

PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON NO TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DOS FRUTOS DO CAFFEEIRO

Márcia Matiko Kondo¹, Renan Gaspar Magalhães Moraes², Sandro José de Andrade³,
Milady Renata Apolinário da Silva⁴

(Recebido: 27 de janeiro de 2014; aceito: 25 de abril de 2014)

RESUMO: O Brasil é o maior produtor de café do mundo. A cultura do café exerce grande influência na economia da região Sudeste do País. Após a realização da colheita dos grãos, o produto passa por alguns processos, visando a melhoria da qualidade da bebida. Dentre esses processos, encontra-se a lavagem e despolpa dos frutos do café, que é geradora de grande quantidade de águas residuárias com alto teor de matéria orgânica. Diante desse cenário, objetivou-se, neste trabalho, avaliar a eficiência dos processos Fenton e foto-Fenton na redução da demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), carbono orgânico total (COT) e cor. No ano de 2010, amostras de águas residuárias foram coletadas após o despolpamento de grãos provenientes da cultura convencional e da cultura orgânica. A caracterização preliminar dos efluentes mostrou alto teor de matéria orgânica e pH ácido. O processo Fenton mostrou-se eficiente para a remoção da matéria orgânica, proporcionando redução de DQO de 92%, DBO de 95% e de COT de 69%. Com o emprego do sistema foto-Fenton, a redução obtida foi de DQO de 98%, DBO de 100% e de COT de 94%. A redução da coloração das amostras também foi observada empregando ambos os processos.

Termos para indexação: Processos oxidativos avançados, efluente agroindustrial, matéria orgânica, café.

FENTON AND PHOTO-FENTON PROCESS TO THE WASTEWATER TREATMENT OF COFFEE FRUITS

ABSTRACT: Brazil is the largest coffee producer in the world. After the coffee harvest, the coffee cherry goes through some processes with the objective to improve the quality of the coffee. Among these processes the coffee cherries washing and pulping processes generates large amount of wastewater which contains high amount of organic matter. The present study evaluated the efficiency of Fenton and photo-Fenton processes to reduce chemical oxygen demand (COD), biochemical oxygen demand (BOD), total organic carbon (TOC) and color from the coffee pulping wastewater. Wastewater samples from conventional and organic cultures, collected in 2010, were used in these studies. A preliminary characterization of the effluent showed high content of organic matter and acidic pH. The Fenton process showed to be efficient to the removal of organic matter, resulting in a reduction of 92% of COD, 95% of BOD and 69% of TOC. Use of the photo-Fenton system resulted in a reduction of 98% of COD, 100% of BOD and 94% of TOC. The reduction of the wastewater color was also observed in both processes.

Index terms: Advanced oxidation processes, agroindustrial wastewater, organic matter, coffee.

1 INTRODUÇÃO

O café é uma das principais *commodities* do planeta. O Brasil é o maior produtor mundial com produção de 49,2 milhões de sacas de 60 kg na safra de 2013, o que corresponde a mais de 1/3 da produção mundial (INTERNATIONAL COFFEE ORGANIZATION - ICO, 2014).

Após a colheita, geralmente o café é processado de duas formas: processamento por via seca ou por via úmida. O processo por via seca é o mais utilizado pelos produtores brasileiros. O café colhido é seco com casca ao natural, em terreiros ou secadores mecânicos. No processamento por via úmida, geralmente utiliza-se água para facilitar o processo de despolpa (BORÉM, 2008).

O efluente gerado no processo por via úmida, conhecido como água residuária do café (ARC), apresenta baixo valor de pH e alto teor de resíduos

orgânicos como frutose, glicose, proteínas, polifenóis, entre outros (HADDIS; DEVI, 2008; MATOS; LO MÔNACO, 2003). Devido à elevada quantidade desses resíduos, a ARC não pode ser descartada nos ambientes aquáticos sem um prévio tratamento para a remoção dos resíduos orgânicos (GONZALEZ-RIOS et al., 2007; SUAREZ-QUIROZ et al., 2005). Poucos trabalhos têm estudado os efeitos desse efluente ao meio ambiente (HADDIS; DEVI, 2008; KONDO et al., 2010; ZAYAS; GEISSLER; HERNANDEZ, 2007).

Tratamentos biológicos são os processos mais comumente estudados para remover a matéria orgânica da ARC. Fia, R. et al. (2010) estudaram a remoção de matéria orgânica, utilizando as plantas *Typha sp.* e *Alternanthera philoxeroides* (Mart.) Griseb. em sistemas alagados.

^{1, 2, 3, 4} Universidade Federal de Itajubá/UNIFEI - Instituto de Física e Química - Av. BPS, 1303 - Pinheirinho - 37500-903 Itajubá - MG - mmkondo@unifei.edu.br, julnan@uol.com.br, sandroandrade@unifei.edu.br, milady@unifei.edu.br

Num outro estudo, Fia, F. et al. (2010) utilizaram um reator anaeróbio de leito fixo com escória e alto-forno, espuma de poliuretano ou brita para a diminuição da carga orgânica. Fia et al. (2011) também efetuaram estudos com filtros anaeróbios de fluxo ascendente para o tratamento desse tipo de efluente. Campos, Prado e Pereira (2010) realizaram estudos de tratamento da ARC, utilizando reatores anaeróbios de fluxo ascendente (UASB). Bruno e Oliveira (2008) avaliaram a eficiência do tratamento de ARC em reatores anaeróbios de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB), em dois estágios, em escala de bancada, submetidos a diferentes tempos de detenção hidráulica (TDH).

