

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

THIAGO ATSUSHI TAKASHINA

TRATAMENTO DE EFLUENTE SINTÉTICO DE CAFÉ COM USO DE
PROCESSOS BASEADOS EM OZÔNIO

CURITIBA

2018

THIAGO ATSUSHI TAKASHINA

TRATAMENTO DE EFLUENTE SINTÉTICO DE CAFÉ COM USO DE
PROCESSOS BASEADOS EM OZÔNIO

Tese de doutorado apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor em Engenharia de Alimentos, Departamento de Engenharia Química, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Luciana Igarashi
Mafra

CURITIBA
2018

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELO SISTEMA DE BIBLIOTECAS/UFPR
BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

T136t Takashina, Thiago Atsushi
Tratamento de efluente sintético de café com uso de processos baseados em ozônio / Thiago Atsushi Takashina. – Curitiba, 2018 .

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, 2018 .

Orientadora: Profa. Dra. Luciana Igarashi Mafra.

1. Efluente de café. 2. Ozonização. 3. Peroxone. 4. Processo O3/UV. 5. Processo O3/UV/H2O2. I. Universidade Federal do Paraná. II. Mafra, Luciana Igarashi. III. Título.

CDD: 543

Bibliotecária: Romilda Santos - CRB-9/1214



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA DE
ALIMENTOS

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA DE ALIMENTOS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **THIAGO ATSUSHI TAKASHINA** intitulada: **Tratamento de Efluente Sintético de Café com uso de Processos Baseados em Ozônio.**, após terem inquirido o aluno e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

Curitiba, 09 de Maio de 2018.


LUCIANA IGARASHI MAFRA
Presidente da Banca Examinadora


ALVARO LUIZ MATHIAS
Avaliador Interno


MARCELO KAMINSKI LENZI
Avaliador Externo


ALINE ALBERTI
Avaliador Externo


VITOR RENAN DA SILVA
Avaliador Interno

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha família, a minha mãe Luzia Shizue e a meu pai,
Valdemar Hirochi e meu irmão Igor Kiyoshi.

RESUMO

O café é uma das bebidas não-alcóolicas mais consumidas no mundo. Para esse propósito, é necessário que o café em grão seja submetido a um processamento industrial gerando um volume considerável de efluente. As principais características deste efluente são a coloração marrom escuro e a presença de várias macromoléculas, dentre elas, melanoidinas e cafeína. Os processos oxidativos avançados (POA) têm demonstrado ser eficientes na remoção de cor e na degradação de compostos de baixa biodegradabilidade. Neste trabalho foi avaliado o tratamento de efluente sintético de café pelos processos baseados em ozônio. Os tratamentos foram realizados em um reator encamisado em modo semi-batelada com controle de temperatura. Em estudo preliminar analisou-se a influência de quatro parâmetros sobre a ozonização: concentração de ozônio ($5 - 15 \text{ mg L}^{-1}$), pH ($3 - 8$), concentração de café ($300 - 500 \text{ mg L}^{-1}$) e temperatura ($20 - 30^\circ\text{C}$). A partir do planejamento de Plackett-Burman (PB 7/8), o pH foi o parâmetro estatisticamente significativo ($p < 0,05$) para as respostas remoção de cor e degradação de cafeína. No entanto, foi observado que a temperatura não foi um parâmetro significativo ($p > 0,05$) para ambas respostas. A partir destes estudos preliminares foi proposto um planejamento experimental e metodologia de superfície de respostas (RSM) para o tratamento do efluente por ozonização e processo O_3/UV . Para o tratamento por ozonização foi proposto um planejamento composto central de face centrada 2^4 avaliando as condições operacionais: concentração de ozônio ($5 - 15 \text{ mg L}^{-1}$), pH ($3-8$), concentração de café ($300 - 500 \text{ mg L}^{-1}$) e tempo reacional ($15 - 45 \text{ min}$). Para o processo de O_3/UV foi proposto um planejamento composto central de face centrada 2^3 avaliando as condições operacionais: pH ($3,8 - 9,2$), concentração de ozônio ($5,3 - 14,7 \text{ mg L}^{-1}$) e tempo reacional ($28 - 52 \text{ min}$). Utilizando a metodologia de superfície de resposta (RSM) para ozonização e para processo O_3/UV , o modelo quadrático em função dos parâmetros foi adequado para percentual de remoção de cor e para percentual de degradação de cafeína. Além disso, a função desejabilidade mostrou que a ozonização nas condições $[\text{O}_3] 15 \text{ mg L}^{-1}$, pH 8, [Café] 300 mg L^{-1} e tempo reacional 45 min, apresentou maior eficiência na degradação de cafeína (93%) e na remoção de cor (85%). Para o processo O_3/UV , o ponto de

ótimo foi obtido utilizando-se os seguintes parâmetros: pH 9,2, $[O_3]$ 14,7 mg L⁻¹ e tempo reacional 52 min. Nessas condições foram verificadas 96% de degradação de cafeína e 99% de remoção de cor. Na segunda etapa do trabalho foi avaliado a influência do pH inicial para processos baseados em ozônio (O_3 , O_3/H_2O_2 , O_3/UV e $O_3/UV/H_2O_2$). Alguns parâmetros foram fixados como a concentração inicial de café 300 mg L⁻¹ e a concentração de ozônio em 5 mg L⁻¹. Todos os ensaios apresentaram degradação de cafeína superior a 99,9% para 60 min de reação. O processo mais eficiente foi a combinação $O_3/UV/H_2O_2$ e pH inicial 8, nessas condições, após 60 min de reação apresentou 99% de remoção de cor e 84% de remoção de TOC. Utilizando análise de variância (ANOVA dois fatores) e o teste de Tukey HSD foi observado que o “pH inicial” e os “processos” foram parâmetros significativos, para as três constantes cinética (k_{400} , k_{273} , k_{254}). Em relação a toxicidade utilizando o organismo-teste microcrustáceo (*Artemia salina*), observou que meia concentração efetiva (CE_{50}) para efluente tratado por ozonização e por $O_3/UV/H_2O_2$ apresentaram valor menor do que efluente sem tratamento.

Palavras-chave: Efluente de café, Ozonização, Peroxone, Processo O_3/UV , Processo $O_3/UV/H_2O_2$, Toxicidade, *Artemia salina*..

ABSTRACT

Coffee is one of the most widely consumed non-alcoholic beverages in the world. For this purpose, it is necessary that coffee beans undergo industrial processing, thus generating a considerable volume of effluent. Characteristic of this effluent is dark brown coloring and the presence of several macromolecules (e.g.: melanoidins, caffeine). Advanced oxidative processes (AOP) have been shown efficient technique for color removal and degradation of low biodegradability compounds. This work the treatment of synthetic coffee effluent by ozonation and ozone based processes were evaluated. The treatments were performed in a jacketed reactor in semi-batch mode with temperature control. In a preliminary study, Plackett-Burman design (PB 7/8) was used to analyze the influence of four operational parameters for ozonation: ozone concentration (5 – 15 mg L⁻¹), pH (3 - 8), coffee concentration (300 – 500 mg L⁻¹) and temperature (20 – 30 °C). For PB 7/8 design, pH was the statistically significant parameter ($p < 0.05$) for color removal and caffeine degradation responses, while temperature was not significant ($p > 0.05$) for both responses. From these screening studies, an experimental design and response surface methodology (RSM) were proposed for ozonation and for O₃/UV processes. For ozonation was proposed a central composite face centered (CCF) design 2⁴, was used to evaluate operational parameters: ozone concentration (5 – 15 mg L⁻¹), pH (3-8), coffee concentration (300 – 500 mg L⁻¹) and reaction time (15 – 45 min). For O₃/UV process was proposed a central composite face centered (CCF) design, 2³, was used to evaluate operational parameters: pH (3.8 – 9.2), ozone concentration (5.3 – 14.7 mg L⁻¹) and reaction time (28 – 52 min). Using surface response methodology (RSM) for ozonation and for O₃/UV process, quadratic model were suitable for color removal and for caffeine degradation. Moreover, the desirability function for ozonation in this conditions: O₃ concentration 15 mg L⁻¹, coffee concentration 300 mg L⁻¹ and reaction time 45 min showed a higher percentage of caffeine degradation (93%) and color removal (85%). For O₃/UV process, the optimum condition was obtained under the following conditions, pH 9.2, O₃ concentration 14.7 mg L⁻¹ and reaction time 52 min showed 96% caffeine degradation and 99% color removal. In the second stage of work was evaluated the influence of the initial pH for different ozone based processes (O₃,

O_3/H_2O_2 , O_3/UV and $O_3/UV/H_2O_2$). In this case, some parameters were fixed as the coffee concentration was 300 mg L^{-1} and ozone concentration was 5 mg L^{-1} . All assays showed caffeine degradation above 99.9% for 60 min of reaction. The most efficient process was $O_3/UV/H_2O_2$ at initial pH 8 showed 99% of color removal and 84% of mineralization. Using the analysis of variance (ANOVA-two way) and the Tukey HSD test, it was observed that the "initial pH" and "processes" were significant for the three kinetic constants (k_{400} , k_{273} and k_{254}). Regarding toxicity using brine shrimp (*Artemia salina*), it was observed that half effective concentration (EC_{50}) for effluent treated by ozonation and by $O_3/UV/H_2O_2$ process presented lower value than non-treated effluent.

Keywords: Coffee wastewater. Ozonation. Peroxone. O_3/UV process. $O_3/UV/H_2O_2$ process. Toxicity. Brine shrimp.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 - SISTEMA REACIONAL PARA OZONIZAÇÃO.....	30
FIGURA 1.2 - GRÁFICO DE PARETO DOS EFEITOS ESTIMADOS DE QUATROS FATORES (a) PERCENTUAL DE REMOÇÃO DE COR (Y_1); (b) PERCENTUAL DE DEGRADAÇÃO DE CAFEÍNA (Y_2).	34
FIGURA 2.3 – EFEITOS PRIMÁRIOS DAS VARIÁVEIS INDEPENDENTES (O_3 , pH, C_0 e tempo) PARA MÉDIA DA REMOÇÃO DE COR BASEADO NOS 28 EXPERIMENTOS PARA OZONIZAÇÃO.....	51
FIGURA 2.4 – EFEITOS PRIMÁRIOS DAS VARIÁVEIS INDEPENDENTES DAS VARIÁVEIS INDEPENDENTES (O_3 , pH, C_0 e tempo) PARA MÉDIA DA DEGRADAÇÃO DE CAFEÍNA BASEADO NOS 28 EXPERIMENTOS PARA OZONIZAÇÃO.....	52
FIGURA 2.5 – SUPERFÍCIE DE CONTORNO (a) E DE RESPOSTA (b) PARA REMOÇÃO DE COR; SUPERFÍCIE DE CONTORNO (c) E DE RESPOSTA (d) PARA DEGRADAÇÃO DE CAFEÍNA ENTRE AS VARIÁVEIS INDEPENDENTES: pH INICIAL E TEMPO REACIONAL.	54
FIGURA 2.6 – EFEITOS PRIMÁRIOS DAS VARIÁVEIS INDEPENDENTES (pH, O_3 , tempo) PARA MÉDIA DA REMOÇÃO DE COR BASEADA NOS 20 EXPERIMENTOS PARA PROCESSO O_3/UV	61
FIGURA 2.7 – EFEITOS PRIMÁRIOS DAS VARIÁVEIS INDEPENDENTES (pH, O_3 e tempo) PARA MÉDIA DA DEGRADAÇÃO DE CAFEÍNA BASEADO NOS 20 EXPERIMENTOS O_3/UV	62
FIGURA 2.8 – SUPERFÍCIE DE CONTORNO (a) E DE RESPOSTA (b) PARA REMOÇÃO DE COR E SUPERFÍCIE DE CONTORNO (c) E DE RESPOSTA (d) PARA DEGRADAÇÃO DE CAFEÍNA PARA VARIÁVEIS INDEPENDENTES pH INICIAL COM TEMPO REACIONAL PARA PROCESSO O_3/UV	63
FIGURA 3.9 (a) CURVA DE DECAIMENTO DA COR DURANTE OS TRATAMENTOS O_3 (■), O_3/H_2O_2 (●), O_3/UV (▲) E $O_3/UV/H_2O_2$ (X) DO EFLUENTE DE CAFÉ, (b) CONSTANTE DA TAXA DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM OBTIDA PARA COR PARA PROCESSOS BASEADOS EM OZÔNIO EM DIFERENTES pH, (c) CURVA DE DECAIMENTO DA REMOÇÃO DE UV (273 nm) PARA OS TRATAMENTOS O_3 , O_3/H_2O_2 , O_3/UV E $O_3/UV/H_2O_2$, (d) CONSTANTE DA TAXA DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM OBTIDA PARA UV	

(273 nm) PARA PROCESSOS BASEADOS EM OZÔNIO, (e) CURVA DE DECAIMENTO DA REMOÇÃO UV (254 nm) PARA O₃, O₃/H₂O₂, O₃/UV E O₃/UV/H₂O₂, (f) CONSTANTE DA TAXA DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM OBTIDA PARA UV (254 nm) PARA OS PROCESSOS BASEADOS EM OZÔNIO 84

FIGURA 3.10 – PERCENTUAL DE IMOBILIZAÇÃO OBTIDA PELO ENSAIO DE ARTEMIA SALINA UTILIZANDO 10 LARVAS EM TRIPLICATA E APLICADA PARA CINCO DILUIÇÕES DO EFLUENTE DE CAFÉ TRATADO E BRUTO PARA OS QUATROS PROCESSOS BASEADOS EM OZÔNIO. (b) OS VALORES DA CONCENTRAÇÃO EFETIVA ESTIMADA (EC₅₀) E INTERVALO DE CONFIANÇA OBTIDO PELO MÉTODO DE PROBIT, E AS DIFERENTES LETRAS (a, b, c, d) INDICAM DIFERENÇA SIGNIFICATIVA ENTRE OS PROCESSOS BASEADOS EM OZÔNIO (p<0,05) PELO TESTE DE TUKEY. 88

