspensos.

A baixa eficiência de remoção da DQO nas condições estudadas, quando comparados a outras técnicas de tratamento da ARC e à eletrolítica aplicada a outros efluentes, se deve aos baixos TDH's aplicados nesse estudo. Nessa circunstância, não ocorre a degradação dos compostos presentes por eletro-oxidação, última etapa do processo eletrolítico. Assim, a aplicação de processos oxidativos avançados (POA's) associados aos eletrolíticos poderiam auxiliar a degradação da parte orgânica presente na ARC, tecnologia associada que demanda por estudos. Essa combinação reduziria o TDH e conseqüentemente o consumo de energia no tratamento da ARC, o que tornaria o tratamento eletrolítico ainda mais interessante.

A oscilação da variável turbidez com a aplicação de eletrodos de alumínio aponta a possibilidade de pesquisar e aplicar outros metais como eletrodos (Fe ou a combinação de eletrodos de Fe e Al).

O lodo gerado por esse sistema apresenta particularidades quando comparado aos demais sistemas de tratamentos biológicos, ao qual cita a resolução de aplicação em solos agriculturáveis. Assim, uma caracterização físico-química da espuma gerada e maneiras de reaproveitá-la podem carecer por pesquisas.

Detectou que o pH é uma das variáveis mais importantes no tratamento da ARC via eletrolítico. Sua elevação com o TDH influencia as demais variáveis monitoradas, como turbidez, concentração das espécies de alumínio geradas, ORP, entre outras. Logo, desenvolver estudos relacionados à influência do pH durante os processos associados à eletrofloculação, como a manutenção do pH em escalas constantes que favoreçam a oxidação do metal utilizado e o equilíbrio da turbidez, podem ajudar a determinar pontos ótimos e demais condições ideais no tratamento.

8. PRODUÇÕES RELACIONADAS À PESQUISA

- Artigo Aceito: “**Avaliação da taxa de remoção e custo do tratamento da água residuária do café por um sistema eletrolítico**”, na **Revista em Agronegócio e Meio Ambiente** (ISSN 1981-9951 Impressa) e (ISSN 2176-9168 On-line), v. 12, n. 3, jul-set, 2019.
- Artigo submetido: “**Definição do Tempo de Detenção Hidráulico (TDH) e da eficiência no tratamento da Água Residuária do Café por um sistema eletrolítico**”, Revista Virtual de Química em 04 de abril de 2018.
- Projeto de Pesquisa Aprovado: “**Classificação da água residuária de despulpamento do café de acordo com suas características físicas, químicas e biológicas**”. Edital Ifes PIBIC 2017 com 4 planos de trabalho (2 PIBIC e 2 PIBIC Jr).
- Livro em organização: “**Tratamento eletrolítico da Água Residuária do Café: desafios e oportunidades**”.
- Manual de análise de águas e efluentes (em organização) com as metodologias empregadas na presente pesquisa e demais projetos.
- Apoio na pesquisa laboratorial e participação da banca do Trabalho de Conclusão de Curso de Erick Duarte Vieira de Souza: “**Avaliação ecotoxicológica da água residuária do café através de bioensaios utilizando o organismo-teste *Danio rerio***”, Pós Graduação em Educação Ambiental e Sustentabilidade, Ifes Campus Ibatiba, 2018/1.
- Projeto de Pesquisa submetido e em avaliação: “**Viabilidade econômica do tratamento eletrolítico da água residuária do café**”. Edital FAPES Nº 21/2018 – UNIVERSAL.