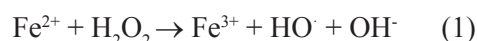
Tratamentos químicos também estão sendo investigados. Devi, Singh e Kumar (2008) estudaram a eficiência de filtros de carvão ativado na remoção de matéria orgânica da ARC. Teixeira, Matos e Rossmann (2012) estudaram a eficiência do ácido fólico na redução da carga orgânica da ARC.

A implantação de tratamentos biológicos não é uma tarefa fácil e a sua manutenção, em épocas de entressafra, nem sempre justifica a construção de estações de tratamentos biológicos convencionais nas fazendas de plantio de café. Dessa forma, processos alternativos de tratamento são necessários para a redução da matéria orgânica presentes nesses efluentes.

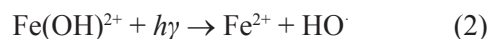
Os processos oxidativos avançados (POAs) têm sido utilizados por vários pesquisadores como processos alternativos para o tratamento de poluentes recalcitrantes (CHEN; WU; CHUNG, 2009; NOGUEIRA et al., 2007). Kondo et al. (2010) fizeram um trabalho comparativo entre os processos Fenton, foto-Fenton e a utilização de reator anaeróbio de fluxo ascendente, seguido do processo foto-Fenton na remoção de matéria orgânica da ARC. Zaya, Geissler e Hernandez (2007) utilizaram a floculação/coagulação química seguida pelo tratamento com os processos oxidativos avançados (POAs) UV/H₂O₂, UV/O₃ e UV/H₂O₂/O₃.

Os POAs são processos em que os radicais hidroxilas são gerados (HO·, com potencial redox de 2,730 V), os quais podem destruir compostos orgânicos e inorgânicos tóxicos transformando-os em compostos não tóxicos como H₂O, CO₂ e ácidos inorgânicos (KONDO; JARDIM, 1991; OLLER; MALATO; SÁNCHEZ-PÉREZ, 2011; SANTOS; KONDO, 2006).

Dentre os POAs, os processos Fenton e foto-Fenton são muito investigados pelos pesquisadores. A reação de Fenton utiliza uma mistura de solução de íons ferro (II) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂) que gera radicais hidroxila, conforme a Equação 1 (PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006):



O processo foto-Fenton é similar ao processo Fenton, entretanto, o sistema necessita de radiação ultravioleta (SUN; PIGNATELLO, 1993). A energia solar pode ser a fonte de radiação UV, com considerável redução dos custos de operação (MALATO et al., 2002; MARTÍN et al., 2009; NOGUEIRA; SILVA; TROVÓ, 2005). Os íons Fe(III), gerados na Equação 1, podem ser fotorreduzidos para Fe(II). O Fe(II) regenerado pode reagir com H₂O₂ (Equação 1), e gerar radicais adicionais de hidroxila (Equação 2) (PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006).



Objetivou-se, neste trabalho, estudar uma metodologia alternativa para a redução da matéria orgânica presente na água residuária do café, empregando para tanto os processos Fenton e foto-Fenton.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Reagentes

Fe₂SO₄·7H₂O e H₂O₂ 30% (m/m) foram obtidos da Synth. Soluções de H₂SO₄ (Isotar) e NaOH (Impex) foram preparadas para o ajuste do pH. KH₄PO₄ (Dinâmica), K₂HPO₄ (Nuclear), Na₂HPO₄·7H₂O (Nuclear), NH₄Cl (Isotar), MgSO₄·7H₂O (Ciro), CaCl₂ (Nuclear), FeCl₃·6H₂O (Vetec) foram utilizados para análise de DBO₅, conforme metodologia do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewaters (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; WATER ENVIRONMENT FEDERATION - APHA; WEF; AWA, 2005). Todas as soluções aquosas foram preparadas com água destilada.

Amostragem

Amostras de ARC foram coletadas na Fazenda Experimental de Machado (Minas Gerais/Brasil), no mês de junho de 2010.

As amostras provenientes de café cultivado de maneira convencional e orgânica foram coletadas logo após o processo de despulpamento. As mesmas foram armazenadas refrigeradas (-5°C) em frascos de polietileno até a realização das análises. As análises foram realizadas nos laboratórios da Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI), de acordo com o Standard Methods for the Examination of Water and Wastewaters (APHA; WEF; AWA, 2005).

Caracterização

A determinação de sólidos totais, sólidos totais fixos, demanda biológica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO) foram realizadas conforme metodologia do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewaters. A Tabela 1 apresenta esses resultados e pode-se verificar que as amostras apresentam um alto teor de resíduo orgânico. Esses valores estão em conformidade com a literatura (FIA et al., 2012; FIA, R. et al., 2010; RIGUEIRA et al., 2010). Tais informações corroboram com a importância do tratamento desse efluente, antes de ser disposto em um corpo d'água receptor.

Como a quantidade de DQO na amostra convencional é superior à encontrada na amostra orgânica, para a análise de remoção de cor, foi necessário diluir a amostra convencional bruta em 1:10.

Sistema Fenton

As amostras (100 mL) foram transferidas para um frasco de reação e $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ foi adicionado em concentração predeterminada. O valor do pH foi ajustado para 3,0.

Peróxido de hidrogênio foi adicionado também com concentração predeterminada e a solução resultante foi mantida, sob agitação, por 2 horas. Em tempos predeterminados, uma alíquota de 10 mL foi transferida para um outro frasco, onde o pH foi ajustado para 8,0, para interromper a reação de Fenton, através da precipitação do hidróxido de ferro. Essa alíquota foi centrifugada e os parâmetros DQO, DBO, carbono orgânico total (COT – Analytik Jena, modelo Multi N/C 2100S) e cor (espectrofotômetro UV/vis - Agilent Cary 50) foram determinados. Todos os experimentos foram realizados em triplicatas e os resultados apresentados são a média dos valores encontrados.