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1– FATORES E NÍVEIS UTILIZADOS PARA O PLANEJAMENTO PLACKETT-BURMAN PARA O PROCESSO DE OZONIZAÇÃO NO TRATAMENTO DO EFLUENTE DE CAFÉ.....	32
TABELA 1.2 – PLANEJAMENTO PLACKETT-BURMAN COM VARIÁVEIS RESPOSTAS: PERCENTUAL DE REMOÇÃO DE COR (Y_1) E PERCENTUAL DE DEGRADAÇÃO DE CAFEÍNA (Y_2).	33
TABELA 1.3 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA) PARA VARIÁVEIS RESPOSTAS PERCENTAL DE REMOÇÃO DE COR (Y_1) E PERCENTUAL DE DEGRADAÇÃO DE CAFEÍNA (Y_2) PARA OZONIZAÇÃO DO EFLUENTE DE CAFÉ.....	34
TABELA 2.4 – MATRIZ DE PLANEJAMENTO CENTRAL COMPOSTO DE FACE CENTRADA PARA DUAS VARIÁVEIS RESPOSTA OBSERVADA E PREDITA PARA OZONIZAÇÃO.	47
TABELA 2.5 – COEFICIENTES E ANÁLISE DE VARIÂNCIA COM UNIDADES CODIFICADAS PARA MODELO QUADRÁTICO PARA REMOÇÃO DE COR PARA OZONIZAÇÃO.....	49
TABELA 2.6 – COEFICIENTES E ANÁLISE DE VARIÂNCIA COM UNIDADES CODIFICADAS PARA MODELO QUADRÁTICO PARA DEGRADAÇÃO DE CAFEÍNA PARA OZONIZAÇÃO.	49
TABELA 2.7 – MATRIZ DO PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL DE FACE CENTRADA PARA DUAS VARIÁVEIS EM UNIDADES CODIFICADA E REAIS COM DUAS VARIÁVEIS RESPOSTA, OBSERVADA E PREDITA.....	57
TABELA 2.8 – COEFICIENTES DE REGRESSÃO E ANÁLISE DE VARIÂNCIA COM UNIDADES CODIFICADAS PARA MODELO QUADRÁTICO PARA REMOÇÃO DE COR PARA O_3/UV	59
TABELA 2.9 – COEFICIENTES DE REGRESSÃO E ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA MODELO QUADRÁTICO UTILIZANDO UNIDADES CODIFICADAS PARA DEGRADAÇÃO DE CAFEÍNA PELO PROCESSO O_3/UV	60
TABELA 3.10 – EFEITO DO pH INICIAL PARA REMOÇÕES DE TOC, COR, UV_{273} , UV_{254} PARA OZONIZAÇÃO E PROCESSOS BASEADOS EM OZÔNIO, PARA 60 MIN DE REAÇÃO.....	77

TABELA 3.11 – TAXA DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM PARA REMOÇÃO DE COR (k_{400}) OBTIDO A PARTIR A(400 nm) APÓS 60 MIN DE REAÇÃO DOS PROCESSOS BASEADO EM OZÔNIO E PARA DIFERENTES pH INICIAL ..	85
TABELA 3.12 – CONSTANTE DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM (k_{273}) OBTIDOS POR UV (273 nm) APÓS 60 MIN DE REAÇÃO COM PROCESSOS BASEADO EM OZÔNIO PARA DIFERENTES pH INICIAL	86
TABELA 3.13 - TAXA DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM (k_{254}) OBTIDA PARA REMOÇÃO UV (254 nm) APÓS 60 MIN PROCESSOS BASEADOS EM OZÔNIO PARA DIFERENTES pH INICIAL.....	86

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

A_{400}^0	Absorbância inicial em 400 nm
A_{400}	Absorbância em 400 nm
A_{400}^t	Absorbância em função do tempo em 400 nm
C_{caf}^0	Concentração inicial de cafeína
CCD	Planejamento composto central
CCF	Planejamento composto central de face centrada
Coeff.	Coeficientes
C_{caf}^t	Concentração de cafeína em função do tempo
Df	Graus de liberdade
DQO	Demanda química de oxigênio
F	Fator F
HPLC	Cromatografia líquida de alta performance
MS	Média da soma dos quadrados
P	Probabilidade
PB	Planejamento de Plackett-Burman
POA	Processos oxidativos avançados
PPCP	Produtos farmacêuticos e de higiene pessoal
RSM	Metodologia de superfície de resposta
SE	Desvio padrão
SS	Soma dos quadrados
SUVA	Absorbância específica em 254 nm
T	t-valor
TOC	Carbono orgânico total
UV_{254}	Absorbância em 254 nm
UV_{273}	Absorbância em 273 nm
UV-C	Radiação ultravioleta – C
UV-Vis	Ultravioleta-Vísivel
x_n	Variáveis codificadas
y_1	Modelo para percentual de remoção de cor em variáveis codificadas
y_2	Modelo para percentual de degradação de cafeína em variáveis

codificadas

α

Ponto de vértice

β_n

Parâmetro do modelo

Φ

Rendimento quântico

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	17
OBJETIVO	19
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
CAPÍTULO 1 - REVISÃO DE LITERATURA	20
1.1 REVISÃO DE LITERATURA	21
1.1.1 EFLUENTE DE CAFÉ	21
1.1.2 PROCESSO OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA)	23
1.1.2.1 Ozonização	23
1.1.2.2 Ozônio combinado com outros agentes oxidantes	25
1.1.3 INFLUÊNCIA DE PARÂMETROS EM PROCESSO DE OZONIZAÇÃO	27
1.1.3.1 Efeito do pH	27
1.1.3.2 Efeito da concentração e tipo de contaminante	27
1.2. MATERIAL E MÉTODOS	28
1.2.1 REAGENTES	28
1.2.2 REATOR	29
1.2.3 DETERMINAÇÃO DE COR	30
1.2.4 DETERMINAÇÃO DE CAFEÍNA	31
1.2.5 PLANEJAMENTO DE PLACKETT BURMAN PARA OZONIZAÇÃO	31
1.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
1.4 CONCLUSÃO	36
CAPÍTULO 2 - APLICAÇÃO DE METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA TRATAMENTO DE EFLUENTE DE CAFÉ POR OZONIZAÇÃO E O₃/UV	37
RESUMO	38
2.1 INTRODUÇÃO	39
2.2 MATERIAL E MÉTODOS	42
2.2.1 EFLUENTE DE CAFÉ E OZONIZAÇÃO	42
2.2.2 MÉTODOS ANALÍTICOS	43
2.2.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	43
2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
2.3.1 Ozonização	46
2.3.1.1 Efeitos das variáveis de processo para ozonização	51
2.3.1.2 Condições ótimas para ozonização	55
2.3.2 Processo O ₃ /UV	56
2.3.2.1 Aplicação do modelo a partir do planejamento experimental para O ₃ /UV	58
2.3.2.2 Efeitos das variáveis de processo O ₃ /UV	61
2.3.2.3 Condições ótimas para processo O ₃ /UV	64
2.3.3 COMPARAÇÃO ENTRE OS PROCESSOS DE OZONIZAÇÃO E O ₃ /UV	65

2.4 CONCLUSÃO	66
CAPÍTULO 3 - TRATAMENTO DE EFLUENTE DE CAFÉ POR PROCESSOS BASEDOS EM OZÔNIO (O₃, O₃/H₂O₂, O₃/UV e O₃/UV/H₂O₂) EM REATOR SEMI-BATELADA	67
RESUMO	68
3.1 INTRODUÇÃO	69
3.2 MATERIAL E MÉTODOS	72
3.2.1 EFLUENTE SINTÉTICO DE CAFÉ	72
3.2.2 PROCEDIMENTOS DOS PROCESSOS BASEADOS EM OZÔNIO	72
3.2.3 METODOS ANALÍTICOS	74
3.2.4 DETERMINAÇÃO DA TAXA REACIONAL	75
3.2.5 BIOENSAIO	76
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES	76
3.3.1 OZONIZAÇÃO	77
3.3.2 PEROXONE (O ₃ /H ₂ O)	79
3.3.3 RADIAÇÃO UV COM OZÔNIO (O ₃ /UV) E COMBINADO COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO (O ₃ /UV/H ₂ O ₂)	80
3.3.4 CINÉTICA DAS REAÇÕES	83
3.3.5 TESTE DE TOXICIDADE	88
3.4 CONCLUSÃO	90
CAPÍTULO 4 - CONCLUSÃO GERAL E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	91
CONCLUSÃO GERAL	92
REFERÊNCIAS	94

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos tem se observado um aumento no número de trabalhos que abordam o tratamento de efluentes. O resíduo utilizado nesse trabalho para ser tratado foi efluente de café. Este efluente apresenta como características a coloração marrom escuro e a presença de macromoléculas como a cafeína. Há relatos de estudos que indicam que efluentes de café sem tratamento podem afetar a saúde de moradores próximos a unidades fabris e do ambiente aquático.

A coloração marrom do efluente de café é atribuída a presença de melanoidinas. A cor do efluente é um parâmetro relevante no tratamento de efluentes, já que a legislação define normas qualitativas para os limites de coloração para o lançamento de efluentes.

Em relação a cafeína, sabe-se esta pode ser encontrada em diferentes alimentos, bebidas e medicamentos. Dessa forma, este composto está presente não somente em efluentes industriais como também nos efluentes domésticos. A presença da cafeína nos efluentes está sendo associada como marcador químico e de composto persistente. Tendo em vista as características da cafeína, como alta solubilidade e baixa volatilidade, muitos estudos estão a classificando como um marcador químico para poluição de águas superficiais causados pela poluição doméstica. Além disso sabe-se que a cafeína também é um composto persistente, ou seja, não pode ser removido por tratamentos de resíduos convencionais.

Logo, há uma necessidade de novas estratégias de tratamento do efluente de café, já que a cafeína não é removida por tratamentos convencionais e cada vez mais está se acumulando nos corpos hídricos.

Alternativa para o tratamento de efluentes convencional, que tem atraído interesse devido a elevada eficiência de degradação dos poluentes persistentes é o de processos oxidativos avançados (POA). Esses processos baseiam-se na geração de radical hidroxila, que possui alto poder oxidativo, atingindo altas taxas de degradação e de mineralização, reduzindo o tempo reacional.

Existem trabalhos utilizando processos oxidativos avançados como o processo Fenton, foto-Fenton e a fotocatalise heterogênea para remoção de

cor do efluente sintético de café. Estes estudos foram muito eficientes na remoção de cor do efluente, no entanto, tem o inconveniente de geração de subproduto, lodo de ferro (processo Fenton) ou separação do fotocatalisador.

Outra alternativa de tratamento de efluentes é a utilização do ozônio. Algumas das vantagens da utilização do ozônio são que não há aumento no volume de efluente tratado, e nem a geração de lodo. A eficiência de remoção de carga orgânica pelo processo de ozonização é influenciada por diversos fatores, tais como o tempo reacional, concentração de ozônio, concentração do poluente e o pH do meio reacional. Com intuito de redução de tempo reacional e diminuição de perda de ozônio, a associação com peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta são alternativas para melhora do desempenho para tratamento de efluentes.

Neste trabalho foi proposta a utilização dos processos baseados em ozônio (O_3 , O_3/H_2O_2 , O_3/UV e $O_3/UV/H_2O_2$) para tratamento de efluente sintético de café. Primeira etapa foi proposto um delineamento composto central para avaliar a influência dos parâmetros operacionais (pH, concentração de café, concentração de ozônio e tempo reacional) sobre as variáveis resposta (percentual de remoção de cor e percentual de degradação de cafeína) para ozonização e para processo O_3/UV . Em seguida foram avaliados os diferentes processos (O_3 , O_3/H_2O_2 , O_3/UV e $O_3/UV/H_2O_2$) e em diferentes faixas de pH inicial (3, 5,5 e 8) por meio de análises químicas (remoção de cor, TOC) e de teste ecotoxicológico por meio de microcrustáceo (*Artemia salina*).

OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi estudar a utilização do ozônio para o tratamento do efluente sintético de café e avaliar como os parâmetros operacionais (concentração de ozônio, pH, concentração inicial de café e tempo reacional) afetam o tratamento.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Selecionar os parâmetros operacionais para ozonização utilizando um planejamento de triagem, Plackett-Burman 7/8.

Avaliar os efeitos dos parâmetros operacionais para ozonização: (concentração de ozônio, pH, concentração inicial de café e tempo reacional) para variáveis resposta (remoção de cor e degradação de cafeína) utilizando um planejamento composto central de face centrada (CCF).

Avaliar os parâmetros operacionais para processo O_3/UV (pH, concentração de ozônio, tempo reacional) para variáveis respostas (remoção de cor e degradação de cafeína) utilizando um planejamento composto central de face centrada (CCF).

Selecionar as condições ótimas operacionais para a obtenção simultânea dos maiores percentuais de remoção de cor e de degradação de cafeína para ozonização e processo O_3/UV .

Investigar a eficiência aplicação dos processos baseados em ozônio (O_3 , O_3/H_2O_2 , O_3/UV e $O_3/UV/H_2O_2$) e em diferentes pH inicial (3, 5,5 e 8) para tratamento do efluente sintético de café.

Obter a constante cinética, a partir do modelo cinético de pseudo-primeira ordem para os dados experimentais (A_{400nm} , A_{273nm} , A_{254nm}) em função do tempo, para os quatros processos baseados em ozônio.

Avaliar a meia concentração efetiva (CE_{50}), a partir do teste de toxicidade (*Artemia salina*) do efluente de café tratado pelos processos (O_3 , O_3/H_2O_2 , O_3/UV e $O_3/UV/H_2O_2$).

CAPÍTULO 1 - REVISÃO DE LITERATURA

O conteúdo deste capítulo faz parte de uma apresentação de trabalho II Encontro Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos (EPEAL/UFPR), Curitiba 2015. Nesta seção é apresentada o efluente de café e a importância do planejamento de experimentos de ozonização.

