

**CARACTERIZAÇÃO E OXIDAÇÃO DOS
COMPOSTOS ORGÂNICOS DAS ÁGUAS
RESIDUÁRIAS DA DESPOLPA ÚMIDA DOS
FRUTOS DO CAFEIRO**

MARAÍSA GONÇALVES

2006

MARAÍSA GONÇALVES

**CARACTERIZAÇÃO E OXIDAÇÃO DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS
NAS ÁGUAS RESIDUÁRIAS DA DESPOLPA ÚMIDA DOS FRUTOS DO
CAFEIEIRO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras,
como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação
em Agronomia, área de concentração em Agroquímica e
Agrobioquímica, para a obtenção do título de “Mestre”.

Orientador

Prof. Dr. Mário César Guerreiro

LAVRAS

MINAS GERAIS – BRASIL

2006

**Ficha Catalográfica Preparada pela Divisão de Processos Técnicos da
Biblioteca Central da UFLA**

Gonçalves, Maraísa

Caracterização e oxidação dos compostos orgânicos nas águas residuárias da despolpa úmida dos frutos do cafeeiro / Maraísa Gonçalves. -- Lavras: UFLA, 2006.

98 p. : il.

Orientador: Mário César Guerreiro.

Dissertação (Mestrado) – UFLA.

Bibliografia.

1. Café. 2. Despolpa. 3. Oxidação. 4. Água residuária. 5. Caracterização. 6. Cafeína. 7. Compostos fenólicos. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD-633.736

MARAÍSA GONÇALVES

**CARACTERIZAÇÃO E OXIDAÇÃO DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS
NAS ÁGUAS RESIDUÁRIAS DA DESPOLPA ÚMIDA DOS FRUTOS DO
CAFEIEIRO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Mestrado em Agronomia, área de concentração em Agroquímica e Agrobioquímica, para a obtenção do título de “Mestre”.

APROVADA em 17 de fevereiro de 2006

Prof. Dr Luiz Antônio Lima

DEG-UFLA

Prof. Dr. João José G. S. M. Marques

DCS-UFLA

PROF. DR. MÁRIO CÉSAR GUERREIRO

(UFLA)
Orientador

LAVRAS
MINAS GERAIS – BRASIL

AGRADEÇO

Especialmente aos professores, **Mário Guerreiro** pela confiança, informações, atenção, exemplo de inteligência, dedicação e, sobretudo profissionalismo e **Luiz Carlos** que muito me ensinou e ajudou durante esses anos, também um grande exemplo de ser humano. Não esquecerei o que fizeram por mim. Muito obrigada!

OFEREÇO

À todos da minha família, pela força e compreensão.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a **DEUS**, pelo dom da vida e pela amizade.

À minha família por seu carinho e amor incondicionais.

Aos professores João José, Luis Lima e Zuy, pelas sugestões apresentadas para o enriquecimento desse trabalho.

À duas amigas, que muito ajudaram e contribuíram no desenvolvimento dos experimentos, pessoas a quem admiro muito, **CRIS e ELAINE**. Obrigada de coração!

Às amigas Diana, Sarah, Regilene, Rachele e minha irmã Cláudia, pelo apoio, amizade e carinho.

Às amigas de república Daniela, Jussara e Fernanda pela convivência, compreensão e apoio.

Às amigas do laboratório Kele, Ana Paula, Aline, Paulize, Eliane, Ana Cristina Fabiane, Vanézia e minhas “irmãzinhas” Cíntia, Ester e Fabiana, pela agradável convivência e grandiosas trocas de experiência.

Aos professores Walcleé, Malu, Adelir, Teo e Mateus, pelos ensinamentos, atenção e convivência diária.

Aos funcionários Selma, Dedé, Xulita, Lília e Miriam pelo apoio e atenção.

À todos do Departamento de Química pelo apoio na realização desse trabalho.

Enfim, a todos aqueles que participaram e torceram por esta conquista, o meu muito obrigada! Levarei boas lembranças de todos.

SUMÁRIO

| | Página |
|---|---------------|
| <i>RESUMO GERAL</i> | <i>i</i> |
| <i>GENERAL ABSTRACT</i> | <i>iii</i> |
| <i>CAPÍTULO 1</i> | <i>1</i> |
| <i>1 INTRODUÇÃO GERAL</i> | <i>1</i> |
| <i>2 REFERENCIAL TEÓRICO</i> | <i>3</i> |
| 2.1 Aspectos gerais..... | <i>3</i> |
| 2.2 O efluente da despolpa úmida dos frutos do cafeeiro | <i>4</i> |
| 2.3 Composição do fruto do cafeeiro | <i>5</i> |
| 2.3.1 Compostos fenólicos..... | <i>7</i> |
| 2.3.1.1 Taninos..... | <i>8</i> |
| 2.3.1.2 Ácidos clorogênicos..... | <i>10</i> |
| 2.3.2 Cafeína..... | <i>11</i> |
| 2.3.3 Açúcares..... | <i>12</i> |
| 2.4 Processos oxidativos avançados (POA)..... | <i>12</i> |
| 2.4.1 Processo Fenton..... | <i>13</i> |
| 2.4.2 Processo foto-Fenton | <i>15</i> |
| 2.4.3 Processo H ₂ O ₂ /UV..... | <i>16</i> |
| <i>3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</i> | <i>17</i> |
| <i>CAPÍTULO 2</i> | <i>22</i> |
| <i>CARACTERIZAÇÃO DAS ÁGUAS RESIDUÁRIAS DA DESPOLPA ÚMIDA DOS FRUTOS DO CAFEIRO</i> | <i>22</i> |
| <i>RESUMO</i> | <i>22</i> |
| <i>ABSTRACT</i> | <i>23</i> |
| <i>1 INTRODUÇÃO</i> | <i>24</i> |
| <i>2 MATERIAIS E MÉTODOS</i> | <i>26</i> |
| 2.1 Caracterização e localização do experimento | <i>26</i> |
| 2.2 Local de amostragem..... | <i>26</i> |

| | |
|--|-----------|
| 2.3 Análises físico-químicas | 27 |
| 2.3.1 Demanda química de oxigênio (DQO) e demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e matéria orgânica de fácil degradação..... | 28 |
| 2.3.2 pH | 28 |
| 2.3.3 Sólidos solúveis totais..... | 28 |
| 2.3.4 Açúcares totais, redutores e não redutores..... | 28 |
| 2.3.5 Nitrogênio total..... | 29 |
| 2.3.6 Compostos fenólicos..... | 29 |
| 2.3.7 Cafeína..... | 29 |
| 2.3.8 Metais, enxofre e fósforo | 29 |
| 2.4 Espectrometria de massas | 30 |
| 2.5 Saponificação da amostra | 31 |
| 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 32 |
| 3.1 Matéria orgânica..... | 32 |
| 3.2 Açúcares | 36 |
| 3.3 Sólidos solúveis totais | 40 |
| 3.4 Compostos fenólicos..... | 42 |
| 3.5 pH..... | 43 |
| 3.6 Cafeína..... | 44 |
| 3.7 Análise dos compostos obtidos por hidrólise alcalina | 46 |
| 3.8 Teor de metais, N, S e P, no efluente..... | 48 |
| 3.9 Análises do material particulado | 54 |
| 4 CONCLUSÕES..... | 57 |
| 5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 58 |
| CAPÍTULO 3 | 61 |
| OXIDAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS PRESENTES NO EFLUENTE DA DESPOLPA DOS FRUTOS DO CAFEIEIRO | 61 |
| RESUMO | 61 |
| ABSTRACT..... | 63 |

| | |
|--|----|
| <i>1 INTRODUÇÃO</i> | 65 |
| <i>2 MATERIAIS E MÉTODOS</i> | 67 |
| 2.1 Preparação dos materiais | 67 |
| 2.2 Caracterização dos materiais..... | 67 |
| 2.3 Testes de oxidação dos compostos modelos | 68 |
| 2.3.1 Sistema Fenton heterogêneo e foto-Fenton..... | 68 |
| 2.3.2 Sistema UV/H ₂ O ₂ | 69 |
| 2.4 Monitoramento dos processos de oxidação..... | 69 |
| <i>3 RESULTADOS E DISCUSSÕES</i> | 70 |
| 3.1 Caracterização dos materiais..... | 70 |
| 3.1.1 Difractometria de raios-X | 70 |
| 3.1.2 Espectroscopia no infravermelho (FTIR)..... | 71 |
| 3.1.3 Microscopia eletrônica de varredura..... | 72 |
| 3.1.4 Espectroscopia Mössbauer | 73 |
| 3.2 Oxidação dos compostos | 74 |
| 3.2.1 Oxidação da catequina | 75 |
| 3.2.2 Oxidação do ácido clorogênico | 78 |
| 3.2.3 Oxidação da cafeína..... | 82 |
| 4 CONCLUSÕES | 90 |
| <i>5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</i> | 91 |
| <i>ANEXO 1</i> | 92 |
| 1 Determinação da demanda química de oxigênio (DQO)..... | 92 |
| 2 Determinação da matéria orgânica de fácil oxidação..... | 93 |
| 3 Determinação da demanda bioquímica de oxigênio (DBO) | 94 |
| 4 Determinação de nitrogênio..... | 94 |
| 5 Determinação de fenol..... | 95 |
| 6 Açúcares | 95 |
| 7 Espectroscopia na região do infravermelho | 96 |
| 8 Espectroscopia Mössbauer..... | 96 |

| | |
|---|----|
| 9 Difractometria de raios X em materiais cristalinos..... | 97 |
|---|----|

RESUMO GERAL

GONÇALVES, Maráisa. **Caracterização e oxidação dos compostos orgânicos nas águas residuárias da despolpa úmida dos frutos do cafeeiro**. 2006. 98 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica e Agrobioquímica)-Universidade Federal de Lavras,¹ Lavras

A despolpa úmida dos frutos do cafeeiro é uma das atividades agrícolas geradoras de grande carga poluidora, sua grande desvantagem é o grande volume de água utilizada que, geralmente, volta ao meio com qualidade muito inferior. O presente estudo teve como objetivo estudar a composição orgânica desse efluente, preparar e testar catalisadores para a oxidação dos possíveis compostos nele presentes. Foram realizadas três coletas do efluente, duas na fazenda experimental da EPAMIG (Machado, MG) e uma no Cepecafé-UFLA, MG. As coletas foram realizadas em quatro locais de amostragem (Ponto 1 - saída da polpa; Ponto 2 - degomador (lavagem dos grãos após a despolpa); Ponto 3 - saída do grão verde e Ponto 4 - saída de toda água utilizada na despolpa). Os experimentos foram realizados em duas etapas: (i) identificação dos compostos orgânicos presentes no efluente e (ii) oxidação de compostos orgânicos *via* processos oxidativos avançados (POA). O teor de matéria orgânica e inorgânica encontrado no efluente foi elevado. A matéria orgânica biodegradável, demanda bioquímica de oxigênio (DBO), encontrada no local de descarte de toda água utilizada foi maior que 4.500 mg L⁻¹ e a demanda química de oxigênio (DQO) foi maior que 6.000 mg L⁻¹, em todas as coletas. Na identificação dos compostos presentes foram encontrados cafeína, açúcares, compostos fenólicos, nitrogênio, potássio, fósforo, cálcio, magnésio, ferro, manganês e enxofre. Na segunda etapa do trabalho, foram preparados catalisadores a base de óxido de ferro e óxido de ferro impregnado em nióbia e testados na oxidação de moléculas modelo: cafeína, ácido clorogênico e catequina. Os materiais preparados foram caracterizados por difratometria de raios-X (DRX), espectroscopia de infravermelho (IV), espectroscopia Mössbauer e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A DRX, IV e espectroscopia Mössbauer mostraram a presença dos óxidos de ferro goethita e maghemita. Análises MEV sugerem a presença de óxido de ferro distribuído na

¹Comitê Orientador: Mário César Guerreiro – UFLA (Orientador); Luiz Carlos Alves Oliveira–UFLA (Co-orientador).

superfície da nióbia. Os testes de oxidação foram realizados utilizando-se o sistema Fenton heterogêneo, foto-Fenton e UV/H₂O₂. Para a cafeína, somente os processos foto-Fenton e UV/H₂O₂ foram eficientes na oxidação. Pelo monitoramento da oxidação por espectrometria de massas verificou-se que ocorreu a oxidação da cafeína, mas a matéria orgânica não foi completamente removida. O ácido clorogênico degradou-se por todos os processos, mas, pela análise de DQO, não ocorreu a completa remoção da matéria orgânica presente. Para a catequina, apenas os processos utilizando óxido de ferro/nióbia como catalisador e UV/H₂O₂ foram eficientes na oxidação.

GENERAL ABSTRACT

GONÇALVES, Maráisa. **Characterization and oxidation of organic compounds in wastewater from wet processing of coffee berries**. 2006. 98 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica e Agrobioquímica)-Universidade Federal de Lavras,¹ Lavras

The wet processing of coffee berry is one of the most pollutant activities in Brazilian agriculture. The main disadvantage of this method is the large volume of water used, which returns to the environment with low quality. The goal of this work was to study the organic composition of the wastewater, as well as to prepare and test catalysts in order to oxidize the compounds present in the wastewater. Wastewater from three experimental sites was collected: two samples from an EPAMIG farm (Machado, MG) and one from Cepecafé farm (Lavras-MG). In each site collecting was done at four sampling points (Point 1 – pulp exit; Point 2 – beans wash; Point 3 – green berries exit; Point 4 – wastewater exit). Experiments were carried out in two steps: (i) identification of organic compounds in wastewater and (ii) oxidation of organic compounds by using advanced oxidation process. The amount of organic and inorganic materials found in wastewater was high. The biochemical oxygen demand found in the wastewater was greater than 4,500 mg L⁻¹, while the chemical oxygen demand (COD) was greater than 6,000 mg L⁻¹, for all analyses. Compounds like caffeine, sugars, phenolics, N, K, P, Ca, Mg, Fe, Mn and S were found in the wastewater. In the second step, catalysts based on iron oxide (Fe) and iron/niobium oxide (Fe/Nb), were prepared and tested as oxidizing agents of model molecules: caffeine, chlorogenic acid, and catechin. The prepared materials were characterized by x-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (IR), Mössbauer spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM). XRD, IR, and Mössbauer spectroscopy showed the presence of iron oxide: goethite and maghemite. SEM analyses suggest the presence of iron oxide distributed throughout the niobium surface. Oxidizing tests were carried out by using the heterogeneous Fenton system, photo-Fenton and UV/H₂O₂. For caffeine, just photo-Fenton and UV/H₂O₂ were efficient in oxidation.

¹Guidance Committee: Mário César Guerreiro – UFLA (Adviser); Luiz Carlos Alves Oliveira – UFLA (Co-Adviser)

By monitoring oxidation through mass spectrometry, it could be observed that caffeine was successfully oxidized, but the organic material was not completely removed. The chlorogenic acid degraded in all processes, though not even organic material was removed in the COD analysis. For the catechin, only processes which utilized Fe/Nb as a catalyst and UV/H₂O₂ were efficient in the oxidation.

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO GERAL

Nos últimos anos, devido ao desenvolvimento da agroindústria, as quantidades de resíduos geradas neste setor são motivo de preocupação. Um dos produtos agrícolas brasileiros, gerador de grande carga poluidora, é o café, não só pela grande produção anual do país, mas também pela pequena fração do fruto que é utilizada como produto final. Atualmente, a safra brasileira de café processado é estimada em 39 milhões de sacas (Conab, 2005). Apenas 6% do peso total do fruto é aproveitado e os 94% restantes são polpa e casca retirados durante o processamento (Zuluaga-Vasco, 1999), gerando um grande volume de resíduos.

Um café de boa qualidade precisa ter seus frutos bons separados dos defeituosos para que possam ser secos. Isso pode ser feito de duas formas: por via seca, isto é, secando integralmente os frutos, ou por via úmida, que consiste na secagem dos grãos descascados e despulpados. A utilização do descascamento e despulpamento úmido vem crescendo nos últimos anos; além de conferir melhor qualidade ao produto, reduz muito o custo e o espaço de secagem, porém, a quantidade de água utilizada é grande, gerando um volume de efluente com qualidade imprópria para descarte direto em solos ou cursos d'água (Matos et al., 2005). Na maioria das vezes, esse efluente não recebe tratamento adequado antes de seu descarte.

O conhecimento das características de um efluente é fundamental ao estabelecimento de medidas de tratamento antes de seu descarte. Existem poucas informações na literatura sobre as características físicas, biológicas e químicas das águas residuárias dos frutos do cafeeiro. Com base na composição química

desses, o efluente gerado durante o processamento do fruto poderá apresentar uma grande quantidade de compostos orgânicos, tais como cafeína, taninos e ácidos clorogênicos. Esses compostos são de difícil degradação em condições ambientais, podendo fornecer informações sobre o comprometimento dos corpos d'água onde são muitas vezes lançados.

Desse modo, determinar o tipo de tratamento adequado é de fundamental importância. Na literatura científica são encontrados relatos de tratamentos de efluentes envolvendo fenômeno de adsorção e processos oxidativos. Nos casos envolvendo os processos oxidativos, têm-se estudado os chamados processos oxidativos avançados (POA), como mais promissores para o tratamento de efluentes de grande complexidade. Esses processos se destacam por formarem radicais altamente oxidantes e não seletivos, podendo ser empregados no tratamento de uma variedade de compostos.

Devido à grande importância em se conhecer as características do efluente da despolpa dos frutos do cafeeiro, tendo em vista a carga poluidora gerada, este estudo teve como objetivo caracterizar e quantificar os compostos orgânicos presentes nesse efluente. A partir dessas informações, preparar catalisadores à base de óxido de ferro, testar a oxidação dos compostos presentes no efluente através de alguns POA, como Fenton, foto-Fenton e UV/H₂O₂ e verificar os produtos de formação de sua oxidação por meio de espectrometria de massas.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Aspectos gerais

Nos últimos anos, a deterioração dos corpos d'água tem atingindo níveis alarmantes, conduzindo à sua escassez em muitas regiões do mundo. Segundo Morelli (2005), a contaminação das águas no Brasil aumentou cinco vezes nos últimos dez anos, por isso, as questões ambientais têm despertado grande interesse.

O Conselho de Política Ambiental (COPAM, 1986), na Deliberação Normativa 10, estabelece que, para ser lançado em corpos d'água, o efluente deve possuir demanda bioquímica de oxigênio (DBO_5 20°C) de 60 mg L⁻¹ ou demanda química de oxigênio (DQO) de 90 mg L⁻¹.

A elevada concentração de produtos orgânicos biodegradáveis em um efluente, quando lançado em corpos d'água, provoca o aumento de bactérias aeróbicas que utilizam o oxigênio dissolvido nos seus processos metabólicos de degradação do material. O decréscimo desse oxigênio na água causa grande impacto ao meio biótico, podendo ser fatal para peixes e outros animais aquáticos, além de originar produtos mal cheirosos resultantes do processo anaeróbico.

Nos efluentes gerados pelas diversas indústrias e esgotos domésticos estão presentes os compostos fenólicos, que são tóxicos mesmo em baixas concentrações, podendo matar vários organismos decompositores da matéria orgânica, comprometendo todo o ecossistema aquático (Vieira et al., 2004). O limite máximo permitido para o descarte do efluente para esses compostos é de 0,5 mg L⁻¹ (CONAMA, 2005).

O lançamento de efluentes ricos em minerais também pode causar a eutrofização das águas. A eutrofização é o enriquecimento das águas com nutrientes, com o conseqüente crescimento exagerado de organismos aquáticos como, algas e outros tipos. Dentre os problemas causados está o decréscimo do oxigênio dissolvido e a alteração da acidez da água, causando a morte de algumas formas de vida aquáticas (Zampieron & Vieira, 2005).

2.2 O efluente da despolpa úmida dos frutos do cafeeiro

A despolpa úmida dos frutos do cafeeiro, necessária para a redução de custos de secagem dos grãos e melhoria na qualidade da bebida, gera grandes volumes de águas residuárias, ricas em material orgânico e inorgânico em solução e orgânicos em suspensão, de grande poder poluente (Matos et al., 2005), além de grandes quantidades de resíduos sólidos.

Nos últimos anos, na Colômbia, cuja produção média anual de grãos é de 12 milhões de sacas (720 mil toneladas), foram geradas 369 mil toneladas de material poluente, o que corresponderia a uma carga poluidora fluvial similar àquela gerada por uma população de 20 milhões de habitantes (Zuluaga et al., 1991, citados por Campos et al., 2005). O processamento do fruto do cafeeiro por *via* úmida vem se tornando cada vez mais atrativo, por conferir ao produto maior valor comercial. Entretanto, a disposição dos resíduos orgânicos e das águas residuárias, gerados neste processo, constitui um sério problema ambiental.

Apesar de pouco se conhecer sobre as características das águas residuárias da despolpa dos frutos do cafeeiro, espera-se que este efluente possua muito dos componentes encontrados na polpa, devido à pressão exercida nos frutos para expulsão dos grãos.

O impacto que as águas residuárias da lavagem, descascamento e desmucilagem dos frutos do cafeeiro causam ao ambiente é enorme, não só pela carga orgânica contaminante lançada em cursos d'água, mas também pelo enorme volume de água limpa consumida no processamento do fruto, que é devolvida ao ambiente com qualidade muito inferior. Segundo Campos et al. (2005), para cada tonelada de grãos de café processados são consumidos, em média, quatro mil litros de água. Segundo Zuluaga et al. (1991), citados por Campos et al. (2005), o problema do despulpamento é sua carga poluidora, pois cada quilograma de café processado tem um poder poluente comparado a 1,3 habitantes/dia.

Matos et al. (1999) determinaram a DBO e DQO dessas águas, obtendo valores de 5.859 e 7.999 mg L⁻¹, respectivamente. Os mesmos autores, estudando o coeficiente de desoxigenação, que é um indicativo da velocidade de degradação dos compostos orgânicos presentes, encontraram um valor de 0,12808 dia⁻¹, valor este bem próximo de um esgoto doméstico típico que é de 0,10 dia⁻¹. O valor do coeficiente de desoxigenação varia com o tipo de efluente, geralmente em torno de 0,05 dia⁻¹ para efluentes de mais lenta degradação a 0,3 dia⁻¹ para os de mais rápida degradação (Piveli, 2005). Segundo Matos & Gomes Filho (2000), o baixo valor encontrado pode ser devido à presença de componentes orgânicos de difícil degradação ou mesmo tóxicos aos microorganismos decompositores.

2.3 Composição do fruto do cafeeiro

O fruto do cafeeiro é formado pelo grão, que é envolvido pelo pergaminho ou endocarpo, pela polpa ou mesocarpo e, finalmente, pela casca ou epicarpo. Os componentes dos frutos podem ser vistos na Figura 1.

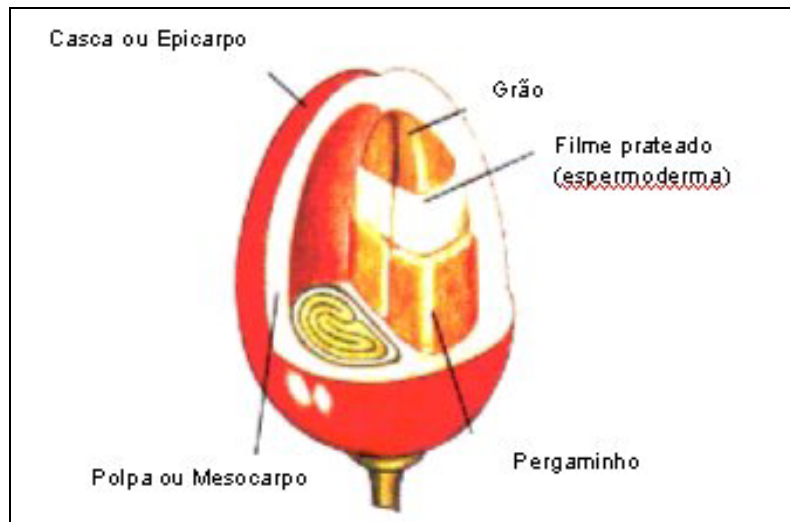


FIGURA 1 Componentes dos frutos do cafeeiro

A polpa representa cerca de 29% da matéria seca do fruto. A polpa fresca é constituída por 76% de água, 2,1% de proteínas, 3,4% de fibras, e 16% de taninos, açúcares, cafeína, ácido clorogênico, ácido cafeico, celulose, lignina, metais, como potássio, cálcio, ferro, sódio, magnésio, entre outros. Estes valores podem sofrer pequenas variações de acordo com a cultivar, com o local e práticas agrícolas (Elias, 1978). Zuluaga-Vasco (1999) encontrou valores de 0,75% e 3,70% de cafeína e taninos, respectivamente, em polpa fresca.

