

Artigo

Avaliação da Qualidade de Águas Residuárias de Indústria Cafeeira Submetidas ao Tratamento Eletrolítico

Gardiman Junior, B. S.;* Guimaraes, D.; Garcia, G. O.

Rev. Virtual Quim., 2021, 13 (2), no prelo. Data de publicação na Web: 3 de Fevereiro de 2021

<http://rvq.sbq.org.br>

Quality Evaluation of Coffee Industry Wastewater Submitted to Electrolytic Treatment

Abstract: Coffee Waste Water (CWW) has a high polluting potential if released into the environment without treatment, requiring research for alternatives that reduce the concentration of its pollutants. For this reason, the objective of this work was to evaluate how the quality of CWW submitted to electrolytic treatment reflected in the variables: sugars, phenols and total solids, aluminum, electrical conductivity, Chemical Oxygen Demand (COD), redox potential (ORP), pH, turbidity and temperature throughout the treatment. An electrolytic reactor with a volume of 1 L was used in a configuration of electrodes in polar mode in parallel, plate distance (DP) of 20 mm, current density (DC) of 100 A m⁻² and intervals of effluent collection in the reactor every 1-minute operating in batch. It was found that turbidity is influenced by pH and by the CWW characteristics, such as dissolved solids. Part of the aluminum generated in the reactor is incorporated into the floated sludge and the removal of some pollutants is low when assessing the behavior of the COD, sugars and total solids, while the turbidity and total phenols showed satisfactory removals. Under the conditions evaluated, the treatment showed an oxidative potential to CWW, favoring the removal of organic compounds over time.

Keywords: Environmental contamination; electrolytic treatment; electrocoagulation; electroflocculation.

Resumo

Abstract: A Água Residuária do Café (ARC) apresenta alto potencial poluidor se lançada no meio ambiente sem tratamento, demandando pesquisas por alternativas que reduzam a concentração de seus poluentes. Por esse motivo, objetivou-se avaliar a qualidade da ARC submetida ao tratamento eletrolítico refletida nas variáveis: açúcares, fenóis e sólidos totais, alumínio, condutividade elétrica, Demanda Química de Oxigênio (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 monopolar 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 a cada 1 minuto operando em batelada. Detectou-se que a turbidez é influenciada pelo pH e pelas características da ARC, como os sólidos dissolvidos. Parte do alumínio gerado no reator é incorporado ao lodo flotado e a remoção de alguns poluentes é baixa quando avaliado 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: Contaminação ambiental; tratamento eletrolítico; eletrocoagulação; eletrofloculation.

* Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Espírito Santo, Coordenadoria de Meio Ambiente, Campus Ibatiba, CEP 29395-000, Ibatiba-ES, Brasil.

 benvindo.gardiman@ifes.edu.br
DOI: [10.21577/1984-6835.20200149](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20200149)

Avaliação da Qualidade de Águas Residuárias de Indústria Cafeeira Submetidas ao Tratamento Eletrolítico

Benvindo S. Gardiman Junior,^{a,*} Damaris Guimarães,^b Giovanni de O. Garcia^b

^a Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Espírito Santo, Coordenadoria de Meio Ambiente, Campus Ibatiba, CEP 29395-000, Ibatiba-ES, Brasil.

^b Universidade Federal do Espírito Santo, Departamento de Engenharia Rural, CEP 29500-000, Alegre-ES, Brasil.

*benvindo.gardiman@ifes.edu.br

Recebido em 19 de Março de 2020. Aceito para publicação em 14 de Novembro de 2020.

1. Introdução

2. Materiais e Métodos

2.1. Reator usado nos ensaios

2.2. Amostras coletadas e ensaiadas

2.3. Reagentes

2.4. Quantificação de remoção das espécies analisadas

2.5. Quantificação da massa de alumínio incorporado na amostra

3. Resultados e Discussão

4. Conclusão

1. Introdução

O tratamento eletroquímico aplicado em águas residuárias permite a geração de íons coagulantes *in situ*, (eletrocoagulação) proporcionando uma alta eficiência de remoção em sistemas compactos, associados à simplicidade dos equipamentos empregados.^{1,2,3} Esta técnica envolve basicamente processos de reação de dissolução de cátions do metal usado no anodo com simultâneas formações de hidróxidos e gás hidrogênio no catodo.² 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 coloides nesses agentes e, d)

remoção por sedimentação, para os mais densos, ou flotação para os menos densos.⁴

Dentre as principais vantagens apresentada pela técnica eletroquímica, quando comparada aos métodos convencionais de tratamento de águas residuárias, destacam-se: alta eficiência na remoção de sólidos suspensos, sistema compacto, custos relativamente baixos e possibilidade de automação.⁴ Entretanto, longos Tempos de Retenção Hidráulico (TRH's) proporcionam um aumento progressivo do pH,⁵ da turbidez^{6,7} e das formas de alumínio gerados,^{2,3} característica própria dessa técnica e que será melhor detalhada adiante.