1.1 REVISÃO DE LITERATURA

1.1.1 EFLUENTE DE CAFÉ

Em 2015, o Brasil foi o maior produtor mundial e maior exportador de café. A produção nacional anual foi de 2,52 milhões de toneladas de café em 2,25 milhões de hectares plantadas (CONAB, 2015). Há duas variedades internacionalmente comercializadas: Arábica (*Coffea arabica*) e Robusta (*Coffea canephora*). O processamento de grãos de café geralmente divididos em processos seco e úmido. O processo úmido de café utiliza grande quantidade de água em diferentes fases do processamento. O efluente resulta em sólidos totais suspensos e dissolvidos, que são biodegradáveis.

O volume específico de água necessário para produção de uma tonelada de café limpo é de 80 m³ para variedade Arábica e de 93 m³ para variedade Robusta utilizando processo convencional de polpação e de lavagem. O efluente resultante gerado é ácido, contendo quantidade elevadas de sólidos orgânicos suspensos e dissolvidos que são prejudiciais ao meio ambiente (SHANMUKHAPPA; ANANDA ALWAR; SRINIVASAN, 1998). O potencial de poluição do efluente e aumento da demanda de água, destacam a necessidade de desenvolver tecnologia de tratamento de água que permita a redução de poluentes e seu reuso (SELVAMURUGAN et al., 2010).

As plantas de processamento industrial de café geram um grande volume de efluente apresentando coloração marrom escuro e contendo diferentes macromoléculas. Em ambientes aquáticos, efluente marrom escuro pode gerar problemas ambientais devido a opacidade e alta demanda química e biológica, causando eutrofização, bloqueio de luz e afetando a fotossíntese (TOKUMURA et al., 2006a);(TOKUMURA; ZNAD; KAWASE, 2008).

Em relação a cor, no efluente de café a coloração é atribuída as melanoidinas. Em geral, as melanoidinas são formadas produtos finais coloridos da reação de Maillard são materiais macromoleculares marrom escuro contendo nitrogênio. As melanoidinas do café consistem em grupos de ligantes como taninos, polissacarídeos, peptídeos e suas combinações (MORALES; FERNÁNDEZ-FRAGUAS; JIMÉNEZ-PÉREZ, 2005). Alguns trabalhos estudaram a ozonização e a combinação ozônio e o peróxido de

hidrogênio para remoção de cor a partir de melanoidinas de melaço de cana-de-açúcar (COCA; PEÑA; GONZÁLEZ, 2005; PEÑA et al., 2003).

Em relação a cafeína, esta é uma das substâncias psicoativas legal mais consumida no mundo. Ela também é encontrada em diferentes bebidas, alimentos e medicamentos. Além disso, a cafeína é classificada como um produto farmacêutico e de cuidados pessoais (PPCP) e em muitos estudos tem sido detectada em águas naturais, sendo utilizado como um marcador químico para poluição das águas superficiais (BUERGE et al., 2003). Devido suas características como alta solubilidade ($21,7 \text{ g L}^{-1}$), volatilidade desprezível e entrada contínua no sistema de esgoto por meio de muitas fontes antropogênicas, a cafeína provavelmente é um composto persistente na água, devido sua resistência ao tratamento biológico convencional. Nos estudos relacionados com compostos emergentes, a cafeína é identificada em baixas concentrações $\mu\text{g L}^{-1}$ em estações de tratamento de efluentes (ETE) (TROVÓ et al., 2013), assim como em águas superficial e potável (SODRÉ; LOCATELLI; JARDIM, 2010).

Neste momento, a cafeína ainda não ser uma ameaça em larga escala, são necessárias mais pesquisas sobre sua ocorrência em águas naturais e sua toxicidade crônica para organismos aquáticos. Tem sido relatado que uma dose única de 5 a 10 g de cafeína em humanos pode ser letal e a intoxicação por cafeína (ou cafeinismo) pode ser observada em dose única de 250 mg (PRICE; FLIGNER, 1990). Os sintomas do cafeinismo incluem ansiedade, inquietação, interrupção do sono e frequência cardíaca anormalmente rápida (HEISHMAN; HENNINGFIELD, 1992). Com o potencial da toxicidade da cafeína, torna-se necessário avaliar o risco representado pela sua ocorrência ambiental generalizada.

Na literatura são encontrados estudos para tratamento de efluente sintético de café. Os pesquisadores Tokumura et al. (2008) utilizaram o processo foto-Fenton para remoção de cor do efluente sintético de café. Nos estudos de Yamal et al.(2012) investigaram a influência da dosagem de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) utilizando processo foto-Fenton para degradação de cafeína e redução de TOC em um efluente sintético de café. Satori e Kawase (2014) avaliaram utilização da fotocatalise heterogênea ZnO para

remoção de cor para efluente sintético de café. Novita (2016) estudou tratamento de efluente sintético de café utilizando tratamento biológico.

1.1.2 PROCESSO OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA)

Com o objetivo de melhorar a remoção de cor e a degradação de compostos orgânicos como cafeína, recorre-se aos processos oxidativos avançados (POA). Os POAs são um dos processos que apresentam maior eficiência no tratamento de efluentes atualmente e possibilitam a remoção dos compostos recalcitrantes ou modificação em constituintes mais simples e biodegradáveis.

Os processos oxidativos avançados (POA) podem ser caracterizados pela geração de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), agente oxidante ($E^0 = 2,8\text{V}$). Os radicais hidroxila são extremamente instáveis e reativos. Através de sua alta reatividade, eles atacam as moléculas orgânicas pela abstração de um átomo de hidrogênio ou pela adição às duplas ligações (AMORIM; LEÃO; MOREIRA, 2009). O radical hidroxila é produzido a partir de oxidantes como ozônio (O_3), ou a partir de combinação de fortes oxidantes como O_3 e em meio alcalino (OH^-), O_3 e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) ou íons ferroso (Fe^{2+}) ou férrico (Fe^{3+}) com H_2O_2 e a combinação destes com radiação ultravioleta (UV).

1.1.2.1 Ozonização

A ozonização é uma das técnicas de oxidação química que promove a decomposição completa ou parcial de compostos orgânicos de difícil degradação. É considerada um método em potencial para eliminação de impurezas orgânicas na água. Entretanto, as reações do ozônio são conhecidas pela sua alta especificidade e seletividade, o que levou a ampla aplicação do ozônio em química analítica e na síntese de substâncias orgânica (Hoigné et al., 1983). Porém, ele é altamente reativo e instável, não podendo ser transportado ou armazenado no local de aplicação.

O ozônio (O_3) é um agente oxidante, capaz de participar de um grande número de reações com compostos orgânicos e inorgânicos, reagindo rapidamente com compostos orgânicos solúveis, oxidando-os a molécula

menores e/ou menos tóxicas. O processo mais difundido para a produção de ozônio, o efeito corona (descarga eletroquímica), foi obtido por von Siemens, em 1857, por meio da conversão de cerca de 3 a 8% de O_2 em O_3 , em um tubo gerador de ozônio, desenvolvido, com base no processo de descarga eletroquímica, que vem servindo de exemplo para maioria dos geradores de descarga elétrica (DA SILVA; SANTANA; BOODTS, 2003).

A geração de ozônio pelo efeito corona baseia-se na aplicação de uma tensão alternada (aproximadamente 10 kV), sobre dois eletrodos, com ar ou oxigênio em dois tubos concêntricos de vidro, cobertos, externamente e internamente, por uma camada de estanho. Nesse processo, as moléculas de oxigênio se decompõem em O^\bullet , que se combina com O_2 , resultando na formação de O_3 , segundo as equações 1.1 e 1.2



Alguns fatores afetam a eficiência do efeito corona para produção de O_3 , sendo: temperatura do gás; teor do oxigênio; presença de contaminantes na fase gasosa; concentração inicial do ozônio; energia elétrica; fluxo de gás.

No trabalho de Boczkaj e Fernandes (2017) foi mostrado que o ozônio, por si só, não é capaz de prover um elevado grau de mineralização do efluente, por apresentar pequenas taxas de redução de COT (carbono orgânico total), mesmo associado a outros POA. No entanto, ozonização mostra que ocorre alguma alteração na estrutura química dos compostos, já que se tem observado um aumento na biodegradabilidade, além de haver a possibilidade de liberação de compostos intermediários com maior toxicidade para vida aquática (ALMEIDA et al., 2004).

O ozônio apresenta capacidade oxidante desejável para utilização em tratamento de água e efluentes. Diferentemente de outros oxidantes, o ozônio pode degradar poluentes por meio de dois mecanismos, o ataque direto do O_3 molecular (reação direta) e o ataque via radicais hidroxila (OH^\bullet), ou seja, por reação indireta (POA).

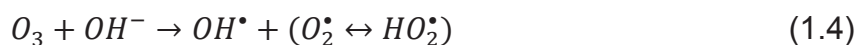
Em meio ácido, a rota de oxidação do ozônio ocorre pelo ataque direto eletrofílico por ozônio molecular (ozonólise) Eq (1.3). Uma reação seletiva

resultando na formação de ácidos carboxílicos como produtos finais que não podem ser oxidados adicionalmente por ozônio molecular.



em que: R é composto orgânico e R_{ox} composto oxidado. Compostos susceptíveis a ozonólise são aquelas que apresentam ligações dupla C=C, grupos funcionais específicos (ex.: OH, CH₃, OCH₃) e átomos carga negativa (N, P, O, S) (ALVARES; DIAPER; PARSONS, 2001).

Em faixa de pH alcalino, o ozônio se decompõe para radical hidroxila não seletivo, que atacam poluentes orgânicos como Eqs (1.4, 1.5)



Onde R'_{ox} representa os produtos orgânicos oxidados por reações por radicais.

Portanto, o pH do efluente é um fator importante determinante a eficiência de ozonização, uma vez que pode alterar as rotas de degradação, bem como a cinética. A ozonização é normalmente acoplada com um outro oxidante como peróxido de hidrogênio (H₂O₂) ou irradiação ultravioleta (UV) para aumentar a formação de radicais hidroxila na fase aquosa (MANTZAVINOS; PSILLAKIS, 2004; (AGUSTINA; ANG; VAREEK, 2005).

1.1.2.2 Ozônio combinado com outros agentes oxidantes

Pode se perceber que os mecanismos reacionais apresentados pelo processo de ozonização e O_3/OH^- demonstram limitações, que afetam principalmente a mineralização dos contaminantes. No intuito de aumentar a velocidade reacional e a eficiência dos processos oxidativos, tem sido estudado as associações química (H₂O₂) e/ou física (radiação UV) com ozônio.

Alguns trabalhos com associação entre ozônio e radiação UV, apresentaram uma melhora sobre a ozonização. Os pesquisadores Chang et al. (2012) estudaram a degradação de composto farmacêutico, ácido mefenâmico (MEF), utilizando ozonização e processo O_3/UV . De acordo com os pesquisadores, observou-se que o processo O_3/UV apresentou reação mais

rápida em relação a ozonização e uma melhora no desempenho na eficiência e na eficácia da degradação do MEF.

Além disso, a associação entre o ozônio e o peróxido de hidrogênio promovem uma melhora no desempenho em relação a ozonização. Oh et al. (2014) estudaram a degradação de endotoxina por diversas técnicas de tratamento. Neste estudo foi observado que, ao contrário da cloração, somente ozônio e o sistema radiação ultravioleta foram efetivos para oxidação da endotoxina. Os pesquisadores concluíram que a oxidação pelos radicais hidroxila (HO^\bullet) a partir dos POA, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, reduziram a atividade inflamatória, que é uma das atividades tóxicas da endotoxina.

A integração entre processos físico-químicos e POAs estão sendo mais estudados. Os pesquisadores Zayas-Pérez et al. (2007) estudaram o tratamento de efluente real de café utilizando associação entre coagulação/floculação mais processos baseados em ozônio. Dentre os processos baseados em ozônio, o processo $\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ foi mais eficaz para redução de demanda química de oxigênio (DQO), cor e turbidez.

Alguns estudos demonstram que a associação de peróxido de hidrogênio e radiação UV com ozônio obtiveram os melhores resultados de oxidação. Lucas et al. (2010) estudaram o tratamento de efluente de vinícola utilizando processos baseados em ozônio. Os pesquisadores concluíram efetividade de oxidação $\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2 > \text{O}_3/\text{UV} > \text{O}_3 > \text{UV}$, para pH 4. Também observou que, a taxa de remoção de DQO e de TOC foi aumentada com aumento do pH neutro (pH 7) e pH alcalino (pH 10). Guzmán et al. (2016) estudaram o tratamento de efluente de cítricos utilizando diferentes associações entre ozônio (O_3 , O_3/OH^- , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$), além do processo solar-Fenton.

Em relação a aplicação de planejamento experimental, alguns trabalhos utilizando processos baseados em ozônio são encontrados em literatura. Arslan et al. (2014) estudaram O_3/UV e $\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ como alternativas de pré-tratamento de efluentes hospitalares. Utilizou-se planejamento experimental e metodologia de superfície de resposta para avaliar o desempenho dos processos oxidativos. Zangeneh et al. (2014) estudaram tratamento de efluente contendo um composto orgânico linear alquil benzeno (LAB) utilizando oxidantes (O_3 , H_2O_2 , UV) e suas combinações. Os pesquisadores concluíram

com a radiação ultravioleta (O_3/UV , H_2O_2/UV e $O_3/UV/H_2O_2$) apresentaram maior eficiência de remoção de DQO aumentou significativamente em relação aos oxidantes (O_3 , H_2O_2 , UV fotólise).

1.1.3 INFLUÊNCIA DE PARÂMETROS EM PROCESSO DE OZONIZAÇÃO

A eficiência do processo de ozonização sofre a influência de alguns parâmetros, tais como: qualidade do efluente, pH, concentração de ozônio, concentração de inibidores, temperatura, composição e concentração de impurezas orgânicas e cor do efluente

1.1.3.1 Efeito do pH

O pH é um dos fatores que mais influencia na ozonização, e reflete diretamente na eficiência e na velocidade de degradação de compostos. Além disso é visto que quanto maior o pH, mais eficiente a degradação. Essa é uma das razões pela qual (LI et al., 2008) descrevem como a principal variável do processo.