A casca é constituída por 5,2% de proteínas, 30,8% de fibras, 10,7% de minerais, 35% de açúcares, 9,3% de taninos e 1,2% de cafeína (Elias, 1978). As quantidades dos constituintes da casca e da polpa variam, embora esses constituintes sejam de mesma natureza (Pandey et al., 2000).

A presença de cafeína, taninos e outros polifenóis na polpa do fruto do cafeeiro, embora em pequenas quantidades, tem causado problemas de poluição ambiental, pois esses compostos são tóxicos (Pandey et al., 2000). Soccol et al.

(1999) encontraram uma concentração de 1,2% e 6,3% de cafeína e taninos, respectivamente, além de outros fenólicos nas cascas de café.

O pergaminho que envolve o grão de café representa 12% da matéria seca do fruto, sendo composto de 7,6% de água, 0,39% de nitrogênio, 18,9% de extrato livre de nitrogênio, 150 mg de cálcio e 28 mg de fósforo por grama de peso seco (Elias, 1978).

Aderida ao pergaminho está a mucilagem, uma capa de aproximadamente 2 mm de espessura, que representa 5% da matéria seca do fruto (Elias, 1978); quimicamente, ela é constituída por água, pectinas, açúcares e ácidos orgânicos. Devido à composição, a mucilagem deve ser retirada do fruto, pois é um excelente substrato para o desenvolvimento de microrganismos que podem proporcionar reações fermentativas prejudiciais à qualidade final da bebida (Bartholo et al., 1989).

A presença de taninos, ácidos clorogênicos, cafeína e outros compostos fenólicos na polpa do café, faz com que esses resíduos tenham aplicação limitada e representam um sério problema de poluição ambiental (Soares et al., 2000).

2.3.1 Compostos fenólicos

Os compostos fenólicos de origem vegetal são substâncias que variam de compostos de baixo peso molecular, como os ácidos cafeíco, sinápico e gálico, a compostos com pesos moleculares mais elevados, com estruturas mais complexas como taninos e ligninas (Eggum & Campbell, 1979).

Ramirez-Coronel (2004), estudando a composição fenólica da polpa de café, afirmou que ela é 37% da matéria seca. Ramirez-Martinez (1988), estudando os constituintes fenólicos da polpa, relatou que sua principal constituição era de ácido clorogênico (ácido cafeil-3-quinico) com 42,2%,

seguida por outros compostos fenólicos, como epicatequina com 21,6%, a catequina com 2,2%, o ácido ferúlico com 1,0%, entre outros.

2.3.1.1 Taninos

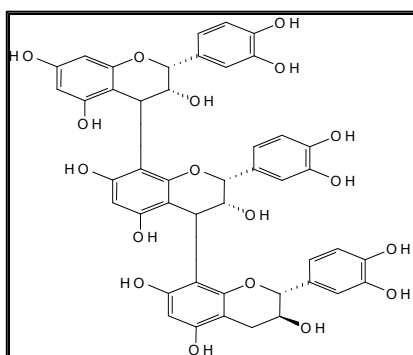


FIGURA 2 Estrutura de um tanino condensado (proantocianidina)

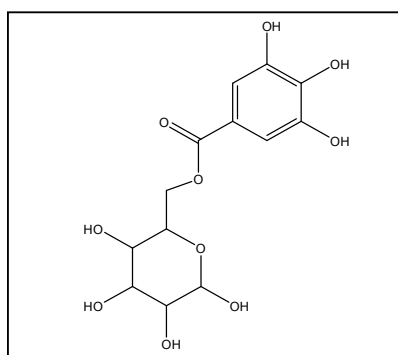


FIGURA 3 Estrutura de um tanino hidrolisável

Os taninos foram inicialmente identificados pelo seu sabor adstringente e pela sua capacidade de precipitar proteínas. Eles são encontrados em muitas plantas utilizadas pelo homem e contribuem para a adstringência de várias comidas e bebidas, principalmente aquelas dos frutos verdes. Alguns autores afirmam que os taninos servem para proteger as plantas contra herbívoros e doenças patogênicas (Harbone et al., 1991).

Uma definição mais precisa e muito empregada atualmente sobre taninos foi dada por Haslam (1989), segundo o qual os taninos são metabólitos secundários de natureza polifenólica extraídos de plantas. Os taninos foram classificados em dois grupos: as proantocianidinas são os taninos condensados,

responsáveis pela adstringência e precipitação de proteínas, e os hidrolisáveis, são ésteres do ácido gálico e seus dímeros, com monossacarídeos.

As informações sobre os taninos do café são, muitas vezes, contraditórias; devido ao uso de métodos não específicos, as interpretações dos dados mostram dificuldades (Colmenares, 1998). Alguns autores afirmam que, dependendo do tipo de cultivar, os taninos da polpa podem apresentar quantidades diferentes. Clifford & Ramirez-Martinez (1991), estimaram que na polpa do café possui 1% de taninos condensados, valor este limitante de seu uso como complemento em rações animais. Colmenares et al. (1994) encontraram maior porcentagem de taninos condensados (proantocianidina) em café amarelo do que no grão de café vermelho. Os mesmos autores não encontraram taninos hidrolisáveis, em contraste com relatos na literatura (Zuluago-Vasco & Tabacchi, 1979, citados por Colmenares et al., 1994), cujos autores encontraram 0,43% de taninos hidrolisáveis na polpa de café.

Barcellos & Pérez (2005), estudando o teor de taninos na polpa de diferentes variedades, não encontraram diferença significativa entre eles. Os valores de taninos foram de 2,77% nos materiais sem armazenamento.

2.3.1.2 Ácidos clorogênicos

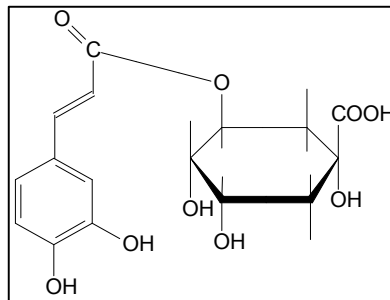


FIGURA 4 Estrutura do ácido clorogênico - ácido cafeil-3-quinico.

Os ácidos clorogênicos constituem os principais compostos fenólicos do café e são ésteres do ácido quinico com resíduos cinâmicos. Nos frutos do café, esses compostos são considerados como um complexo, geralmente subdividido em grupos de isômeros, baseados no número e no tipo de seus resíduos acilantes (Clifford, 1985).

De acordo com Dentan (1985), os ácidos clorogênicos ocorrem na superfície do grão, associados com graxa cuticular e também no citoplasma, ao lado da parede celular do endosperma no parênquima. Estes compostos participam da defesa da semente contra ataques de microrganismos (Menezes, 1994). Clifford & Ramirez-Martinez, (1991), estudando o conteúdo fenólico da polpa de café, encontraram maior presença do ácido clorogênico, que, segundo os autores, constitui 42% da composição fenólica, mas não encontraram diferença quantitativa ou qualitativa para diferentes cultivares.

2.3.2 Cafeína

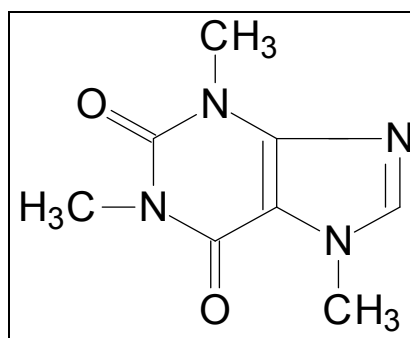


FIGURA 5 Estrutura da cafeína.

Cafeína é um alcalóide pertencente ao grupo das metilxantinas. É um composto estimulante natural dos mais poderosos e ativos. A cafeína é introduzida continuamente em cursos d'água por fontes antropogênicas e é altamente persistente devido à sua alta solubilidade ($21,7 \text{ g L}^{-1}$) e à sua baixa volatilidade (Seiler et al., 1999).

A cafeína está presente nos grãos de cafés, mas também na polpa e na casca, com uma concentração de aproximadamente 1,3% do peso seco (Pandey et al., 2000). Alguns autores afirmam que a quantidade de cafeína em café depende de uma série de fatores, como variedade da planta, método de cultivo e aspectos genéticos e sazonais; outros afirmam que a diferença não é significativa. Carvalho et al. (1983), encontraram diferença de cafeína entre as espécies havendo um teor de 1,2% no café arábica e para o robusta de 2%. Pimenta (2003), relata que os teores de cafeína no café pode variar de 0,6% a 20%, dependendo da espécie e estágio de maturação. Barcellos & Pérez (2005), determinando o teor de cafeína na polpa de café e comparando diferentes

variedades, encontraram valores semelhantes: casca (0,87%), polpa (0,86%) e as cultivares Catuaí (0,87%), Rubi (0,87%) e Mundo Novo (0,86%), indicando que não há efeitos significativos entre variedades.

2.3.3 Açúcares

Os açúcares encontrados nos frutos do cafeeiro são representados pelos redutores e não redutores. Dos monossacarídeos e oligossacarídeos, o açúcar mais encontrado é a sacarose, que é do tipo não redutor. Os monossacarídeos livres mais encontrados são a glicose e frutose, representando os açúcares redutores (Leite, 1991).

Os açúcares encontrados na polpa dos frutos do cafeeiro constituem uma das principais fontes de carbono e energia para uma diversidade de microrganismos, tais como leveduras, fungos e bactérias. Esses microrganismos, encontrando condições favoráveis para seu desenvolvimento, produzem enzimas que agem sobre os açúcares, fermentando-os e produzindo álcool, o qual é oxidado em ácidos como acético, láctico e butírico, causando prejuízos à qualidade do café.

2.4 Processos oxidativos avançados (POA)

Os Processos oxidativos avançados (POA) têm sido extensivamente investigados e relatados como os mais promissores para o tratamento de diversos efluentes (Tiburtius et al., 2005; Pêra-Titus et al., 2004; Amat et al., 2005; Oliveira et al., 2004). Os POA baseiam-se na formação de radicais altamente oxidantes, que são capazes de oxidar os contaminantes a moléculas menores e menos poluentes ou mesmo mineralizá-los, transformando-os em CO₂ e água.

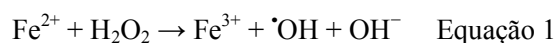
Os POA se dividem em sistemas homogêneos e heterogêneos, com geração de radicais com ou sem irradiação ultravioleta, como mostrado na Tabela 1.

Tabela 1 - Sistemas de tratamentos por POA:

| HOMOGÊNEOS | | HETEROGÊNEOS | |
|--|---|---|----------------------|
| Com irradiação | Sem irradiação | Com irradiação | Sem irradiação |
| O₃/UV | O₃/H₂O₂ | Catalisador/UV | Eletro-fenton |
| H₂O₂/UV | O₃/OH⁻ | | |
| O₃/H₂O₂/UV | H₂O₂/Fe²⁺ | Catalisador/ H₂O₂/UV | |
| UV | | | |

2.4.1 Processo Fenton

O processo de oxidação Fenton é muito utilizado e estudado em processos catalíticos baseados na transferência de elétrons entre H₂O₂ e Fe²⁺ (Eq. 1). A grande reatividade do sistema foi observada em 1894, pelo inventor Fenton, mas somente em 1930 o mecanismo de formação do radical hidroxila ([•]OH) foi proposto por Haber e Willstätter, como pode ser visto na equação 1 (Dunford, 2002; Pêra-Titus et al., 2004).



É um sistema altamente eficiente, mas, sua eficiência só ocorre em baixo valor de pH, normalmente próximo de três. Em pH acima de três ocorre a precipitação do ferro presente em solução, com formação do hidróxido de ferro, e em pH menor que três pode ocorrer a protonação do H_2O_2 , formando o íon oxônio (H_3O_2^+), sendo este menos reativo, diminui a eficiência de formação do radical $\cdot\text{OH}$ (Yang et al., 2005). Uma desvantagem para o uso desse processo é que, após a oxidação dos orgânicos, o efluente possui um elevado teor de ferro em solução, normalmente maior que 100 mg L^{-1} . A concentração permitida pela legislação ambiental para descarte do efluente é de 15 mg L^{-1} (CONAMA, 2005). Após a oxidação, o efluente necessita assim, de tratamento para remoção de ferro e elevação do pH para um valor de 5 a 8, permitido para descarte direto (CONAMA, 2005).

Atualmente tem sido proposto um novo sistema tipo Fenton. É o chamado Fenton heterogêneo, em que o catalisador se encontra em fase sólida, enquanto todos os outros componentes estão em outra fase (aquosa). Normalmente utiliza-se o ferro impregnado em uma matriz sólida, como nióbia, carvões ativados ou óxido de ferro puro (Oliveira et al., 2004).

Os mecanismos de formação dos radicais são os mesmos tanto para sistema Fenton homogêneo quanto para sistema heterogêneo, apenas muda a fase em que se encontra o catalisador. Esses mecanismos podem ser descritos como a interação entre o H_2O_2 e ferro, formando o radical hidroxila ou o radical hidroperóxido, como pode ser observado na Figura 6.

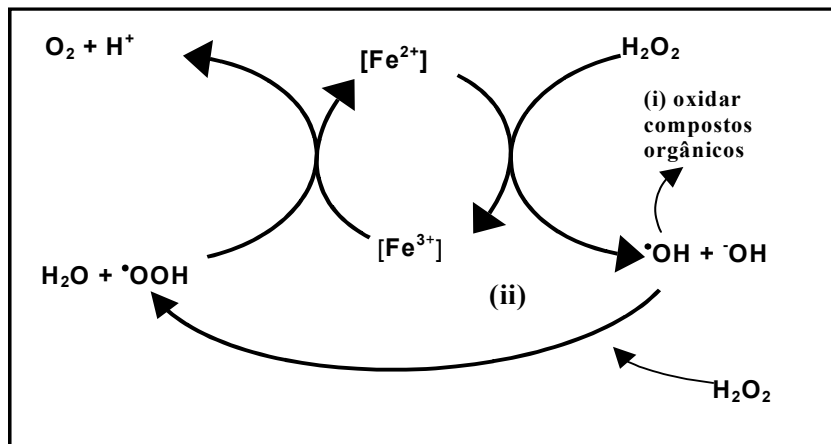


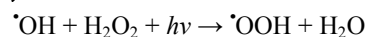
FIGURA 6 Esquema de formação dos radicais no sistema Fenton heterogêneo utilizando Fe como catalisador.

O Fe^{2+} , em presença de H_2O_2 , sofre oxidação e forma o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que poderá reagir com compostos orgânicos (i) ou, em presença de outra molécula de H_2O_2 , forma o radical hidróperóxido ($\bullet\text{OOH}$). O radical hidróperóxido tem um importante papel no ciclo catalítico, que é o de reduzir o Fe^{3+} , regenerando o Fe^{2+} na superfície do catalisador.

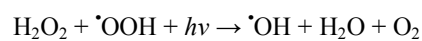
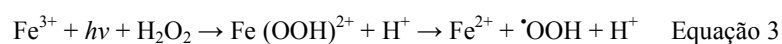
2.4.2 Processo foto-Fenton

O processo foto-Fenton é muito citado na literatura como um processo de alta eficiência na degradação de uma grande variedade de compostos orgânicos (Nogueira et al., 2005; Silva et al., 2004).

O processo é semelhante ao processo Fenton, mas é acrescentada a radiação UV, que pode aumentar muito a eficiência do processo para degradação de orgânicos com maior estabilidade. O mecanismo de formação dos radicais pode ser observado nas equações 2 e 3:



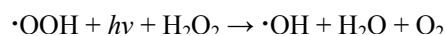
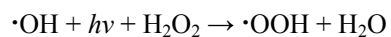
Ou



Esse processo é considerado altamente eficiente, pois, a radiação UV possui grande potencial para a formação de radicais altamente oxidantes.

2.4.3 Processo H₂O₂/UV

Esse processo baseia-se na formação do radical hidroxila ou do radical hidroperóxido, por meio da fotólise do peróxido de hidrogênio. Em comprimento de onda abaixo de 400 nm é possível que ocorra a fotólise do peróxido de hidrogênio, com formação de dois radicais hidroxilas. O esquema de formação dos radicais pode ser demonstrado pela equação 4:



A oxidação dos compostos orgânicos por esse processo também é muito relatada na literatura para tratamento de efluentes, pois a radiação UV possui alta eficiência na degradação do peróxido de hidrogênio para a formação dos radicais hidroxilas ou hidroperóxido (Schrank et al., 2005; Pera-Titus et al., 2004).

3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMAT, A.M. et al. Solar photo-catalysis to remove paper mill wastewater pollutants. **Solar Energy**, Kidlington, v.79, n.4, p.393-401, 2005.

BARCELOS, A.; PÉREZ, J.R.O. **Composição da casca e polpa desidratada de café**. Disponível em: <<http://www.coffeebreak.com.br/ocafezal.asp>>. Acesso em: 14 dez. 2005.

BARTHOLO, G.F. et al. Cuidados na colheita, no preparo e no armazenamento do café. **Informe Agropecuário**, v.14, n.162, p.33-44, 1989.

CAMPOS, C.M.M.; CARMO, A.C.; LUIZ F.A.R. **Impacto ambiental causado pela poluição hídrica proveniente do processamento úmido do café**. Disponível em: <http://www.arvore.com.br/artigos/htm_2003/ar3001-2.htm>. Acesso em: 12 dez. 2005.

CARVALHO, A.; SLONDAHL, M.R.; SLOMAN, C. Teor de cafeína em seleções de café. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISAS CAFEEIRA, 10., 1983, Poços de Caldas. **Anais...** Rio de Janeiro: IBC/GERCA, 1983. p.111-113.

CLIFFORD, M.N. **Coffee: botany, biochemistry and production of beans and beverage**. London: Croom Helm, 1985.

CLIFFORD, M.N.; RAMIRES-MARTINEZ, J.R. Phenols and caffeine in wet-processed coffee beans and coffee pulp. **Food Chemistry**, London, v.40, p.35-42, 1991.

CLIFFORD, M. N.; RAMIREZ-MARTINEZ, J.R. Tannins in wet-processed coffee beans and coffee pulp. **Food Chemistry**, London, v.40, p. 191-200, 1991.

COLMENARES, N.G. et al. Analysis of proanthocyanidins in coffee pulp. **Journal Science Food Agricultural**, London, v.65, p.157-162, 1994.

COLMENARES, N.G. et al. Isolation, characterisation and determination of biological activity of proanthocyanidins. **Journal Science Food Agricultural**, London, v.77, p.368-372, 1998.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Safra de café 2005**. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/download/safra/safras>. Acesso em: 10 dez. 2005.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Brasília. Resolução nº 357, 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, 18 mar. 2005.

CONSELHO DE POLÍTICA AMBIENTAL. Minas Gerais. **Deliberação Normativa nº 10 de 16 de dezembro de 1986**. Dispõe sobre o lançamento de efluentes nas coleções de águas. Disponível em: <<http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=4027>>. Acesso em 20 de 10 ago. 2005.

DENTAN, E. The microscopic structure of the coffee bean. In: _____. **Botany, biochemistry and production of bean and beverages**. London: Croon Helm, 1985.

DUNFORD, B.H. Oxidations of iron(II)/(III) by hydrogen peroxide: from aquo to enzyme. **Coordination Chemistry Reviews**, Amsterdam, v.233-234. p-311-318, Nov. 2002.

EGGUM, B.O.; CAMPBELL, L.D. Nutritional and antinutritional assay. In: _____. **Seed protein improvement in cereals and grain legumes**. Viena: Internacional Atomic Energy Agency, 1979. v.1. p.353-368.

ELIAS, L. G. Composición química de la pulpa de café y otros subproductos. In: BRAHAM, J.E.; BRESSAN, R. (Ed.). **Pulpa de café: composición, tecnología y utilización**. Panamá: INCAP, 1978. p.19-29.

HARBONE, J.B.; PALO, R. T.; ROBBINS, C.T. **Plants defenses against mammalian herbivore**. [S.l.]: CRC, 1991. 191p.

HASLAM, E. **Plant polyphenols**. Cambridge: Cambridge University, 1989. 230p.

LEITE, I.P. **Influencia do local de cultivo e do tipo de colheita nas características físicas, composição química do grão e qualidade do café (*Coffea arabica L.*)**. 1991. 131p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos alimentos)-Escola Superior de Agricultura de Lavras, Lavras, MG.

MATOS, A.T.; GOMES FILHO, R.R. Cinética de degradação do material orgânico de águas residuárias da lavagem e despolpa de frutos do cafeeiro. In: SIMPÓSIO DE PESQUISA DOS CAFÉS DO BRASIL, 1., 2000, Poços de Caldas, MG. Anais... Poços de Caldas, MG, 2000. v.2, p.992-995.

MATOS, A.T.; PINTO, A.B.; BORGES, J.D. Caracterização das águas residuárias da lavagem e despolpa de frutos do cafeeiro e possibilidades de seu uso na fertirrigação. In: SEMINÁRIO INTERNACIONAL SOBRE BIOTECNOLOGIA NA AGROINDÚSTRIA CAFEEIRA, 3., 1999, Londrina-PR, 1999. Anais... Londrina: UFPR/IAPAR/IRD, 1999. p.395-396.

MATOS, A.T. et al. **Remoção de DBO e DQO em sistemas de tratamento de águas residuárias da lavagem e despolpa dos frutos do cafeeiro com rampas cultivadas com aveia preta**. Disponível em: <<http://www.ufv.br/poscolheita/aguas/artigos/DaniloVitoria.pdf>>. Acesso em: 10 jul. 2005

MENEZES, H. C. **Variação dos monoisômeros e diisômeros do ácido cafeoilquinico com a maturação do café**. 1994. 95p. Tese (Doutorado em Ciências dos Alimentos)-Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos, Campinas, SP.

MORELLI, L. **Aumenta a poluição da água**. Disponível em: <<http://www.ambientebrasil.com.br/artigos/>>. Acesso em: 20 nov. 2005.

NOGUEIRA, R.F.P.; SILVA M.R.A.; TROVO, A.G. Influence of the iron source on the solar photo-Fenton degradation of different classes of organic compounds. **Solar Energy**, Kidlington, v.79, n.4, p.384-982, 2005.

OLIVEIRA, L.C.A. et al. The effect of H-2 treatment on the activity of activated carbon for the oxidation of organic contaminants in water and the H2O2 decomposition. **Carbon**, Elmsford, v.42, p.2279-2284, 2004.

PANDEY, A. et al. Biotechnological potential of coffee pulp and coffee husk for bioprocesses. **Biochemical Engineering Journal**, Amsterdam, v.6, p.153-162, Oct. 2000.

PERA-TITUS, M. et al. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v.47, n.20, p.219-256, Feb. 2004.

PIVELI, R.P. **Curso qualidade das águas e poluição**: aspectos físico-químicos. Aula 10: oxigênio dissolvido e matéria orgânica em águas. Disponível em: <http://143.107.96.240/pdf/LeArq.aspx?id_arq=261>. Acesso em: 15 jan. 2006.

PIMENTA, C.J. Composição química e qualidade do café. In: PIMENTA, C.J. **Qualidade do café**. Lavras, 2003. p.147-175.

RAMIREZ-CORONEL, M.A. et al. Characterization and estimation of proanthocyanidins and other phenolics in coffee pulp (*Coffea arabica*) by Thiolytic-High-performance liquid chromatography. **Journal Agricultural Food Chemistry**, Easton, v.52, n.5, p.1344-1349, 2004.