A Água Residuária do Café (ARC) é gerada quando os frutos são descascados e desmucilados por *via* úmida, visando aumentar a qualidade e agregar valor ao produto final.⁸ Esse efluente apresenta

alta concentração de potássio, sólidos dissolvidos e demais espécies iônicas, proporcionando alta condutividade elétrica. Além dessas espécies inorgânicas, pode conter também açúcares, proteínas, amido, pectina, compostos fenólicos, nitrogênio total, fósforo total⁹ e, principalmente, matéria orgânica, necessitando de tratamento para posterior reuso na unidade de processamento.¹⁰ Neste sentido, a técnica eletrolítica surge como uma alternativa interessante no tratamento da Água Residuária do Café (ARC).

Na literatura científica existem poucas pesquisas que empregam o processo eletrolítico no tratamento da ARC,^{11,12} e é pouco explorado 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 e o comportamento dos poluentes da ARC submetida ao tratamento eletrolítico refletida nas variáveis: açúcares, fenóis e sólidos totais, alumínio, condutividade elétrica, Demanda Química de Oxigênio (DQO), potencial redox (ORP), pH, turbidez e temperatura ao longo do tratamento.

2. Materiais e Métodos

2.1. Reator usado nos ensaios

Os experimentos foram realizados num reator eletrolítico (Figura 1) construído em vidro comercial, 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.^{1,7} 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.¹

2.2. Amostras coletadas e ensaiadas

A Água Residuária do Café (ARC) utilizada nos ensaios foi proveniente de uma propriedade agrícola que possui uma unidade de processamento (UP) dos grãos de café da espécie Arábica. As amostras da água residuária foram coletadas na UP, acondicionadas e armazenadas sob temperatura de 4 °C até a sua caracterização.

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, coordenadas UTM: 7.760.372 S e 237.041 E (Zona 24 K).

Durante os ensaios, realizaram-se coletas de 10 mL de amostras de ARC no ponto médio do interior do reator, operando em batelada. As condições empregadas nos experimentos foram: Distância de Placas (DP) de 20,00 mm, Densidade de Corrente (DC) de 100 A m⁻² e Tempo de Retenção Hidráulico (TRH) de 20,47 min., que visam favorecer a geração de produtos de alumínio pelo anodo e gases pelo catodo² que influenciarão na remoção e comportamento das demais variáveis. Foram realizadas 21 coletas em cada experimento com um intervalo de coleta de amostras no reator de 60 s. Os experimentos foram conduzidos em duplicata com no mínimo de 3 (três) vezes o tempo de retenção hidráulico (TRH) após apresentar elevação nos teores de turbidez.

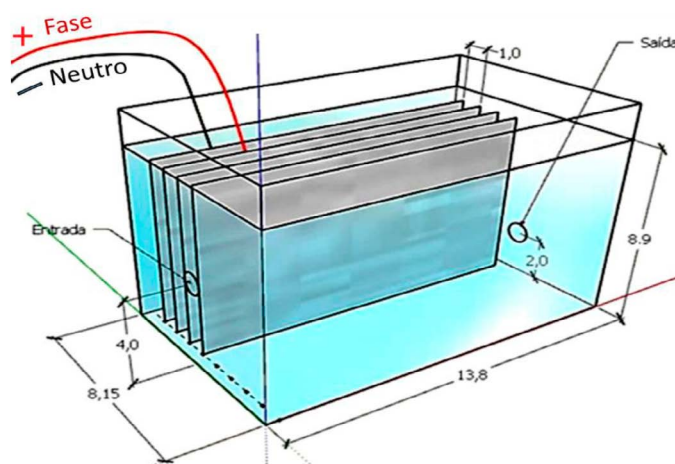


Figura 1. Desenho esquemático do reator eletrolítico utilizado nos ensaios. Fonte: O Autor

As amostras da ARC utilizadas nos experimentos possuíam características físico-químicas semelhantes às empregadas por Gardiman Junior *et al.*,⁷ 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 °C¹³ como também realizado por outros autores.^{14,15}

A tabela 1 apresenta as variáveis analisadas na ARC, equipamentos e métodos para detecção, formas de preservação, prazo para análise, volume mínimo e tipo de frasco, conforme os procedimentos descritos na NBR 9898.¹³

2.3. Reagentes

Todos os reagentes utilizados nas análises possuíam padrão analítico de pureza. As curvas analíticas usadas na determinação apresentaram ajuste mínimo de 99,00 %. Os equipamentos (pHmetro, balança, potenciômetro e turbidímetro) foram devidamente calibrados com os respectivos padrões antes das análises. Todas as análises foram realizadas em triplicatas.