APÊNDICE A - Desdobramento dos fatores Tempo, DP e DC para a ARC1

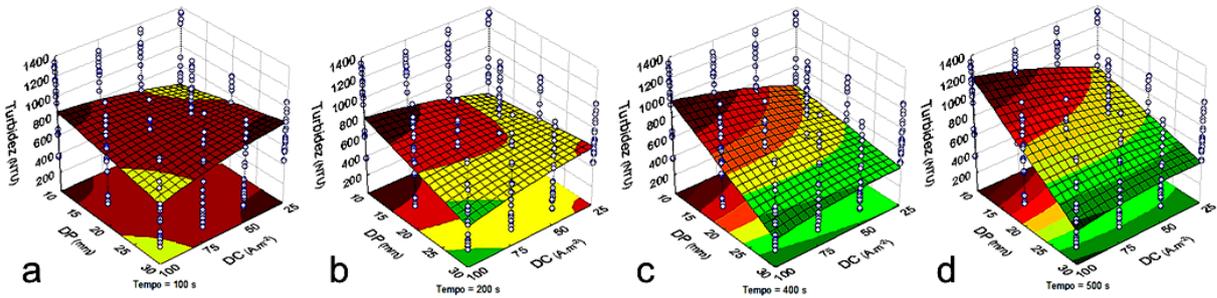


Figura 1 – Comportamento da variável Turbidez no fator Tempo em 100, 200, 400 e 500 s em função do DC x DP para a Água Residuária do Café sem recirculação (ARC1). Fonte: O Autor.

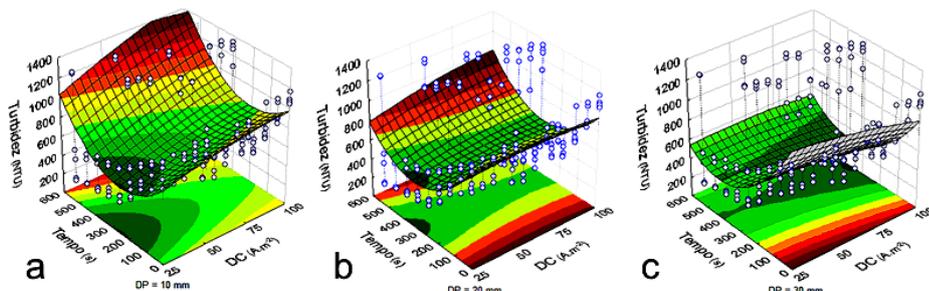


Figura 2 – Comportamento da variável Turbidez no fator DP em 10, 20 e 30 mm em função do Tempo x DC para a Água Residuária do Café sem recirculação (ARC1). Fonte: O Autor.

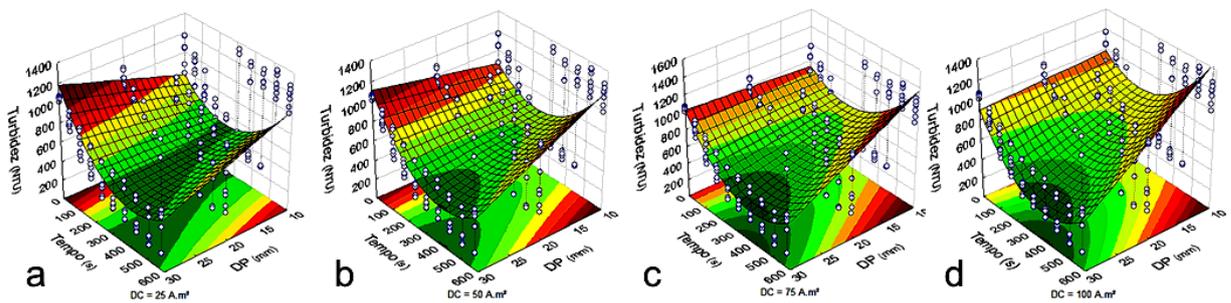


Figura 3 – Comportamento da variável Turbidez no fator DC em 25, 50, 75 e 100 A m² em função do Tempo x DP para a Água Residuária do Café sem recirculação (ARC1). Fonte: O Autor.