Para obtenção do valor da eficiência de remoção de DQO ao longo do processo, realizou-se o procedimento em triplicata para os tempos 15, 30, 60 e 90 min. Para a amostra bruta, ou seja, tempo 0 (zero) e após as 2 horas de reação, efetuaram-se as análises cinco vezes.

Sistema foto-Fenton

Para o tratamento da ARC com o processo foto-Fenton, utilizaram-se as concentrações otimizadas de Fe(II) e de H_2O_2 , e o sistema foi mantido sob radiação solar, numa área externa ao laboratório. Todos os experimentos foram realizados entre 11:00 e 13:00 horas, período de maior intensidade solar. A irradiação de energia acumulada durante a exposição solar foi medida usando um radiômetro (Solar Light, PMA2100). A intensidade média de radiação medida foi de $1,51 \text{ mW cm}^{-2}$.

TABELA 1 - Resultados da caracterização de alguns parâmetros do efluente bruto do fruto do cafeeiro.

Parâmetros	Cultura orgânica			Cultura convencional		
	LI	LS	Média	LI	LS	Média
ST (g L^{-1})	0,91	1,19	1,05	3,36	3,70	3,53
STF (g L^{-1})	0,10	0,24	0,17	0,27	0,45	0,36
DQO ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$)	374	546	460	1992	2978	2485
DBO ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$)	343	509	426	1638	1811	1725
pH			2,90			2,60

ST – Sólidos totais; STF – Sólidos totais fixos; DQO – Demanda química de oxigênio; DBO – Demanda bioquímica de oxigênio; LI – Limite inferior; LS – Limite superior

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Otimização da concentração dos reagentes utilizados nos processos Fenton

O procedimento adotado para se avaliar a proporção ótima de reagentes para o processo Fenton, baseou-se na quantidade de reagentes otimizadas por Kondo et al. (2010), que estudaram a água residuária da lavagem e despolpa dos frutos do cafeeiro de cultivo convencional (ARC). Em seu trabalho, Kondo et al. (2010) avaliaram diferentes relações mássicas entre o sal de ferro e peróxido de hidrogênio encontrando melhores resultados para a proporção 1,1 (ou seja 1:0,9). Com essas informações, elaboraram-se experimentos visando obter a quantidade de reagente necessária para a maior eficiência na remoção de matéria orgânica do efluente. As quantidades de reagentes utilizadas, assim como as eficiências dessas variações estão ilustradas na Figura 1.

Pela análise da Figura 1, percebe-se que, quanto maior a quantidade de reagentes adicionados à reação, maior a eficiência do

processo. Porém, a partir do ponto 4, o aumento de eficiência é menos acentuado. Diante disso, nesse ponto, cujas massas de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e H_2O_2 foram 2,00 g e 1,80 g, respectivamente, para cada 100 mL de amostra foi o escolhido para o estudo.

Processo Fenton

Em relação aos valores de remoção de DQO, verificou-se que a eficiência obtida para as amostras de cultura convencional foi de aproximadamente 84% após 15 minutos de reação, chegando até quase 91%, ao final de duas horas (Figura 2A). Para o tratamento da ARC, proveniente de cultura orgânica pelo processo Fenton, observou-se uma eficiência de quase 68% com relação à remoção de DQO após apenas 15 minutos de reação, chegando a mais de 92% em duas horas de reação (Figura 2B). Pode-se concluir, nesse caso, que embora tenha se verificado uma pequena diferença de remoção de DQO aos 15 minutos, o processo Fenton foi bastante eficiente, igualando-se os valores de remoção de DQO, para ambas as amostras, ao final de 2 h de reação.

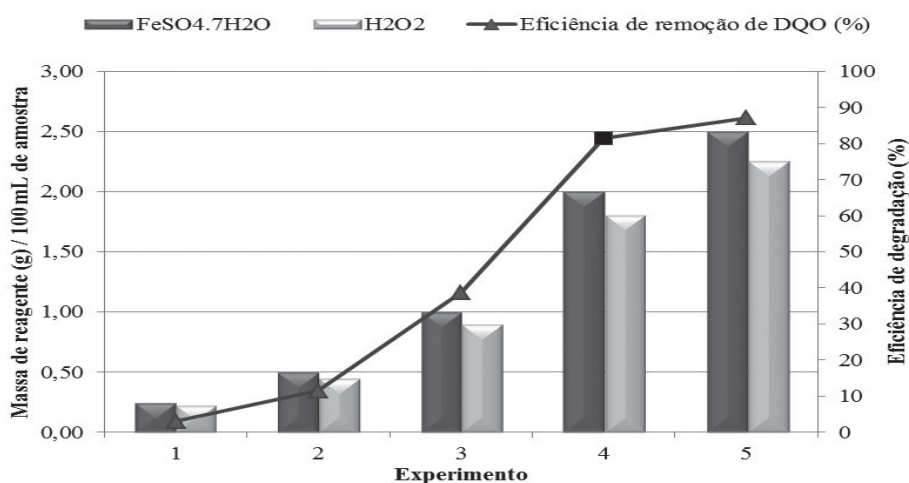


FIGURA 1 - Otimização das quantidades de reagentes para o processo Fenton ARC convencional.