2.4. Quantificação de remoção das espécies analisadas

A remoção das espécies analisadas (%) foi calculada com base na média dos valores encontrados 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_r, o final.

A taxa de remoção no tempo dá subsídio à discussão do comportamento da eficiência do sistema no tempo, já que avalia cada espécie com uma coleta inicial (t₀) e após um intervalo de “t” minutos até o final do ensaio (t_r).

Tabela 1. Parâmetros analisados na Água Residuária do Café, equipamentos e condições recomendadas pela NBR 9898¹³

Parâmetros	Equipamentos e métodos	Preservação	Prazo para análise	Volume Mínimo (mL)	Tipo frasco Polietileno (P), Vidro borossilicato (V)
Açúcares totais	Espectrofotômetro ¹⁶	4 °C	24 h	200	P, V
Condutividade elétrica	Condutivímetro de eletrodo	4 °C	28 dias	500	P, V
Cor	Espectrofotômetro ¹⁷	4 °C	48 h	300	P, V
DQO	Espectrômetro UV-Vis – Tubos de digestão ¹⁷	H ₂ SO ₄ conc. até pH < 2 4 °C	7 dias	100	P, V
Fenóis totais	Espectrômetro UV-Vis – Método de Folin Ciocalteu	H ₃ PO ₄ 1:0 até pH < 2 4 °C	24 h	1000	V
Fósforo total	Espectrômetro UV-Vis – Colorimétrico ¹⁷	H ₂ SO ₄ conc. até pH < 24 °C	28 dias	200	V
Nitrogênio total Kjeldahl	Destilador de N – Titulação ¹⁷	H ₂ SO ₄ conc. até pH < 24 °C	7 dias	1000	P, V
pH	pHmetro ¹⁷	4 °C	6 h	200	P, V
Potássio	Espectrômetro de absorvância em chama NBR 13810 ¹⁸	HNO ₃ conc. até pH < 2	180 dias	1000	P, V
Sólidos Totais	Gravimétrico ¹⁷	4 °C	7 dias	1000	P, V
Turbidez	Turbidímetro ¹⁷	Refrigerar e Manter ao abrigo da luz	24 h	200	P, V

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

2.5. Quantificação da massa de alumínio incorporado na amostra

A massa de alumínio calculado ($Mel_{\text{calculado}}$) teoricamente, ou seja, a quantidade de metal que será incorporado no efluente foi estimado pela Equação:^{1,3,19}

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

em que:

$Mel_{\text{calculado}}$ = 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,

$M_{\text{Al}} = 26,982 \text{ g mol}^{-1}$;

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

F = constante de Faraday, $96.485 \text{ C mol}^{-1}$.

3. Resultados e Discussão

Os resultados encontrados para as amostras da água residuária do café (ARC) são apresentados na tabela 2. Os valores de turbidez, pH e Condutividade elétrica (CE) estão próximas as encontradas por Gardiman Junior *et al.*,⁷ variáveis de rápida mensuração utilizada na padronização dos efluentes. Os demais resultados analíticos obtidos para a ARC estão próximos aos encontrados por Eustáquio *et al.*,²⁰ Matos *et al.*¹⁵ e Selvamurugan *et al.*,²¹ quando estudaram o tratamento da ARC.

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 2.

Para os parâmetros analisados, observa-se que a maior remoção ocorre nos minutos iniciais e, em seguida, se estabiliza (Figura 2). 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. 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,^{6,22,23,24} entretanto não apresentaram possíveis causas detalhadamente. Estudos realizados por Gardiman Junior *et al.*⁷ constataram 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 flocos²³ impedindo a passagem da luz na amostra durante a detecção pelo turbidímetro.