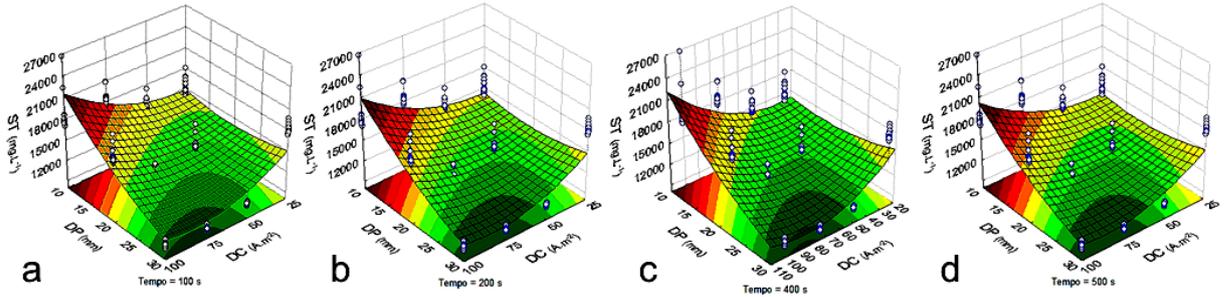


Figura 4 – Comportamento da variável Sólidos totais (ST) no fator Tempo em 100, 200, 400 e 500 s em função de DC x DP para a Água Residuária do Café sem recirculação (ARC1). Fonte: O Autor.

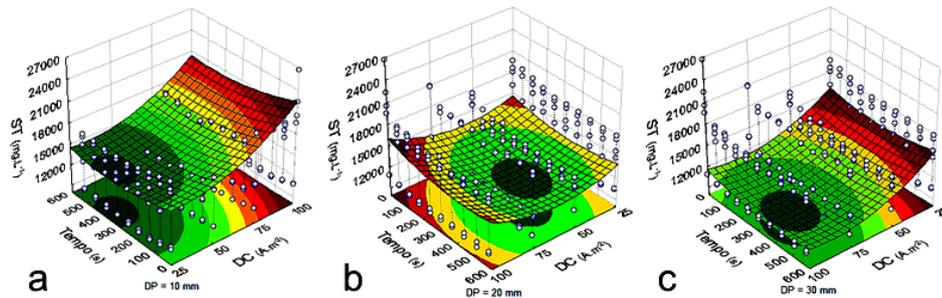


Figura 5 – Comportamento da variável Sólidos totais (ST) no fator DP em 10, 20 e 30 mm em função do Tempo x DC para a Água Residuária do Café sem recirculação (ARC1). Fonte: O Autor.

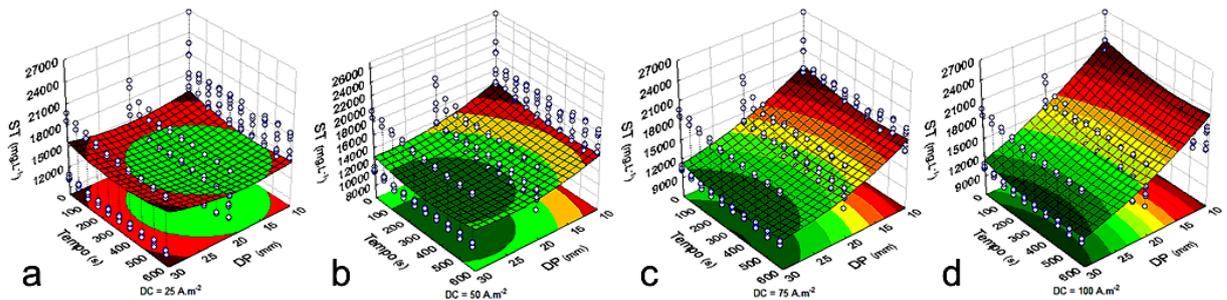


Figura 6 – Comportamento da variável Sólidos totais (ST) no fator DC em 25, 50, 75 e 100 $A \cdot m^{-2}$ em função do Tempo x DP para a Água Residuária do Café sem recirculação (ARC1). Fonte: O Autor.