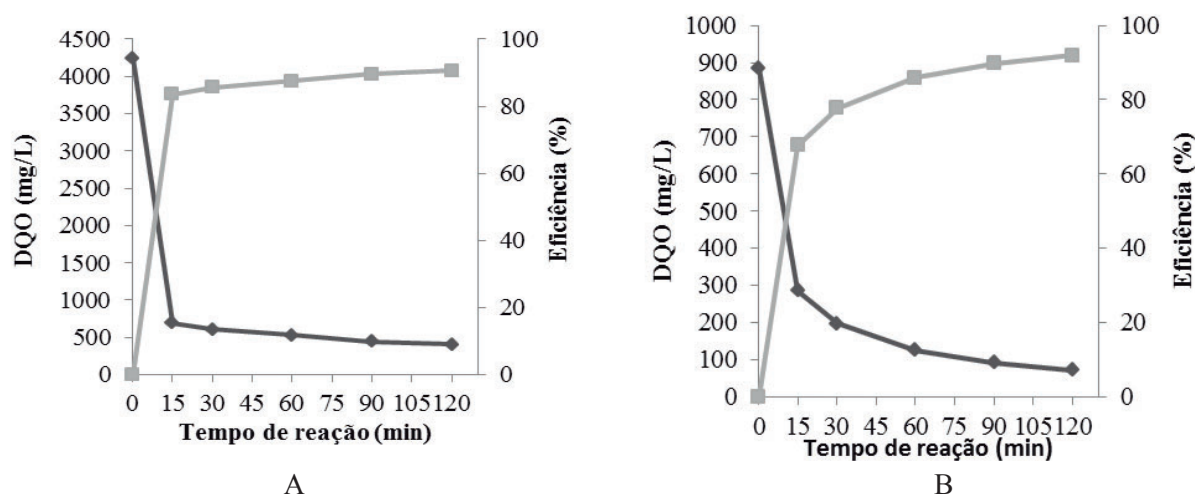


FIGURA 2 - Eficiência do processo Fenton para remoção de DQO da ARC de cultura convencional (A) e orgânica (B).

Os valores de carbono orgânico total (COT), bem como seu percentual de eficiência de remoção ao longo das 2 horas de reação, são mostrados na Figura 3. Observa-se, em relação à amostra convencional, eficiência para remoção de COT de, aproximadamente, 55% em 15 minutos de reação, chegando a 69% após 120 minutos de reação (Figura 3A). Para amostras provenientes da cultura orgânica, verificou-se eficiência para remoção de COT de, aproximadamente, 30% nos primeiros 15 minutos, chegando a mais de 68% após os 120 minutos de reação (Figura 3B). Conclui-se, nesse caso, que apesar da eficiência de remoção de COT ser significativamente superior nas amostras provenientes da cultura convencional, nos primeiros 15 minutos de reação, os resultados se igualaram após o término do experimento (120 minutos).

Quanto à cor, observou-se que o processo também foi eficaz para a sua remoção da ARC, já que a absorvância para a amostra tratada, após 2 horas de reação, é menor que a absorvância da amostra bruta em, praticamente, todo o espectro UV/Vis, mesmo quando essa é diluída na proporção 1:10 (Figura 4). Também não há diferença significativa no perfil do espectro, quando comparadas as amostras provenientes da cultura convencional (Figura 4A) e da cultura orgânica (Figura 4B).

Processo foto-Fenton

O processo foto-Fenton mostrou-se mais eficiente, quando comparado com o processo Fenton, em relação à remoção de DQO. Para amostras provenientes da cultura convencional, esse tipo de tratamento apresentou eficiência para

remoção de DQO de quase 84% nos primeiros 15 minutos e de praticamente 98%, em duas horas de reação (Figura 5A). Para amostras provenientes da cultura orgânica, verificou-se eficiência de, aproximadamente, 89% para remoção de DQO nos primeiros 15 minutos, aumentando para mais de 98%, após as duas horas de reação (Figura 5B). Como discutido no processo Fenton, os resultados obtidos para amostras da cultura convencional e orgânica são semelhantes.

Quanto ao COT, observou-se, para amostras provenientes da cultura convencional, remoção de aproximadamente 54% nos primeiros 15 minutos de reação, chegando a quase 94%, após os 120 minutos de reação (Figura 6A). Para amostras da cultura orgânica, observou-se remoção de, aproximadamente, 27% nos primeiros 15 minutos, alcançando mais de 88%, após as duas horas de reação (Figura 6B). Diante desses dados, pode-se constatar que as amostras provenientes da cultura convencional, apresentaram maior redução de COT, quando comparadas com a cultura orgânica, tanto nos primeiros 15 minutos de reação, quanto no tempo integral do experimento.

Com relação à remoção de cor para o tratamento da ARC, utilizando-se o processo de foto-Fenton, observou-se que a amostra tratada possui menor absorvância mesmo quando comparada com a amostra bruta diluída na proporção 1:10, tanto para amostras provenientes da cultura convencional (Figura 7A), quanto para amostras da cultura orgânica (Figura 7B).