Por isso, o ajuste do pH do meio reacional pode tornar o tratamento do efluente muito mais econômico, do ponto de vista do tamanho do reator e da redução do consumo de ozônio, permitindo aplicação comercial visando o aumento da eficiência de sistemas reacionais compostos de interestágios de alimentação cáustica (BRITTO; RANGEL, 2008; MATHESWARAN; MOON, 2009).

1.1.3.2 Efeito da concentração e tipo de contaminante

Um aspecto importante que deve ser considerado em processos de oxidação com ozônio é a presença da matéria orgânica natural pela possibilidade de agir/interferir como inibidora ou promotora no mecanismo de decomposição do ozônio em radicais hidroxila ($\cdot OH$).

Quando há uma quantidade inicial maior de matéria orgânica a ser oxidada, ocorre um aumento no consumo de ozônio, diminuindo a

concentração deste na solução e reduzindo a velocidade de remoção. (BELTRÁN, 2004).

O tipo de contaminante também influencia devido aos subprodutos (intermediários) que são formados durante a reação. Os subprodutos formados nessas reações de oxidação são geralmente compostos oxigenados de baixa massa molar (como ácidos orgânicos, cetonas e aldeídos), mais polares, hidrofílicos e biodegradáveis que seus precursores. Estes compostos impedem que a mineralização completa do efluente seja atingida, constituindo assim como limitantes do processo (ASSALIN; DA SILVA; DURÁN, 2006).

1.2. MATERIAL E MÉTODOS

1.2.1 REAGENTES

As soluções de café foram preparadas com café solúvel comercial em pó, Café Iguazu Gourmet (Café Iguazu, Brasil) em água destilada.

Metanol (HPLC, Panreac, Espanha, CAS: 67-56-1), água milli-Q foram utilizadas como fase móvel para análise de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) para identificar a cafeína.

O ajuste de pH foi utilizado solução aquosa de 0,1 mol L⁻¹ de H₂SO₄ (95%, Synth, CAS 7664-93-9) e solução aquosa de 0,1 mol L⁻¹ de NaOH (Merck, CAS:1310-73-2).

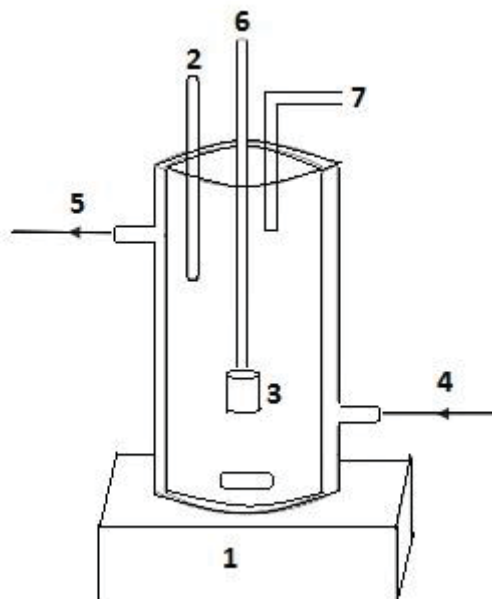
Para actinometria (APÊNDICE 1) foi formado oxalato férrico utilizou-se oxalato de potássio (K₂C₂O₄.H₂O, P.A., Synth, CAS: 6487-48-5), cloreto férrico (FeCl₃.6H₂O, P.A., Synth, CAS: 10025-77-1), acetato de sódio (CH₃COONa.3H₂O, P.A., Synth, CAS: 6131-90-4), 1,10-fenantrolina (C₁₂H₈N₂.H₂O, P.A., Synth, CAS: 5144-89-8), sulfato ferroso (FeSO₄.7H₂O, P.A., Vetec, CAS: 10028-22-5).

Para os testes de toxicidade (APÊNDICE 2) foi utilizado microcrustáceo (*Artemia salina*) e sal marinho, controle positivo (dodecil sulfato de sódio, SDS, P.A., Sigma Aldrich, CAS 151-21-3) e controle negativo (água salina).

1.2.2 REATOR

O sistema de ozonização, quando utilizado os processos com O_3 e O_3/UV foram semelhantes. Os experimentos de ozonização foram realizados em reator encamisado de diâmetro 90 mm e altura 250 mm. O volume útil do reator 1000 mL. A mistura O_2/O_3 foi borbulhado no reator por um tubo de vidro e na extremidade um dispersor de gás. O ozônio foi gerado a partir de ar ambiente, por efeito corona por um gerador de ozônio (O3R). A temperatura da solução foi mantida constante utilizando um banho termostático (Visomes V550). Esquema do sistema reacional de ozonização está representado na FIGURA 1.1.

FIGURA 1.1 - SISTEMA REACIONAL PARA OZONIZAÇÃO.



1 agitador magnético, 2 ponto de coleta de amostra; 3 dispersor de ozônio; 4 entrada da água da camisa; 5 saída de água da camisa; 6 tubo de vidro; 7 tubo saída de ozônio residual.

Para o processo de ozonização com irradiação ultravioleta (O_3/UV), foi utilizado o mesmo sistema reacional que foi utilizada para a ozonização. A lâmpada de vapor de mercúrio de 125W sem o bulbo de proteção foi a fonte de radiação ultravioleta (UV), inserida na solução por meio de um bulbo de quartzo (UV-C).

As amostras foram retiradas em tempos pré-determinados e a solução de sulfito de sódio (Na_2SO_3) foi utilizada para interromper a reação com ozônio residual. Em seguida, as amostras são filtradas em membranas de PVDF (Millipore) com porosidade $0,45 \mu m$ e analisadas para TOC e HPLC.

1.2.3 DETERMINAÇÃO DE COR

Os espectros de absorção da solução sintética de café, na faixa de 190 a 800 nm, foram obtidos em um espectrofotômetro (ProAnálise UV 6100PC).

O monitoramento da remoção de cor do efluente de café foi absorvância no comprimento de onda 400 nm (TOKUMURA et al., 2006; TOKUMURA; ZNAD; KAWASE, 2008) SATORI; KAWASE, 2014). O percentual de remoção de cor foi calculado a partir da Eq (1.11):

$$\text{Remoção de Cor (\%)} = \frac{A_{400}^0 - A_{400}^t}{A_{400}^0} \quad (1.11)$$

em que, A_{400}^0 e A_{400}^t correspondem a absorvância inicial e absorvância das amostras a cada intervalo de tempo, no comprimento de onda de 400 nm.

1.2.4 DETERMINAÇÃO DE CAFEÍNA

A concentração de cafeína da solução de café foi avaliada por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) usando um cromatógrafo líquido com detector de arranjo de diodo (DAD) e injetor automático, sistema cromatográfico Agilent Technologies 1200 Series (Darmstadt, Alemanha).

Foram utilizadas uma coluna analítica 5 μm 4,6 x 150 mm Zorbax Eclipse XDB-C18 (Agilent Technologies), com detector de arranjo de diodo $\lambda = 273$ nm. Amostras foram injetadas por injetor automático e foi eluído por mistura 70:30 água milli-Q, metanol (filtrada milli-Q e Panreac grau HPLC, respectivamente), fluxo de 1,0 mL min^{-1} . O tempo de retenção da cafeína nas condições acima foi de 3,5 min.

O percentual de degradação de cafeína é calculado pela Eq. (1.12):

$$\text{Degradação de Cafeína (\%)} = \frac{C_{\text{caf}}^0 - C_{\text{caf}}^t}{C_{\text{caf}}^0} \times 100\% \quad (1.12)$$

em que C_{caf}^0 e C_{caf}^t são a concentração de cafeína inicial e a concentração medida de cada amostra cada intervalo de tempo.

1.2.5 PLANEJAMENTO DE PLACKETT BURMAN PARA OZONIZAÇÃO

Neste trabalho, o planejamento Plackett-Burman foi aplicado para oito experimentos para avaliar a influência das quatro variáveis, como parâmetros operacionais (pH, concentração de ozônio, concentração de café e temperatura) e as variáveis resposta (remoção de cor e degradação de cafeína) para ozonização. Para cada parâmetro operacional foi testado dois níveis codificados (-1) para nível inferior e (+1) para nível superior, estão apresentados na TABELA 1.1. A versão do *software* de pacote estatístico

STATISTICA 11 (Stat Soft, EUA) foi usada para análise de planejamento experimental e processamento de dados.

TABELA 1.1– FATORES E NÍVEIS UTILIZADOS PARA O PLANEJAMENTO PLACKETT-BURMAN PARA O PROCESSO DE OZONIZAÇÃO NO TRATAMENTO DO EFLUENTE DE CAFÉ.

FATORES	NÍVEIS	
	(-1)	(+1)
X ₁ - Concentração de café (mg/L)	300	500
X ₂ – Concentração de ozônio (mg/L)	5	15
X ₃ – pH	3	8
X ₄ - Temperatura (°C)	20	30
X ₅ , X ₆ , X ₇ - Fatores <i>dummy</i>		

Neste caso, foi aplicado um planejamento de Plackett-Burman PB 7/8, pode avaliar até 7 fatores, no entanto, para este estudo foi utilizado quatro fatores. Os fatores (X₅, X₆ e X₇) foram denominados “*dummies*”, por não apresentar significados “real”, no entanto são necessários para a matriz e para o cálculo do planejamento.

A escolha das faixas de trabalhos foram baseados na literatura. A concentração de café (X₁) foi baseado no trabalho de (TOKUMURA et al., 2006a) que avaliou nesta faixa para processo foto-Fenton. A concentração de ozônio (X₂) utilizou-se o nível inferior fornecido pelo ozonizador. A faixa de pH (X₃) foi escolhida para estudar uma condição em pH ácido e uma condição em pH alcalino, devido a rota de oxidação do ozônio. Em relação a temperatura, a escolha foi baseada na temperatura ambiente que pode aplicado a ozonização.

1.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A matriz do planejamento experimental de Plackett-Burman com valores de resposta Y_1 (percentual de remoção de cor) e Y_2 (percentual de degradação de cafeína) para a ozonização são apresentados na TABELA 1.2.

TABELA 1.2 – PLANEJAMENTO PLACKETT-BURMAN COM VARIÁVEIS RESPOSTAS: PERCENTUAL DE REMOÇÃO DE COR (Y_1) E PERCENTUAL DE DEGRADAÇÃO DE CAFEÍNA (Y_2).

Exp.	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6	X_7	Y_1 (%)	Y_2 (%)
1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	44,45	37,49
2	1	-1	-1	-1	-1	1	1	43,74	29,28
3	-1	1	-1	-1	1	-1	1	46,27	52,46
4	1	1	-1	1	-1	-1	-1	49,75	44,13
5	-1	-1	1	1	-1	-1	1	65,52	65,64
6	1	-1	1	-1	1	-1	-1	55,57	50,65
7	-1	1	1	-1	-1	1	-1	74,71	64,24
8	1	1	1	1	1	1	1	65,10	59,30

Pela TABELA 1.2 observou-se que em 30 minutos de ozonização o percentual de remoção de cor do efluente de café foi na faixa entre 43 a 74%. Em relação ao percentual de degradação de cafeína atingiu 65%. Observou também que nas condições alcalinas, ou seja, em pH inicial 8 apresentou melhores percentuais de remoção de cor e de degradação de cafeína. Isso ocorreu devido em condições alcalinas, a oxidação indireta, ou seja, ozônio é degradado em compostos radiculares, principalmente em radicais hidroxila (OH^\bullet), favorecendo a degradação da cafeína e remoção de cor.

Pela TABELA 1.3 apresenta-se a análise de variância (ANOVA) para variável resposta percentual de remoção de cor (Y_1) e percentual de degradação de cafeína (Y_2). Com 95% de confiança, observou que o pH (X_3) foi a variável estatisticamente significativa ($p < 0,05$) para duas variáveis respostas Y_1 (remoção de cor) e Y_2 (degradação de cafeína).

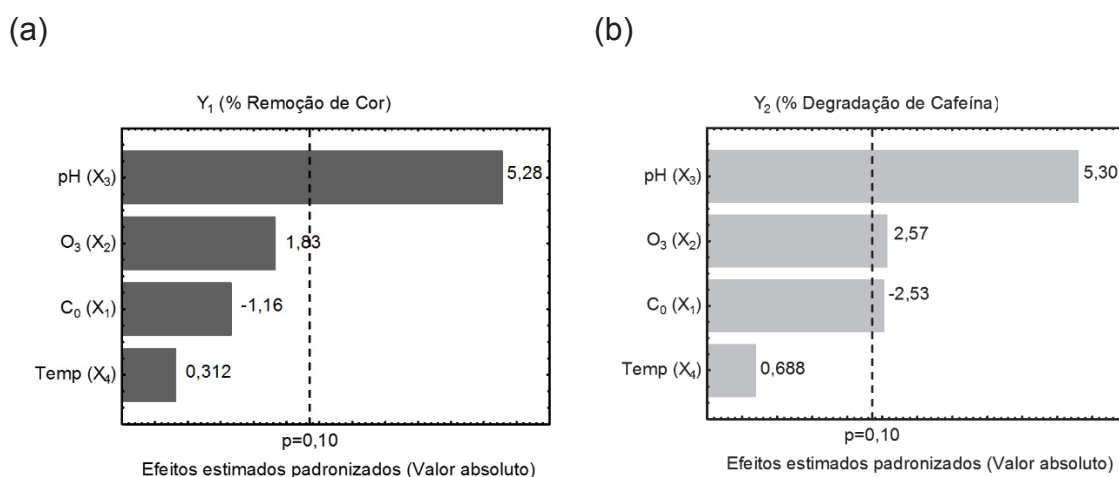
TABELA 1.3 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA) PARA VARIÁVEIS RESPOSTAS PERCENTUAL DE REMOÇÃO DE COR (Y_1) E PERCENTUAL DE DEGRADAÇÃO DE CAFEÍNA (Y_2) PARA OZONIZAÇÃO DO EFLUENTE DE CAFÉ

FATORES	Y_1 (% REMOÇÃO DE COR)					Y_2 (% DEGRADAÇÃO DE CAFEÍNA)				
	SQ	gl	MQ	F	p	SQ	gl	MQ	F	p
(1) C_0	35,23	1	35,23	1,34	0,331	166,2	1	166,2	6,39	0,086
(2) O_3	88,07	1	88,07	3,35	0,165	171,7	1	171,7	6,60	0,083
(3)pH	735,0	1	735,0	27,93	0,013	731,2	1	731,2	28,09	0,013
(4)Temp	2,569	1	2,569	0,10	0,775	12,34	1	12,34	0,47	0,541
Erro	78,94	3	26,31			78,09	3	26,03		
Total	939,8	7				1160	7			

SQ (soma dos quadrados), gl (graus de liberdade), MQ (Média dos quadrados)

No entanto, o planejamento de Plackett-Burman (PB) é um teste preliminar e de triagem e é possível ampliar o nível de confiança para $\alpha = 0,10$. A FIGURA 1.2 apresenta os gráficos de Pareto para variável resposta percentual de remoção de cor (a) e o percentual de cafeína (b). Observou que para as duas variáveis respostas, a variável (X_3) pH foi mais significativo ($p < 0,10$). A variável (X_4) temperatura não foi significativa ($p > 0,10$) para as duas variáveis respostas.