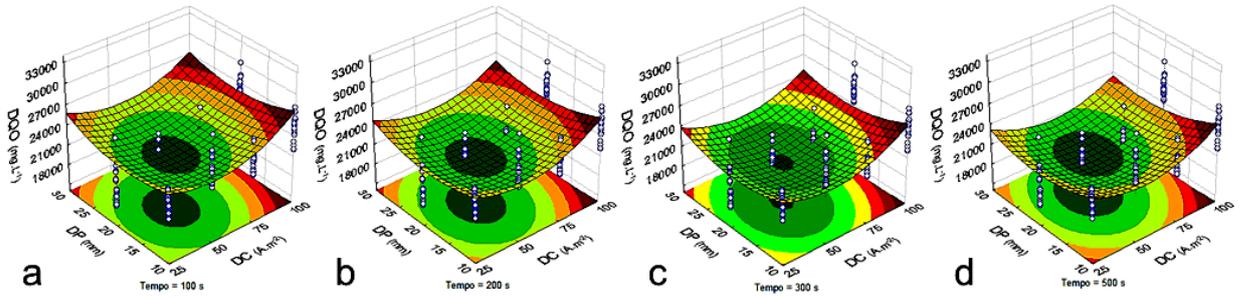


Figura 7 – Comportamento da variável Demanda Química de Oxigênio (DQO) no fator Tempo em 100, 200, 400 e 500 s em função de DC x DP para a Água Residuária do Café sem recirculação (ARC1). Fonte: O Autor.

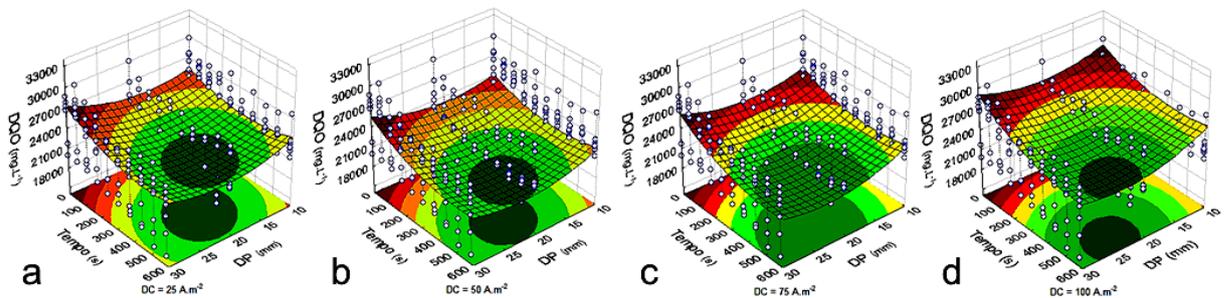


Figura 8 – Comportamento da variável Demanda Química de Oxigênio (DQO) no fator DC em 25, 50, 75 e 100 $A \cdot m^{-2}$ em função do Tempo x DP para a Água Residuária do Café sem recirculação (ARC1). Fonte: O Autor.