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

Tabela 2. Resultados analíticos encontrados para as amostras de Águas Residuárias do Café

Parâmetros analisados*	Unidade	ARC
		Resultados encontrados
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

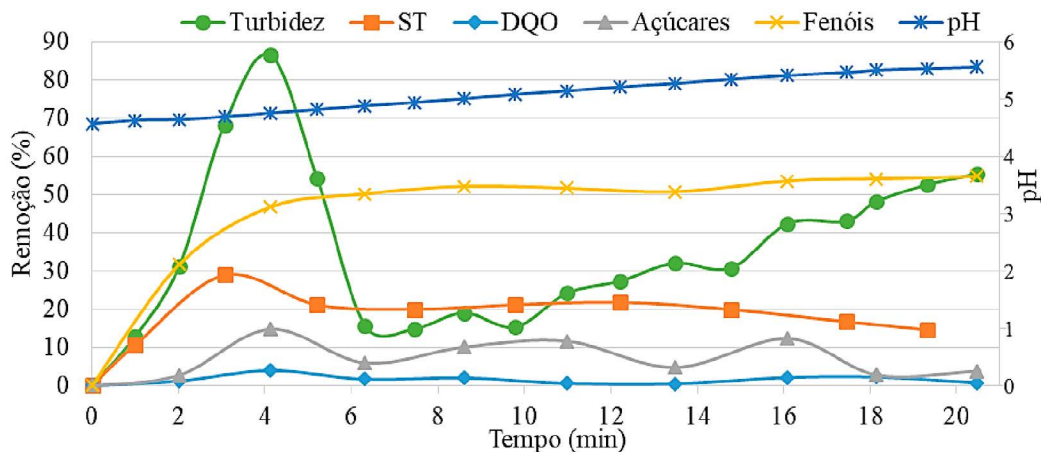


Figura 2. Comportamento em termos de remoção (%) das variáveis turbidez, sólidos totais (ST), demanda química de oxigênio (DQO), açúcares totais e fenóis totais (eixo y a esquerda) e do pH (eixo y a direita) em função do tempo (em min.) para a Água Residuária do Café (ARC)

poliméricas em intervalos específicos de pH, ao alterar a concentração das espécies formadas e sua relação proporcional.^{26,27} Essa alteração conduz à insolubilidade da espécie $Al(OH)_3$, em valores de pH entre 5,0 e 6,0,²⁷ interferindo na turbidez, seja na formação de pequenos coágulos ou flocos e posterior formação de sólidos suspensos ou aspecto gelatinoso.

Os intervalos de pH observados no presente estudo (de 4,6 a 5,7) indicam a predominância de espécies hidrolisadas de Al^{3+} com cargas positivas (+) no meio [$Al(OH)^{2+}$, $Al_2(OH)_2^+$, $Al(OH)^{2+}$, 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.

A figura 3 ilustra a massa de alumínio produzido teoricamente ($Mel_{calculado}$), a concentração monitorada no reator ($Al_{observado}$) e o comportamento do pH do meio em função do tempo no decorrer do tratamento eletrolítico da Água Residuária do Café (ARC).

Observa-se que a concentração de alumínio monitorada ($Al_{observado}$) no efluente ficou abaixo da produzida teoricamente pelo sistema ($Mel_{calculado}$) 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.²³

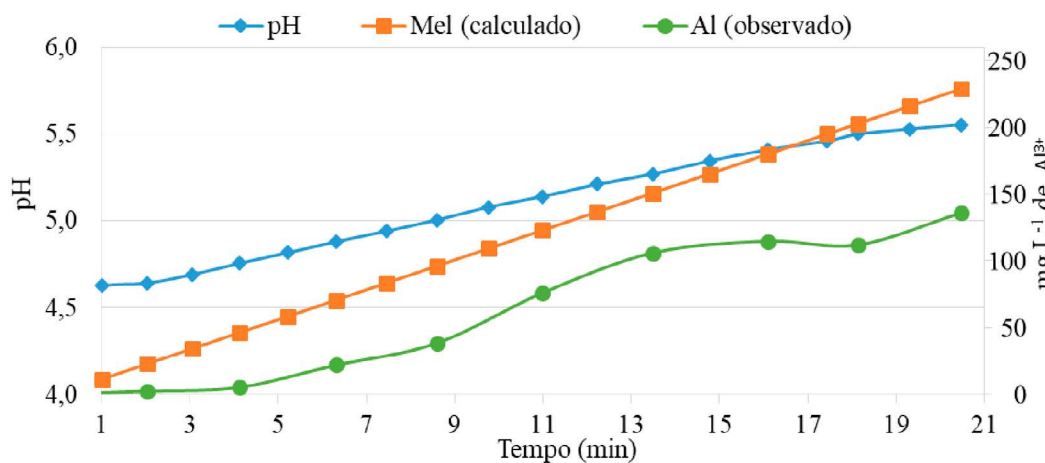


Figura 3. Concentração de alumínio no efluente do reator ($Al_{observado}$) e massa de alumínio produzido teoricamente ($Mel_{calculado}$) (eixo y a direita) e o comportamento do pH no tempo (eixo y a esquerda) durante o tratamento eletrolítico da Água Residuária do Café (ARC)