FIGURA 1.2 - GRÁFICO DE PARETO DOS EFEITOS ESTIMADOS DE QUATROS FATORES (a) PERCENTUAL DE REMOÇÃO DE COR (Y_1); (b) PERCENTUAL DE DEGRADAÇÃO DE CAFEÍNA (Y_2).



A FIGURA 1.2 apresenta os gráficos de Pareto para as duas respostas: percentual de remoção de cor (Y_1) (FIGURA 1.2a) e percentual de degradação de cafeína (Y_2) (FIGURA 1.2b). Pela FIGURA 1.2, observa-se para duas

variáveis respostas, os fatores estão ordenados da mesma forma decrescente (pH, O₃, C₀ e Temperatura).

Para FIGURA 1.2a, observou que somente o pH foi estatisticamente significativo ($p < 0,10$) para remoção de cor (Y_1). Ou seja, nas condições pH alcalino foram favoráveis para remoção de cor do efluente de café.

Para FIGURA 1.2b, aumento do nível de significância ($\alpha = 0,10$), além do pH, a concentração de ozônio e a concentração inicial de café foram significativos ($p < 0,10$). Para FIGURA 1.2b, para degradação de cafeína (Y_2) foi favorecida com aumento da concentração de ozônio (X_2). No entanto, o aumento da concentração inicial de café (X_1) apresentou diminuição do percentual de cafeína (Y_2). Em ambas variáveis respostas (Y_1 e Y_2), a temperatura não foi estatisticamente significativo ($p > 0,10$).

1.4 CONCLUSÃO

O processo de ozonização é influenciado por diversos parâmetros operacionais como concentração de ozônio, concentração de café, pH inicial e temperatura. Logo, a aplicação de métodos estatísticos, como o planejamento experimental auxilia na avaliação dos parâmetros que realmente influenciam no processo de tratamento do efluente.

Logo, foi aplicado um planejamento de Plackett-Burman para ozonização, com as variáveis resposta percentual de remoção de cor e percentual de degradação de cafeína, e determinou que o pH foi a variável estatisticamente significativa ($p < 0,05$). Além disso, observou-se que a temperatura não foi estatisticamente significativa ($p > 0,05$) para remoção de cor e degradação de cafeína. A concentração de ozônio e a concentração inicial de café são significativos quando se aumentou o nível de significância para $\alpha = 0,10$.

A partir destes estudos foi possível determinar dados para a utilização de planejamento experimental para ozonização e para processo O_3/UV .

**CAPÍTULO 2 - APLICAÇÃO DE METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE
RESPOSTA PARA TRATAMENTO DE EFLUENTE DE CAFÉ POR
OZONIZAÇÃO E O₃/UV**

O conteúdo deste capítulo faz parte do artigo publicado na revista Ozone: Science & Engineering (JCR 2016: 0,86 e Qualis CAPES B4).

RESUMO

O capítulo reporta um estudo utilizando a ozonização (O_3) e a combinação ozônio/ultravioleta (O_3/UV) para remoção de cor e degradação de cafeína a partir efluente sintético de café utilizando metodologia de superfície de resposta (RSM) de segunda-ordem com planejamento composto central de face centrada (CCF) com 3 níveis. Os efeitos de concentração de O_3 , pH inicial e tempo reacional foram examinados para ambos processos. O tempo reacional e o pH foram estatisticamente significativos para a degradação de cafeína e remoção de cor. Para a ozonização foram observados maiores percentuais de degradação de cafeína e de remoção de cor em condições alcalinas, indicando que ocorreu a reação indireta do ozônio, pela geração de radicais hidroxila. Em relação ao processo O_3/UV foi observado menores percentuais de degradação de cafeína e de remoção de cor ocorreram em pH neutro, indicando efeito adverso devido à baixa dissolução de ozônio e conseqüentemente menor produção de radicais hidroxila livres. Os resultados mostraram que ozonização e O_3/UV foram técnicas eficientes para remoção de cor (85% e 99%, respectivamente) e para degradação de cafeína (88% e 98%, respectivamente).

Palavras-chave: ozônio; O_3/UV ; efluente de café; metodologia de superfície de resposta; processo oxidativo avançado; processo combinado.

2.1 INTRODUÇÃO

A indústria de café utiliza uma grande quantidade de água para suas operações de processo. O volume de água utilizado é estimado entre 80 a 93 m³ ton⁻¹ de café em grão (SHANMUKHAPPA; ANANDA ALWAR; SRINIVASAN, 1998) e cerca de 50% deste volume específico torna-se efluente (ZAYAS PÉREZ; GEISLER; HERNANDEZ, 2007). O efluente gerado a partir das plantas de processamento de café tem como características a coloração marrom e a presença de diferentes macromoléculas como a cafeína e os polifenóis (como as melanoidinas).

As melanoidinas do café consistem em grupos ligantes como taninos, polissacarídeos e combinações dentre eles (MORALES; FERNÁNDEZ-FRAGUAS; JIMÉNEZ-PÉREZ, 2005). Estas macromoléculas são de difícil degradação pelos processos de tratamento biológicos e são responsável pela coloração do efluente (ZAYAS PÉREZ; GEISLER; HERNANDEZ, 2007). Logo, a poluição gerada a partir de lançamento do efluente colorido resulta em opacidade e alta demanda biológica e química de oxigênio, causando eutrofização, bloqueio de luz e afetando fotossíntese (TOKUMURA et al., 2006b; YAMAL-TURBAY; GRAELLS; PÉREZ-MOYA, 2012).

Rosal et al. (2009) constataram que a cafeína foi detectada nos sistemas de tratamento de efluentes. Logo, devido as características físico-químicas da cafeína, como alta solubilidade em água e baixa volatilidade, além falta de fontes biogênicas, a cafeína tem sido proposta como um traçador de poluição doméstico.

Considerando que o lançamento direto do efluente de café nos corpos hídricos cause impactos ambientais, alguns estudos anteriores utilizaram o tratamento biológico (DINSDALE; HAWKES; HAWKES, 1997; FIA et al., 2012; ROSSMANN et al., 2013; SELVAMURUGAN et al., 2010), mas estes processos requerem um longo tempo (poucos meses) para remoção de cor.

Neste contexto, os processos oxidativos avançados (POA) são capazes de tratar efluentes complexos em períodos relativamente curtos (poucas horas) e sob condições controladas (VILLANUEVA-RODRÍGUEZ et al., 2014).

Alguns POAs tem sido utilizados para tratamento de solução sintética de café como processo Fenton (H₂O₂ e Fe²⁺) (TOKUMURA et al., 2006b;

TOKUMURA; ZNAD; KAWASE, 2008; YAMAL-TURBAY; GRAELLS; PÉREZ-MOYA, 2012) e fotocatalise heterogênea com ZnO (SATORI; KAWASE, 2014). Após a reação (Fenton e fotocatalise heterogênea), estes processos geram lodo (ferro, fotocatalisador), como passivo ambiental e conseqüentemente uma operação unitária deve ser adicionada para remoção destes e destinação apropriados.

Ozônio (O_3), forte oxidante, tem sido proposto para oxidar muitos compostos orgânico em substâncias de baixa massa molar. As vantagens do ozônio incluem a capacidade de remoção de cor, turbidez do efluente (ASHRAF et al., 2016) e aumento da eficiência da degradação em pH alcalino e baixas temperaturas (BOCZKAJ; FERNANDES, 2017). A ozonização tem capacidade de remoção de cor e dos compostos orgânicos em uma única etapa, além de ser facilmente instalado e operado. Finalmente, todo o ozônio residual é decomposto em oxigênio, isso não comprometendo as próximas etapas ou processos (CHU; MA, 2000).

Além disso, o ozônio gasoso pode ser aplicado diretamente no efluente a ser tratado. Outra vantagem do uso do ozônio seja não aumentar o volume do efluente e não formar lodo, e tempo reacional entre ozônio e poluente é curto quando comparado com outros POAs (PREETHI et al., 2009). Além disso, ozônio em água apresenta duas rotas: oxidação direta dos compostos por reações específicas utilizando ozônio molecular e oxidação indireta por rota não-seletiva radicalar envolvendo produção de radicais hidroxila livres, produzidos a partir da decomposição do ozônio e a partir das reações entre ozônio e alguns compostos orgânicos e inorgânicos em água (HOIGNÉ; BADER, 1983).

A principal desvantagem da ozonização (O_3) é a baixa mineralização. Desta forma, uso da luz ultravioleta em combinação com ozônio (processo O_3/UV) torna o processo mais eficaz na remoção de orgânicos quando comparado à ozonização (FU et al., 2015; GONG; LIU; SUN, 2008; RAO; CHU, 2009). Logo, a combinação entre ozônio com UV e/ou H_2O_2 , que produz radicais hidroxila, peroxila e superóxido, deve acelerar sinergicamente a remoção de matéria orgânica a partir de efluentes de matrizes complexas. A ozonização e suas combinações são altamente eficientes no tratamento de vários tipos diferentes de efluentes reais, como óleo de azeite, vinhos, efluente

de pocilga, corantes, fenóis (BOCZKAJ; FERNANDES, 2017), produtos farmacêuticos e de higiene pessoal (ESPLUGAS et al., 2007; GOMES et al., 2017) e edulcorantes (HU; ZHANG; HU, 2017).

A ozonização tem sido utilizado para remoção de cor de melanoidinas a partir do melaço. Peña et al., 2003 observaram 93% de remoção de cor. Entretanto, eles não apresentaram remoção de carbono orgânico total (TOC). Os pesquisadores Coca et al. (2005) observaram 76% e 89% de remoção de cor por ozonização e O_3/H_2O_2 respectivamente.

O planejamento experimental e a metodologia de superfície de resposta (RSM) são técnicas estatísticas úteis para identificar e otimizar os fatores que influenciam no processo sendo utilizados para redução de números de experimentos (CRISTÓVÃO et al., 2014). A metodologia RSM tem sido aplicado para otimizar o tratamento de efluente hospitalar (ARSLAN; VELI; BINGÖL, 2014) e efluente de produto farmacêutico (IM et al., 2012) utilizaram a ozonização e os processos baseados em ozônio.

O objetivo deste trabalho foi determinar as condições experimentais ótimas para o tratamento de efluente de café por ozonização e combinação O_3/UV , utilizando metodologia de superfície de resposta (RSM) baseado no planejamento composto central de face centrada (CCF). Foram avaliados a partir das variáveis respostas remoção de cor e degradação de cafeína de efluente sintético de café.

2.2 MATERIAL E MÉTODOS

2.2.1 EFLUENTE DE CAFÉ E OZONIZAÇÃO

O efluente sintético de café foi preparado café instantâneo em pó, Café solúvel Gourmet (Café Iguazu, Brasil) em água destilada conforme os trabalhos (SATORI; KAWASE, 2014; TOKUMURA et al., 2006b).

Os experimentos foram realizados em um reator cilíndrico em borosilicato, com o diâmetro de 0,09 m e a altura de 0,25 m. O volume de trabalho foi 1 L, e todos experimentos foram realizados em semi-batelada. O reator encamisado estava acoplado com o banho termostático e a temperatura foi mantida a 20° C. A solução foi agitada por agitador magnético para assegurar a mistura completa dos reagentes. Todos os experimentos foram realizados sem a adição de solução tampão, para ajuste de pH durante o processo de remoção de cor.

O gerador de ozônio (O₃ Philizon, Brasil), tem capacidade de produção de 6 g O₃ h⁻¹ e foi utilizado para produzir o ozônio a partir do ar ambiente pelo princípio da descarga eletroquímica (efeito corona). O ozônio gasoso (mistura de O₃ e O₂) foi introduzido na solução do reator, a partir de tubo de vidro acoplado com uma pedra cilíndrica porosa. A geração de ozônio (fluxo de ozônio de alimentação) e ozônio não consumido foi determinado por balanço de massa. A perda de ozônio medida pelo método iodométrico foi considerado não significativo. O ozônio consumido em relação ao ozônio alimentado foi entre 30 a 35% de acordo com a literatura (GUZMÁN et al., 2016). A taxa de alimentação de ozônio foi de entre 0,3 a 0,9 g O₃ h⁻¹ e a concentração gasosa de ozônio entre 5 a 15 mg O₃ L⁻¹ de acordo com a curva de calibração do fabricante do ozonizador (APÊNDICE 3). As amostras foram coletadas com uma seringa acoplada com tubo de silicone. As amostras foram retiradas para quantificação de cor e de concentração de cafeína. A solução de tiosulfato (1 g L⁻¹ Na₂S₂O₃) foi utilizado para neutralizar ozônio residual e H₂O₂ e encerrar os experimentos.