RAMIREZ-MARTINEZ, J.R. Phenolic compounds in coffee pulp: quantitative determination by HPLC. **Journal Science Food Agricultural**, London, v.43, p.135-144, 1988.

SCHRANK, S.G. et al. Applicability of Fenton and H₂O₂/UV reactions in the treatment of tannery wastewaters. **Chemosphere**, Oxford, v.60, p.644-655, 2005.

SEILER, R.L. et al. Caffeine and pharmaceuticals as indicators of wastewater contamination in wells. **Groundwater**, v.37, p.405-410, 1999.

SILVA, C.A. et al. Photo-oxidation of cork manufacturing wastewater. **Chemosphere**, Oxford, v.55, n.1, p.19-26, Apr. 2004.

SOARES, M. et al. Fruity flavour production by *Ceratocystis fimbriata* grown on coffee husk in solid-state fermentation. **Process Biochemistry**, London, v.35, p.857-861, Mar. 2000.

SOCCOL, C.R. et al. A. experiência brasileira na valorização biotecnológica de subprodutos da agroindústria do café. In: SEMINÁRIO INTERNACIONAL SOBRE BIOTECNOLOGIA NA AGROINDÚSTRIA CAFEEIRA, 3., 1999, Londrina. **Anais...** Londrina, MG: UFPR/IAPER/IRD, 1999. p.323.

TIBURTIUS, E.R.L.;PERALTA-ZAMORA, P. AND EMMEL, A. Treatment of gasoline-contaminated waters by advanced oxidation process. **Journal of Materials**, Filadélfia, v.126, p.86-90, 2005.

VIEIRA, I.C. et al. Amperometric titration of phenolic compounds using crude extract of sweet potato as titrant. **Eclét. Quím.**, Marília, v.29, n.2, p.7-14, 2004.

YANG, G.P. et al. Oxidative degradation of diethyl phthalate by photochemically-enhanced Fenton reaction. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v.126, n.1-3, p.112-118, Nov. 2005.

ZAMPIERON, S.L.M. E VIEIRA, J.L.A. **Poluição das águas**. Disponível em: <<http://www.educar.sc.usp.br/biologia/textos>>. Acesso em: 10 dez. 2005.

ZULUAGA-VASCO, J.Z. **Procesamiento de frutos de café por via humeda y generación de subproductos**. In: SEMINÁRIO INTERNACIONAL SOBRE BIOTECNOLOGIA NA INDUSTRIA CAFEIRA, 3., 1999, Londrina-PR. **Anais**, Londrina, PR: UFPR/ IAPAR/IRD, 1999. p.345-355.

CAPÍTULO 2

CARACTERIZAÇÃO DAS ÁGUAS RESIDUÁRIAS DA DESPOLPA ÚMIDA DOS FRUTOS DO CAFEIEIRO

RESUMO

GONÇALVES, Maraísa. Caracterização das águas residuárias da despolpa úmida dos frutos do cafeeiro. In: _____. **Caracterização e oxidação dos compostos orgânicos nas águas residuárias da despolpa úmida dos frutos do cafeeiro**. 2006. Cap.2, p.22-60. Dissertação (Mestrado em Agroquímica e Agrobioquímica)-Universidade Federal de Lavras, Lavras.2

Para a obtenção de produtos diferenciados no mercado de cafés, os produtores têm utilizado o processamento *via* úmida. O efluente gerado durante o processamento tem que ser tratado antes de seu destino final, porém, pouca informação a respeito de sua constituição química é retratada, o que dificulta a proposição de seu destino adequado. Assim, o objetivo deste trabalho foi estudar a composição química do efluente da despolpa úmida dos frutos do cafeeiro. Foram realizadas três coletas do efluente, duas na fazenda experimental da EPAMIG (Machado, MG) e um no Cepecafé-UFLA. As coletas foram realizadas em quatro locais de amostragem (Ponto 1 - saída polpa; Ponto 2 - degomador (lavagem dos grãos após a despolpa); Ponto 3 - saída do grão verde e Ponto 4 - saída de toda água utilizada na despolpa). O efluente apresentou alto teor de matéria orgânica e também a presença de material inorgânico. O local de amostragem que apresentou maior teor de todos os componentes analisados foi o ponto 1 (saída da casca e polpa). No ponto 2 (degomador), a concentração de todos os componentes é semelhante ao ponto 4 (saída de toda água utilizada na despolpa). A demanda bioquímica de oxigênio (DBO), encontrada no local de descarte de toda a água utilizada foi maior que 4.000 mg L^{-1} e a demanda química de oxigênio (DQO) foi maior que 6.000 mg L^{-1} , em todas as coletas. Na identificação da matéria orgânica, foram encontrados cafeína, açúcares, compostos fenólicos e nitrogênio. O material inorgânico encontrado é constituído principalmente por K, P, S, Mg, Cu, Fe e Mn.

²Comitê Orientador: Mário César Guerreiro – UFLA (Orientador); Luiz Carlos Alves Oliveira – UFLA (Co-orientador).

ABSTRACT

GONÇALVES, Maráisa. Characterization of the wastewater from humid processing of the coffee fruits. In: _____. **Characterization and oxidation of the organic compounds of the wastewater from humid processing of the coffee fruits**. 2006. Cap.2, p.22-58. Dissertação (Mestrado em Agroquímica e Agrobioquímica)-Universidade Federal de Lavras, Lavras.²

In order to obtain highlighting products in the coffee market, manufacturers have been using the humid processing. The wastewater generated during the process should to be treated before discarding. However, little information regarding its chemical composition is reported, which difficult any proposition of an adequate destiny for the wastewater. Thus, the goal of this work was to study the chemical composition of the humid processing of coffee fruits. Amounts of wastewater from three experimental sites were collected: two from EPAMIG (Machado-MG) and one from Cepecafé-UFLA. Collections were done at four sampling points (Point 1 – pulp exit; Point 2 – beens wash; Point 3 – green fruits exit; Point 4 – wastewater exit). The wastewater presented high grade of organic material and also the presence of inorganic material. The highest grade of organic material was found at Point 1. Concentration of all components are similar in Points 2 and 4. The Biochemical Oxygen Demand (BOD) found at the wastewater discard was larger than 4,000 mg L⁻¹, while the Chemical Oxygen Demand (COD) was larger than 6,000 mg L⁻¹, for all analyses. Caffeine, sugars, phenolic compounds and nitrogen were found when identifying the organic material. The inorganic material was constituted mainly by K, P, S, Mg, Cu, Fe and Mn.

²Guidance Committee: Mário César Guerreiro – UFLA (Adviser); Luiz Carlos Alves Oliveira – UFLA (Co-Adviser)

1 INTRODUÇÃO

A utilização do descascamento e despulpamento úmido dos frutos do cafeeiro vem crescendo nos últimos anos. Além de conferir melhor qualidade ao produto, reduz muito o custo e o espaço de secagem, porém, a quantidade de água utilizada é grande, gerando um volume de efluente com qualidade imprópria para descarte direto em solos ou cursos d'água (Matos et al., 2005a).

Estima-se que, para despolar 10.000 litros de café cereja, são necessários, em média, 25 m³ de água. Em um país como o Brasil, que possui, em média, 1,4% de sua produção de grãos despolpados por *via* úmida, o volume de efluente gerado pode chegar a 2,5 milhões m³ todos os anos. Na maioria das vezes, esse efluente não tem uma finalidade correta e é descartado inadequadamente.

Alguns estudos têm sido realizados para a utilização desse efluente para irrigação (Pinto et al., 2005; Matos et al., 2005b), mas, suas características físicas, biológicas e químicas são pouco conhecidas, tornando sua utilização limitada. É de fundamental importância conhecer as características de um efluente para saber quais medidas devem ser tomadas para seu descarte ou sua utilização.

A despolpa úmida é realizada por meio de pressão sobre os frutos para expulsão dos grãos. Com isso, o efluente gerado poderá apresentar uma grande quantidade de compostos orgânicos contidos na polpa, tais como compostos fenólicos, cafeína e açúcares, entre outros.

Os compostos fenólicos, mesmo em baixas concentrações, são tóxicos ao homem e aos organismos aquáticos. Segundo a CETESB (2005), a presença de 100 a 200 mg L⁻¹ de compostos fenólicos provoca a inibição da digestão

realizada por microrganismos. Esses compostos são considerados persistentes, pois são de difícil degradação em condições ambientais.

Os açúcares, mesmo sendo de fácil degradação, podem ocasionar o aumento do consumo de oxigênio por bactérias aeróbicas. Com a diminuição do teor de oxigênio dissolvido, os seres aeróbicos podem ser reduzidos ou mesmo extintos do ambiente aquático.

O objetivo do trabalho foi avaliar a composição orgânica e mineral do efluente da despolpa úmida dos frutos do cafeeiro.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Caracterização e localização do experimento

Foram utilizadas amostras de água residuária da despolpa úmida dos frutos do cafeeiro. As coletas foram realizadas na fazenda experimental da EPAMIG, localizada no município de Machado, MG, situado a 820 m altitude, 21°40'28"S de latitude e 45°55'10"W de longitude e no Centro de Ensino, Pesquisa e Extensão do Agronegócio café da Universidade Federal de Lavras (Cepecafê-UFLA) em Lavras, MG, a 920 m de altitude, 21°14'43"S de latitude e 44°59'58"W de longitude (Probrasil, IBGE, 2000). Ambos os municípios localizados na região Sul de Minas Gerais. Nas coletas, o despolpador usado foi um DC-3 da Pinhalense Máquinas Agrícolas.

2.2 Local de amostragem

Foram escolhidos quatro pontos de amostragem: Ponto 1: saída do resíduo sólido (polpa) após a despolpa dos frutos (Figura 1); Ponto 2: saída do degomador (Figura 2); Ponto 3: saída dos frutos verdes (Figura 3) e Ponto 4: em que todo efluente se mistura para o descarte (Figura 4).



FIGURA 1 Ponto 1 - Saída da polpa



FIGURA 2 Ponto 2 - Degomador

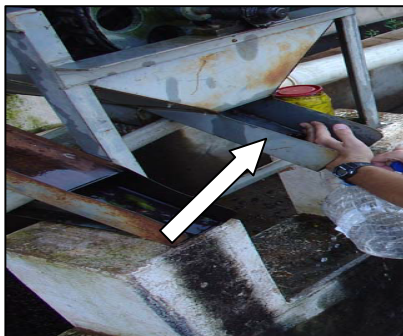


FIGURA 3 Ponto 3 - saída dos frutos verdes.



FIGURA 4 Ponto 4 - descarte de toda água utilizada na despolpa.

2.3 Análises físico-químicas

As análises físico-químicas no efluente foram realizadas logo após a coleta. Em alguns parâmetros como: nitrogênio total, demanda química de oxigênio (DQO) e sólidos solúveis totais (SST), foram analisados o material particulado e não particulado. Para análise do material não particulado, o efluente foi filtrado em filtro com membrana (Schleicher & Schuell) 0,45 μm .

2.3.1 Demanda química de oxigênio (DQO) e demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e matéria orgânica de fácil degradação

Utilizando método apresentado no Standard Methods (APHA, 1995), a DBO foi determinada pelo método iodométrico e DQO pelo método de refluxo (Anexo 1). Também foi determinada a matéria orgânica de fácil degradação, utilizando-se o mesmo oxidante da DQO, mas, sem catalisador e elevação da temperatura, segundo a metodologia para determinação da matéria orgânica de solos (Quaggio & Raij, 2001). (Anexo 1)

2.3.2 pH

O pH foi medido utilizando-se um peagâmetro equipado com eletrodo combinado, sendo um eletrodo de referência de Ag/AgCl e um eletrodo de trabalho de vidro (pH - meter e 512 – Metrohm Herisau), calibrado em pH 7 e 4.

2.3.3 Sólidos solúveis totais

O teor de sólidos solúveis totais (SST) foi determinado em refratômetro digital da marca Atago, modelo PR_100 Pallette, com ajuste automático de temperatura e expresso em Brix (°Brix), segundo metodologia da AOAC (1992).

2.3.4 Açúcares totais, redutores e não redutores

Os açúcares totais e redutores foram extraídos pelo método de Lane-Enyon, citado por AOAC (1992) e dosados pelo método descrito por Noelting & Bernfeld (1948).

2.3.5 Nitrogênio total

O nitrogênio total foi determinado pelo método Micro-Kjedahl, conforme procedimento da AOAC (1992) (Anexo 1).

2.3.6 Compostos fenólicos

Utilizando-se método apresentado no Standard Methods (APHA, 1995), os compostos fenólicos foram extraídos com metanol 80% e quantificados de acordo com o método colorimétrico (Anexo 1).

2.3.7 Cafeína

A cafeína foi analisada por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), utilizando-se um aparelho marca Agilent modelo 1100, com detector de DAD (arranjo de diodos) analisado em 274 nm. Para separação da cafeína foi utilizada uma coluna Zorbax C-18 fase reversa (250 mmX4,5mmX5µm), como fase móvel foi utilizada água/metanol (40/60 v/v) a um fluxo de 0,5 mL/ min.

A identificação da cafeína foi realizada por meio de comparação do seu tempo de retenção com o do respectivo padrão e por HPLC/espectrometria de massas. Para cálculo das concentrações, utilizou-se o método da padronização externa.

2.3.8 Metais, enxofre e fósforo

Alguns metais, como K, Ca, Fe, Cu, Mn, Mg, Zn e também P e S, foram analisados por Plasma de argônio induzido por acoplamento (ICP-EOS - Vistumpex, Varian Inc) com nebulizador ciclônico, pressão de 200 KPa, fluxo de argônio no plasma de 18 L min⁻¹. As amostras foram acidificadas com ácido

nítrico, cuja amostra final continha 10% do ácido e injetadas por uma bomba peristáltica, com velocidade de 15 rpm, durante 30 segundos. As linhas de emissão em que as análises foram realizadas estão listadas na Tabela 1.

TABELA 1 Comprimento de onda da análise dos elementos em ICP.

| Elemento | Comprimento de onda (λ)/nm |
|-----------------|--|
| Ca | 396,847 |
| Cu | 324,754 |
| Fe | 259,940 |
| K | 769,897 |
| Mg | 279,553 |
| Mn | 257,610 |
| P | 214,914 |
| S | 181,972 |
| Zn | 206,200 |

2.4 Espectrometria de massas

O efluente da 3^a coleta (ponto 4 - saída de toda água utilizada na despolpa) foi analisado por LC/MS Trap (Agilent-1100). As amostras foram inseridas no aparelho por infusão com um fluxo de 5 μ L/min, com controle de carga no quadropolo (ICC) ajustado para 30.000. A temperatura do gás de secagem (N_2) foi de 325°C e fluxo de 4 L min^{-1} , com potencial de extração de íons de 3500 V(+ ou -, modo negativo ou positivo, respectivamente). Para infusão modo positivo, as amostras foram ionizadas com tampão formato de

amônio (água/metanol 1/1) pH 5,5, em uma proporção amostra/tampão 1/1. Para infusão modo negativo, o pH foi elevado com hidróxido de sódio 3 mmol L⁻¹ (água/metanol 1/1), em uma proporção amostra/tampão 10/1.

2.5 Saponificação da amostra

A amostra do efluente coletado no ponto 4 (20 mL) foi tratada com 2 g de hidróxido de sódio por uma hora, extraída com 10 mL de metanol e a fração de metanol analisada por espectrometria de massas.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

As coletas foram realizadas nas seguintes datas e locais: 07/06/2005, fazenda experimental da EPAMIG, Machado, MG; 15/06/2005, Cepecafé-UFLA, Lavras, MG e 28/06/2005, fazenda experimental da EPAMIG-Machado-MG. Na 1ª coleta, o café despolpado era da espécie *Coffea arabica L.*, cultivar Catuaí; na 2ª coleta, o café despolpado era *Coffea arabica L.*, cultivar Rubi e na 3ª coleta o café era *Coffea arabica L.*, cultivar Mundo Novo.

Os pontos de amostragem foram escolhidos a fim de verificar se algum local possui influência superior na carga de resíduos presente no efluente. Essa informação é importante no tratamento desse efluente, pois, dependendo dos resultados, pode saber se é conveniente misturar o efluente que sai de cada ponto para depois tratá-lo ou se deve tratar cada ponto individualmente.

A análise realizada no efluente da despolpa úmida dos frutos do cafeeiro mostrou uma elevada carga orgânica. No ponto 1 (saída da polpa), encontrou-se maior teor dos componentes. O volume de efluente liberado nesse ponto não é grande, mas, muito concentrado, pois nesse ponto, deve sair junto com o efluente, material pertencente à polpa dos frutos, quando esses são prensados para expulsão dos grãos.

3.1 Matéria orgânica

Analisou-se a matéria orgânica por três métodos: (i) mediu-se a demanda química de oxigênio (DQO) pelo método convencional recomendado para análise de efluente, (ii) mediu-se a matéria orgânica por um método com condições mais brandas, utilizando o mesmo oxidante da DQO, mas sem o aquecimento e o catalisado, procedimento realizado a fim de comparar o material orgânico mais estável e menos estável presente no efluente e (iii) fez-se a

determinação da demanda bioquímica de oxigênio (DBO), para determinar quanto da matéria orgânica presente neste efluente pode ser degradado por microrganismos.

Os dados de DQO encontrados para as três coletas em todos os pontos amostrados encontram-se na Figura 5.

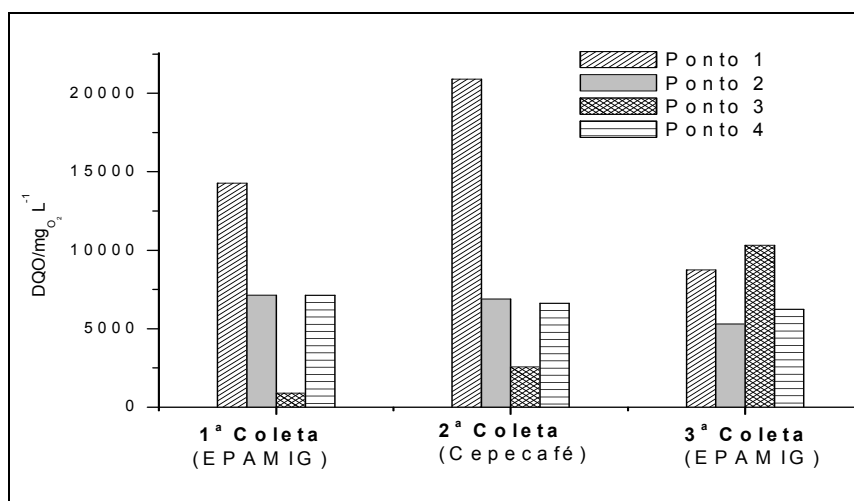


FIGURA 5 Determinação da demanda química de oxigênio (DQO). Ponto 1 - saída da polpa; Ponto 2 - degomador; Ponto 3 - saída dos frutos verdes; Ponto 4 - saída de toda água utilizada na despolpa.

No Ponto 1 (saída da polpa) encontrou-se maior valor de DQO, principalmente nas duas primeiras coletas. Na 3ª coleta no Ponto 1 (saída da polpa) e no Ponto 3 (saída dos frutos verdes), os valores encontrados foram semelhantes, mostrando uma influência da qualidade e estágio de maturação dos frutos nesse ponto de amostragem. No Ponto 2 (degomador) de todas as coletas, o valor de DQO encontrado foi semelhante ao Ponto 4 (saída de toda água utilizada na despolpa).

A DQO encontrada no Ponto 4 foi semelhante em todas as coletas, mostrando assim que os teores encontrados no efluente total não são muito influenciados por fatores como variedade do café ou época de colheita, a dependência maior deve ser a regulação do despulpador. Se este estiver com a mesma regulação, os componentes presentes serão semelhantes. A DQO encontrada no efluente foi cerca de 80 vezes mais que o permitido pela legislação ambiental para o descarte direto (90 mg L^{-1}). Esses valores foram semelhantes aos valores relatados por Matos et al. (1999), que encontraram uma DQO de 7.999 mg L^{-1} e Matos et al. (2004), que encontraram valores entre 3.430 a 8.000 mg L^{-1} , para o café arábica.

Para analisar a DQO são utilizados: um oxidante forte (dicromato), um catalisador (prata) e elevada temperatura, a fim de oxidar toda a matéria orgânica presente. Com o intuito de diferenciar o material orgânico de fácil e o de difícil degradação, foi realizado um teste de oxidação branda, para oxidar apenas a matéria orgânica de fácil degradação com o uso apenas do oxidante empregado na determinação da DQO e também não transformou o teor de matéria orgânica em mg de O_2 .

Na Figura 6, são apresentados os valores obtidos para o material orgânico de fácil degradação.

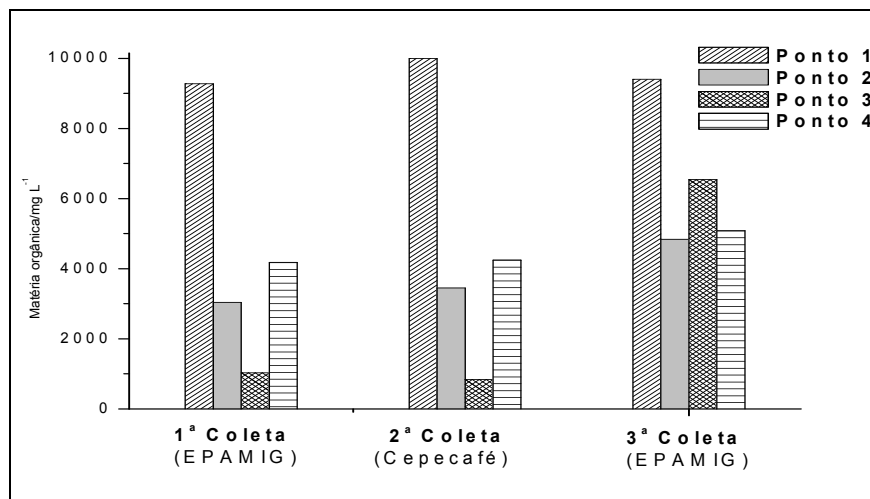


FIGURA 6 Determinação da matéria orgânica (mg L^{-1}). Ponto 1 - saída da casca e polpa; Ponto 2 - degomador; Ponto 3 - saída dos frutos verdes; Ponto 4 - Saída de toda água utilizada na despolpa.

O teor do material orgânico encontrado no Ponto 4 (saída de toda água utilizada na despolpa) foi: 58% na 1ª coleta (EPAMIG); 63% na 2ª coleta (CEPECAFÉ) e 82,7% na 3ª coleta (EPAMIG), do material orgânico encontrado pela DQO. Na 3ª coleta, quase todo material orgânico presente no efluente é de fácil oxidação, provavelmente são na sua maioria açúcares, pois os frutos se encontravam em estádios de maturação mais avançados.

Também foi analisado no efluente, a DBO. O método empregado para determinação da DBO não permitiu a quantificação de todos os pontos, pois os seus valores estavam muito elevados nesses casos e a diluição necessária seria muito alta, o que aumentaria muito a incerteza da medida. Os teores encontrados são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 Demanda bioquímica de oxigênio (DBO).

| | DBO/ mg L ⁻¹ |
|---------|-------------------------|
| Ponto 1 | > 4500 |
| Ponto 2 | > 2700 |
| Ponto 3 | > 2500 |
| Ponto 4 | > 4500 |

Ponto 1 - saída da polpa; **Ponto 2** - degomador; **Ponto 3** - saída dos frutos verdes e **Ponto 4** - saída de toda água utilizada na despolpa.

Os valores de DBO encontrados para os efluentes estão bem acima do permitido pela legislação ambiental para descarte de efluente (mesmo os valores do limite superior do método empregado para determinação da DBO). No Ponto 4, esse valor é maior que 75 vezes o permitido, e cabe ressaltar que o valor da DBO é superior a 4500 mg L⁻¹. Mas esses valores foram semelhantes aos relatados por Mattos et al. (1999), que encontraram um valor de 5.895 mg L⁻¹ e por Matos et al. (2004), que encontraram valores de 1.840-5.000 mg L⁻¹, para o efluente quando descartado.