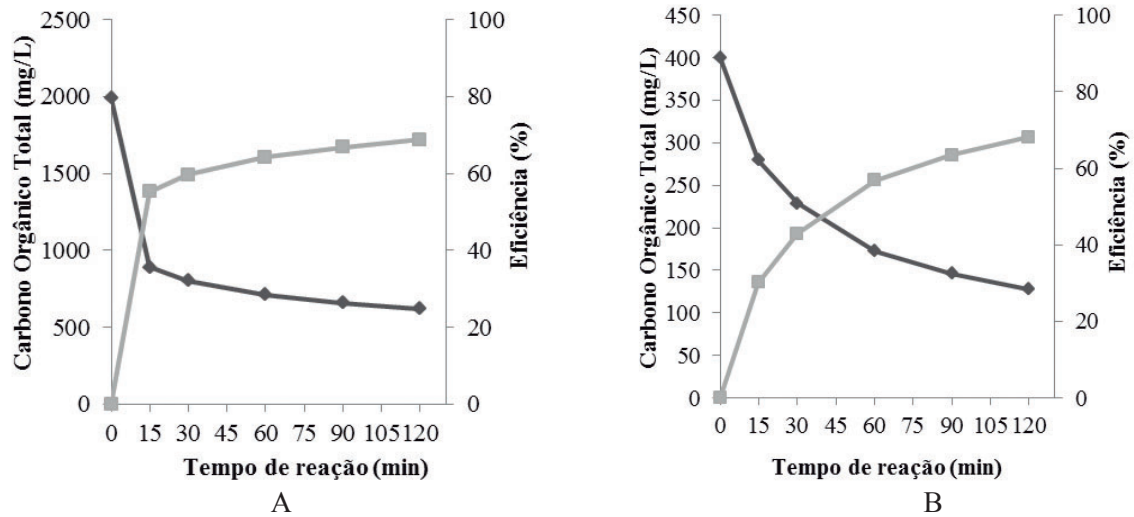


FIGURA 3 - Eficiência do processo Fenton para remoção do COT da ARC de cultura convencional (A) e de cultura orgânica (B). Tratamento de 100 mL de amostra contendo 2,00 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 1,80 g de H_2O_2 .

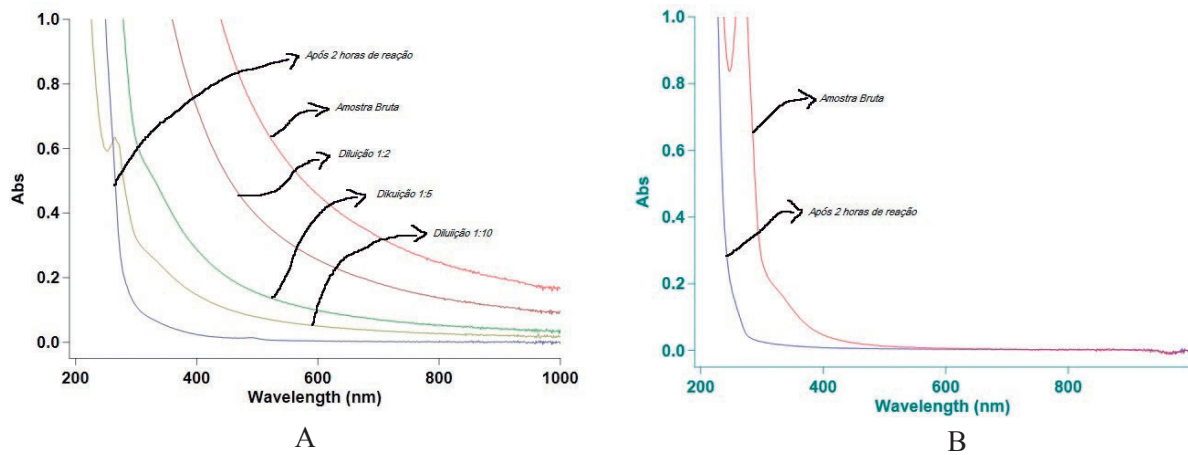


FIGURA 4 - Eficiência do processo Fenton, para remoção de cor da ARC de cultura convencional (A) e cultura orgânica (B).

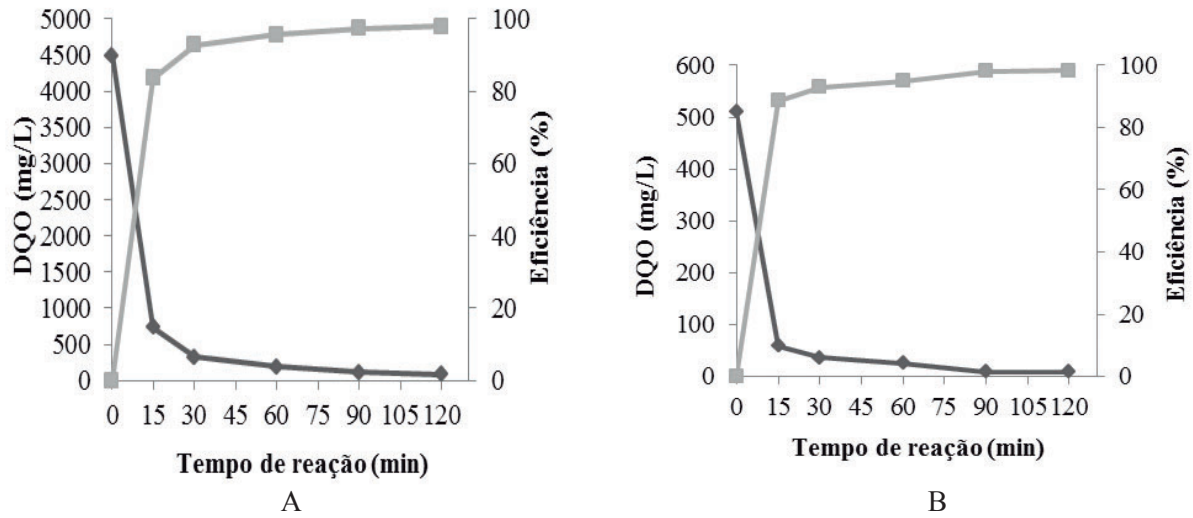


FIGURA 5 - Eficiência do processo foto-Fenton solar para remoção de DQO da ARC de cultura convencional (A) e de cultura orgânica (B). Tratamento de 100 mL de amostra, contendo 2,00 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 1,80 g de H_2O_2 .