APÊNDICE B - Desdobramento dos fatores Tempo, DP e DC para a ARC2

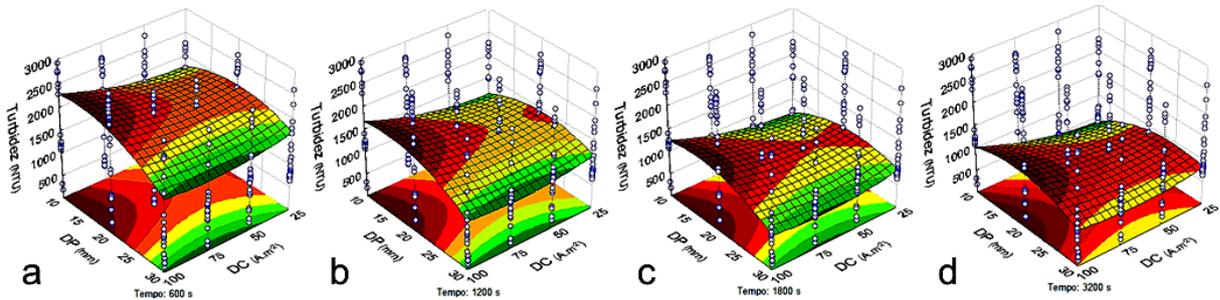


Figura 1 – Comportamento da variável Turbidez no fator Tempo em 600, 1200, 1800 e 3200 s em função do DC x DP para a Água Residuária do Café com recirculação (ARC2). Fonte: O Autor.

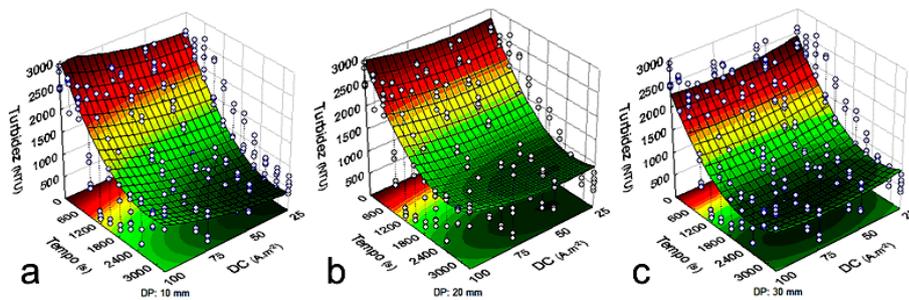


Figura 2 – Comportamento da variável Turbidez no fator DP em 10, 20 e 30 mm em função do Tempo x DC para a Água Residuária do Café com recirculação (ARC2). Fonte: O Autor.

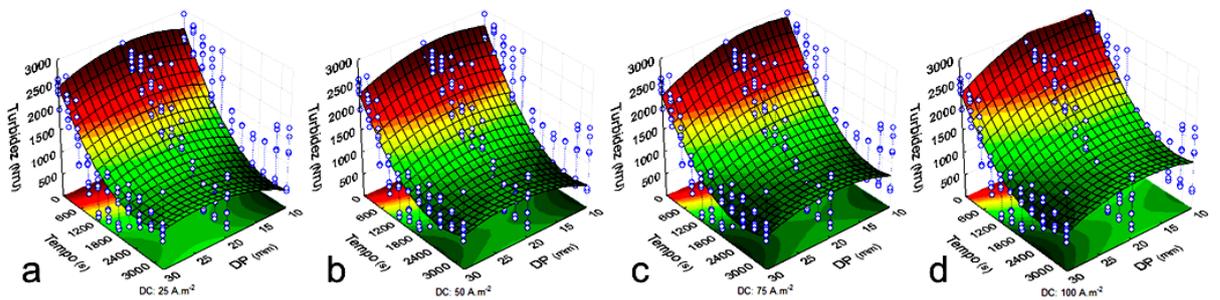


Figura 3 – Comportamento da variável Turbidez no fator DC em 25, 50, 75 e 100 A m⁻² em função do Tempo x DP para a Água Residuária do Café com recirculação (ARC2). Fonte: O Autor.