Olodo flota 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 foi retirado com espátulas utilizadas em laboratório.

Drogui *et al.*²⁸ 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 10.004,²⁹ 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 desta norma.

Quanto à disposição em solos, para fins de comparação, destaca-se que a resolução CONAMA nº 375,³⁰ 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 agrônômico 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,⁵ principalmente quando aplicado baixas correntes e TRH's acima de 60 minutos à efluentes com baixa condutividade elétrica.³ 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.³⁴

O diagrama de *Pourbaix* apresenta que a região de passivação (pH entre 5 a 9) e potencial aplicado (entre -1 a 1 V) correspondem justamente às condições do estudo, onde o pH chegou a 5,7. Nessas condições, a alumina (Al_2O_3) forma uma camada protetora de óxidos na superfície do anodo, evitando a formação de espécies solúveis.³⁴ 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 5 apresenta fotos sob ampliação de 20 vezes, utilizando um microscópio óptico, da

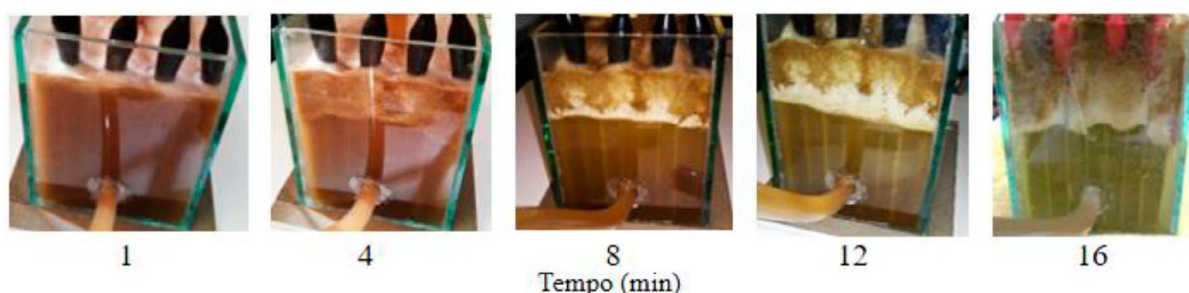


Figura 4. Aspecto do efluente na saída do reator durante um experimento nas condições avaliadas para o tratamento da água residuária do café (ARC)

corrosão das placas (eletrodos) utilizados como anodo nos ensaios de eletroflotação da ARC.

A formação de orifícios nas placas após o tratamento eletrolítico (Figura 4c), 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. A figura 4d diferencia uma placa antes e depois do uso, na qual a passivação apresenta-se de forma nítida na placa a direita utilizada ao final do tratamento do efluente.

A explicação da impregnação de material e passivação da placa 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,¹ ou seja, logo no início do tratamento (Figura 2).

Essa adesão da matéria orgânica é uma das vias que conduz a passivação do eletrodo, reduzindo 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. Esse fenômeno gera um aumento da resistividade no efluente e, conseqüentemente, a redução na eficiência por perda de capacidade de gerar coagulante.²⁵

Entre as formas de minimizar a passivação dos eletrodos, destacam-se: a inversão de polarização em intervalos regulares de tempo,¹ a utilização de corrente alternada,⁴ a agitação do efluente no reator,²³ a limpeza mecânica, a adição de íons de cloro e alteração do pH.³¹ 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 6. Evidencia-se uma elevação da temperatura (em $5,8\text{ }^\circ\text{C}$), um leve decréscimo da CE (em $0,19\text{ mS cm}^{-1}$) e do ORP (em 100 mV). O aumento da temperatura no reator é ocasionado pelo efeito *Joule*³² que transforma energia elétrica em energia térmica.

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,³³ 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.