3.2 Açúcares

Por se tratar da despolpa de um fruto maduro, a determinação da quantidade de açúcares é muito importante, pois essa classe de compostos deve ser predominante no efluente. Foram analisados açúcares redutores e açúcares totais. Os teores encontrados são apresentados nas Figuras 7 e 8.

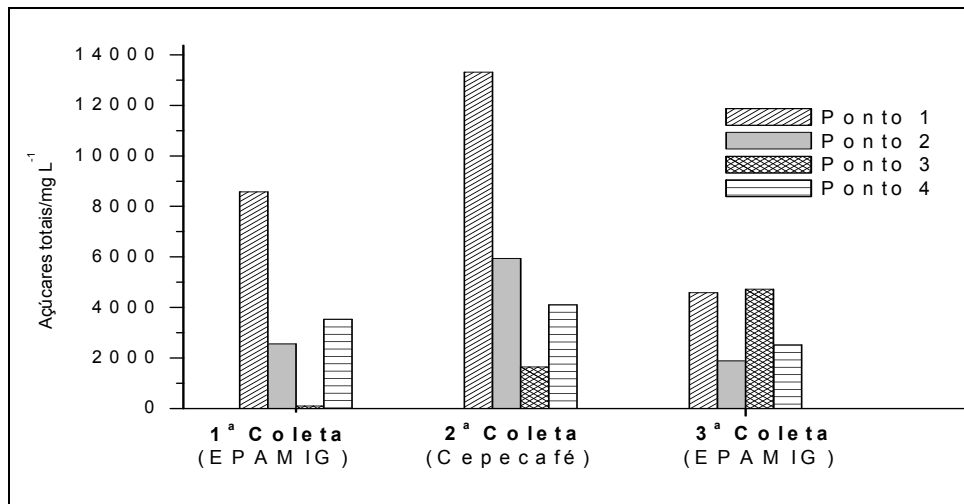


FIGURA 7 Determinação de açúcares totais (mg L^{-1}). Ponto 1 - saída da polpa; Ponto 2 - degomador; Ponto 3 - saída dos frutos verdes; Ponto 4 - saída de toda água utilizada na despolpa.

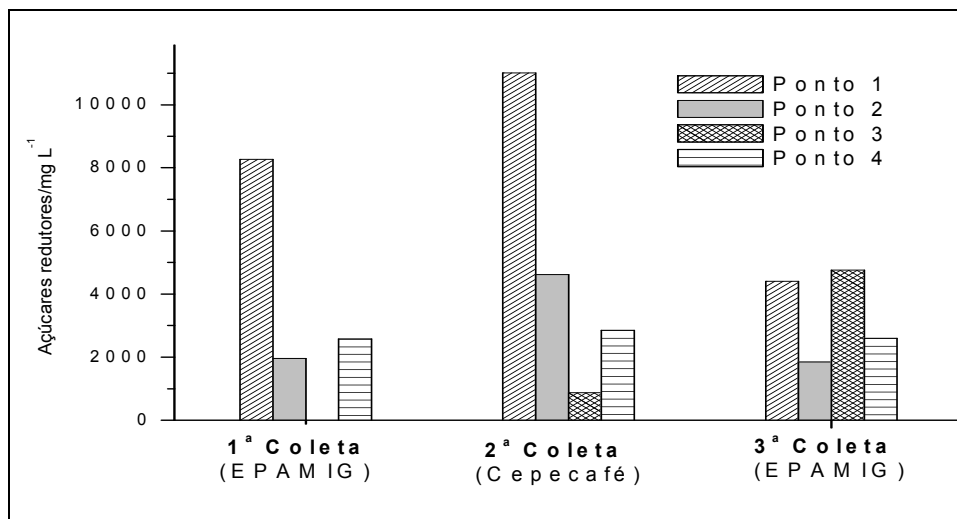


FIGURA 8 Determinação de açúcares redutores (mg L^{-1}). Ponto 1 - saída da polpa; Ponto 2 - degomador; Ponto 3 - saída dos frutos verdes; Ponto 4 - saída de toda água utilizada na despolpa.

Os maiores valores encontrados para os açúcares totais foram nos Pontos 1 (saída da polpa), da 1ª e 2ª coleta e nos Pontos 1 e 3 (saída dos frutos verdes), da 3ª coleta. Esses resultados são coerentes com o modo como o café é despulpado, pois exerce uma pressão sobre os frutos, comprometendo a integridade física das paredes celulares da polpa, liberando seus componentes para a água utilizada. No Ponto 1, os valores encontrados foram 8.515, 13.260 e 4.454 mg L⁻¹, para a 1ª, 2ª e 3ª coletas, respectivamente.

Na 3ª coleta, no Ponto 3 (saída dos frutos verdes) foi encontrada uma concentração de açúcares (4.683 mg L⁻¹) maior que do Ponto 1 (4.454 mg L⁻¹). Possivelmente, é devido ao estágio de maturação mais avançado em que se encontravam os frutos.

A maioria dos açúcares encontrados no efluente é redutor, como pode ser visto comparando as Figuras 7 e 8. Isso está de acordo com a constituição da polpa de café. Elias (1978) relata que esta possui 12,4% de açúcares redutores e 2% de açúcares não redutores. Os açúcares redutores são aqueles que se encontram na forma de monossacarídeos, como glicose e frutose e constituem um importante substrato para microrganismos que os decompõem, transformando-os em ácidos.

A presença de açúcares redutores foi confirmada pela análise de espectrometria de massas (electrospray), como pode ser visto na Figura 9.

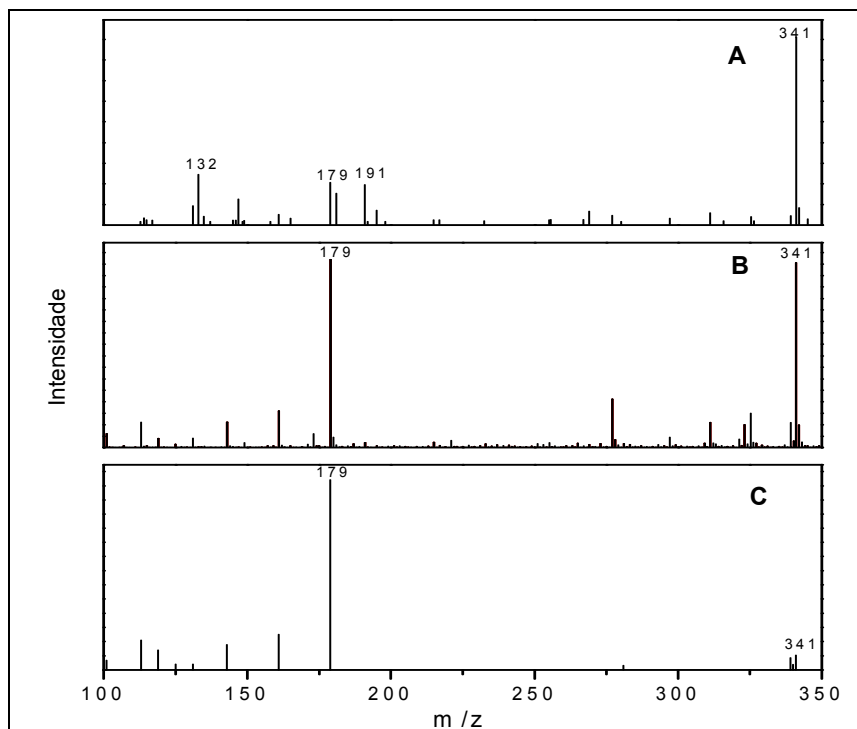


FIGURA 9 Análise de espectrometria de massas, realizada modo negativo. A - efluente da despolpa dos frutos do cafeeiro; B - padrão da frutose; C - MS² do íon m/z 341.

Pela espectrometria de massas, realizada com esse efluente, em pH elevado, pode-se verificar o aparecimento do sinal com massa/carga (m/z) 341 (342-H), evidenciando a presença dos açúcares redutores no efluente. A comparação do pico foi realizada com infusão de padrões de açúcares. O espectro da amostra apresentou semelhança com o padrão de frutose, confirmando a formação do sinal base em 341. A formação desse sinal pode ser devido à condensação sofrida por duas moléculas de açúcares redutores com perda de uma molécula de água, ocorrida no processo de formação dos íons na

fonte do “Electrospray Ionization”(ESI). O mecanismo proposto para a formação desse sinal, é mostrada na Figura 10.

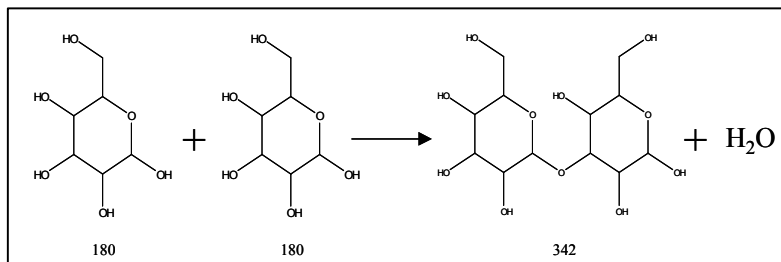


FIGURA 10 Esquema da reação de condensação de duas moléculas de frutose para a formação do pico de massa 341 (342 -H) no sistema ESI (Electrospray Ionization).

O composto com m/z 341 foi analisado por fragmentação induzida por colisão (MS²-CID-He a 1 V). Pelos espectros de massas do padrão de frutose e da amostra (Figura 9 C), pode-se confirmar a presença dos açúcares redutores na amostra.

3.3 Sólidos solúveis totais

O teor de sólidos solúveis totais (SST) encontrado no efluente é mostrado na Figura 11.

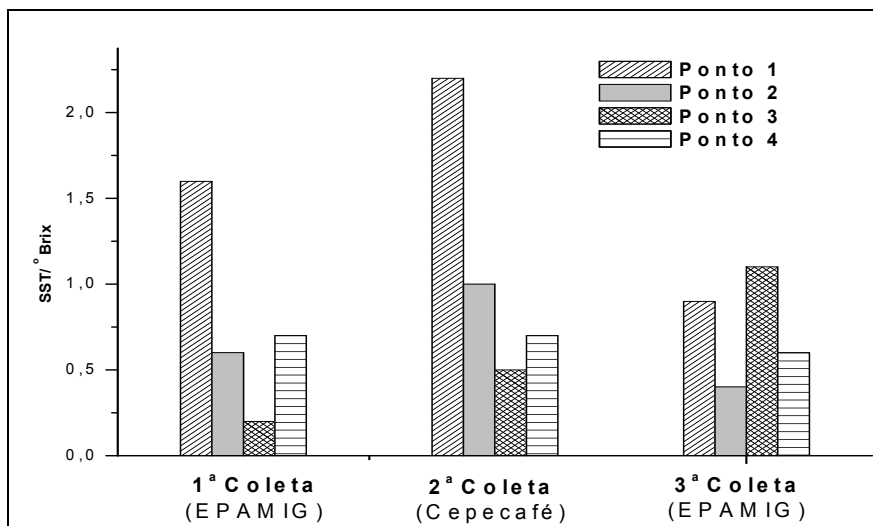


FIGURA 11 Determinação dos sólidos solúveis totais (°Brix). Ponto 1 - saída da polpa; Ponto 2 - degomador; Ponto 3 - saída dos frutos verdes; Ponto 4 - saída de toda água utilizada na despolpa.

Nas duas primeiras coletas, os maiores valores de SST foram encontrados no Ponto 1 (1ª coleta 1,6 e 2ª coleta 2,2). Na 3ª coleta para os Pontos 1 (saída da polpa) e 3 (saída dos frutos verdes), os valores encontrados mostraram-se semelhantes (0,9 e 1,0). O Ponto 4 de todas as coletas apresentou valores de SST semelhantes: 1ª coleta 0,7; 2ª coleta 0,7 e, na 3ª coleta, 0,6, evidenciando que a carga dessas substâncias recebidas pela água não é influenciada pela cultivar de café utilizada.

No efluente da despolpa dos frutos do cafeeiro os açúcares se encontram em alta concentração, por isso a medida de SST por condutividade elétrica não apresentaria um valor correto dos sólidos solúveis presentes em solução. A medida de SST pelo índice de refração é uma medida mais precisa para amostras

com elevada concentração de açúcares (sacarose, frutose e glicose), por isso, o Brix é considerado, basicamente, como a porcentagem de açúcar presente.

3.4 Compostos fenólicos

Os compostos fenólicos são prejudiciais à saúde humana e ao ambiente aquático, pois mesmo em baixas concentrações são tóxicos aos microrganismos e animais, por isso são classificados como poluentes perigosos (Carriazo et al., 2005). A concentração de compostos fenólicos encontrado no efluente da despolpa, é mostrada na Figura 12.

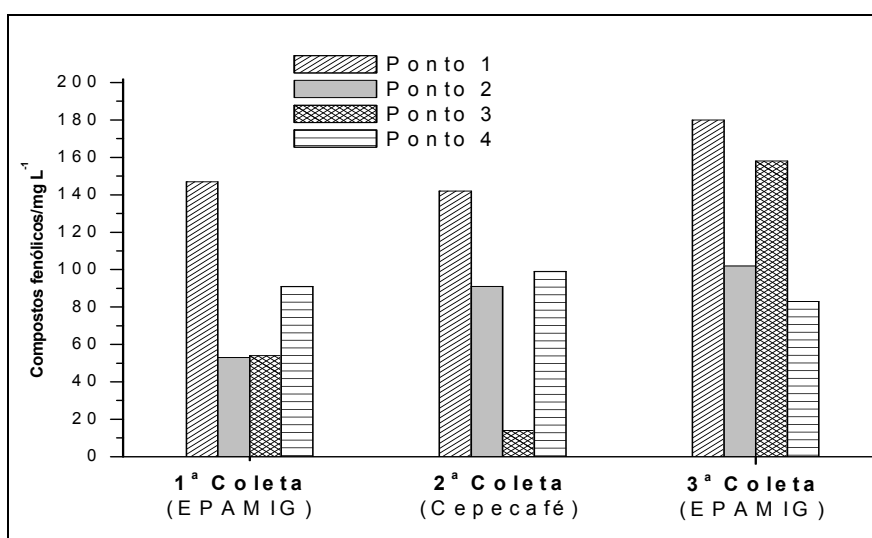


FIGURA 12 Determinação de compostos fenólicos (mg L⁻¹). Ponto 1 - saída da casca e polpa; Ponto 2 - degomador; Ponto 3 - saída dos frutos verdes; Ponto 4 - saída de toda água utilizada na despolpa.

A concentração de compostos fenólicos encontrada no ponto de descarte (Ponto 4) desse efluente foi de 90, 97 e 82 mg L⁻¹ para a 1^a, 2^a e 3^a coleta, respectivamente. Esses valores são mais de 150 vezes superior à concentração máxima permitida pela legislação ambiental, que é de 0,5 mg L⁻¹ (CONAMA, 2005), para descarte de efluentes. Essa alta concentração pode prejudicar o ecossistema aquático onde a maioria desse efluente é descartada, ou, mesmo, os sistemas biológicos de tratamentos de efluente.

3.5 pH

O pH do efluente foi medido no dia da coleta. Os valores encontrados estão listados na Tabela 3.

Tabela 3 Valor de pH do efluente

| | 1 ^a coleta (EPAMIG) | 2 ^a coleta (Cepecafê) | 3 ^a coleta (EPAMIG) |
|---------|-----------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|
| Ponto 1 | 4,85 | 5,26 | 4,94 |
| Ponto 2 | 4,51 | 5,38 | 5,22 |
| Ponto 3 | 4,67 | 5,87 | 5,27 |
| Ponto 4 | 4,20 | 5,48 | 5,13 |

Ponto 1 - saída da polpa; **Ponto 2** - degomador; **Ponto 3** - saída dos frutos verdes e **Ponto 4** - saída de toda água utilizada na despolpa.

O pH encontrado no efluente mostrou-se dentro do limite permitido pela legislação ambiental (pH= 4 a 8) para descarte direto em cursos d'água (CONAMA, 2005). Entretanto, devido ao elevado teor de açúcares presentes, quando o efluente começa a fermentar, tendo como produto de degradação os

ácidos, pode ocorrer uma acidificação do local onde foi descartado, causando sérios danos ao meio biótico.

3.6 Cafeína

A cafeína é uma substância bastante estável que está presente nos frutos do cafeeiro em concentração significativa (1% a 2% para o café arábica). Essa molécula pode ser importante para o monitoramento de descarte inapropriado de águas residuárias da despolpa dos frutos do cafeeiro nos cursos d'água.

A concentração de cafeína encontrada no efluente, nos diferentes pontos de amostragem, é mostrada na Figura 13.

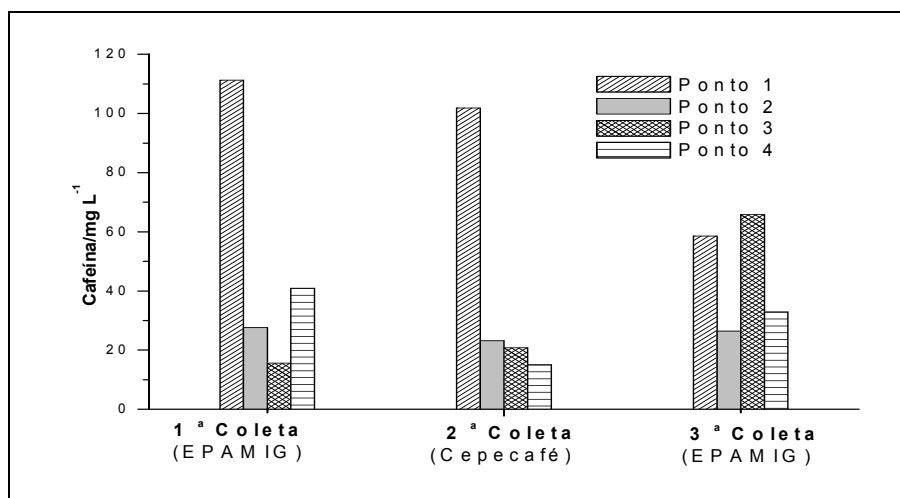


FIGURA 13 Determinação da cafeína (mg L^{-1}). Ponto 1 – saída da polpa; Ponto 2- degomador; Ponto 3 - saída dos frutos verdes; Ponto 4 - saída de toda água usada na despolpa.

No Ponto 1 (saída da polpa) encontrou-se maior concentração de cafeína, 112 e 101 mg L⁻¹, na 1^a e 2^a coletas, respectivamente. Na 3^a coleta, no Ponto 3 (saída dos frutos verdes), a concentração de cafeína (66 mg L⁻¹) foi maior que a do Ponto 1 (60 mg L⁻¹). No Ponto 4 (descarte da água utilizada na despolpa) da 1^a e 3^a coletas as concentrações de cafeína encontradas foram semelhantes (40 e 35 mg L⁻¹, respectivamente); na 2^a coleta, a concentração foi um pouco mais baixa (17 mg L⁻¹).

As leis ambientais não determinam a concentração de cafeína permitida para descarte de um efluente. Mas, além de contribuir para o aumento da matéria orgânica, a cafeína, quando descartada em cursos d'água, pode ser prejudicial, devido à sua alta solubilidade em água (27 g L⁻¹) e sua alta estabilidade, podendo acumular e prejudicar o ecossistema.

A presença de cafeína foi confirmada por espectrometria de massas, como mostrado na Figura 14.

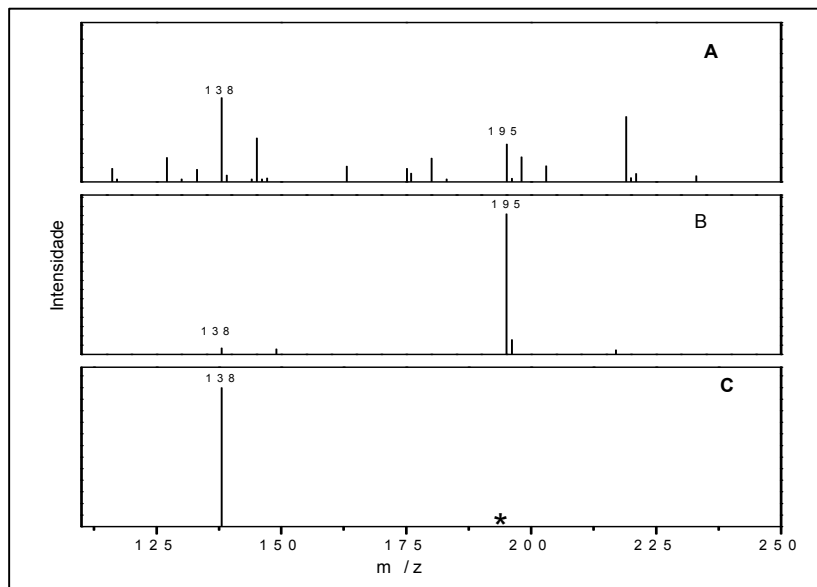


FIGURA 14 Análise de espectrometria de massas, realizada modo positivo. A -efluente da despolpa dos frutos do cafeeiro; B - padrão de cafeína; C - MS² do íon m/z 195.

Pela espectrometria de massas verifica-se a presença de cafeína no efluente (Figura 14-A), pela presença do sinal m/z 195 (194 + H). O sinal em 138 é devido à ocorrência da fragmentação da molécula de cafeína (Figura 14-C), quando o sinal 195 é isolado e fragmentado por CID, isso fica evidente. Segundo Dalmázio et al. (2005), esse fragmento é a perda de H₃CNCO da molécula de cafeína.

3.7 Análise dos compostos obtidos por hidrólise alcalina

A amostra do efluente, quando hidrolisada e analisada por infusão no espectrômetro de massas, mostrou o aparecimento de sinais com massas característica de ácidos graxos, como apresentado na Figura 15.

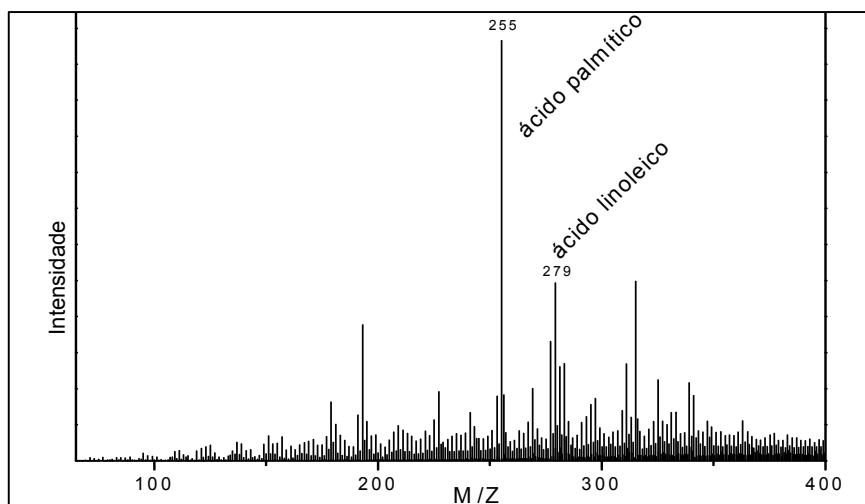


FIGURA 15. Espectros de massas da amostra hidrolisada (-MS)

Observam-se, no espectro de massas, no modo negativo da amostra hidrolisada, sinais m/z 255 e 279, que podem ser atribuídos aos ácidos palmíticos (256-H) e linoléico (280-H). Um bom indicativo da correta atribuição de um composto empregando-se apenas o íon molecular é verificando-se a intensidade relativa do $M+1$. Para os sinais m/z 255 e 279, as intensidades do $M+1$ com respeito a esses íons foram de 19% e 23%, respectivamente. Para os ácidos palmítico e linoléico, os valores esperados para o $M+1$ são de 18% e 20%, indicando que os sinais encontrados correspondem a esses compostos. Não foi encontrado relato, na literatura, de análise desses ácidos em casca de café, mas são os principais ácidos encontrados em óleo de grãos de café (Turatti, 2006).