O processo O₃/UV utilizou uma fonte luminosa artificial por meio de uma lâmpada de vapor 125W (Philips) acoplada com bulbo de quartzo. A intensidade da incidência UV-C da lâmpada foi medida com um actinômetro

químico baseado em ferrioxalato de potássio (HATCHARD; PARKER, 1956). A intensidade da radiação de $4,6 \cdot 10^{-7}$ Einstein $L^{-1} s^{-1}$ foi obtida e o rendimento quântico $\phi (Fe^{II}) = 1.25$ (GOLDSTEIN; RABANI, 2008).

2.2.2 MÉTODOS ANALÍTICOS

A remoção de cor do efluente de café foi medida a partir da absorbância a 400 nm (SATORI; KAWASE, 2014; TOKUMURA et al., 2006b; TOKUMURA; ZNAD; KAWASE, 2008) utilizando espectrofotômetro UV-Vis (ProAnálise, Brasil).

A concentração de cafeína foi medida por cromatografia líquida de alta performance (HPLC-UV/DAD) utilizando um cromatógrafo Agilent Technologies 1200 Series (Agilent, Santa Clara, EUA) equipado com um *degasser* para fase móvel, uma bomba quartenária, injetor automático e detector de arranjo diodo UV. Utilizou-se uma coluna analítica Zorbax Eclipse XDB-C18 (Agilent Technologies), $5 \mu m \times 4,6 mm \times 150 mm$, a temperatura de $25^\circ C$ e um detector de arranjo diodo em 273 nm. As amostras foram eluídas por fase móvel utilizando a razão 70/30 mistura água/metanol (filtração milli-Q e J.T. Baker ultragradiente grau HPLC, respectivamente) vazão $1,0 mL min^{-1}$. O ajuste de pH inicial foi solução de café utilizou-se $0,1 M H_2SO_4$ e solução de $0,1 M NaOH$.

2.2.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

A metodologia de superfície de resposta (RSM) baseada em um planejamento composto central de face centrada (CCF) foi aplicado para desenvolver um modelo matemático em termos lineares, quadráticos e de interações, para processos de ozonização (O_3) e de O_3/UV com nível de probabilidade 5%.

Os efeitos das quatro variáveis independentes para processo de ozonização foram: concentração inicial de ozônio ($5 - 15 mg L^{-1}$, X_1), pH inicial ($3 - 8$, X_2), concentração inicial de café ($300 - 500 mg L^{-1}$, X_3) e tempo reacional ($15 - 45 min$, X_4), e duas variáveis respostas: remoção de cor (Y_1) e

degradação de cafeína (Y_2). Os experimentos consistiram em 28 experimentos, com quatro pontos centrais e seis pontos axiais e $\alpha = 1$.

Para a combinação ozônio com radiação UV (O_3/UV), um planejamento experimental (CCF) para três variáveis independentes foi empregado para os efeitos do pH inicial (3,8 – 9,2, X_1), concentração inicial de ozônio (5,3 – 14,7 $mg L^{-1}$, X_2) e tempo reacional (28 – 52 min, X_3), e para duas variáveis resposta: remoção de cor (Y_3) e degradação de cafeína (Y_4). Os experimentos totalizaram em 20 ensaios, com seis pontos centrais e seis pontos axiais e $\alpha = 1$.

O percentual de remoção de cor do efluente de café foi obtida utilizando Eq. (2.1)

$$\text{Remoção de cor (\%)} = \frac{A_{400}^0 - A_{400}^t}{A_{400}^0} \times 100 \quad (2.1)$$

onde A_{400}^0 é absorvância inicial e A_{400}^t é absorvância em função do tempo.

O percentual de degradação de cafeína foi obtido utilizando Eq. (2.2)

$$\text{Degradação de cafeína (\%)} = \frac{C_{caf}^0 - C_{caf}^t}{C_{caf}^0} \times 100 \quad (2.2)$$

onde C_{caf}^0 é a concentração inicial de cafeína, C_{caf}^t é a concentração de cafeína em função do tempo.

A metodologia de superfície de resposta (RSM) utiliza-se de combinações específicas do planejamento experimental para busca de melhor desempenho, a partir do conjunto de dados e variáveis resposta. Um polinômio de segunda-ordem Eq. (2.3) foi ajustado aos dados experimentais.

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{33} x_3^2 + \beta_{12} x_{12} + \beta_{13} x_{13} + \beta_{23} x_{23} \quad (2.3)$$

em que a remoção de cor ou degradação de cafeína em unidades codificadas, β_0 é constante, β_1 , β_2 e β_3 são coeficientes de regressão para efeitos lineares, β_{11} , β_{22} e β_{33} são coeficientes quadráticos e β_{12} , β_{13} e β_{23} são coeficientes de

interação. As equações seguintes, para cálculo das variáveis independentes X_i é comumente utilizado em termos codificados x_i , utilizando Eq. (2.4).

$$x_i = (X_i - X_0)/\Delta x \quad (2.4)$$

em que X_0 é valor não-codificado e X_i é ponto central e Δx apresenta mudança de passo. A metodologia de superfície de resposta (RSM) baseado no planejamento composto central de face centrada (CCF) requer um número de experimentos de acordo com $N = k^2 + 2k + c_p$, em que k é número de fatores, e c_p é número de replicatas no ponto central.

O planejamento CCF com três ou quatro fatores com três níveis foi aplicado utilizando programa estatístico STATISTICA 11 ®. Para minimização de erros, os experimentos foram realizados em ordem aleatória.

2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.3.1 Ozonização

O planejamento composto central de face centrada (CCF) e a metodologia de superfície de resposta de segunda ordem (RSM) foram aplicados para observar o efeito das quatro variáveis independentes em função das respostas para confirmar as condições ótimas para maximização da remoção de cor (Y_1) e da degradação de cafeína (Y_2). A concentração de ozônio (X_1), o pH inicial (X_2), a concentração de café (X_3) e o tempo reacional (X_4) e três níveis (-1, 0, +1) de cada variável são apresentadas na TABELA 2.4.

A ozonização apresentou remoção de cor e degradação de cafeína de 18-85% e 14-88%, respectivamente. Os menores valores de eficiência de remoção para cor e cafeína foram observados nas menores concentração de ozônio (X_1), em condições ácida, pH (X_2), alta concentração de café (X_3) e menor tempo reacional (X_4).

TABELA 2.4 – MATRIZ DE PLANEJAMENTO CENTRAL COMPOSTO DE FACE CENTRADA PARA DUAS VARIÁVEIS RESPOSTA OBSERVADA E PREDITA PARA OZONIZAÇÃO.

Exp.	Variáveis				Observados (%)		Preditos (%)	
	(X ₁) O ₃ mg/L	(X ₂) pH	(X ₃) C ₀ mg/L	(X ₄) Tempo (min)	Remoção de cor	Degradação de cafeína	Remoção de cor	Degradação de cafeína
1	(-1)5	(-1)3	(-1)300	(-1)15	18,2	27,4	21,6	30,7
2	(1)15	(-1)3	(-1)300	(-1)15	27,4	26,1	28,4	29,0
3	(-1)5	(1)8	(-1)300	(-1)15	55,9	44,9	53,3	43,8
4	(1)15	(1)8	(-1)300	(-1)15	62,6	50,3	63,8	54,8
5	(-1)5	(-1)3	(1)500	(-1)15	18,0	20,6	14,0	22,0
6	(1)15	(-1)3	(1)500	(-1)15	26,8	28,1	29,0	26,5
7	(-1)5	(1)8	(1)500	(-1)15	40,9	33,9	41,7	29,1
8	(1)15	(1)8	(1)500	(-1)15	63,4	46,5	60,3	46,3
9	(-1)5	(-1)3	(-1)300	(1)45	51,9	43,5	54,2	41,9
10	(1)15	(-1)3	(-1)300	(1)45	61,0	43,1	61,0	51,3
11	(-1)5	(1)8	(-1)300	(1)45	79,1	66,5	77,7	71,4
12	(1)15	(1)8	(-1)300	(1)45	84,9	96,7	88,2	93,5
13	(-1)5	(-1)3	(1)500	(1)45	42,6	27,2	42,1	26,1
14	(1)15	(-1)3	(1)500	(1)45	55,3	42,4	57,1	41,8
15	(-1)5	(1)8	(1)500	(1)45	63,4	54,3	61,6	49,6
16	(1)15	(1)8	(1)500	(1)45	82,9	78,0	80,3	78,0
17	(0)10	(0)5,5	(0)400	(0)30	64,7	56,3	63,7	64,3
18	(0)10	(0)5,5	(0)400	(0)30	67,3	64,3	63,7	64,3
19	(0)10	(0)5,5	(0)400	(0)30	67,8	61,8	63,7	64,3
20	(0)10	(0)5,5	(0)400	(0)30	55,6	54,7	63,7	64,3
21	(-1)5	(0)5,5	(0)400	(0)30	49,6	51,6	53,4	55,1
22	(1)15	(0)5,5	(0)400	(0)30	69,9	78,6	66,2	68,4
23	(0)10	(-1)3	(0)400	(0)30	63,2	53,8	57,2	42,8
24	(0)10	(1)8	(0)400	(0)30	78,6	63,2	84,7	67,5
25	(0)10	(0)5,5	(-1)300	(0)30	71,6	93,2	64,5	75,2
26	(0)10	(0)5,5	(1)500	(0)30	49,6	51,7	56,7	63,1
27	(0)10	(0)5,5	(0)400	(-1)15	37,6	46,5	38,9	42,0
28	(0)10	(0)5,5	(0)400	(1)45	66,3	65,6	65,1	63,4

Uma equação matemática foi desenvolvida para cada resposta $y = f(X)$ em função X_1 , X_2 , X_3 e X_4 e calculado como soma das constantes dos efeitos de primeira-ordem (X_1 , X_2 , X_3 , X_4), seis efeitos de interação (X_1X_2 , X_1X_3 , X_1X_4 , X_2X_3 , X_2X_4 , X_3X_4) e quatro termos de segunda ordem (X_1^2 , X_2^2 , X_3^2 , X_4^2) utilizando Eq. (2.3). As equações finais dos modelos obtidos em relação variáveis codificadas são Eqs. (2.5) e (2.6).

$$Y_1(\%) = 63,77 + 6,36 X_1 + 13,73X_2 - 3,88 X_3 + 13,13X_4 - 11,65X_4^2 \quad (2.5)$$

$$Y_2(\%) = 64,56 + 6,66X_1 + 12,33X_2 - 6,06X_3 + 10,71X_4 \quad (2.6)$$

$$-8,14X_2^2 - 10,57X_4^2 + 4,11X_2X_4$$

A concentração inicial de café e interação quadrática do tempo reacional exibiram efeitos negativos para remoção de cor para ozonização (Y_1) (Eq. 2.5), enquanto para concentração de ozônio, pH e tempo reacional tiveram efeitos positivos para remoção de cor.

A concentração de café e interação quadrática de pH*pH e tempo*tempo exibiram efeito negativos para degradação de cafeína (Y_2) (Eq. 2.6), enquanto a concentração de O_3 , pH e tempo reacional, e interação pH*tempo tiveram efeitos positivo para degradação de cafeína.

TABELA 2.5 – COEFICIENTES E ANÁLISE DE VARIÂNCIA COM UNIDADES CODIFICADAS PARA MODELO QUADRÁTICO PARA REMOÇÃO DE COR PARA OZONIZAÇÃO.

Y ₁ (Remoção de cor %)					
Termos	Coeff.	SE	t (3)	p	
Constante	63,78	1,78	35,76	0,000	
O ₃ (X ₁)	6,36	1,33	4,79	0,017	
pH (X ₂)	13,73	1,33	10,33	0,002	
C ₀ (X ₃)	-3,88	1,33	-2,92	0,062	
Time (X ₄)	13,13	1,33	9,88	0,002	
Time*Time (X ₄ ²)	-11,65	2,22	-5,24	0,014	
Valores para modelo reduzido com coeficientes significativos, R ² = 0,9205 e R ² _{adj} = 0,9025					
Análise de variância utilizado para modelo quadrático					
Fonte	df	SS	MS	F	P
Regressão	5	8371,98	1674,40	52,63	<0,0001
Erro	22	722,61	32,85		
Falta de ajuste	19	627,17	33,01	1,04	0,57
Erro puro	3	95,44	31,81		
Total	27	9094,58			

Coeff.: Coeficientes, SE: Desvio padrão, t: t-valor, p: probabilidade, df: grau de liberdade, SS: soma dos quadrados, MS: Média da soma dos quadrados, F: fator F

TABELA 2.6 – COEFICIENTES E ANÁLISE DE VARIÂNCIA COM UNIDADES CODIFICADAS PARA MODELO QUADRÁTICO PARA DEGRADAÇÃO DE CAFEÍNA PARA OZONIZAÇÃO.

Y ₂ (Degradação de Cafeína %)					
Termos	Coeff.	SE	t (3)	p	
Constante	64,56	1,52	42,44	0,000	
O ₃ (X ₁)	6,66	1,07	6,21	0,008	
pH (X ₂)	12,33	1,07	11,50	0,001	
C ₀ (X ₃)	-6,07	1,07	-5,66	0,011	
Time (X ₄)	10,71	1,07	9,99	0,002	
pH*pH (X ₂ ²)	-8,14	2,48	-3,29	0,046	
Time*Time (X ₄ ²)	-10,57	2,48	-4,27	0,024	
pH*time (X ₂ X ₄)	4,11	1,14	3,62	0,036	
Valores para modelo reduzido com coeficientes significativos, R ² = 0,8436 e R ² _{adj} = 0,7888					
Análise de variância utilizados para modelo quadrático					
Fonte	df	SS	MS	F	p
Regressão	7	8439,22	1205,60	58,27	<0,0001
Erro	20	1564,70	78,23		
Falta de ajuste	17	1502,62	88,39	4,27	0,13
Erro puro	3	62,07	20,69		
Total	27	10003,92			

Coeff.: Coeficientes, SE: Desvio padrão, t: t-valor, p: probabilidade, df: grau de Liberdade, SS: soma dos quadrados, MS: Média da soma dos quadrados, F: fator F.