O decréscimo observado do ORP no efluente pode estar relacionado à passivação dos eletrodos, pois há uma menor corrente elétrica em trânsito e menor degradação da matéria orgânica no decorrer do 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,³⁴ 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.³⁸ Corroborando com essa afirmativa, os valores de pH abaixo de $7,0$ observados durante o tratamento da ARC, a presença de O_2 e Al^{3+} , produtos da eletrólise e, a ausência

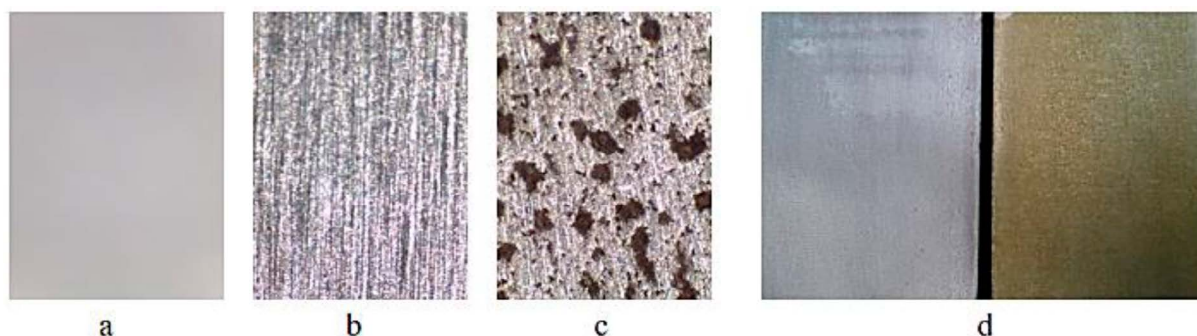


Figura 5. Visualização das alterações superficiais no eletrodo de alumínio (anodo): (a) antes do uso, (b) lixada para primeiro uso, (c) placa após cerca de 20 usos e (d) comparação entre uma placa com e sem uso, ampliada em 20 vezes

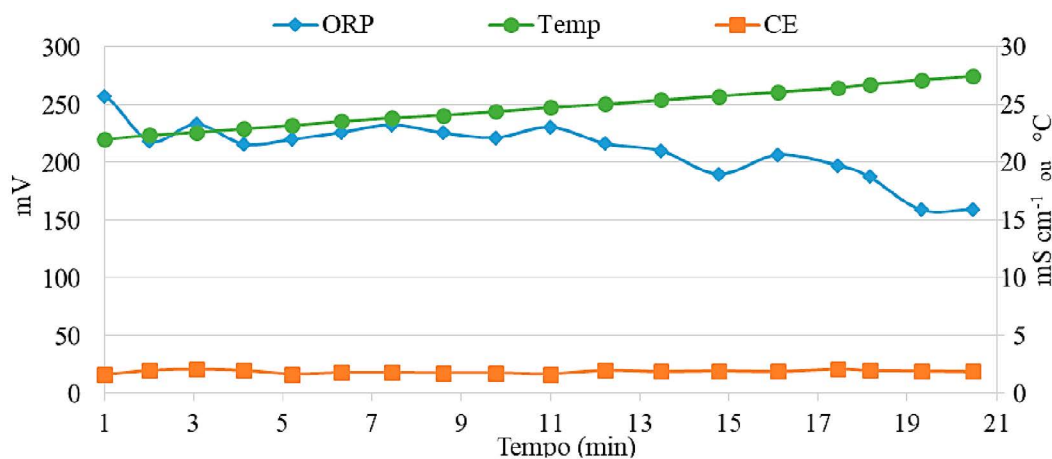


Figura 6. Comportamento do potencial redox (ORP) (eixo y a esquerda) e da temperatura (Temp) e condutividade elétrica (CE) (eixo y a direita) durante o tratamento da água residuária do café (ARC)

de micro-organismos e outros íons aceptores de elétrons, garantindo a condição oxidante da ARC e favorecendo o tratamento eletrolítico.

A tabela 3 apresenta o tempo de Retenção hidráulica (TRH) onde ocorreu o melhor desempenho do tratamento e a eficiência de remoção para cada parâmetro monitorado.