3.8 Teor de metais, N, S e P, no efluente

O grau da capacidade eutrofizante de um efluente é um parâmetro muito importante na avaliação do destino adequado para o mesmo. Nessa etapa do trabalho, foi avaliada a presença de metais, N, S e P no efluente. A maior concentração encontrada foi para os chamados macronutrientes como: N, K, P, Ca, Mg e S. Os elementos considerados como micronutrientes foram encontrados em menor concentração.

O teor de N encontrado no efluente é mostrado na Figura 16.

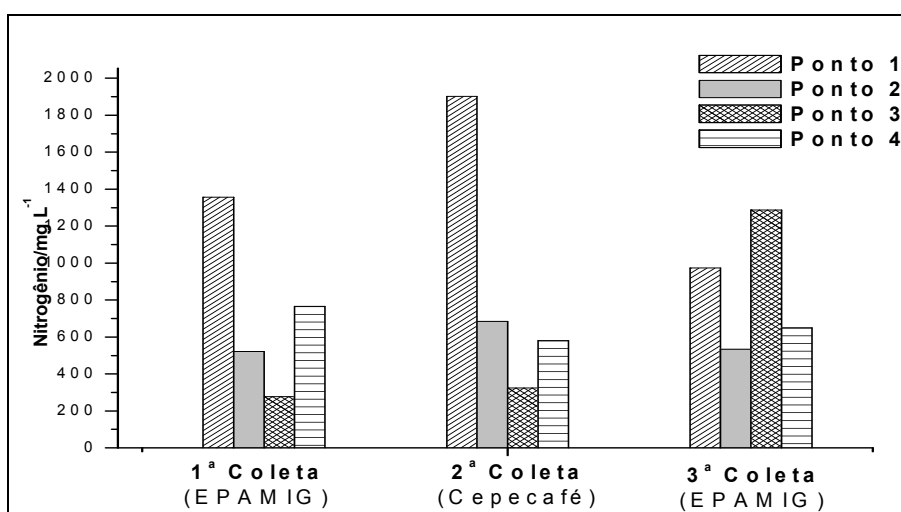


FIGURA 16 Determinação de nitrogênio (mg L^{-1}). Ponto 1 - saída da polpa; Ponto 2 - degomador; Ponto 3 - saída dos frutos verdes; Ponto 4 - saída de toda água utilizada na despolpa.

No Ponto 1 (saída da polpa) da 1ª e 2ª coletas e no Ponto 3 (saída dos frutos verdes) da 3ª coleta, encontrou-se maior teor de N, com concentração de 1.356 , 1.985 e 1.299 mg L^{-1} , respectivamente.

No Ponto 4 (saída de toda água utilizada) das três coletas, o teor de N mostrou-se semelhante. A concentração média de N encontrado foi de 570 mg L⁻¹, valor este acima do relatado na literatura por Matos et al. (2004), que encontraram uma concentração de 250 mg L⁻¹ para o efluente quando descartado.

A legislação ambiental permite uma concentração de N amoniacal de 20 mg L⁻¹. Como a maior parte do nitrogênio presente nas plantas se encontra na forma amoniacal, a concentração encontrada nesse efluente deve estar bem acima do permitido para descarte de efluente.

O teor de P encontrado no efluente é mostrado na Figura 17.

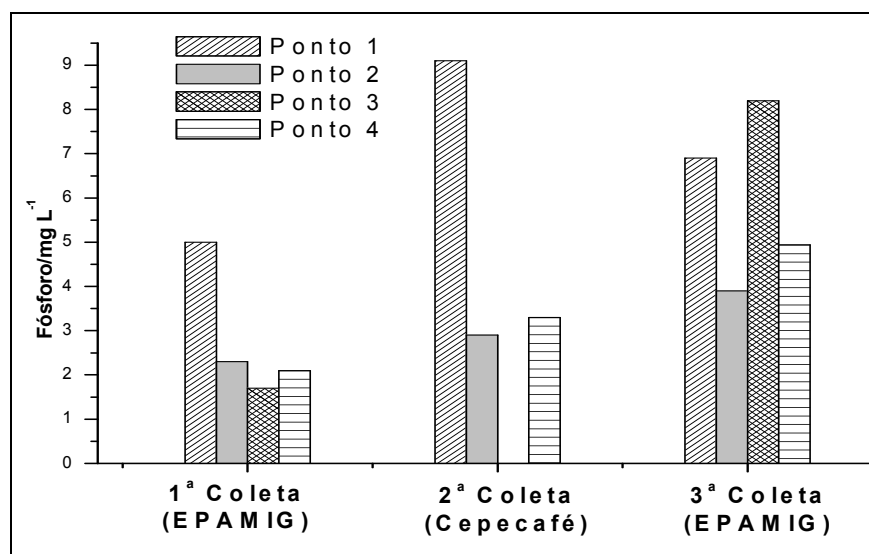


FIGURA 17 Determinação de fósforo (mg L⁻¹). Ponto 1 - saída da polpa; Ponto 2 - degomador; Ponto 3 - saída dos frutos verdes; Ponto 4 - saída de toda água utilizada na despolpa.

No Ponto 1 (saída da polpa) encontrou-se a maior concentração de P para todas as coletas. Os valores foram: 5 mg L⁻¹, (1ª coleta), 9,1 mg L⁻¹, (2ª coleta) e 6,9 mg L⁻¹ (3ª coleta).

A amostra da 2ª coleta, Ponto 3 (saída dos frutos verdes), foi perdida (rompimento do frasco de armazenagem) durante os experimentos.

No ponto de descarte de toda água utilizada (Ponto 4), a concentração de P encontrada foi de 2,1 mg L⁻¹, (1ª coleta), 3,3 mg L⁻¹, (2ª coleta) e 4,94 mg L⁻¹ (3ª coleta). Esses valores são baixos, se comparados com os relatados por Matos et al. (2004), que encontraram uma concentração de 4,5 a 10 mg L⁻¹ de P nesse efluente.

A concentração de K encontrada no efluente é mostrada na Figura 18.

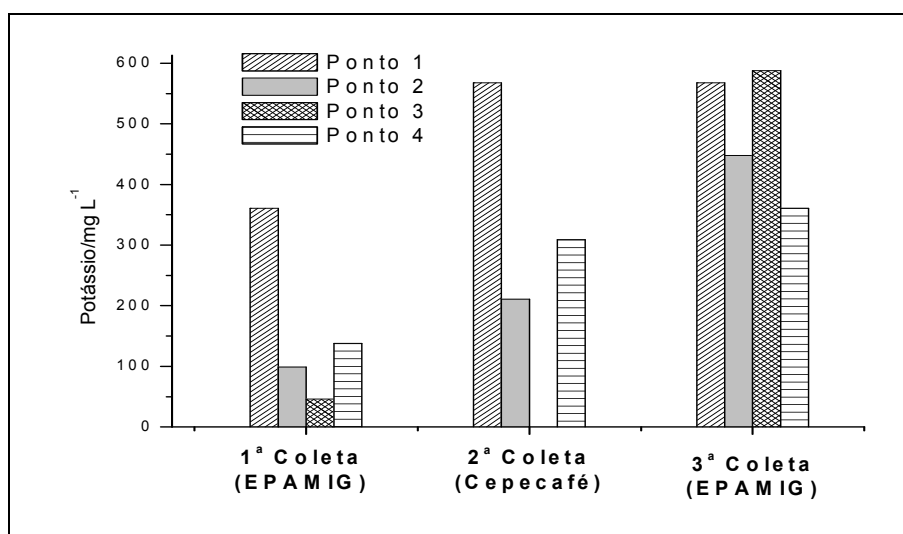


FIGURA 18 Determinação de potássio (mg L⁻¹). Ponto 1 - saída da polpa; Ponto 2 - degomador; Ponto 3 - saída dos frutos verdes; Ponto 4 - saída de toda água utilizada na despolpa.

No Ponto 1 (saída da polpa) de todas as coletas encontrou-se maior concentração sendo de 361 mg L⁻¹, (1ª coleta), 561 mg L⁻¹, (2ª coleta) e 568 mg L⁻¹ (3ª coleta) para o K.

As concentrações de K encontrada no Ponto 4 (descarte de toda água utilizada) das duas últimas coletas estão próximas dos valores relatados por Matos et al. (2004), que obtiveram uma concentração de 315 a 460 mg L⁻¹. As concentrações encontradas nessa análise no Ponto 4 foram de 137 mg L⁻¹, (1ª coleta), 361 mg L⁻¹, (2ª coleta) e 309 mg L⁻¹ (3ª coleta).

A concentração de Ca, Mg e S encontrada em todos os pontos de amostragem é mostrada na Figura 19.

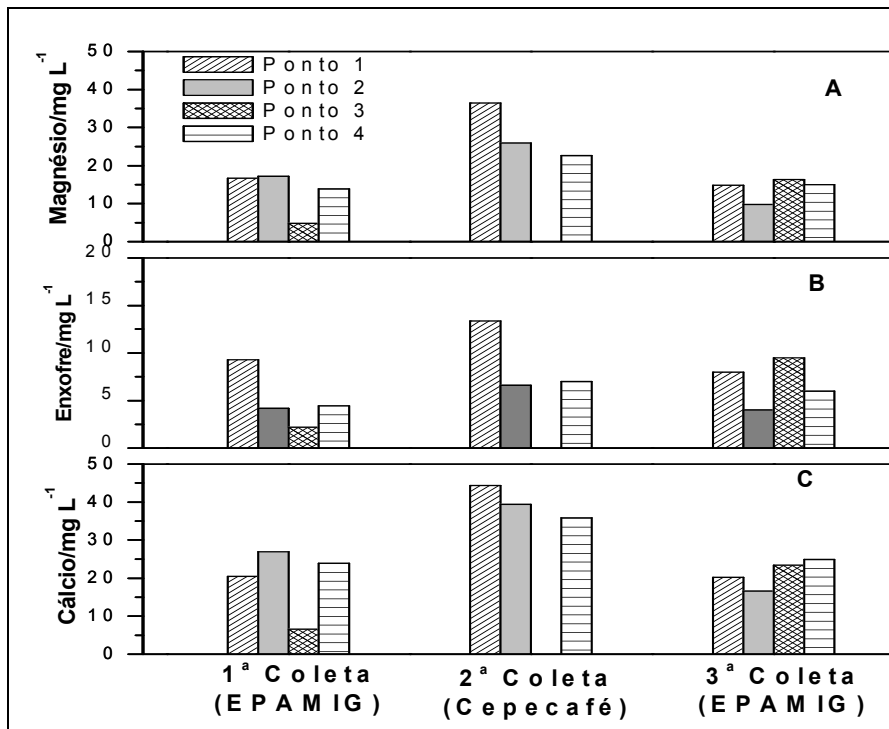


FIGURA 19 A - Determinação de magnésio (mg L^{-1}); B - Determinação de enxofre e C -Determinação de cálcio. Ponto 1 - saída da polpa; Ponto 2 - degomador; Ponto 3 - saída dos frutos verdes; Ponto 4 - saída de toda água utilizada na despolpa.

As concentrações dos elementos considerados como macronutrientes, Mg, S e Ca, para o Ponto 4 de todas as coletas foram altas quando comparadas com os metais considerados como micronutrientes. Na literatura, não se encontra relato da quantificação desses elementos no efluente da despolpa, mas, as quantidades encontradas são coerentes com a composição da casca e polpa dos frutos, onde esses elementos se encontram em maior concentração. Vasco (1999), estudando a composição da polpa de café, encontrou valores de 1,32% de N-total, 0,32% de Ca, 0,17% de P, 3,17% de K e 5 mg L^{-1} de Mg.

As análises de micronutrientes foram realizadas no ponto de descarte de toda água utilizada na despolpa (Ponto 4). Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 4.

TABELA 4 Análise de micronutriente por plasma

| Elemento (λ analisado) | 1ª Coleta (mg L ⁻¹) (EPAMIG) | 2ª Coleta (mg L ⁻¹) (Cepecafé) | 2ª Coleta (mg L ⁻¹) (EPAMIG) | Permitido pelo COPAM (mg L ⁻¹) |
|------------------------------------|--|--|--|--|
| Cu ($\lambda=324,75$) | 0,80 | 1,10 | 1,27 | 0,5 |
| Fe ($\lambda=259,94$) | 0,74 | 0,57 | 0,74 | 10,0 |
| Zn ($\lambda=206,2$) | 0,32 | 0,66 | 0,32 | 5,0 |
| Mn ($\lambda=257,6$) | 0,72 | 1,33 | 1,10 | 1,0 |

As concentrações de micronutrientes no efluente da despolpa estão todas entre 0,5 e 1,5 mg L⁻¹. A maioria dessas concentrações está de acordo com o que é permitido pelo COPAM (1986) e não deve comprometer o ecossistema onde esse efluente é descartado.

Não foi encontrado relato, na literatura, de análise desses elementos para esse efluente, mas, a baixa concentração encontrada está de acordo com a composição da casca e polpa, onde estes micronutrientes se encontram em baixas concentrações. Vasco (1999), estudando a polpa de café, encontrou valores de 4 mg L⁻¹ de Zn e 5 mg L⁻¹ de Cu.

3.9 Análises do material particulado

Para analisar a influência do material particulado no efluente, foram realizadas algumas análises, como DQO, N e SST, na amostra antes e depois de filtrar em filtro com membrana 0,45 μm . O local de amostragem utilizado foi o Ponto 4 (saída da água utilizada na despolpa). Os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 20,21 e 22.

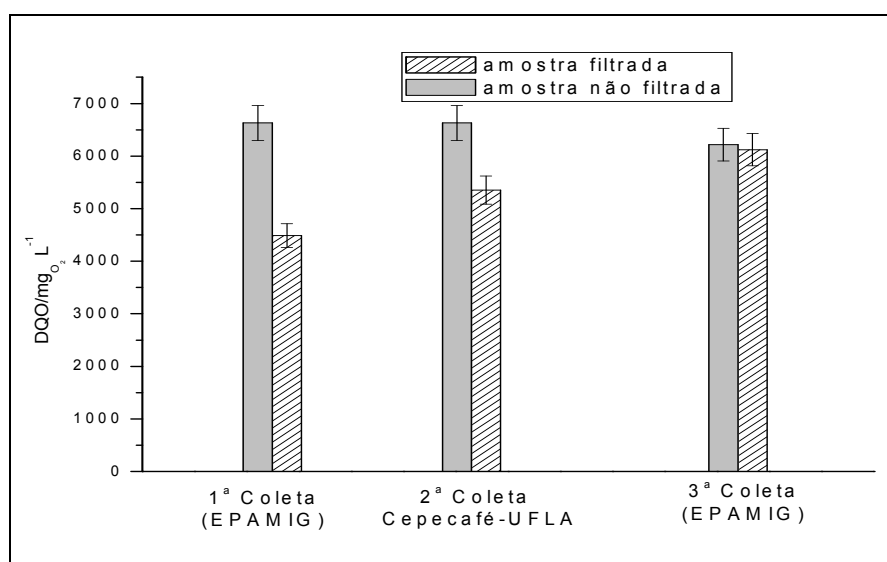


FIGURA 20 Diferença de DQO do efluente filtrado (0,45 μm) e não filtrado (mg L⁻¹) da amostra coletada no Ponto 4 (saída de toda água utilizada na despolpa).

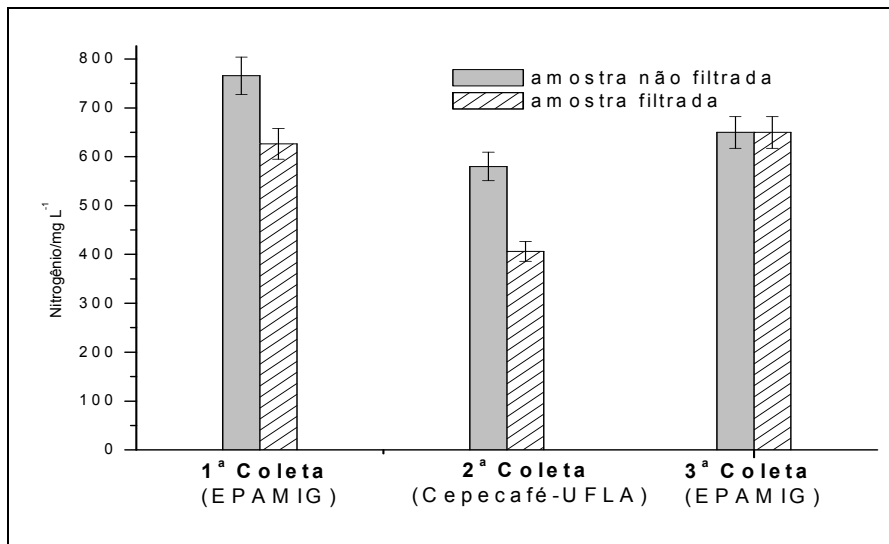


FIGURA 21 Diferença de nitrogênio do efluente filtrado (0,45 μ m) e não filtrado (mg L⁻¹) da amostra coletada no Ponto 4 (saída de toda água utilizada na despolpa) .

O teor de matéria orgânica, representado pela DQO e o teor de N da 3ª coleta não apresentaram diferença entre o efluente filtrado (DQO=6.255 mg L⁻¹; N=654 mg L⁻¹) e não filtrado (DQO=6131 mg L⁻¹; N=654 mg L⁻¹), ou seja, praticamente toda matéria orgânica e nitrogênio, presentes no efluente dessa coleta, encontravam-se solúveis. Provavelmente, isso é devido à maturação avançada dos frutos despulpados nessa coleta, por isso, necessitava de menor pressão para expulsão dos grãos, liberando apenas compostos solúveis para o efluente. Na 1ª e 2ª coleta, o N e a DQO do material não filtrado apresentaram pequena diferença na concentração em relação ao material filtrado. Os valores obtidos para a DQO foram: na 1ª coleta, 7.143 e 4.474 mg L⁻¹ para a amostra não filtrada e filtrada, respectivamente; na 2ª coleta, 6.653 e 5.364 mg L⁻¹ para a amostra não filtrada e filtrada, respectivamente. Para o N, as concentrações obtidas foram: na 1ª coleta, 768 mg L⁻¹ para a amostra não filtrada e 626 mg L⁻¹

para a filtrada; na 2ª coleta, 585 e 406 mg L⁻¹ para a amostra não filtrada e filtrada, respectivamente. Isso, possivelmente, é devido à menor maturação em que se encontravam os frutos, pois, quando pressionados liberavam para o efluente material particulado pertencente à polpa.

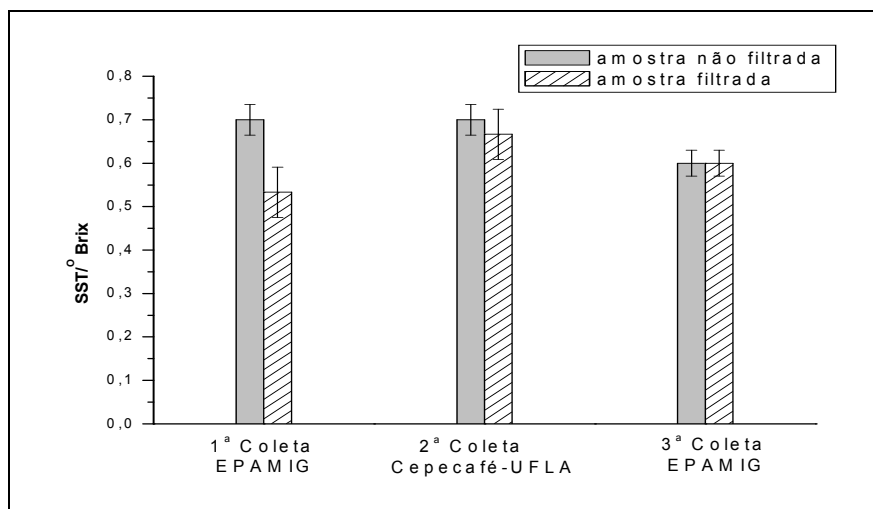


FIGURA 22 Diferença de sólidos solúveis totais (°Brix), do efluente filtrado (0,45µm) e não filtrado (mg L⁻¹) da amostra coletada no Ponto 4 (saída de toda água utilizada na despolpa).

Não houve diferença no valor de SST encontrados para as amostras filtradas e não filtradas do efluente da 2ª (0,6) e 3ª (0,7) coleta. Na 1ª coleta, houve uma pequena diferença no valor encontrado para a amostra filtrada e não filtrada, sendo obtidos valores de 0,5 e 0,7, respectivamente. Como os frutos da 1ª coleta encontravam-se mais verdes, os componentes da polpa liberados durante a despolpa não eram somente material solúvel. Nesse caso, não deveria observar-se diferença alguma entre os dois métodos. Porém, o alto teor de sólidos (particulados) causa interferência na medida de SST por índice de refração, como pode ser observado para os dados do Ponto 1 (saída da polpa).

4 CONCLUSÕES

Uma avaliação físico-química completa do efluente líquido proveniente da despolpa úmida dos frutos do cafeeiro foi apresentada. Verificou-se que, para uma mesma espécie de café, a composição química do efluente sofre pouca influência, mesmo com coletas em diferentes épocas ou efluentes provenientes de outros locais.

A concentração final dos componentes é dependente das condições de operação do equipamento e maturação dos frutos. Possivelmente, a amostra da 3^a coleta foi realizada quando o produtor desejava obter sementes de alto valor agregado, o que possibilitou a operação do despolpador com uma vazão de água maior, diminuindo a concentração em relação às outras duas coletas. Porém, não foi observada variação na constituição química deste, mostrando, assim, que um efeito de diluição pode ser observado para esse tipo de efluente.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 19thed. Washington, DC, 1995.

ASSOCIATION OF ANALYTICAL CHEMISTRY. **Official methods of analysis of the Association on Analytical Chemistry**. 12.ed. Washington: AOAC, 1992.1015p.

CARRIAZO, J. et al. Synthesis of pillared clays containing Al, Al-Fe or Al-Ce-Fe from a bentonite: characterization and catalytic activity. **Catalysis Today**, v.107-108, p.126-132, Oct. 2005.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL. **Variáveis de qualidade da água**. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/variaveis.asp#fenois>>. Acesso em: 18 dez. 2005.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Brasília. Resolução nº 357, 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, 18 mar. 2005.

CONSELHO DE POLÍTICA AMBIENTAL. Minas Gerais. **Deliberação Normativa nº 10 de 16 de dezembro de 1986**. Dispõe sobre o lançamento de efluentes nas coleções de águas. Disponível em: <<http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=4027>>. Acesso em 20 de 10 ago. 2005.

DALMÁZIO, I. et al. Advanced oxidation of caffeine in water: on-line and real-time monitoring by electrospray ionization mass spectrometry. **Environmental Science & Technology**, Easton, v.39, n.16, p.5982-5988, Aug. 2005.

ELIAS, L.G. Composición química de la pulpa de café y otros subproductos. In: BRAHAM, J.E.; BRESSAN, R. (Ed.). **Pulpa de café: composición, tecnología y utilización**. Panamá: INCAP, 1978. p.19-29.

MATOS, A.T.; EMMERICH, I.N.; RUSSO, J.R. **Tratamento de águas residuárias da lavagem e despolpa dos frutos do cafeeiro em rampas cultivadas com azevém.** Disponível em: <<http://www.ufv.br/poscolheita/aguas/artigos/IgorVitoria.pdf>>. Acesso em: 5 julho 2005a.

MATOS, A.T.; LO MÔNACO, P.A.; GARCIA, G.O. **Caracterização dos resíduos sólidos e líquidos no processamento dos frutos do cafeeiro.** Disponível em: <<http://www.ufv.br/poscolheita/aguas/caracterizacao.htm>>. Acesso em: 20 jun. 2004.