As TABELAS 2.5 e 2.6 mostraram a análise de variância (ANOVA) para os parâmetros ajustados obtidos a partir do modelo quadrático da superfície de resposta para Y_1 e Y_2 , para ozonização, respectivamente. A TABELA 2.5 apresenta os coeficientes de regressão e ANOVA do modelo quadrático com unidades codificadas. Para remoção de cor, a ozonização mostrou estatisticamente significativo e dependente da concentração O_3 , pH e tempo reacional ($p < 0,05$). Entretanto, a concentração inicial de café não exibiu efeito estatisticamente significativo para remoção de cor ($p > 0,05$). Na TABELA 2.6, para degradação de cafeína, a ozonização mostrou estatisticamente dependente todos parâmetros lineares ($p < 0,05$). A interação entre pH e tempo reacional (pH*tempo), interação quadrática de pH (pH*pH) e interação quadrática de tempo (tempo*tempo) exibiram efeitos estatisticamente significativos para degradação de cafeína ($p < 0,05$).

A análise de variância (ANOVA) indicou que as quatro variáveis independentes e suas interações foram significativas e tiveram efeitos na remoção de cor e na degradação de cafeína durante a ozonização. Os valores de F-valor foram 52,6 (TABELA 2.5) e 58,3 (TABELA 2.6) demonstraram modelo empírico proposto foi adequado para remoção de cor e degradação de cafeína, assim como mostrado coeficiente de determinação R^2 (0,92 e 0,84, respectivamente). O coeficiente de determinação R^2 garante concordância satisfatória entre os dados calculados e observados. Para o teste de falta de ajuste, p-valor para remoção de cor e degradação de cafeína foram $p = 0,57$ e $p = 0,13$, respectivamente, ou seja, não foram significativos ($p > 0,05$). O p-valor do modelo deve ser sempre menor que nível de significância (0,05), indicando que todas variáveis tiveram efeitos significativas para modelo.

2.3.1.1 Efeitos das variáveis de processo para ozonização

Os efeitos primários (FIGURAS 2.3 e 2.4), as superfícies de resposta e de contorno (FIGURA 2.5) foram utilizados para representar os efeitos das variáveis de processos do efluente de café para ozonização. As superfícies de resposta e de contorno mostraram os efeitos relativos e outras duas variáveis, quando as variáveis restantes foram mantidas constantes.

Os percentuais de remoção de cor e de degradação de cafeína aumentaram, com aumento na concentração de O_3 como observado nas FIGURAS 2.3a e 2.4a, respectivamente. A utilização do ozônio no tratamento de efluente está fortemente relacionada com uma transferência de massa gás-líquido no reator devido à baixa solubilidade do ozônio em solução aquosa (CHIRON et al., 2000; GOGATE; PANDIT, 2004).

FIGURA 2.3 – EFEITOS PRIMÁRIOS DAS VARIÁVEIS INDEPENDENTES (O_3 , pH, C_0 e tempo) PARA MÉDIA DA REMOÇÃO DE COR BASEADO NOS 28 EXPERIMENTOS PARA OZONIZAÇÃO.

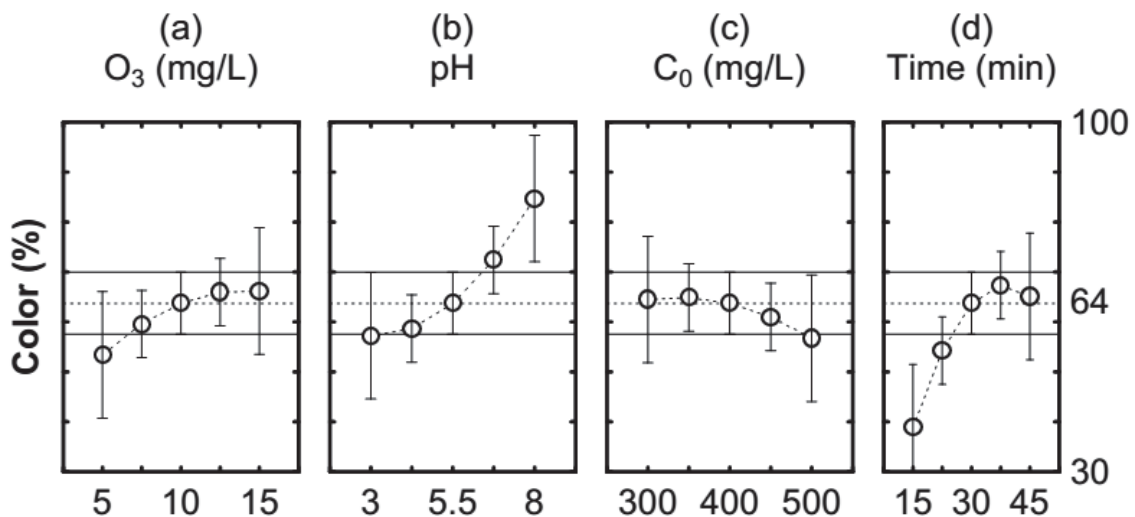
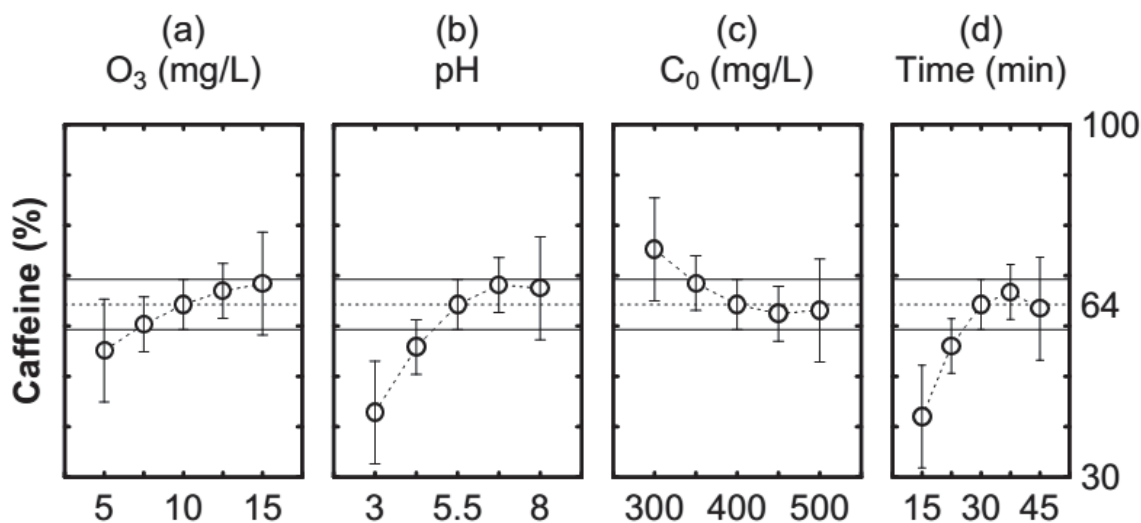
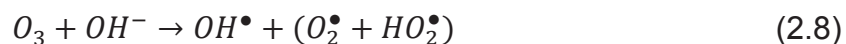


FIGURA 2.4 – EFEITOS PRIMÁRIOS DAS VARIÁVEIS INDEPENDENTES DAS VARIÁVEIS INDEPENDENTES (O_3 , pH, C_0 e tempo) PARA MÉDIA DA DEGRADAÇÃO DE CAFEÍNA BASEADO NOS 28 EXPERIMENTOS PARA OZONIZAÇÃO.



Os dois mecanismos de oxidação para ozônio, a oxidação direta dos compostos pelo ozônio molecular Eq. (2.7) e a oxidação indireta por radicais hidroxila a partir da decomposição do ozônio Eqs. (2.8 e 2.9). Foram favorecidos pelo aumento no pH inicial de 3 para 8 para a remoção de cor (FIGURA 2.3b) e a degradação de cafeína (FIGURA 2.4b). O potencial de oxidação do ozônio diminuiu quando se aumenta o pH inicial, ou seja, a partir 2,08V de valores mais baixos de pH para cerca de 1,4V em condições alcalinas. Isto indica que com aumento do pH, a estabilidade do ozônio diminui, resultando geração de oxidantes secundários (MUTHUKUMAR; SELVAKUMAR, 2004). Como observado, o pH inicial determina a cinética e a rota das reações do ozônio. Logo, esta dependência do pH da solução pode ocorrer oxidação da matéria orgânica por oxidação direta e/ou indireta. A rota direta Eq. (2.7) ocorre em condições ácidas, ozônio reage com grupos funcionais específicos por meio de reações seletivas, como adição eletrofílica, nucleofílica e dipolar. Sob condições alcalinas, ocorre rota oxidação indireta Eqs. (2.8 e 2.9). Nesta condição, ozônio se decompõe, gerando radicais hidroxila, que são espécies altamente oxidantes que reagem não-seletivamente com muitos compostos orgânicos e inorgânico em água (AGUSTINA; ANG; VAREEK, 2005; PERA-TITUS et al., 2004).

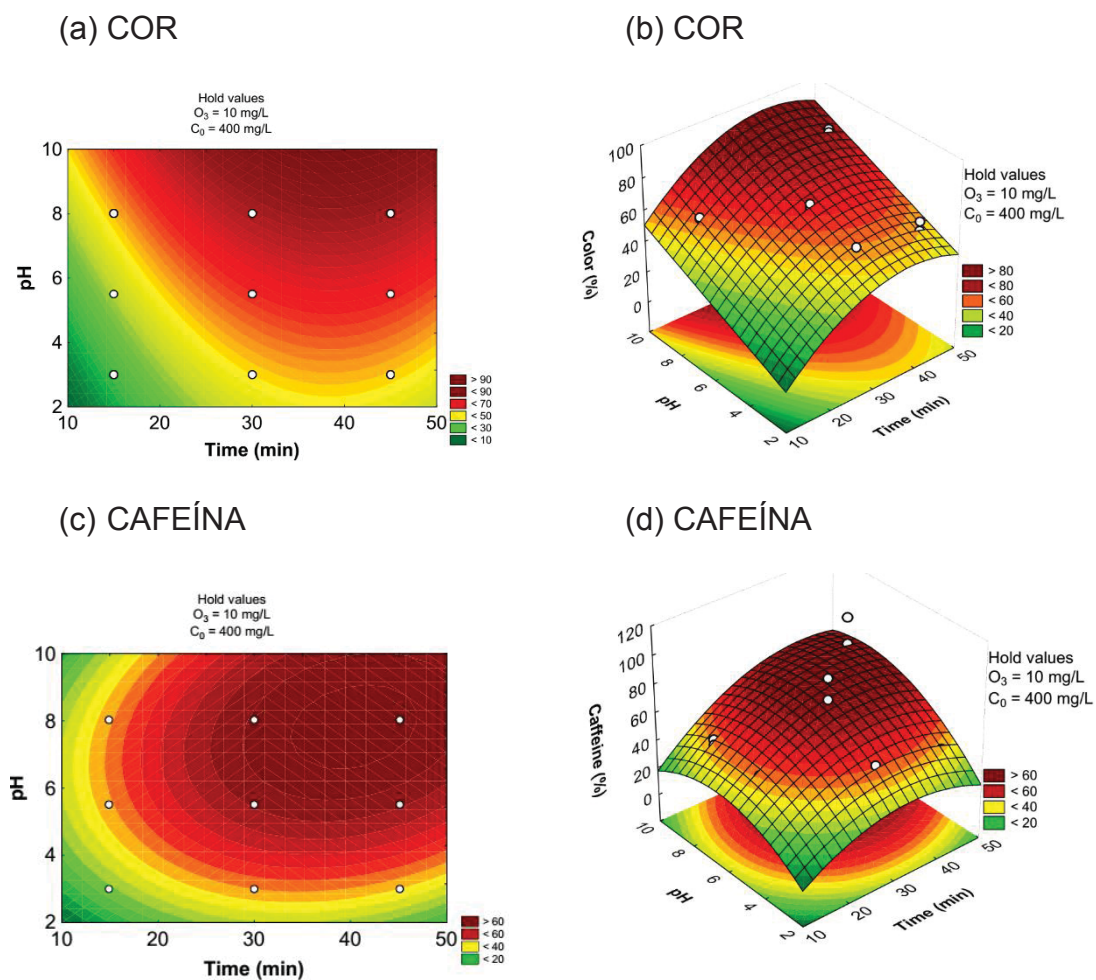


Como esperado, o percentual de remoção de cor e de degradação de cafeína aumentaram quando a concentração de café em solução foi menor.

O efeito do tempo reacional (X_4) foi avaliado e os resultados revelaram que houve um aumento na degradação de cafeína e remoção de cor de 15 para 30 min. Após 30 min, houve um aumento até o máximo e gradualmente diminuiu até 45 min (FIGURAS 2.3d e 2.4d). Em relação a tempo reacional (X_4), todas variáveis resposta exibiram efeitos significativos positivo linear e negativo quadrático.

As superfícies de resposta e de contorno FIGURA 2.5 foram aplicadas para determinar efeitos do pH inicial e tempo reacional para remoção de cor e degradação de cafeína para ozonização. O tempo reacional teve efeito estatisticamente significativo positivo linear e negativo quadrático para remoção de cor FIGURAS (2.5 a,b) e degradação de cafeína FIGURAS (2.5 c,d).

FIGURA 2.5 – SUPERFÍCIE DE CONTOURO (a) E DE RESPOSTA (b) PARA REMOÇÃO DE COR; SUPERFÍCIE DE CONTOURO (c) E DE RESPOSTA (d) PARA DEGRADAÇÃO DE CAFEÍNA ENTRE AS VARIÁVEIS INDEPENDENTES: pH INICIAL E TEMPO REACIONAL.