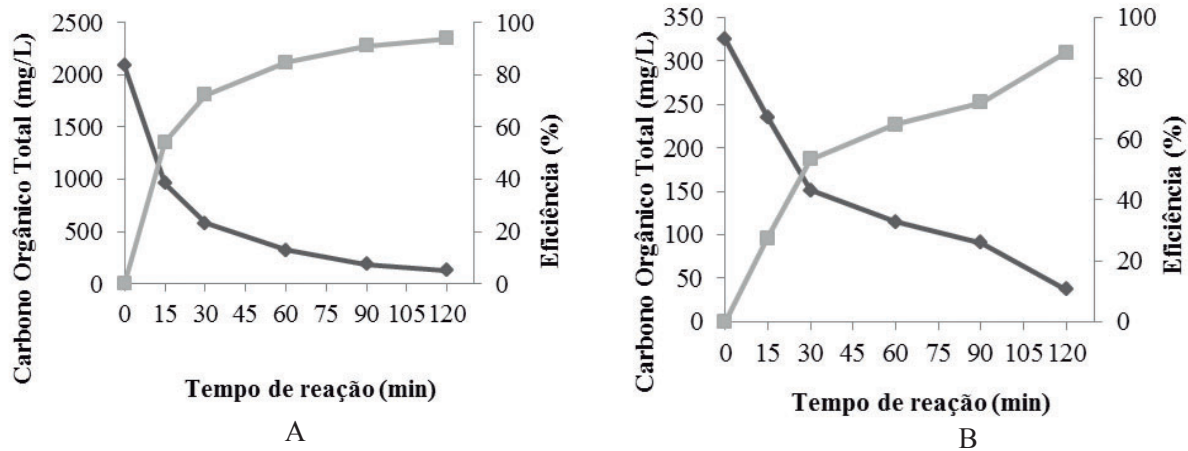


FIGURA 6 - Eficiência do processo foto-Fenton solar para remoção do COT da ARC de cultura convencional (A) e cultura orgânica (B). Tratamento de 100 mL de amostra, contendo 2,00 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 1,80 g de H_2O_2 .

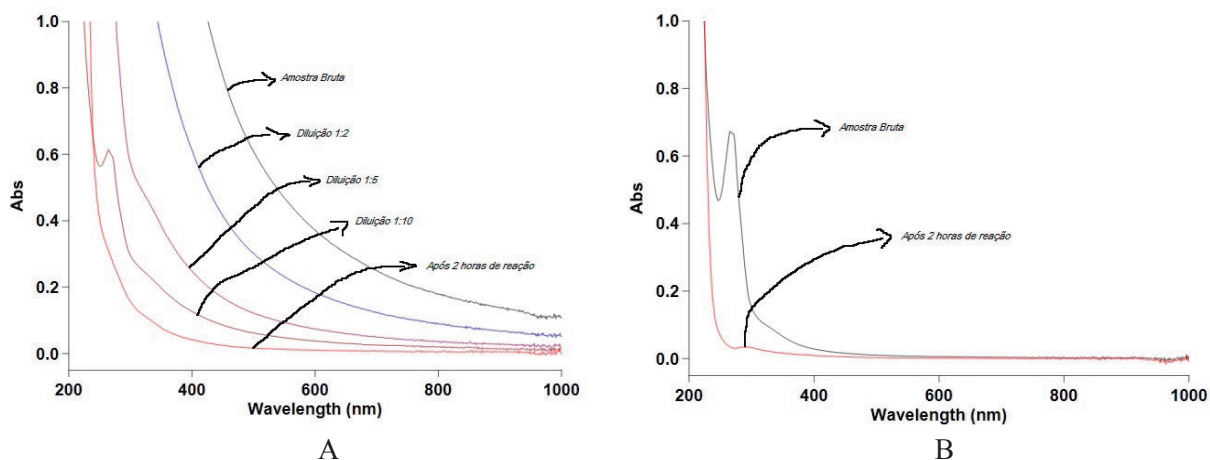


FIGURA 7 - Eficiência do processo foto-Fenton solar para remoção de cor da ARC de cultura convencional (A) e cultura orgânica (B).