MATOS, A.T.; PINTO, A.B.; BORGES, J.D. Caracterização das águas residuárias da lavagem e despolpa de frutos do cafeeiro e possibilidades de seu uso na fertirrigação. In: SEMINÁRIO INTERNACIONAL SOBRE BIOTECNOLOGIA NA AGROINDÚSTRIA CAFEEIRA, 3., 1999, Londrina. **Anais...** Londrina, PR: UFPR/IAPAR/IRD, 1999. p.395-396.

MATOS, A. T. et al. **Remoção de DBO e DQO em sistemas de tratamento de águas residuárias da lavagem e despolpa dos frutos do cafeeiro com rampas cultivadas com aveia preta.** Disponível em: <<http://www.ufv.br/poscolheita/aguas/artigos/DaniloVitoria.pdf>>. Acesso em: 10 jul. 2005b.

NOELTING, G.; BERNFELD, P. Sur les enzymes amylytiques III. La β -amilase: dosage Γ active et controle de Γ absence Γ α -amilase. **Helvetica Chimistries Acta, Basel**, v.31, p.286-290, 1948.

PINTO, A.B. et al. **Avaliação de RPB de forrageiras utilizadas em rampas de tratamento de tratamento de águas residuárais da lavagem e despolpa dos frutos do cafeeiro.** Disponível em: <<http://www.ufv.br/poscolheita/aguas/publicacoes.htm>>. Acesso em: 10 dez 2005.

PROBRASIL. Minha cidade/geografia. Disponível em: <<http://www.probrasil.com.br/b-geografia.php3>>. Acesso em: 20 nov 2005.

QUAGGIO, J.A.; VAN RAIJ, B. Determinação da matéria orgânica. In: VAN RAIJ, B. et al. (Ed.). **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais.** Campinas: Instituto Agrônômico, 2001. p.173-180.

VASCO, E.Z. Procesamiento de frutos de café por via humeda y generación de subproductos. In: SEMINÁRIO INTERNACIONAL SOBRE BIOTECNOLOGIA NA INDUSTRIA CAFEEIRA, 3., 1999, Londrina. **Anais...** Londrina, PR: UFPR/IAPAR/IRD, 1999. p.345-355.

TURATTI, J.M. **Extração e caracterização de óleo de café**. Disponível em: <<http://www.coffeebreak.com.br/ocafezal.asp?SE=8&ID=402>>. Acesso em: 15 jan. 2006.

CAPÍTULO 3

OXIDAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS PRESENTES NO EFLUENTE DA DESPOLPA DOS FRUTOS DO CAFEIEIRO

RESUMO

GONÇALVES, Maraísa. Oxidação de compostos orgânicos presentes no efluente da despolpa dos frutos do cafeeiro. In: _____. **Caracterização e Oxidação dos compostos orgânicos nas águas residuárias da despolpa úmida dos frutos do cafeeiro**. 2006. Cap. 3, p.61-91. Dissertação (Mestrado em Agroquímica e Agrobioquímica)-Universidade Federal de Lavras, Lavras.³

No presente trabalho, o objetivo foi preparar materiais à base de óxido de ferro e óxido de ferro impregnado em nióbia para a oxidação de compostos modelos que estão presentes no efluente da despolpa dos frutos do cafeeiro. Foram utilizadas como moléculas modelo cafeína, ácido clorogênico e catequina. Os processos de oxidação testados foram UV/H₂O₂, foto-Fenton e Fenton heterogêneo e, como catalisadores, foram utilizados óxido de ferro e óxido de ferro/nióbia 5/1. Os catalisadores foram caracterizados por difratometria de raios-X (DRX) que mostra a formação das fase de óxido de ferro goethita (α -FeOOH) e maghemita (γ -Fe₂O₃), por microscopia eletrônica de varredura (MEV) que mostra uma boa dispersão do óxido de ferro na superfície da nióbia e também formação de cristais de pequena dimensão. A espectroscopia Mössbauer apresenta a formação de dois dupletos e dois sextetos com alta relaxação e parâmetros hiperfinos característicos de Fe³⁺ de alto spin. A cinética de oxidação da cafeína, ácido clorogênico e catequina foi monitorada por UV-visível e a redução da matéria orgânica foi analisada por demanda química de oxigênio (DQO). Os produtos de oxidação da cafeína foram monitorados por espectrometria de massas (ESI/Ion Trap). Os processos Fenton e foto-Fenton utilizando o compósito óxido de ferro/nióbia 5/1 como catalisador demonstraram maior eficiência na oxidação da catequina e ácido clorogênico removendo mais de 90% desses compostos presentes em solução.

³Comitê Orientador: Mário César Guerreiro – UFLA (Orientador); Luiz Carlos Alves Oliveira – UFLA (Co-orientador).

A análise de DQO mostrou que apenas 40% e 60% da matéria orgânica presente na solução de catequina e ácido clorogênico, respectivamente, foram removidos. Para a cafeína, somente os processos foto-Fenton e UV/H₂O₂ foram eficientes na remoção de 98% da cafeína presente, mas apenas 40% da matéria orgânica foram removidos. Os espectros de massas mostram o completo desaparecimento da cafeína aos 60 minutos de reação pelo processo foto-Fenton com o catalisador óxido de ferro/nióbia 5/1, mas ocorreu uma intensificação nos sinais dos intermediários formados. Para o processo UV/H₂O₂, a oxidação mostra que ocorre formação de maior número de intermediários do que o sistema foto-Fenton, aos 80 minutos de reação. Pelos intermediários formados pôde-se verificar que está ocorrendo a mineralização da molécula de cafeína, o que é evidenciado por meio de três hidroxilações da molécula, seguidas de uma descarboxilação.

ABSTRACT

GONÇALVES, Maráisa. Oxidation of organic compounds present in wastewater from wet processing of coffee berries. In: _____. **Characterization and oxidation of organic compounds in wastewater from wet processing of coffee berries**, 2006. Cap. 3, p.61-91. Dissertação (Mestrado em Agroquímica e Agrobioquímica)-Universidade Federal de Lavras, Lavras.³

The objective of this work was to prepare materials based on pure iron oxide (Fe) and on iron oxide coat on niobia (Fe/Nb) for the oxidation of organic compounds models present in wastewater of wet processing of coffee berries. The organic compounds models were caffeine, chlorogenic acid, and catechin. The oxidation reactions were carried out with the systems UV/H₂O₂, photo-Fenton, and heterogeneous Fenton and, as catalysts, iron oxide and composite Fe/Nb. The materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), showed the formation of the phase iron oxide goethite (α -FeOOH) and maghemite (γ -Fe₂O₃). The scanning electron microscopy showed a good dispersion of the iron oxide on the niobium oxide surface and also formation of small crystals. The Mössbauer spectroscopy showed the formation of two doublets and two sextets with high relaxation and hyperfine parameters characteristic of high spin Fe³⁺. The oxidation kinetics of the caffeine, chlorogenic acid and catechin was monitored by UV-vis and the reduction of the organic matter was analyzed by chemical oxygen demand (COD). The oxidation products of the caffeine were monitored by mass spectrometry (ESI/Ion Trap). The systems Fenton and photo-Fenton using the composite Fe/Nb 5/1 as catalyst showed higher activity on the oxidation of the catechin and chlorogenic acid, removing more than 90% of those compounds. The analysis of COD showed that only 40% and 60% of organic matter was removed from the solution of catechin and chlorogenic acid, respectively. For the caffeine, the photo-Fenton and UV/H₂O₂ were efficient, removing of 98% of the caffeine, but only 40% of the organic matter were removed. The mass spectra showed the complete removal of the caffeine after 60 minutes for the process photo-Fenton with the catalyst Fe/Nb 5/1, but the presence of intermediate compounds was intensified.

³Guidance Committee: Mário César Guerreiro – UFLA (Adviser); Luiz Carlos Alves Oliveira – UFLA (Co-Adviser).

The UV/H₂O₂ system showed that a higher amount of intermediates are formed compare to the photo-Fenton system after 80 minutos of reaction. Analysing the intermediates of the oxidation reaction for the caffeine, one can see that mineralization is occurring due to consecutive oxidation and decarboxylation.

1 INTRODUÇÃO

O crescimento populacional e a industrialização têm contribuído muito para a poluição de maneira geral. Em conseqüência, a contaminação dos recursos hídricos tem aumentado de forma considerável, uma vez que o volume e a complexidade de efluentes gerados pelos diversos setores têm atingido quantidades exorbitantes. Como resposta de um processo de conscientização, observa-se uma crescente busca por melhores tratamentos dos efluentes.

O tratamento feito a partir de processos físicos, envolve coagulação, seguida de separação por flotação ou sedimentação. Esse tipo de tratamento apresenta uma elevada eficiência na remoção de material particulado. No entanto, a remoção de compostos orgânicos dissolvidos mostra-se deficientes (Freire et al., 2000).

Os tratamentos baseados em processos biológicos são os mais utilizados, uma vez que permitem o tratamento de grandes volumes de efluente com custos relativamente baixos. Porém, dependendo da composição do efluente (presença de compostos recalcitrantes ou tóxicos), o uso de microrganismos não é eficiente (Freire et al., 2000).

Os processos oxidativos avançados (POA), se destacam como uma excelente alternativa para o tratamento de efluentes com características diversas. Na literatura, são inúmeros os relatos de tratamentos de efluentes de natureza variada, como aqueles gerados pelas refinarias de petróleo, curtumes, indústrias têxteis, farmacêutica, etc., utilizando os POA (Chidambara Raj & Quen, 2005; Schrank et al., 2005; Espulgas et al., 2002; Kunz et al., 2002; Dalmázio et al., 2005).

Embora os POA sejam muito utilizados para tratamentos de diversos efluentes, não existem relatos, na literatura, utilizando esses processos para tratamento do efluente gerado pela despolpa úmida dos frutos do cafeeiro.

Nesses tratamentos são empregados diferentes tipos de catalisadores e suportes catalíticos. No Brasil, a nióbia (Nb_2O_5) vem ganhando lugar de destaque no campo da pesquisa como suporte catalítico ou, mesmo, como catalisador. O país possui a maior reserva de nióbia do mundo, o que torna justificável o grande interesse no estudo do comportamento desse material em diferentes processos catalíticos. Já é comprovada a eficiência de catalisadores à base de nióbia e suportes catalíticos na oxidação de compostos orgânicos (Oliveira et. al., 2005).

Neste trabalho utilizaram-se alguns POA, como Fenton heterogêneo, foto-Fenton e sistema UV/ H_2O_2 , para a oxidação de compostos, que foram encontrados no efluente da despolpa do café, como a cafeína e os compostos fenólicos. Como catalisadores utilizaram-se óxido de ferro e compósito óxido de ferro impregnado em nióbia (Nb_2O_5).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram realizados testes de oxidação do material orgânico presente no efluente, utilizando-se como catalisadores, compósitos óxidos de ferro impregnados em nióbia (5/1) e óxido de ferro puro.

2.1 Preparação dos materiais

O óxido de ferro foi preparado gotejando 30 mL de NaOH (5 mol L⁻¹) em um béquer contendo os sais FeCl₃.6H₂O (28 mmol), FeSO₄.7H₂O (14 mmol), 100 mL de H₂O a 70°C. O compósito óxido de ferro/nióbia foi preparado nas mesmas condições, apenas acrescentando 1 g de nióbia (Nb₂O₅). Após a formação, os materiais foram lavados com H₂O destilada até a neutralização e secos em estufa por 24 horas, a 60°C.

2.2 Caracterização dos materiais

Os materiais foram caracterizados por: difratometria de raios-X (DRX), utilizando difratômetro da Rigaku, com variação angular de 20-80° (2θ), radiação de CoKα (λ= 1.78897 Å) e velocidade de exposição de 1°2θ min⁻¹; espectroscopia Mössbauer, utilizando um espectrômetro CMTE modelo MA250 com fonte de ⁵⁷Co/Rh, sendo os deslocamentos isoméricos sido corrigidos em relação ao αFe; espectroscopia no infravermelho, utilizando um espectrômetro Digilab Excalibur, série FTS 3000 e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para a obtenção das micrografias, as amostras foram montadas em suportes de alumínio *stubs*, com fita de carbono dupla face, colocadas sobre uma película de papel alumínio, cobertas com ouro em evaporador (BALZERS

SCD 050) e observadas em microscópio eletrônico de varredura LEO EVO 40XVP.

2.3 Testes de oxidação dos compostos modelos

Os testes de oxidação foram realizados com soluções padrões dos compostos modelos. Os padrões utilizados foram: cafeína (Aldrich), ácido clorogênico (Merck) e catequina (Aldrich). Como catalisadores utilizaram-se os óxidos de ferro puro e impregnado em nióbia na proporção 5/1 (óxido de ferro/nióbia). Os estudos de oxidação de cada composto modelo foram realizados por três sistemas: (i) Fenton heterogêneo; (ii) foto-Fenton e (iii) pelo sistema UV/H₂O₂. Não foram realizados testes com as misturas dos componentes.

Para cada sistema de oxidação foram realizados testes chamados de “testemunhas”, com as soluções contendo os compostos modelo nas concentrações: cafeína: 7,76 mmol L⁻¹; ácido clorogênico: 7,08 mmol L⁻¹ ou catequina: 5,6 mmol L⁻¹ e o catalisador, para testar a capacidade de adsorção desse material.

2.3.1 Sistema Fenton heterogêneo e foto-Fenton

Os testes de oxidação tipo Fenton heterogêneo foram realizados a 25°C, utilizando 100 mL de uma solução contendo os compostos modelo nas seguintes concentrações: cafeína: 7,76 mmol L⁻¹; ácido clorogênico: 7,08 mmol L⁻¹ ou catequina: 5,6 mmol L⁻¹; 30 mg do catalisador e 1 mL de H₂O₂ (3%). A oxidação por foto-Fenton foi realizada nas mesmas condições, utilizando-se uma lâmpada de radiação UV (vapor de Hg), com potência de 15 W.

2.3.2 Sistema UV/H₂O₂

Os testes de oxidação por UV/H₂O₂ foram realizados em condições ambientes, utilizando-se 100 mL de solução contendo os compostos (caféina: 7,76 mmol L⁻¹; ácido clorogênico: 7,08 mmol L⁻¹ ou catequina: 5,6 mmol L⁻¹) e 1 mL de solução de H₂O₂ (3%), utilizando uma lâmpada de radiação UV (vapor de Hg) com potência de 15 W.

2.4 Monitoramento dos processos de oxidação

A oxidação foi monitorada por espectroscopia de UV-visível (Shimadzu-UV-1601 PC) nos comprimentos de ondas: 274 nm para a caféina, 275 nm para a catequina e 324 nm para o ácido clorogênico. A redução da matéria orgânica foi monitorada na faixa de comprimento de onda de 400 a 225 nm e também pela análise de DQO, pelo método de refluxo, segundo metodologia apresentada no Standard Methods (APHA, 1995).

Os produtos de degradação da caféina pelos processos foto-Fenton e UV/H₂O₂, foram analisados por LC/MS Trap (Agilent-1100). A amostra foi ionizada com tampão formato de amônio pH 5,5 e inseridas no aparelho por infusão a um fluxo de 5 µL/min, com controle de carga no quadropolo (ICC) ajustado para 30.000. A temperatura do gás de secagem (N₂) foi de 325°C e fluxo de 4 L min⁻¹, com potencial de extração de íons de -3500 V.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Caracterização dos materiais

3.1.1 Difratomia de raios-X

O difratograma de raios-X (DRX) do óxido de ferro e do composto óxido de ferro/nióbia é mostrado na Figura 1.

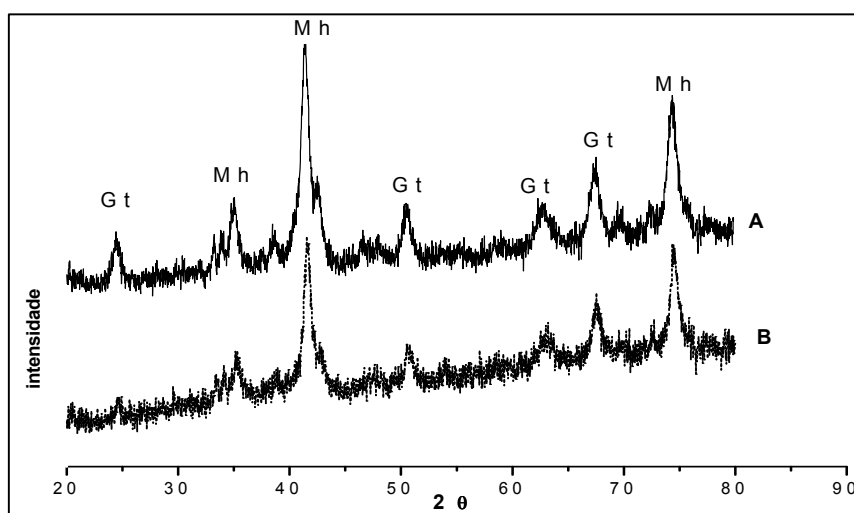


FIGURA 1 Difratomia de raios-X. A - óxido de ferro puro e B - óxido de ferro/nióbia 5/1. (Gt = goethita e Mh = maghemita)

Pelo difratograma de raios-X, pode-se observar a formação das fases de ferro goethita (α -FeOOH), evidenciada pelos picos em $d=0,4193$; $0,2098$ e $0,1613$ nm e maghemita (γ -Fe₂O₃) em $d=0,2506$ e $0,2956$ nm (Cornell & Schwertmann, 2003); em ambas as fases, somente o Fe⁺³ está presente.

Não foram observadas reflexões referentes à nióbia (Nb_2O_5), sugerindo um caráter amorfo desse material. Pela Figura 1-b (compósito óxido de ferro/nióbia 5/1), pode-se observar que ocorreu redução na intensidade dos sinais em relação ao óxido de ferro puro (Figura 1-a), que pode ser atribuída à diluição do material sobre o suporte. Isso é indicativo de uma boa dispersão do óxido de ferro sobre a nióbia.

3.1.2 Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

Os espectros dos materiais na região do infravermelho são mostrados na Figura 2.

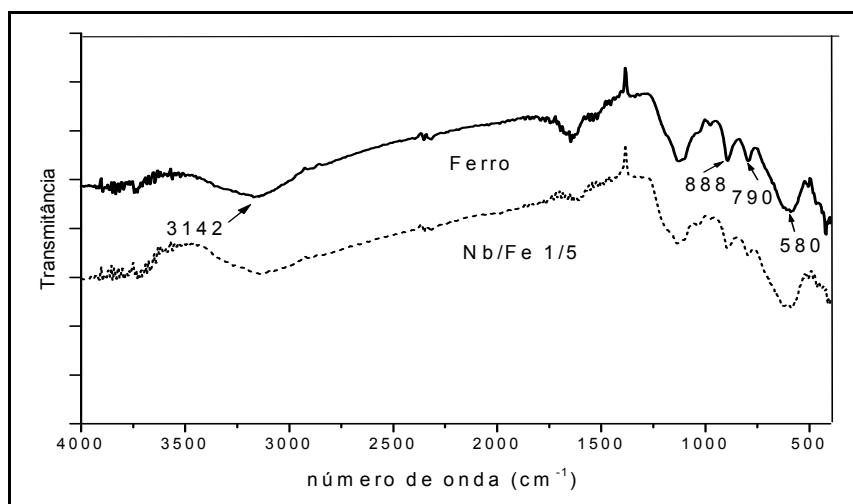


FIGURA 2 Espectroscopia de infravermelho (FTIR) dos materiais.

Pela espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), podemos confirmar a formação da fase de ferro goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) pelos picos

característicos em 3.142 cm^{-1} de estiramento OH, 889 e 795 cm^{-1} , vibrações OH no plano e fora do plano. A separação dessas duas bandas foi de 98 cm^{-1} , segundo Cornell & Schwertmann (2003). Isso é indicativo de formação de um material com boa cristalinidade, que pode ser confirmado pelas análises de DRX.

3.1.3 Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos materiais são mostradas na Figura 3.

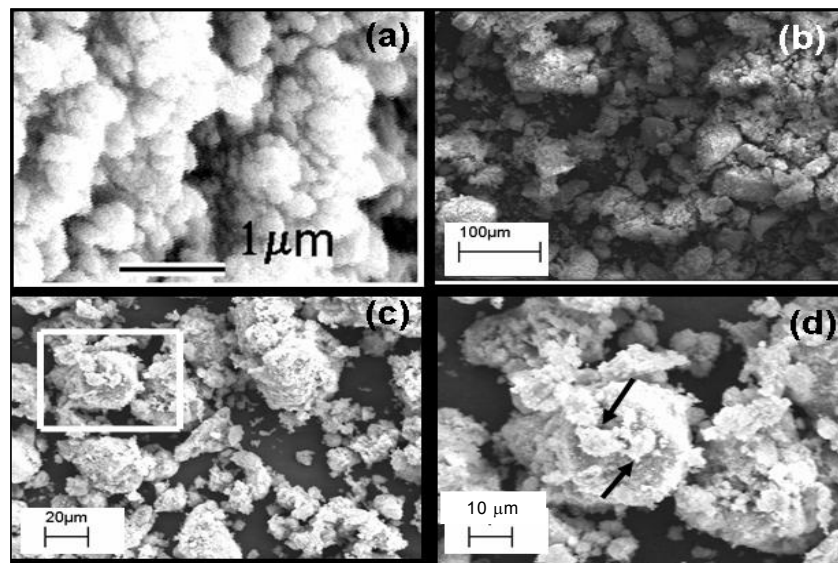


FIGURA 3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).a - óxido de ferro puro; b - Nb_2O_5 puro; c - Fe/Nb 5/1; d - detalhes do Fe/Nb 5/1 (→ detalhes do óxido de ferro disperso na superfície da nióbia)

A micrografia do óxido de ferro (Figura 3-a) sugere que o material formado possui cristais pequenos. Na Figura b, é mostrada a micrografia da nióbia (Nb_2O_5).

Na Figura 3-c pode-se observar a formação do composto óxido de ferro/nióbia, com dispersão do óxido de ferro pela superfície da nióbia. Na Figura 3-d, é mostrada a ampliação da evidência de formação do composto observada na Figura 3-c.

3.1.4 Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer dos materiais são mostrados na Figura 4 e os parâmetros Mössbauer estão listados na Tabela 1. Os espectros foram ajustados teoricamente considerando a presença de dois dupletos e dois sextetos.

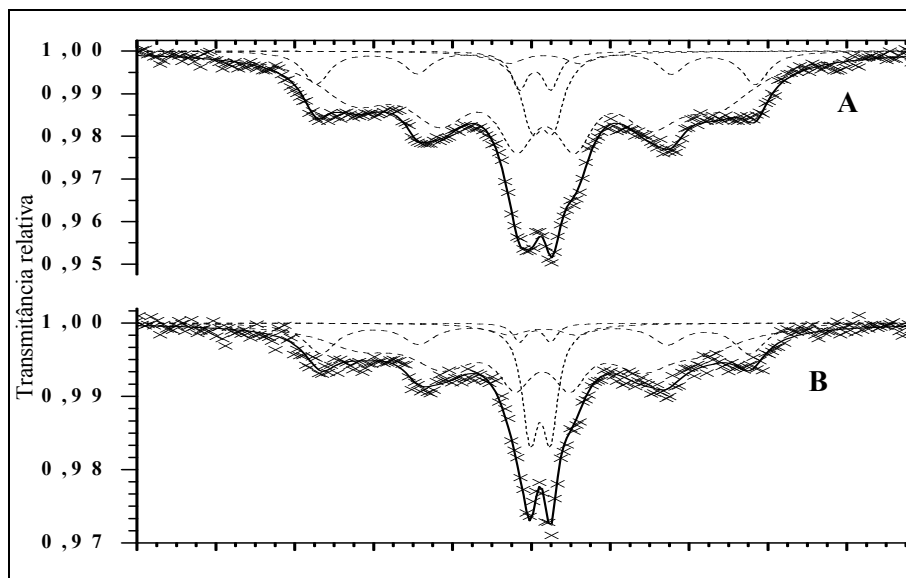


FIGURA 4 Espectroscopia Mössbauer. A - óxido de ferro e B - óxido de ferro/nióbia 5/1.