Destaca-se uma remoção ínfima da DQO em aproximadamente 4 % e de açúcares totais em 14,8 % (Tabela 3). 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,³⁵ 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,⁹ apresentam baixas eficiências de remoção de DQO por eletrofloculação.^{9,36} Itera-se ainda, que as baixas remoções podem ter sido ocasionadas pelo

reduzido TRH aplicado no tratamento, tendência também detectada por Tchamango *et al.*³⁸ no tratamento eletroquímico, em modo batelada, de um efluente sintético de leite e Chen *et al.*³⁷, 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.*⁷ 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.^{1,2,3,34}

A remoção da turbidez ocorre por flotação de sólidos suspensos, demandando pela eletroflotação dos sólidos dissolvidos que ocorre após a floculação.¹

A remoção dos compostos fenólicos se deu pela eletro-oxidação no tempo, justificando o maior TRH e remoção encontrados. Diversas pesquisas

Tabela 3. Tempo de Retenção hidráulica (TRH) 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 (ARC)

Parâmetros analisados ¹	TRH ² (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

¹Parâmetros: DQO: Demanda Química de Oxigênio; ST: Sólidos Totais; ²TRH: Tempo de Retenção Hidráulica

corroboram com o citado e acenam para uma área promissora de pesquisa na redução desses compostos tóxicos em efluentes domésticos e agroindustriais.^{40,41} 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, pois 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.³⁹ Com efeito, remoções de 54,7 % em 20,41 minutos como observado neste estudo são plausíveis, diante de tamanha periculosidade.

4. Conclusão

Pelos resultados encontrados nos ensaios, detecta-se que a avaliação do comportamento das variáveis no tratamento eletrolítico da Água Residuária do Café (ARC) subsidia o entendimento das suas interrelações, abrindo novas possibilidades de pesquisas para emprego da tecnologia estudada em escala maiores, combinados ou não a outros processos, como os oxidativos avançados.

Em virtude disso, conclui-se que o comportamento da turbidez no tempo é influenciado pelos produtos gerados na eletrólise, pelo pH que aumenta linearmente e pelos teores de sólidos dissolvidos presentes no efluente.

O pH é uma das variáveis que mais são influenciadas e, no decorrer do processo, influenciam o tratamento eletrolítico. Dado o exposto, como observado nessa pesquisa, valores próximos de 5,0 apresentam limitações na remoção da turbidez por insolubilizar algumas espécies iônicas e poliméricas formadas durante o tratamento, além de ocorrer a passivação dos eletrodos e reduzir a remoção das demais variáveis.

Quanto ao alumínio, parte da massa excedente gerada no reator está na forma insolúvel no efluente e sai no lodo flotado, não permitindo o classificar como perigoso ou restritivo à aplicação em solos agrícolas para fins de destinação.

O tratamento eletrolítico da ARC na condição conduzida, induziu à oxidação de compostos orgânicos da ARC, sobretudo os compostos fenólicos que são extremamente tóxicos ao meio ambiente, indicando ser promissor na remoção desses

compostos tóxicos (fenóis), auxiliando, por exemplo, o tratamento biológico posteriormente do efluente.

Para a DQO, açúcares totais e sólidos totais, as baixas remoções evidenciadas sugerem a necessidade de um tratamento complementar ao eletrolítico.

Referências bibliográficas

- ¹ 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* **2004**, *1*, 199. [[CrossRef](#)]
- ² Kabdaşlı, I.; Arslan-Alaton, I.; Ölmez-Hanci, T.; Tünay, O. Electrocoagulation applications for industrial wastewaters: a critical review. *Environmental Technology Reviews* **2012**, *1*, 02. [[CrossRef](#)]
- ³ Kuokkanen, V.; Kuokkanen, T.; Rämö, J.; Lassi, U.; Recent applications of electrocoagulation in treatment of water and wastewater- A Review. *Green and Sustainable Chemistry* **2013**, *3*, 89. [[CrossRef](#)]
- ⁴ 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* **2014**, *31*, 693. [[CrossRef](#)]
- ⁵ Kobya M, Demirbas E., Can O.T. Treatment of levafix orange textile dye solution by electrocoagulation. *Journal Hazard Mater* **2006**, *132*, 283 [[CrossRef](#)]
- ⁶ Barbosa, I. M.; Teran, F. J. C. Eletrocoagulação-floculação aplicada ao tratamento de efluentes gerados na indústria e reciclagem de plásticos. *Holos Environment* **2009**, *9*, 93. [[CrossRef](#)]
- ⁷ 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* **2019**, *12*, 3. [[CrossRef](#)]
- ⁸ 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*. Embrapa Café: Brasília, 2014. [[Link](#)]
- ⁹ 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* **2010**, *26*, 514. [[Link](#)]
- ¹⁰ Soares, S. F.; Moreli, A. P.; Donzeles, S. M. L.; Prezotti, L. C. *Reúso da água na produção de café cereja descascado*. Embrapa Café: Brasília, 2013. [[Link](#)]