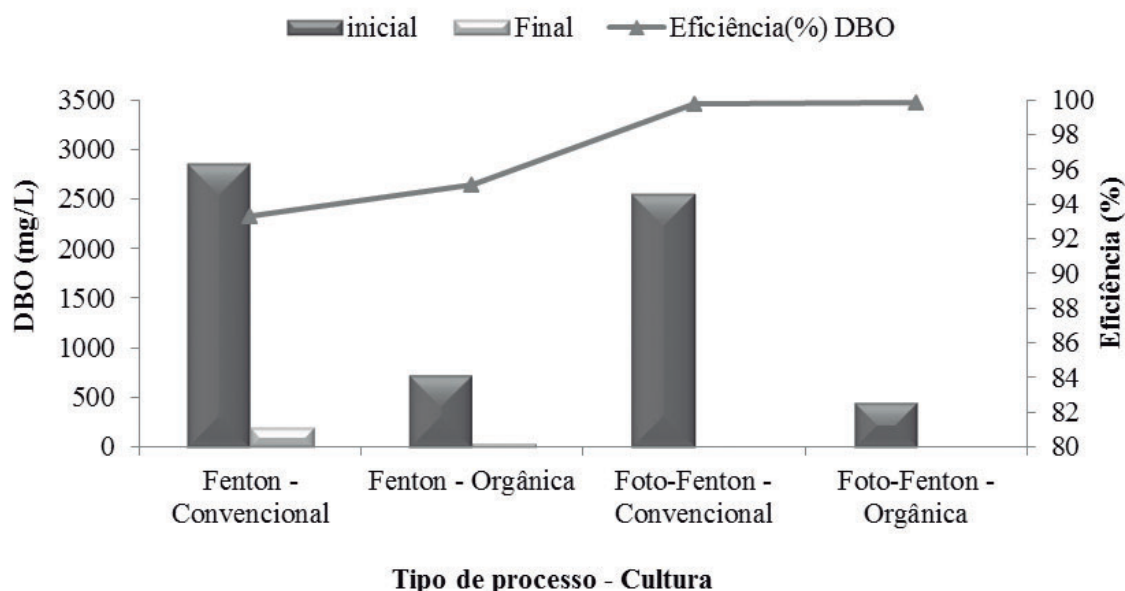


FIGURA 8 - Comparação das eficiências dos tratamentos para remoção de DBO das águas residuárias do café.

Redução de DBO pelos processos Fenton e foto-Fenton

As análises de DBO foram realizadas em triplicata e avaliadas no tempo 0 (amostra bruta) e após 2 horas de reação. Os valores e a eficiência da redução de DBO, para cada um dos tratamentos aplicados, são apresentados na Figura 8. Percebe-se grande eficiência dos processos Fenton e foto-Fenton na diminuição da DBO, para as ARC de cultura orgânica e convencional, sendo de, aproximadamente, 95% no processo Fenton e de praticamente 100% no processo foto-Fenton.

Poucos trabalhos são encontrados na literatura utilizando-se os processos Fenton e foto-Fenton para remoção de matéria orgânica de água residuária proveniente do processamento dos frutos do café (ARC). Kondo et al. (2010) fizeram um trabalho comparativo entre os processos Fenton, foto-Fenton e a utilização de reator anaeróbico de fluxo ascendente seguido do processo foto-Fenton, na remoção de matéria orgânica da ARC. Neste trabalho, a remoção de DBO foi acima de 60% para o processo foto-Fenton e de 95%, quando o processo UASB foi utilizado antes do processo foto-Fenton.

Zaya, Geissler e Hernandez (2007) utilizaram a floculação/coagulação química, seguida pelo tratamento com os processos oxidativos avançados (POAs) UV/H₂O₂, UV/O₃ e UV/H₂O₂/O₃. Quando utilizada apenas a floculação/coagulação, a remoção de DQO foi de 67%. Quando aplicado o POA UV/H₂O₂/O₃, a remoção de DQO passou para 87%.

Alguns autores estudaram processos alternativos para a degradação de matéria orgânica em ARC. Fia, R. et al. (2010) estudaram a remoção de matéria orgânica em ARC, utilizando as plantas *Typha sp.* e *Alternanthera philoxeroides* em sistemas alagados. Em tempos superiores a 100 horas encontraram remoção de DBO de 63% e de DQO de 85%. Num outro estudo, Fia, F. et al. (2010) utilizaram um reator anaeróbio de leito fixo (com escória e alto-forno, espuma de poliuretano ou brita) para a degradação da matéria orgânica proveniente da ARC. O filme sobre brita apresentou remoção de DQO de 80%, sendo esse o melhor desempenho entre os sistemas estudados. Fia et al. (2011) efetuaram estudos com filtros anaeróbios de fluxo ascendente para o tratamento de ARC. Naquele trabalho, foi observada grande instabilidade do sistema, tendo como impacto baixa remoção da carga orgânica. Campos, Prado e Pereira (2010) realizaram estudos de tratamento da ARC utilizando reatores anaeróbios de fluxo ascendente (UASB), obtendo eficiência de remoção de DQO de 82%. Bruno e Oliveira (2008) avaliaram a eficiência do tratamento de ARC em reatores anaeróbios de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB), em dois estágios, em escala de bancada, submetidos a tempos de detenção hidráulica (TDH) de 4,0, 5,2 e 6,2 dias. Obtiveram remoção de DQO entre 66% e 93%. Devi, Singh e Kumar (2008) estudaram a eficiência de filtros de carvão ativado na remoção de matéria orgânica da ARC. Obtiveram redução de DQO e de DBO de, aproximadamente, 99% utilizando esses processos.

O processo proposto no presente trabalho mostrou-se mais eficiente que a maioria dos trabalhos encontrados na literatura, principalmente no que diz respeito ao tempo necessário para a remoção de matéria orgânica. Além disso, a maior parte dos estudos avaliados utiliza processos biológicos que necessitam de pessoal técnico especializado para sua manutenção e não seria economicamente viável manter uma estação de tratamento de esgoto em constante operação para o uso em propriedades rurais, para ser utilizado

com a finalidade de tratamento das ARCs somente nas épocas de colheita, ou seja, uma vez por ano. Contudo, novos estudos, envolvendo outros fatores, são necessários para o aperfeiçoamento dessa metodologia de tratamento da ARC.

4 CONCLUSÕES

Os processos oxidativos avançados Fenton e foto-Fenton são eficientes na remoção da demanda química de oxigênio, demanda bioquímica de oxigênio, carbono orgânico total e cor de soluções de efluentes provenientes da cultura de café orgânico ou convencional. O processo foto-Fenton apresenta vantagem sobre o processo Fenton. O processo proposto no presente trabalho pode ser uma alternativa para o tratamento das águas residuárias do café.