Tabela 1 Parâmetros Mössbauer dos espectros obtidos.

| Amostra | | $\delta/\text{mm s}^{-1}$ | $\Delta, \epsilon/\text{mm s}^{-1}$ | B_{hf}/T |
|---------------------------|-----------|---------------------------|-------------------------------------|--------------------------|
| Óxido de ferro | Dupleto A | 0,34 | 0,80 | |
| | Dupleto A | 0,43 | 0,54 | |
| | Sexteto A | 0,36 | -0,22 | 34,5 |
| | Sexteto B | 0,39 | -0,21 | 28,7 |
| Óxido de ferro/nióbia 5/1 | Dupleto A | 0,24 | 0,78 | |
| | Dupleto A | 0,37 | 0,51 | |
| | Sexteto A | 0,34 | -0,20 | 35,1 |
| | Sexteto B | 0,28 | -0,27 | 30,2 |

Δ = deslocamento isomérico relativo ao α ; Δ = desdobramento quadrupolar; ϵ = deslocamento quadrupolar e B_{hf} = campo magnético hiperfino.

Os dupletos A e B apresentam parâmetros hiperfinos característicos de Fe^{3+} de alto spin, devidos à relaxação superparamagnética de óxidos com pequeno tamanho de partículas, ou disperso em uma superfície, como pode ser confirmado pela análise de MEV e de espectroscopia no infravermelho.

Os sextetos A e B apresentam deslocamentos isoméricos (δ) e quadrupolar (ϵ) abaixo dos valores característicos para a goethita, possivelmente, por efeito de pequenas partículas, com padrões espectrais de linhas alargadas.

3.2 Oxidação dos compostos

Os catalisadores preparados apresentaram somente formação de fases em que apenas o Fe^{3+} está presente, por isso deve haver primeiro, a formação do radical hidroperóxido ($\bullet\text{OOH}$). Esse radical pode oxidar a molécula do composto orgânico ou em presença de outra molécula de H_2O_2 , formar o radical hidroxila

(•OH), também responsável pela oxidação. A oxidação dos compostos foi realizada por alguns POA como: Fenton, foto-Fenton e UV/H₂O₂.

3.2.1 Oxidação da catequina

A oxidação da catequina *via* POA foi monitorada por espectroscopia de UV-visível, em 275 nm. A porcentagem de remoção da catequina é mostrada na Figura 5.

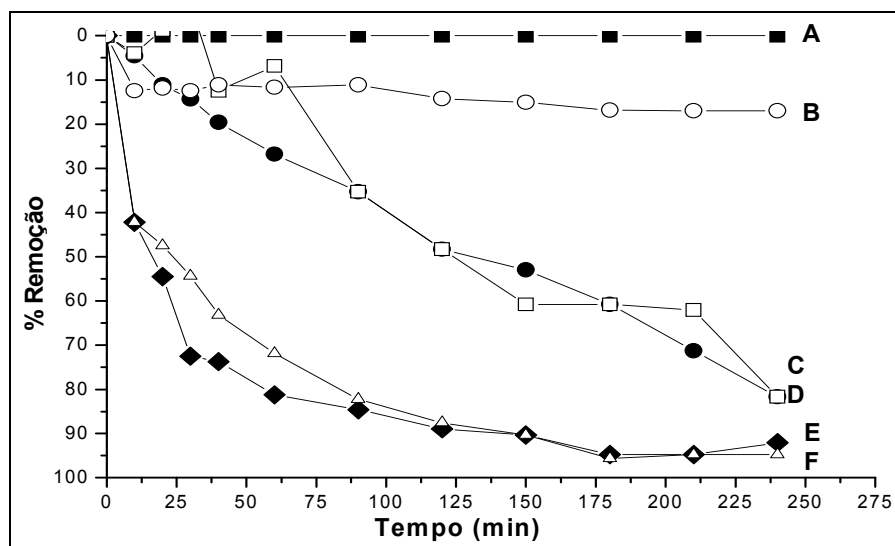


FIGURA 5 Porcentagem de remoção da catequina ($[C]_{\text{inicial}} = 5,6 \text{ mmol L}^{-1}$). A (■) - “testemunha”; B (○) - Fenton-óxido de ferro + H₂O₂; C (●) - foto-Fenton - óxido de ferro + H₂O₂ + $h\nu$; D (□) - UV/H₂O₂; E (△) - Fenton - óxido de ferro/ nióbia 5/1 + H₂O₂; F (◆) - foto-Fenton - óxido de ferro/nióbia 5/1 + H₂O₂ + $h\nu$.

Na Figura 5, processo A, é apresentado a “testemunha”, onde observa-se que não houve diminuição da absorbância em relação ao padrão, indicando que não há adsorção da catequina aos catalisadores.

O processo Fenton utilizando óxido de ferro como catalisador (B) apresentou baixa eficiência na oxidação da catequina como mostrado na Figura 5. Os processos foto-Fenton com o catalisador óxido de ferro (C) e UV/H₂O₂ (D) apresentaram a mesma eficiência, removendo 80% da catequina presente na solução. Isso indica que o óxido de ferro não apresentou nenhuma contribuição nos processos de oxidação, apenas a radiação UV foi a responsável pela oxidação.

Os processos Fenton (E) e foto-Fenton (F) utilizando o compósito óxido de ferro/nióbia (5/1) como catalisador, demonstraram maior eficiência na oxidação, removendo 94 e 95%, respectivamente, da catequina presente na solução. A melhor eficiência do catalisador óxido de ferro/nióbia pode ser devido à maior dispersão do óxido de ferro na superfície da nióbia, como observado nos espectros Mössbauer e na microscopia eletrônica de varredura (MEV). No caso do foto-Fenton (F), a radiação UV apenas acelera a reação inicial.

Na Figura 6 é apresentado o monitoramento de oxidação da catequina aos 240 minutos de reação, na região de 400 a 225 nm.

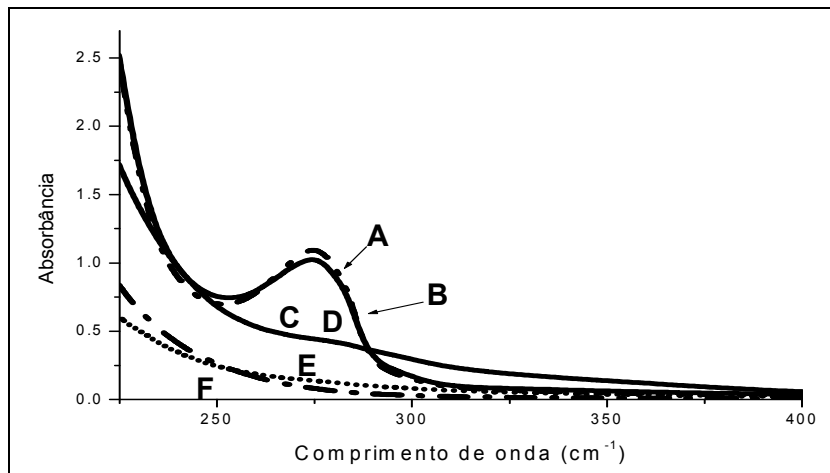


FIGURA 6 Espectro de oxidação da catequina ($[]_{\text{inicial}} = 5,6 \text{ mmol L}^{-1}$). **A** - Testemunha; **B** - Fenton (óxido de ferro + H_2O_2); **C** - foto-Fenton (óxido de ferro + $\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu$); **D** - UV/ H_2O_2 ; **E** - Fenton (óxido de ferro/ nióbia 5/1 + H_2O_2); **F** - Foto-Fenton (óxido de ferro/nióbia 5/1 + $\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu$).

Os espectros dos processos foto-Fenton com óxido de ferro como catalisador (C) e UV/ H_2O_2 (D) se sobrepõem. Esses processos não foram eficientes para oxidar toda a catequina, mas reduziu a absorvância na região abaixo de 250 nm, provavelmente ocorreu a decomposição do H_2O_2 .

Os processos foto-Fenton e Fenton tendo como catalisador o óxido de ferro/nióbia reduziram a absorvância característica da catequina em 275 nm, mas na região perto de 225 nm o pico se mostra um pouco intenso, evidenciando que ainda possui matéria orgânica ou H_2O_2 presente em solução.

A fim de verificar o decréscimo no teor de matéria orgânica, foi realizada a análise de DQO dos processos de oxidação da catequina aos 240 minutos de reação. A redução no teor de matéria orgânica nos diversos processos de oxidação é mostrada na Tabela 1.

TABELA 1 Determinação do decaimento de DQO após a reação utilizando catequina.

| Processos utilizados | DQO_{inicial}/mg L⁻¹ | DQO_{final}/ mg L⁻¹ |
|----------------------------------|--|---|
| Fenton (Fe/Nb 5/1) | 144,0 | 82,4 |
| Fenton (óxido de ferro) | 144,0 | 133,1 |
| Foto-Fenton (Fe/Nb 5/1) | 144,0 | 61,8 |
| Foto-Fenton (óxido de ferro) | 144,0 | 123,7 |
| UV/H ₂ O ₂ | 144,0 | 63.2 |

Para os sistemas em que o óxido de ferro foi utilizado como catalisador, esse não apresenta nenhuma atividade na remoção da matéria orgânica.

A maior redução da matéria orgânica ocorreu nos processos de maior eficiência, foto-Fenton e Fenton utilizando o óxido de ferro/nióbia 5/1, mas, não ocorreu uma completa redução da matéria orgânica, confirmando o que havia sido mostrado na Figura 6, espectros E e F. Aos 240 minutos, os sistemas foto-Fenton e Fenton (catalisador óxido de ferro/nióbia) reduziram o teor de matéria orgânica em 57% e 43%, respectivamente. O processo UV/H₂O₂ também removeu cerca de 55% da matéria orgânica inicial.

3.2.2 Oxidação do ácido clorogênico

A oxidação do ácido clorogênico por Fenton, foto-Fenton, e UV/H₂O₂ foi monitorada por espectroscopia de UV-visível em 324 nm. A cinética de oxidação é mostrada na Figura 7.

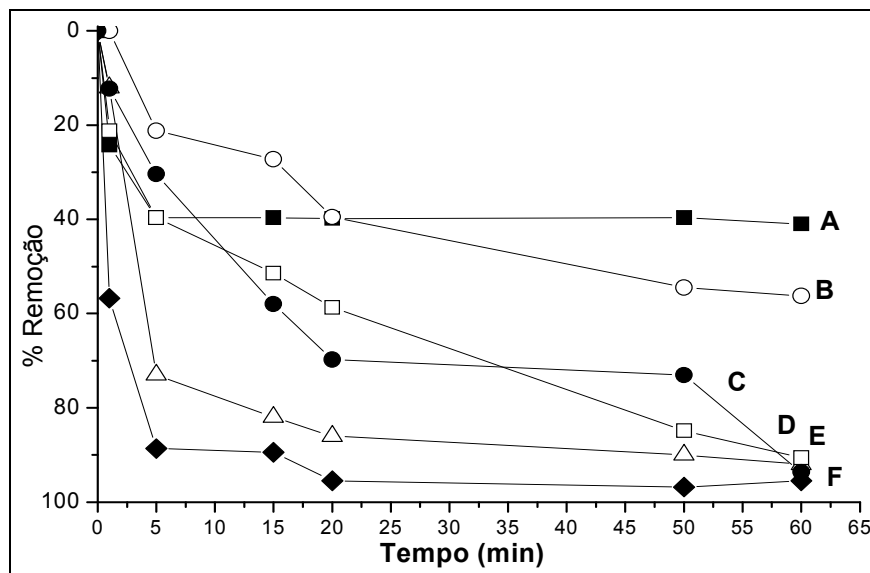


FIGURA 7 Cinética de oxidação do ácido clorogênico ($[]$ inicial = $7,08 \text{ mmol L}^{-1}$). **A** (■) - “Testemunha”; **B** (○) - Fenton-óxido de ferro + H_2O_2 ; **C** (●) - Foto-Fenton - óxido de ferro + $\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu$; **D** (□) - UV/ H_2O_2 ; **E** (△) - Fenton- óxido de ferro/nióbia 5/1 + H_2O_2 ; **F** (◆) - Foto-Fenton - óxido de ferro/nióbia 5/1 + $\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu$.

Pode-se verificar que a “testemunha” apresentada no gráfico da Figura 7, processo A, sofreu uma diminuição da absorbância em 40% em relação à solução padrão. O processo Fenton, utilizando o óxido de ferro como catalisador não demonstrou boa eficiência, reduzindo a absorbância em apenas 15% em relação à testemunha.

Os processos tipo Fenton heterogêneo e foto-Fenton utilizando o composto óxido de ferro/nióbia 5/1 como catalisador, mostraram-se eficientes na oxidação do ácido clorogênico, diminuindo sua absorbância em praticamente 95% aos 30 minutos de reação. A radiação UV parece acelerar o processo de oxidação nessas condições de experimento.

O processo Foto-Fenton utilizando óxido de ferro como catalisador mostrou-se menos eficiente, tendo somente aos 50 minutos de reação a absorbância do ácido clorogênico sido reduzida em 95% em relação ao padrão. Aos 60 minutos de reação, tanto os processos Fenton, foto-Fenton, utilizando óxido de ferro como catalisador e o processo UV/H₂O₂ apresentaram a mesma eficiência na oxidação do ácido clorogênico, indicando que o catalisador contribui somente para a aceleração dos processos.

Na Figura 8 é apresentado os espectros de monitoramento de oxidação do ácido clorogênico aos 60 minutos de reação, na região de 400 a 250 nm.

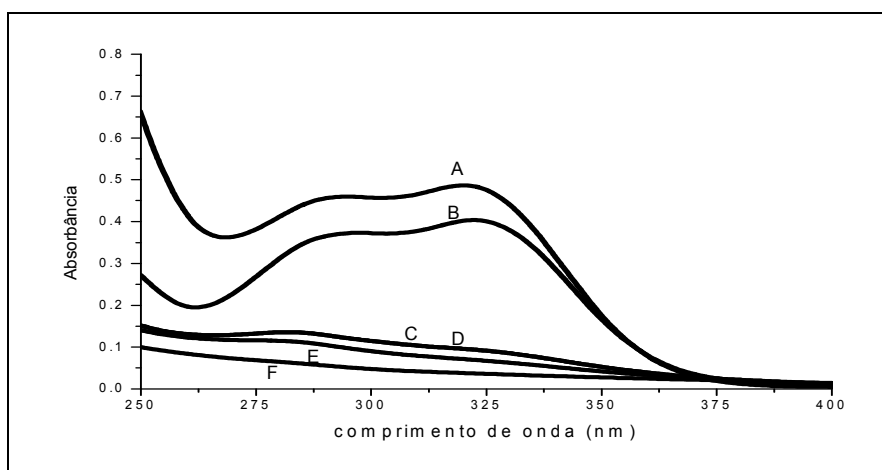


FIGURA 8. Espectro de oxidação do ácido clorogênico ($[]_{\text{inicial}} = 7,08 \text{ mmol L}^{-1}$). **A** - Testemuha; **B** - Fenton (óxido de ferro + H₂O₂); **C** - Foto-Fenton (óxido de ferro + H₂O₂ + $h\nu$); **D** - UV/H₂O₂; **E** - Fenton (óxido de ferro/ nióbia 5/1 + H₂O₂); **F** - Foto-Fenton (óxido de ferro/nióbia 5/1 + H₂O₂ + $h\nu$).

Observa-se que o processo Fenton utilizando o óxido de ferro como catalisador teve menor eficiência na oxidação do ácido clorogênico. Os outros

processos foram eficientes na oxidação do ácido clorogênico e também ocorreu uma redução da absorvância na região abaixo de 300 nm. Isso sugere que houve uma oxidação não somente do ácido clorogênico, mas de toda a matéria orgânica que absorve nessa faixa.

Para comprovar a porcentagem de redução da matéria orgânica foi realizada a análise de demanda química de oxigênio (DQO). O decaimento da DQO é mostrado na Tabela 2.

TABELA 2 Determinação do decaimento de DQO após a reação utilizando ácido clorogênico.

| Processos utilizados | DQO_{inicial}/mg L⁻¹ | DQO_{final}/ mg L⁻¹ |
|----------------------------------|--|---|
| Fenton (Fe/Nb 5/1) | 226,8 | 92,8 |
| Fenton (óxido de ferro) | 226,8 | * |
| Foto-Fenton (Fe/Nb 5/1) | 227,0 | 82,5 |
| Foto-Fenton (óxido de ferro) | 227,0 | 112,4 |
| UV/H ₂ O ₂ | 227,0 | 113,4 |

Os resultados mostram uma diminuição da DQO em 59,1% e 62% em relação à inicial para a oxidação, pelo processo tipo Fenton e foto-Fenton, utilizando óxido de ferro/nióbia como catalisador, respectivamente. Os resultados são coerentes com os obtidos pelo monitoramento da absorvância na região de 400 a 250 nm, apresentado na Figura 8. O processo UV/H₂O₂ removeu

apenas 50% da matéria orgânica presente na solução. Não conseguiu quantificar a DQO pelo processo Fenton utilizando o óxido de ferro como catalisador, o que pode ser devido a quantidade de H_2O_2 ainda presente em solução.

3.2.3 Oxidação da cafeína

Na Figura 9 é mostrada a cinética de oxidação da cafeína, monitorada por espectrometria de UV-visível em 274 nm. Na Figura 10 são mostrados os espectros na região de 400 a 225 nm aos 60 minutos de reação.

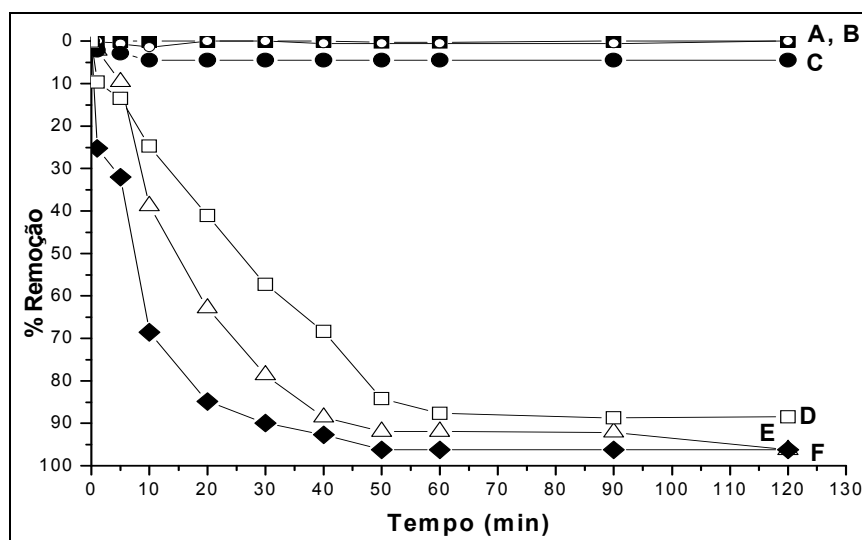
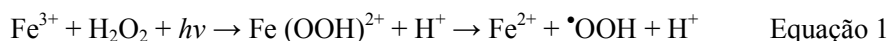


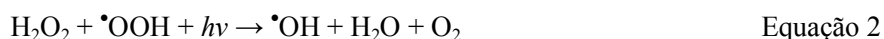
FIGURA 9 Cinética de oxidação cafeína. ($[]$ inicial= 7,76 mmol L⁻¹). A (■) - “Testemuha”; B (○) - Fenton-óxido de ferro + H₂O₂; C (●) - Fenton - óxido de ferro/nióbia 5/1 + H₂O₂; D (□) - Foto-Fenton - óxido de ferro + H₂O₂ + hν; E (Δ) - UV/H₂O₂; F (◆) - Foto-Fenton - óxido de ferro/nióbia 5/1 + H₂O₂ + hν.

A “testemunha” e o processo tipo Fenton apresentado na Figura 9, não reduziram a absorvância em relação ao padrão. A oxidação da cafeína ocorreu apenas pelos processos de oxidação utilizando os sistemas UV/H₂O₂ e foto-Fenton (Figura 9, processos D, E e F). Pode-se verificar que, aos 60 minutos de reação o óxido de ferro (E) não apresenta nenhuma atividade, sendo a oxidação devido apenas à radiação UV (D). No processo F, o óxido de ferro/nióbia apresenta o potencial de acelerar a reação. Por esses processos de oxidação, ocorreu uma remoção de 98% da cafeína aos 50 min. Os resultados obtidos sugerem que a cafeína é estável, oxidando apenas por processos com condições mais severas.

A oxidação da cafeína por foto-Fenton deve ter o Fe³⁺ como responsável pela formação inicial de radicais, como mostrado na equação abaixo (Equação 1)



Com a formação do radical hidróperóxido ($\bullet\text{OOH}$), poderá ocorrer ataque à cafeína ($\bullet\text{OOH} + h\nu + \text{cafeína} \rightarrow \text{cafeína oxidada}$) ou em presença de outra molécula de H₂O₂ e radiação UV, poderá formar o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), como mostrado na equação abaixo (Equação 2)



Esse radical ($\bullet\text{OH}$) é considerado um oxidante forte com um potencial de 2,06 V, contra um potencial de 1,25 V para o hidróperóxido ($\bullet\text{OOH}$). Quando em solução está presente apenas o radical hidróperóxido, a reação deve ser mais lenta, mas com radiação UV o processo é acelerado (Benitez et al., 2005).

O processo de fotólise do peróxido de hidrogênio ($\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2 \bullet\text{OH}$) também mostrou-se eficiente na degradação da cafeína. Esse processo tem como

produto a formação de dois radicais hidroxilas, altamente oxidantes, mostrando boa eficiência para a oxidação da cafeína (cafeína + $\cdot\text{OH}$ → cafeína oxidada).

Na Figura 10 é apresentado o monitoramento de oxidação da cafeína aos 60 minutos de reação, por meio de espectros na região do UV (400 a 225 nm).

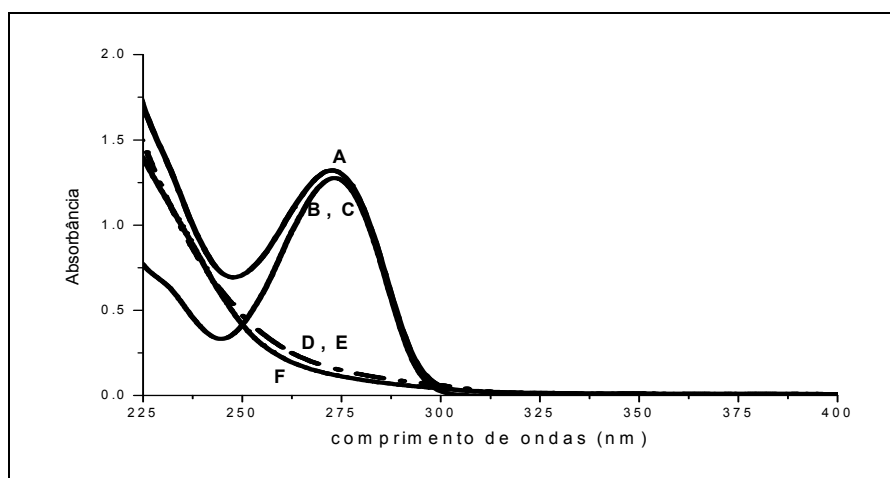


FIGURA 10 Espectro da cafeína ($[\]$ inicial= 7,76 mmol L⁻¹). **A** - Testemuha; **B** - Fenton (óxido de ferro + H₂O₂); **C** - Fenton (óxido de ferro/ nióbia 5/1 + H₂O₂); **D** - UV/H₂O₂; **E** - Foto-Fenton (óxido de ferro + H₂O₂ + $h\nu$); **F** - Foto-Fenton (óxido de ferro/nióbia 5/1 + H₂O₂ + $h\nu$), monitorado de 400 a 200 nm.

Pode-se observar que o processo Fenton (B e C) não reduz a absorvância em 274 nm, característico de cafeína, mas reduz a absorvância na região abaixo de 250 nm, que pode ser devido somente à degradação da H₂O₂, transformando em O₂ e H⁺. Pelos processos foto-Fenton e UV/H₂O₂ observa-se o desaparecimento da absorvância em 274 nm, mas, isso não ocorreu na região perto de 230 nm. Provavelmente, a oxidação não foi completa, formando compostos intermediários que absorvem nessa região.