- ¹¹ Asha. G.; Kumar, B. M. Coffee pulping wastewater treatment by electrochemical treatment followed anaerobic sequencing batch reactor. *International Journal of Scientific & Engineering Research* **2015a**, *6*, 7. [Link]
- ¹² 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* **2015b**, *9*, 74. [CrossRef]
- ¹³ Associação Brasileira de Normas Técnicas; *Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores*: 9898. Rio de Janeiro, 1987. [Link]
- ¹⁴ 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* **2015**, *35*, 941. [CrossRef]
- ¹⁵ 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* **2007**, *27*, 544. [CrossRef]
- ¹⁶ Albarici, T. R.; Freitas, D. M.; Pessoa, J. D. C. *Protocolos de análise para polpa de açaí: um guia prático de consulta*. Embrapa Instrumentação Agropecuária: São Paulo, 2009. [Link]
- ¹⁷ American Public Health Association. *Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater*, 22 ed., APHA: Washington, 2012. [Link]
- ¹⁸ Associação Brasileira De Normas Técnicas; *Água - Determinação de potássio e sódio - Método da espectrometria de absorção atômica por chama*: 13810, Rio de Janeiro, 1997. [Link]
- ¹⁹ Holt, P. K.; Barton, G. W.; Mitchell, C. A. The future for electrocoagulation as a localised water treatment technology. *Chemosphere* **2005**, *59*, 355. [CrossRef]
- ²⁰ 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*, **2014**, *9*, 435. [CrossRef]
- ²¹ Selvamurugan, M.; Doraisamy, P.; Maheswari, M., Nandakumar, N. B. High rate anaerobic treatment of coffee processing wastewater using upflow anaerobic hybrid reactor. *Iranian Journal Environmental Health Science and Engineering* **2010**, *7*, 129. [Link]
- ²² 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* **2017**, *40*, 447. [CrossRef]
- ²³ Valente, G. F. S.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de Viçosa, 2012. [Link]
- ²⁴ 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* **2015**, *45*, 1713. [CrossRef]
- ²⁵ Crespilho, F. N.; E Rezende, M. O. O. Tratamento de efluente da indústria de processamento de coco utilizando eletroflotação. *Química Nova*, **2004**, *27*, 3. [Link]
- ²⁶ Kinraide, T. B. Identity of the rhizotoxic aluminium species. *Plant and Soil* **1991**, *134*, 1. [CrossRef]
- ²⁷ 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* **2014**, *134*, 196. [CrossRef]
- ²⁸ Drogui, P.; Asselin, M.; Brar, S. K.; Benmoussa, H. Blais, J. F. Electrochemical removal of poluentes from agro-industry wastewaters. *Separation and Purification Technology*, **2008**, *61*. [CrossRef]
- ²⁹ Associação Brasileira De Normas Técnicas; *Resíduos Sólidos - Classificação*: 10.004, Rio de Janeiro, 2004. [Link]
- ³⁰ Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente, Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 14 outubro 2020.
- ³¹ Chen, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology* **2004**, *38*, 11. [CrossRef]
- ³² Ferreira, L. H. *Eletroflotação: sua história e variáveis*, 1a ed, Leticia Henn Ferreira: São Paulo, 2014.
- ³³ 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. [Link]
- ³⁴ Jardim, W. F. Medição e interpretação de valores do potencial redox (E_H) em matrizes ambientais. *Química Nova* **2014**, *37*, 7. [CrossRef]

- ³⁵ 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* **2007**, *56*, 1. [[CrossRef](#)]
- ³⁶ 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* **2016**, *73*, 1418. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ³⁷ Chen X.; Chen G.; Yue P.L.; Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation. *Separation and Purification Technology* **2000**, *19*, 1. [[CrossRef](#)]
- ³⁸ Tchamango S., Nansu-Njiki C.P.; Ngameni E., Hadjiev D.; Darchen A. Treatment of dairy effluents by electrocoagulation using aluminium electrodes. *Science of the Total Environment* **2010**, *408*, 1. [[CrossRef](#)]
- ³⁹ 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*, **2010c**, *14*, 10. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁰ 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* **2015**, *7*, 4. [[CrossRef](#)]
- ⁴¹ Chakchouk, I.; Elloumi, N.; Belaid, C.; Mseddi, S.; Chaari, L.; Kallel, M. A combined electrocoagulation-electrooxidation treatment for dairy wastewater. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, **2017**, *34*, 01. [[CrossRef](#)]