5 REFERÊNCIAS

- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; WATER ENVIRONMENT FEDERATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21th ed. Washington, 2005.
- BORÉM, F. M. **Pós-colheita do café**. Lavras: UFLA, 2008. 631 p.
- BRUNO, M.; OLIVEIRA, R. A. de. Tratamento anaeróbio de águas residuárias do beneficiamento de café por via úmida em reatores UASB em dois estágios. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 28, n. 2, p. 364-377, 2008.
- CAMPOS, C. M. M.; PRADO, M. A. C.; PEREIRA, E. L. Caracterização físico-química, bioquímica e energética da água residuária do café processado por via úmida. **Bioscience Journal**, Uberlândia, v. 26, n. 4, p. 514-524, 2010.
- CHEN, C. Y.; WU, P. S.; CHUNG, Y. C. Coupled biological and photo-Fenton pretreatment system for the removal of di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) from water. **Bioresource Technology**, Essex, v. 100, n. 19, p. 4531-4534, 2009.
- DEVI, R.; SINGH, V.; KUMAR, A. COD and BOD reduction from coffee processing wastewater using Avacado peel carbon. **Bioresource Technology**, Essex, v. 99, n. 6, p. 1853-1860, 2008.
- FIA, F. R. L. et al. Development of biofilm in anaerobic reactors treating wastewater from coffee grain processing. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 14, n. 2, p. 210-217, 2010.

- FIA, F. R. L. et al. Treatment of wastewater from coffee bean processing in anaerobic fixed bed reactors with different support materials: performance and kinetic modeling. **Journal of Environmental Management**, New York, v. 108, p. 14-21, 2012.
- FIA, R. et al. Desempenho de filtros anaeróbios no tratamento de águas residuárias da lavagem e descascamento dos frutos do cafeeiro. **Engenharia na Agricultura**, Viçosa, v. 19, n. 1, p. 62-71, 2011.
- FIA, R. et al. Desempenho de sistemas alagados no tratamento de águas residuárias do processamento dos frutos do cafeeiro. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 14, n. 12, p. 1323-1329, 2010.
- GONZALEZ-RIOS, O. et al. Impact of "ecological" post-harvest processing on the volatile fraction of coffee beans: I., Green coffee. **Journal of Food Composition and Analysis**, San Diego, v. 20, n. 3/4, p. 289-296, 2007.
- HADDIS, A.; DEVI, R. Effect of effluent generated from coffee processing plant on the water bodies and human health in its vicinity. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 152, n. 1, p. 259-262, 2008.
- INTERNATIONAL COFFEE ORGANIZATION. **Exporting countries: total production: crop years commencing**. Disponível em: <<http://www.ico.org/prices/po.htm>>. Acesso em: 20 mar. 2014.
- KONDO, M. M. et al. Fenton and photo-Fenton processes coupled to UASB to treat coffee pulping wastewater. **Separation Science and Technology**, New York, v. 45, n. 11, p. 1506-1511, 2010.
- KONDO, M. M.; JARDIM, W. F. Photodegradation of chloroform and urea using Agloaded titanium dioxide as catalyst. **Water Research**, New York, v. 25, n. 7, p. 823-827, 1991.
- MALATO, S. et al. Photocatalytic treatment of water-soluble pesticides by photo-Fenton and TiO₂ using solar energy. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 76, n. 2/4, p. 209-220, 2002.
- MARTÍN, M. M. B. et al. Degradation of a four-pesticide mixture by combined photo-Fenton and biological oxidation. **Water Research**, New York, v. 43, n. 3, p. 653-660, 2009.
- MATOS, A. T.; LO MÔNACO, P. A. **Tratamento e aproveitamento agrícola de resíduos sólidos e líquidos da lavagem e despolpa dos frutos do cafeeiro**. Viçosa, MG: UFV, 2003. 7 p. (Boletim Técnico, 68).
- NOGUEIRA, R. F. P. et al. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007.
- NOGUEIRA, R. F. P.; SILVA, M. R. A.; TROVÓ, 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. 384-392, 2005.
- OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A. Combiantion of advanced oxidation processes and biological treatment for wastewater descontamination: a review. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 409, n. 20, p. 4141-4166, 2011.
- PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. **Environmental Science & Technology**, Easton, v. 36, n. 1, p. 1-84, 2006.
- RIGUEIRA, R. J. A. et al. Alteração nas características físicas, químicas e bioquímicas da água no processo de lavagem, despolpa e desmucilagem de frutos do cafeeiro. **Engenharia na Agricultura**, Viçosa, v. 8, n. 2, p. 131-139, 2010.
- SANTOS, V. C.; KONDO, M. M. Imobilização de TiO₂ em concreto: fotodegradação de clorofórmio e fenol. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 2, p. 251-255, 2006.
- SUAREZ-QUIROZ, M. L. et al. Effect of the post-harvest processing procedure on OTA occurrence in artificially contaminated coffee. **International Journal of Food Microbiology**, Amsterdam, v. 103, n. 3, p. 339-345, 2005.
- SUN, Y.; PIGNATELLO, J. J. Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2,4-D by Fe³⁺/H₂O₂/UV. **Environmental Science & Technology**, Easton, v. 27, n. 2, p. 304-310, 1993.
- TEIXEIRA, D. L.; MATOS, A. T.; ROSSMANN, M. Ácido fólico no tratamento da água residuária do café processado por via úmida. **Coffee Science**, Lavras, v. 7, n. 1, p. 91-98, 2012.
- ZAYAS, P. T.; GEISSLER, G.; HERNANDEZ, F. Chemical oxygen demand reduction in coffee wastewater through chemical flocculation and advanced oxidation processes. **Journal of Environmental Sciences**, Los Angeles, v. 19, p. 300-305, 2007.