A porcentagem de redução da matéria orgânica foi verificada pela análise de demanda química de oxigênio (DQO). O decaimento da DQO é mostrado na Tabela 3.

TABELA 3 Determinação do decaimento de DQO após a reação utilizando cafeína.

| Processos utilizados | DQO_{inicial}/mg L⁻¹ | DQO_{final}/ mg L⁻¹ |
|----------------------------------|--|---|
| Fenton (Fe/Nb 5/1) | 237,1 | 206,2 |
| Fenton (óxido de ferro) | 237,1 | 207,0 |
| Foto-Fenton (Fe/Nb 5/1) | 237,1 | 144,3 |
| Foto-Fenton (óxido de ferro) | 237,1 | 165,0 |
| UV/H ₂ O ₂ | 227,0 | 113,4 |

A análise de DQO mostrou que não ocorreu a completa remoção da matéria orgânica presente na solução, confirmando o que mostra os espectros da Figura 10. O processo tipo Fenton foi o que menos reduziu o teor de matéria orgânica. Isso já era esperado, pois, esse processo não oxidou a cafeína com nenhum dos catalisadores utilizados. Os processos Foto-Fenton e UV/H₂O₂ mostraram uma redução de aproximadamente 40%, evidenciando que o processo oxidou a cafeína, mas, ainda se encontram presentes em solução, outros compostos intermediários.

O monitoramento de oxidação da cafeína pelos processos UV/H₂O₂ e foto-Fenton com catalisador óxido de ferro/nióbia 5/1 foi realizado por espectrometria de massas. Os resultados obtidos são encontrados nas Figura 11 e 13.

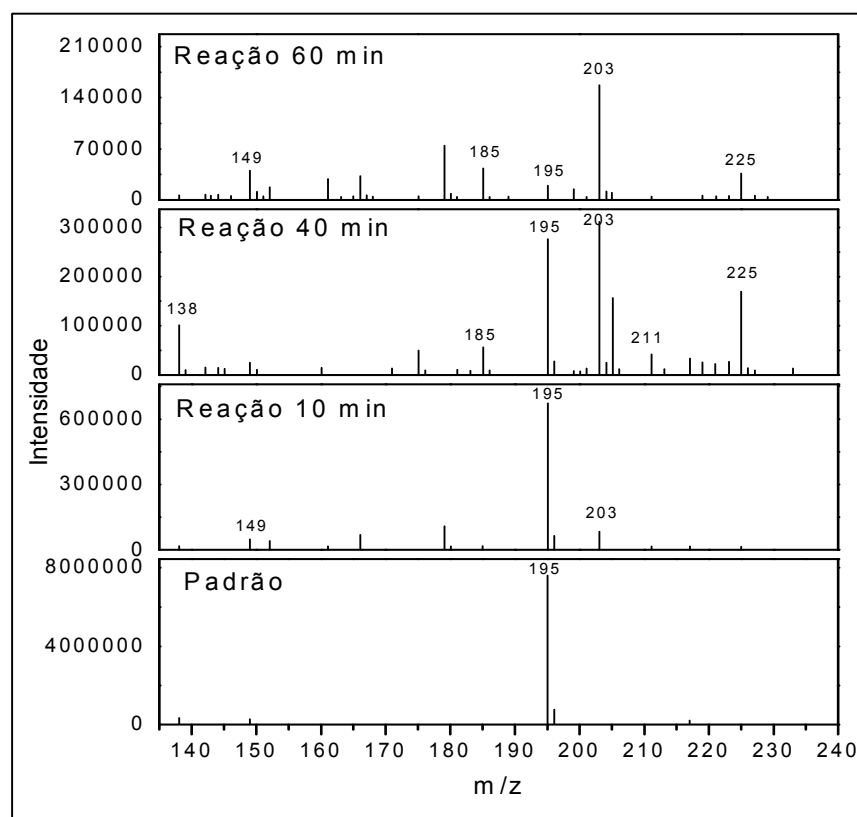
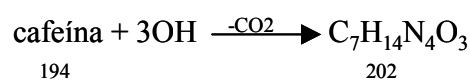


FIGURA 11 Espectro de monitoramento de oxidação da cafeína por espectrometria de massas, utilizando o processo Foto-Fenton com o catalisador óxido de ferro/nióbia 5/1.

Pelos espectros de massa obtidos pode-se verificar a oxidação da cafeína pela diminuição da intensidade do sinal em 195 (M+H), com formação de outros produtos.

A formação do sinal em 203 (202+H) pode ser devido à hidroxilação sucessiva da cafeína (três hidroxilações), seguida de descarboxilação.



A formação do sinal em 211 (210 + H) é apresentada no Figura 12.

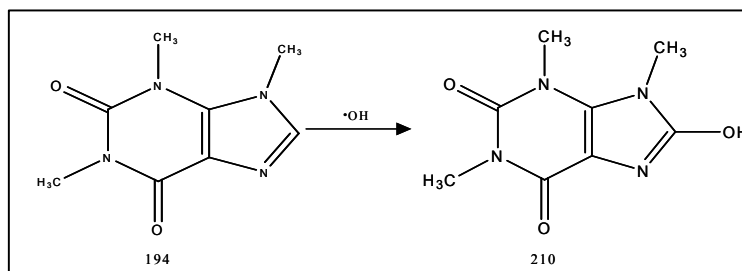


FIGURA 12 Esquema de hidroxilação da cafeína (210)

A evidência do processo oxidativo pode ser observada pela hidroxilação da cafeína, mostrando um sinal em 211 e 203, com conseqüente quebra da molécula, formando outros produtos (ex.:185, 149 e 175).

A oxidação pelo processo UV/H₂O₂ mostra a formação de produtos semelhantes ao processo foto-Fenton, mas também o aparecimento de outros, como pode ser observado na Figura 13.

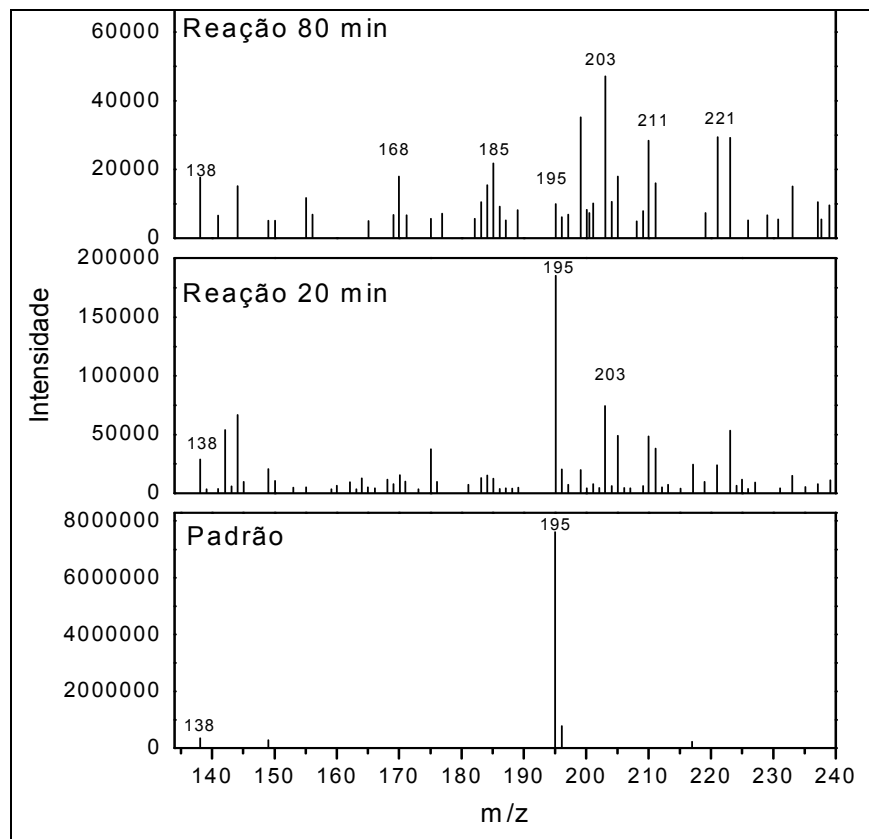
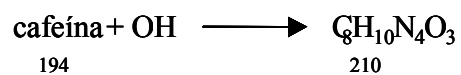


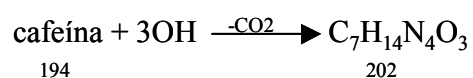
FIGURA 13 Espectro de monitoramento de oxidação da cafeína por espectrometria de massas, utilizando o processo UV/H₂O₂

Pelos espectros de massa podemos observar que ocorreu a oxidação da cafeína pela diminuição da intensidade relativa do pico em 195 (M+H), formando outros compostos. Os principais produtos da oxidação formados por esse processo foram os sinais em 185 (M-10), 203 (M+ 8) e 225 (M+31).

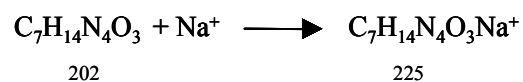
Em 211 (210 + H), é devido a uma hidroxilação da molécula de cafeína.



O sinal em 203 (2002+H) pode ser devido a hidroxilações sucessivas, seguida de descarboxilação.



O sinal em 225 (202+23) pode ser devido à complexação do 202 com uma molécula de sódio, que pode ser originária dos frascos utilizados.



Pelo processo de oxidação foto-Fenton pode-se verificar que ocorreu a oxidação da caféina, com formação de menor número de produtos intermediários do que o processo UV/H₂O₂.

4 CONCLUSÕES

A formação do compósito óxido de ferro/nióbia (5/1) foi evidenciada por microscopia eletrônica de varredura, em que pôde-se observar o ferro espalhado na superfície da nióbia e pela espectroscopia Mössbauer, que sugere o ferro disperso (relaxação da linha base). Análises de difratometria de raios-X (DRX) e Mössbauer sugerem a presença das fases goethita e maghemita nos materiais, fases em que o ferro encontra-se como Fe^{3+} .

Nos testes de oxidação dos compostos orgânicos (caféina, ácido clorogênico e catequina), o catalisador óxido de ferro não apresentou atividade. O sistema empregando-se apenas radiação UV é ativo, porém, o tempo para ocorrer a oxidação não é satisfatório.

O sistema óxido de ferro/nióbia utilizando peróxido de hidrogênio (H_2O_2) apresentou a melhor eficiência na oxidação da catequina e do ácido clorogênico. Atividade ainda maior foi observada para o sistema foto-Fenton (catalisador + H_2O_2 + $h\nu$), o qual teve boa eficiência para todos os compostos utilizados. Essa eficiência pode estar relacionada à maior formação de radicais altamente reativos ($\cdot\text{OH}$ e $\cdot\text{OOH}$).

Os testes de oxidação da caféina, monitorados por espectrometria de massas (ESI), sugerem hidroxilações sucessivas da molécula, seguida pela perda de CO_2 . Isso evidencia que uma completa mineralização do composto pode ocorrer com maior tempo de reação:



5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BENITEZ, F.J. et al. Gallic acid degradation in aqueous solutions by UV/H₂O₂ treatment, Fenton's reagent and the photo-Fenton system. 2005 **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, p.31-39, 2005.

DALMÁZIO, I. et al. Advanced oxidation of caffeine in water: on-line and real-time monitoring by electrospray ionization mass spectrometry. **Environmental Science & Technology**, Easton, v.39, n.16, p.5982-5988 Aug. 2005.

ESPLUGAS, S. et al. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. **Water Research**, New York, v.36, p.1034-1042, 2002.

FREIRE, R.S. et al. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, São Paulo, v.23, p.504, 2000.

KUNZ, A. et al. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v.25, n.1, p.78-82, jan./fev. 2002.

OLIVEIRA, L.C.A. et al. Novos materiais baseados em nióbia e óxidos de ferro para degradação catalítica de corantes em meio aquoso. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 13.; CONGRESSO DE CATÁLISE DO MERCOSUL- MERCOCAT, 3., 2005, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu, PR, 2005. v.2, p.1090.

SCHRANK, S.G. et al. Applicability of Fenton and H₂O₂/UV reactions in the treatment of tannery wastewaters. **Chemosphere**, Oxford, v.60, p.644-655, 2005.

STEPNOWSKI, P. et al. Enhanced photo-degradation of contaminants in petroleum refinery wastewater **Water Research**, New York, v.36, n.9, p.2167-2172, May 2002.

ANEXO 1

Este anexo possui as principais análises físico-químicas utilizadas para a caracterização do efluente e técnicas utilizadas para a caracterização dos catalisadores preparados nesse trabalho.

1 Determinação da demanda química de oxigênio (DQO)

A demanda química de oxigênio (DQO) é uma medida do oxigênio equivalente ao necessário para oxidar toda matéria orgânica presente em uma amostra, utilizando-se um oxidante químico.

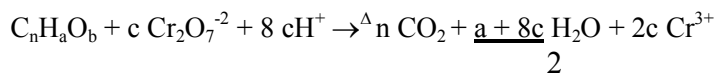
A DQO baseia-se no fato de que quase todos os compostos orgânicos podem ser oxidados pela ação de agentes oxidantes fortes em condições ácidas. Após longo estudo, o oxidante mais indicado foi o dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$), devido à sua capacidade de oxidar uma grande variedade de substâncias orgânicas a dióxido de carbono e água.

Para o $K_2Cr_2O_7$ oxidar completamente toda a matéria orgânica, a solução deve ser fortemente ácida e ter elevada temperatura. Alguns compostos voláteis originalmente presente e formados durante a reação podem ser liberados, a fim evitar essa perda, a reação deve ser feita utilizando-se condensadores de refluxo. Para catalisar a reação de oxidação é utilizada a prata, na forma de sulfato, previamente dissolvida ao ácido sulfúrico. A interferência de cloretos pode causar erros e para reduzi-los, utiliza-se sulfato de mercúrio II.

Como todos os agentes oxidantes são usados em excesso, deve-se medir a quantidade remanescente no final da reação, para calcular-se a quantidade realmente usada na oxidação da matéria orgânica. O excesso de dicromato é titulado com sulfato ferroso amoniacal usando o ferroin (complexo ferroso de orto-fenantrolina) como indicador.

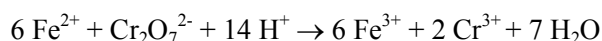
As seguintes reações ocorrem durante a análise de DQO:

-Oxidação da matéria orgânica pelo $K_2Cr_2O_7$:



Em que: $c = \frac{2n}{3} + \frac{a}{6} - \frac{b}{3}$

-Titulação do excesso de $K_2Cr_2O_7$ pelo sulfato ferroso amoniacal:



Cálculo da DQO: $DQO(mgO_2 L^{-1}) = \frac{(A-B) \times M \times 8000}{V}$

Sendo A = volume (mL) de solução padrão de sulfato ferroso amoniacal gasto na titulação do testemuha;

B- volume (mL) de solução padrão de sulfato ferroso amoniacal gasto na titulação da amostra;

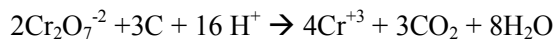
M = molaridade da solução padrão de sulfato ferroso amoniacal;

V = volume (mL) da amostra

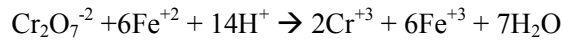
2 Determinação da matéria orgânica de fácil oxidação.

A determinação da matéria orgânica baseia-se na sua oxidação a CO_2 por íons dicromato, em meio ácido. A determinação de íons Cr^{+3} reduzidos é feita indiretamente, por titulação dos íons dicromato em excesso com Fe^{+2} . É o mesmo princípio da DQO, mas, em condições mais brandas, sem a elevação da temperatura e sem o catalisador; por isso, apenas a matéria orgânica menos estável será oxidada.

A oxidação da matéria orgânica se dá pela reação:



Na reação, considera-se que o dicromato reduzido é equivalente ao carbono orgânico existente na amostra e o excesso de dicromato é titulado com íons Fe^{+2} obtidos a partir de uma solução padronizada de sulfato ferroso amoniacal.



A quantidade de matéria orgânica é obtida pela diferença entre a quantidade de Fe^{+2} gasta na titulação do Testemuha (Cr^{+6} total adicionado) e aquela gasta na titulação do dicromato que restou após a oxidação da matéria orgânica.

3 Determinação da demanda bioquímica de oxigênio (DBO)

A medida de demanda bioquímica de oxigênio (DBO) é considerada como importante parâmetro para controle da poluição das águas por matéria orgânica biodegradável. É uma medida do consumo de oxigênio pelos microrganismos decompositores na conversão da matéria orgânica presente na amostra em carbono e água, sob condições similares as que ocorrem na natureza.

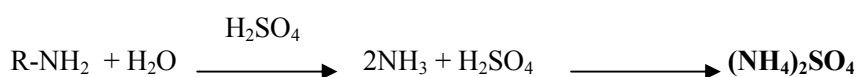
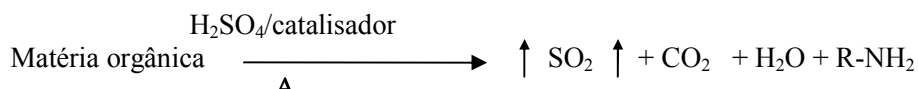
O teste deve ser feito protegendo-se as amostras do ar para que não ocorra a reação na medida em que o nível de oxigênio dissolvido diminui.

4 Determinação de nitrogênio

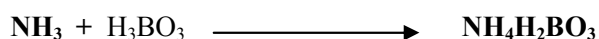
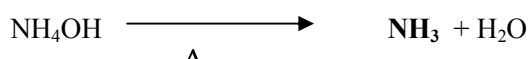
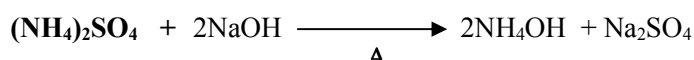
O método consiste em transformar o nitrogênio em um sal de amônio, a qual é fixada pelo ácido bórico e, posteriormente, titulada com ácido sulfúrico ou ácido clorídrico, com normalidade conhecida até nova formação de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ na presença de um indicador ácido/base.

O nitrogênio da amostra é deslocado e transformado em sal de amônio (mineralização ou digestão). A seguir, em meio alcalino (adição de NaOH 40%) e aquecimento, desloca-se o NH_3 , recebendo-o em ácido bórico com solução indicadora, vermelho de metila + verde de bromocresol, (destilação por arraste a vapor). Por titulação com ácido clorídrico (0,1N), determina-se a quantidade de amônio que reagiu com ácido bórico.

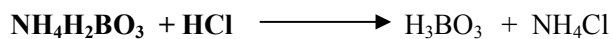
Mineralização:



Destilação:



Titulação:



5 Determinação de fenol

O método Folin Denis baseia-se na redução em meio alcalino do fosfomolibdato-fosfotungstato pelos fenóis, a molibdênio de coloração azul. O padrão utilizado é o ácido tânico, fonte industrial de tanino hidrolisável.

6 Açúcares

Os monossacarídeos glucose e frutose, por apresentarem uma função aldeídica e uma cetônica livre, respectivamente, estão capacitados a reduzir cations como cobre e prata, transformando-se, simultaneamente, em produtos mais oxidados. Como a sacarose contém em sua estrutura dois resíduos de

monossacarídeos com comprometimento de seus grupos anoméricos, esse dissacarídeo não tem capacidade de promover tais reduções. Assim, na determinação dos açúcares não redutores (sacarose), há necessidade de um tratamento hidrolítico prévio, que pode ser feito em meio ácido forte. Determinam-se então, os açúcares totais e deles subtraem-se os açúcares redutores.

A determinação dos açúcares pelo método de Lane-Eynon baseia-se no fato de que os sais cúpricos, em solução alcalina, podem ser reduzidos a quente por aldoses ou cetoses, transformando-se em sais cuprosos de cor vermelha. O tartarato, ao unir ao cobre, formando um complexo solúvel, impede a formação de hidróxido cúprico insolúvel, se existir cobre livre na solução.

7 Espectroscopia na região do infravermelho

Na região do infravermelho, a absorção de energia da radiação eletromagnética ocorre devido a mudanças de estados rotacionais e vibracionais da molécula. Neste trabalho foi utilizada a espectroscopia no infravermelho médio (200 e 4.000 cm^{-1}), onde ocorrem as transições fundamentais, assim chamadas porque a molécula passa do estado fundamental (ou de maior energia) para o estado excitado imediatamente superior. Esta característica faz da espectroscopia no infravermelho médio uma técnica excelente na caracterização de compostos, pois, cada ligação característica de um grupo funcional apresenta uma banda de vibração em uma frequência específica.

8 Espectroscopia Mössbauer

No efeito Mössbauer estão envolvidas transições nucleares decorrentes de absorção de raios γ , sendo a condição de ressonância entre a fonte e a amostra conseguida pelo efeito Doppler. Das análises dos espectros Mössbauer resultam

dois parâmetros: o deslocamento isomérico (d) e o desdobramento quadrupolar (DE_Q). O primeiro, d , origina-se da interação eletrostática entre a carga distribuída no núcleo com os elétrons s , cuja probabilidade é finita na região nuclear. A magnitude do deslocamento isomérico depende do total da densidade de elétrons s ressonantes sobre o núcleo do ferro, a qual está relacionada ao grau de covalência das ligações metal-ligante. O aumento da densidade de elétrons s está associada com as ligações s e p existentes entre o átomo de ferro e seus ligantes. O desdobramento quadrupolar mede o desvio da simetria cúbica ou esférica, das cargas externas ao núcleo e resulta da interação do momento quadrupolar nuclear com o gradiente de campo elétrico na região do núcleo.

9 Difratomia de raios X em materiais cristalinos

Por volta de 1912, Max von Laue concebeu a possibilidade de realizar difração de raios X utilizando uma estrutura cristalina como rede de difração tridimensional. Logo depois, Sir William Henry Bragg e seu filho Sir William Lawrence Bragg demonstraram a relação que passou a ser conhecida como lei de Bragg, fundamental para o estudo de estruturas cristalinas com o uso da difração de raios X. A Figura 1 ilustra o arranjo experimental.

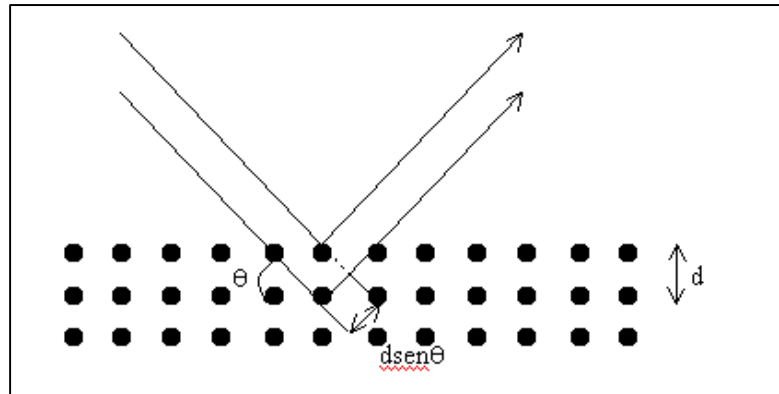


FIGURA 1A Arranjo experimental da difração de raios-X em estruturas cristalinas

Um feixe de raios X incide sobre um conjunto de planos cristalinos, cuja distância interplanar é d e o ângulo de incidência é θ . Os feixes refletidos por dois planos subseqüentes apresentarão o fenômeno da difração. Isto é se a diferença entre seus caminhos óticos for um número inteiro de comprimentos de onda, haverá superposição construtiva (um feixe de raios X será observado); caso contrário, haverá superposição destrutiva, isto é, não se observará qualquer sinal de raios X. A equação proposta a partir da Figura 1, é $2d \sin \theta = n\lambda$, em que λ é o comprimento de onda da radiação utilizada e n é um número inteiro. A expressão acima é conhecida com lei de Bragg e tem um importante papel no uso da difração de raios X para estudos de materiais cristalinos.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)