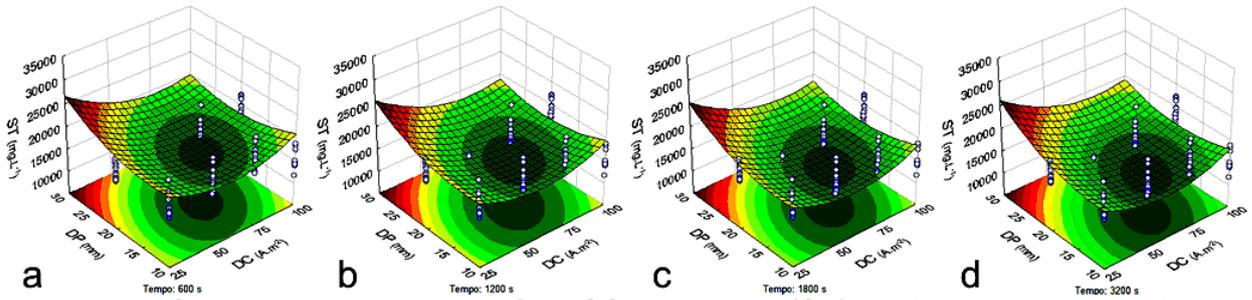


Figura 4 – Comportamento da variável Sólidos totais (ST) no fator Tempo em 600, 1200, 1800 e 3200 s em função de DC x DP para a Água Residuária do Café com recirculação (ARC2). Fonte: O Autor.

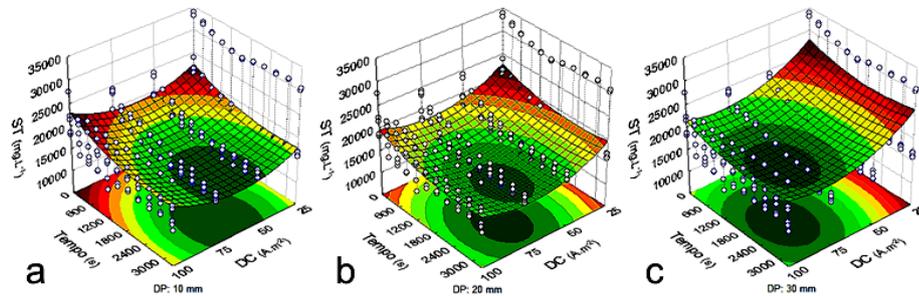


Figura 5 – Comportamento da variável Sólidos totais (ST) no fator DP em 10, 20 e 30 mm em função do Tempo x DC para a Água Residuária do Café com recirculação (ARC2). Fonte: O Autor.

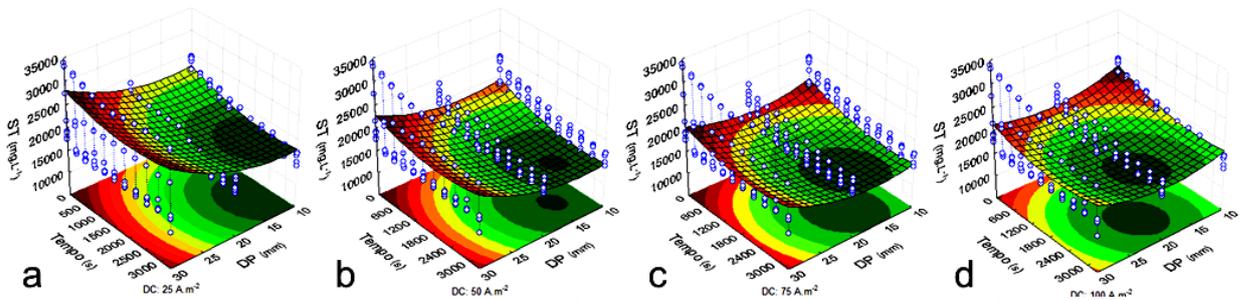


Figura 6 – Comportamento da variável Sólidos totais (ST) no fator DC em 25, 50, 75 e 100 $A\ m^{-2}$ em função do Tempo x DP para a Água Residuária do Café com recirculação (ARC2). Fonte: O Autor.

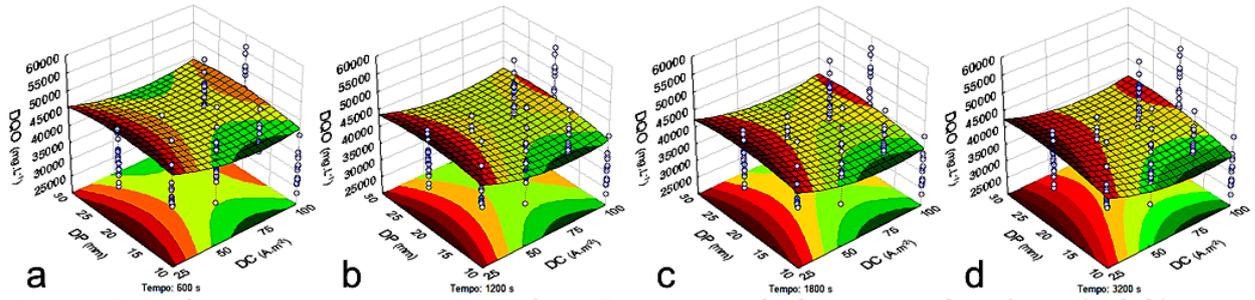


Figura 7 – Comportamento da variável Demanda Química de Oxigênio (DQO) no fator Tempo em 600, 1200, 1800 e 3200 s em função de DC x DP para a Água Residuária do Café com recirculação (ARC2). Fonte: O Autor.

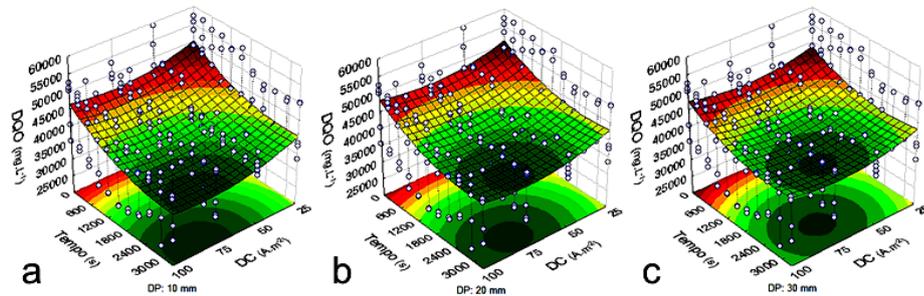


Figura 8 – Comportamento da variável Demanda Química de Oxigênio (DQO) no fator DP em 10, 20 e 30 mm em função do Tempo x DC para a Água Residuária do Café com recirculação (ARC2). Fonte: O Autor.

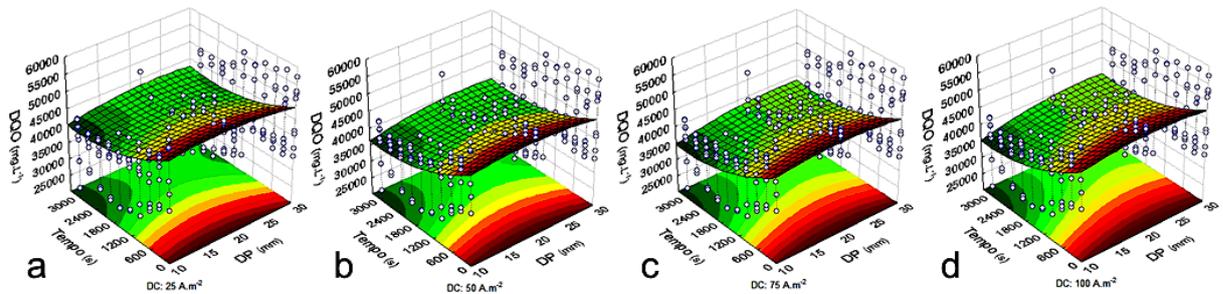


Figura 9 – Comportamento da variável Demanda Química de Oxigênio (DQO) no fator DC em 25, 50, 75 e 100 A m⁻² em função do Tempo x DP para a Água Residuária do Café com recirculação (ARC2). Fonte: O Autor.