2.3.1.2 Condições ótimas para ozonização

Os valores ótimos das variáveis dependentes (Y_1 , Y_2) na ozonização foram determinados a partir da função desejabilidade utilizando o Statistica 11. A condição experimental: concentração de O_3 (X_1) 15 mg L^{-1} , pH (X_2) 8, concentração de café (X_3) 300 mg L^{-1} e tempo reacional (X_4) 45 min apresentou 88,2% de remoção de cor e 93,5% de degradação de cafeína e valor da desejabilidade global de 0,979. Estes parâmetros físico-químicos e operacionais foram estabelecidos pela otimização da metodologia de superfície de resposta RSM. Para validação dos resultados, o experimento foi realizado nas condições ótimas e comparados com os resultados experimentais e preditos. A remoção de cor e degradação de cafeína nas condições ótimas foram 88,2% e 93,5%, respectivamente, enquanto os valores experimentais foram 84,9% e 96,7%, respectivamente. Os valores percentuais da remoção de cor e da degradação de cafeína foram comparados com os valores preditos e indicaram ser adequados pelo modelos quadráticos. Os desvios percentuais entre resultados experimentais e preditos foram -3,8 e 3,3%, respectivamente. Os resultados obtidos nos experimentos indicam adequação do modelo quadrático desenvolvido, e pode ser notado que valores ótimos são válidos dentro da faixa especificada de parâmetros do processo.

Ozonização foi mais eficiente para oxidação de efluente de café em pH alcalino devido a rota de oxidação indireta, ou seja, por radicais hidroxila, que são mais eficientes que a reação direta do ozônio molecular em pH ácido.

2.3.2 Processo O₃/UV

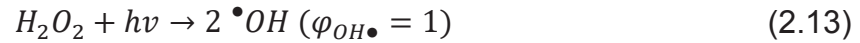
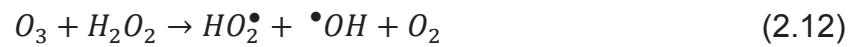
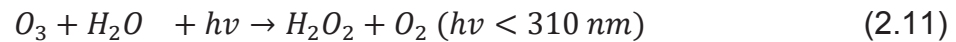
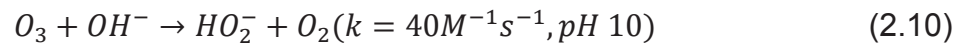
A concentração inicial de café (C_0) não foi significativa ($p > 0,05$) para duas respostas, remoção de cor e degradação de cafeína baseado no planejamento experimental para ozonização do efluente de café. Logo, para os experimentos do processo O₃/UV, a concentração inicial de café foi fixada em 300 mg L⁻¹.

O planejamento composto central de face centrada (CCF) e metodologia de superfície de resposta (RSM) de segunda-ordem foi aplicado para observar o efeito das três variáveis independentes em função da resposta e para confirmar as condições ótimas para maximizar a remoção de cor (Y_3) e degradação de cafeína (Y_4). As variáveis independentes foram pH inicial (X_1), concentração de ozônio (X_2) e tempo reacional (X_3). As faixas (X_1 : 3 – 8, X_2 : 5,3 – 14,7, X_3 : 28 -52) e três níveis (-1,0, +1) para cada variável são apresentadas na TABELA 2.7. Também, as variáveis independentes e os valores das variáveis dependentes observadas e preditas são exibidos na TABELA 2.7.

TABELA 2.7 – MATRIZ DO PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL DE FACE CENTRADA PARA DUAS VARIÁVEIS EM UNIDADES CODIFICADA E REAIS COM DUAS VARIÁVEIS RESPOSTA, OBSERVADA E PREDITA.

Run	Variáveis			Observados (%)		Preditos (%)	
	(X ₁) pH	(X ₂) O ₃ (mg/L)	(X ₃) Time (min)	Remoção de Cor	Degradação de Cafeína	Remoção de Cor	Degradação de Cafeína
1	(-1)3,8	(-1)5,3	(-1)28	74,4	66,8	73,7	68,4
2	(1)9,2	(-1)5,3	(-1)28	91,6	78,9	90,1	79,1
3	(-1)3,8	(1)14,7	(-1)28	75,8	83,1	73,8	80,8
4	(1)9,2	(1)14,7	(-1)28	94,6	86,5	93,2	85,0
5	(-1)3,8	(-1)5,3	(1)52	82,3	90,0	82,9	92,0
6	(1)9,2	(-1)5,3	(1)52	94,8	94,1	96,1	96,7
7	(-1)3,8	(1)14,7	(1)52	82,1	98,1	82,8	98,4
8	(1)9,2	(1)14,7	(1)52	99,2	97,7	99,1	96,5
9	(-1)3,8	(0)10	(0)40	77,3	82,5	78,8	81,0
10	(1)9,2	(0)10	(0)40	93,2	85,6	95,1	85,5
11	(0)6,5	(-1)5,3	(0)40	70,2	72,0	70,6	65,5
12	(0)6,5	(1)14,7	(0)40	69,2	66,9	72,1	71,7
13	(0)6,5	(0)10	(-1)28	61,0	55,6	66,7	57,6
14	(0)6,5	(0)10	(1)52	76,6	78,8	74,2	75,1
15	(0)6,5	(0)10	(0)40	77,4	65,4	71,2	65,5
16	(0)6,5	(0)10	(0)40	70,3	67,7	71,2	65,5
17	(0)6,5	(0)10	(0)40	73,1	66,1	71,2	65,5
18	(0)6,5	(0)10	(0)40	74,9	65,5	71,2	65,5
19	(0)6,5	(0)10	(0)40	72,3	63,8	71,2	65,5
20	(0)6,5	(0)10	(0)40	65,7	61,5	71,2	65,5

Na TABELA 2.7 apresenta as variáveis independentes e os valores das variáveis dependentes observadas e previstas para processo O₃/UV. As maiores remoções de cor e degradação de cafeína foram observadas nas condições de pH alcalino, resultado das reações rápidas entre matéria orgânica com espécies radicalares ([•]OH, HO₂[•], O₂^{•-} e O₃^{•-}). Sob pH alcalino, autodecomposição do ozônio para radicais ocorre de acordo com Eq. (2.10). Na presença de radiação UV, a fotodecomposição do ozônio leva à formação de H₂O₂ e radicais hidroxila como mostrado na Eq. (2.11). Além disso, a reação de ozônio com H₂O₂ Eq. (2.12), também produz os radicais hidroxila, embora a taxa de degradação seja muito lenta. A fotólise do H₂O₂ pela radiação UV produz dois radicais hidroxila a partir de uma molécula do peróxido de hidrogênio, observado com o processo O₃/UV em comparação com outros processos baseados em ozônio.



Nestas condições (X_1 : 3,8 – 9,2, X_2 : 5,3 – 14,7, X_3 : 28 – 52) e três diferentes níveis (-1, 0, +1) para cada variável, percentual de remoção de cor variou de 61% a 99%, e de degradação de cafeína variou de 56% a 98%. As menores eficiências de remoção de cor e de cafeína foram observadas em pH (X_1) 6,5, concentração de ozônio (X_2) 10 mg L⁻¹ e tempo reacional (X_3) de 28 min.

2.3.2.1 Aplicação do modelo a partir do planejamento experimental para O₃/UV

As Eqs. 2.14 e 2.15 apresentam as equações do modelo utilizando as variáveis codificadas para remoção de cor e degradação de cafeína, respectivamente. Foi observado para as duas equações todos os termos lineares e a interação quadrática do pH (pH*pH) exibiram efeitos positivos.

$$Y_3 = 71,07 + 8,15X_1 + 0,76X_2 + 3,76X_3 + 15,48X_1^2 \quad (2.14)$$

$$Y_4 = 66,32 + 2,23X_1 + 3,05X_2 + 8,78X_3 + 20,02X_1^2 \quad (2.15)$$

As TABELAS 2.8 e 2.9 apresentam a análise de variância (ANOVA) para os parâmetros de regressão e o modelo predito para superfície de respostas para Y_3 e Y_4 .

TABELA 2.8 – COEFICIENTES DE REGRESSÃO E ANÁLISE DE VARIÂNCIA COM UNIDADES CODIFICADAS PARA MODELO QUADRÁTICO PARA REMOÇÃO DE COR PARA O₃/UV.

Y ₃ (Remoção de Cor,%)					
Termos	Coeff.	SE	t(5)	p	
Constante	71,07	1,27	55,87	0,000	
pH (X ₁)	8,15	1,27	6,41	0,001	
O ₃ (X ₂)	0,76	1,27	0,60	0,578	
Time (X ₃)	3,76	1,27	2,96	0,032	
pH*pH (X ₁ ²)	15,48	1,80	8,61	0,000	
Valores para modelo reduzido com coeficientes significativos, R ² =0,9246, R ² _{adj} =0.9045					
Análise de variância utilizado para modelo quadrático					
Fonte	df	SS	MS	F	p
Regressão	4	2011,20	502,80	31,07	<0,001
Erro	15	163,90			
Falta de ajuste	10	82,99	8,30	0,51	0,827
Erro puro	5	80,91	16,18		
Total	19	2175,09			

Coeff.: Coeficientes, SE: Desvio padrão, t: t-valor, p: probabilidade, df: grau de liberdade, SS: soma dos quadrados, MS: Média da soma de quadrados, F: fator, F.

Para remoção de cor, o processo O₃/UV foi estatisticamente significativo dependente do pH e do tempo reacional ($p < 0,05$), assim como interação quadrática de pH (pH*pH). No entanto, a concentração de ozônio não apresentou efeito estatisticamente significativo sobre a remoção de cor ($p > 0,05$).

A TABELA 2.9 apresenta os coeficientes estimados e ANOVA do modelo em termos codificados. Para o processo O₃/UV, a degradação de cafeína mostrou estatisticamente significativo para todos parâmetros lineares (X₁, X₂, X₃) ($p < 0,05$). A interação quadrática de pH (pH*pH) exibiu efeito significativo para degradação de cafeína ($p < 0,05$).

TABELA 2.9 – COEFICIENTES DE REGRESSÃO E ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA MODELO QUADRÁTICO UTILIZANDO UNIDADES CODIFICADAS PARA DEGRADAÇÃO DE CAFEÍNA PELO PROCESSO O₃/UV.

Y ₄ (Degradação de cafeína, %)					
Termos	Coeff.	SE	t (5)	p	
Constante	66,32	0,67	98,81	0,000	
pH (X ₁)	2,23	0,67	3,32	0,021	
O ₃ (X ₂)	3,05	0,67	4,55	0,006	
Time (X ₃)	8,78	0,67	13,08	0,000	
pH*pH (X ₁ ²)	20,02	0,95	21,10	0,000	
Valores para modelo reduzido com coeficientes significativos, R ² =0,9279, R ² _{adj} =0,9086					
Análise de variância utilizado pelo modelo quadrático					
Fonte	df	SS	MS	F	p
Regressão	4	2918,77	729,69	161,98	<0,001
Erro	15	226,93			
Falta de ajuste	10	204,41	20,44	4,54	0,054
Erro puro	5	22,52	4,50		
Total	19	3145,70			

Coeff.: Coeficientes, SE: Desvio padrão, t: t-valor, p: probabilidade, df: grau de liberdade, SS: soma dos quadrados, MS: Média da soma dos quadrados, F: fator, F.

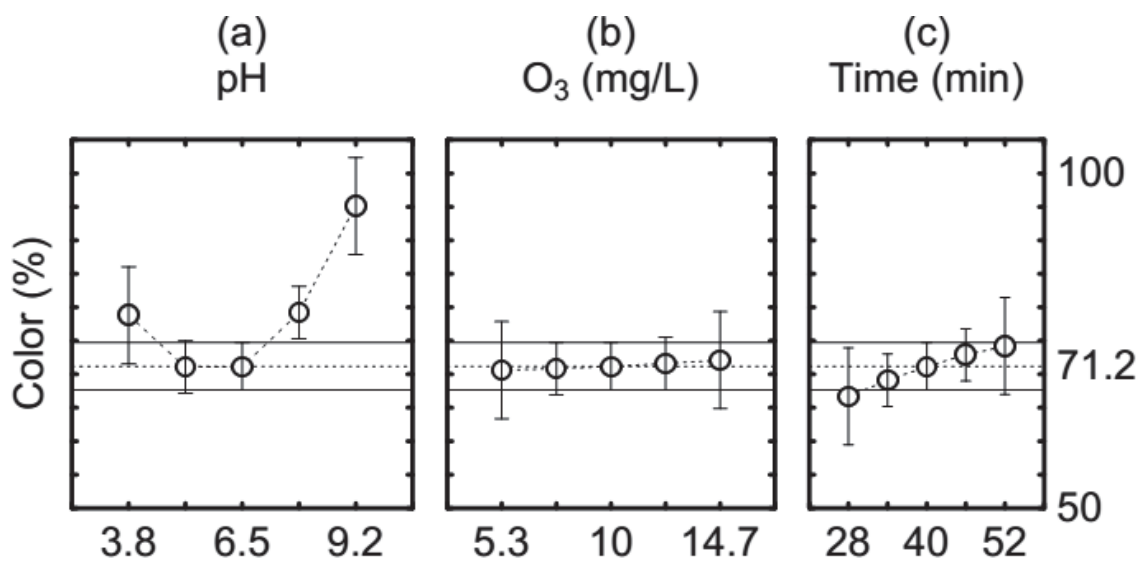
Os valores de R² ajustados foram 0,905 e 0,909 para os modelos Y₃ e Y₄, respectivamente foram acima 0,8, indicando os modelos quadráticos foram significativos. Logo, a metodologia de superfície de resposta (RSM) foi utilizada para prever a variação das duas respostas na faixa das variáveis pesquisadas. Os valores de F de 31,07 e 161,98 com p-valores menores que 0,01 também indicam os modelos foram estatisticamente significativos.

Os valores de F para teste de falta de ajuste para os dois modelos apresentaram que as variações nos dados em torno do modelo ajustado não foram significativas em relação ao erro puro. Os valores de p-valor foram superiores a 0,05 para o teste de falta de ajuste, o que indicam que F não foi estatisticamente significativo e há uma correlação entre as variáveis e a resposta de processo. Portanto, os dois modelos propostos foram estatisticamente significativos e mostraram estar de acordo entre respostas observada e predita.

2.3.2.2 Efeitos das variáveis de processo O₃/UV

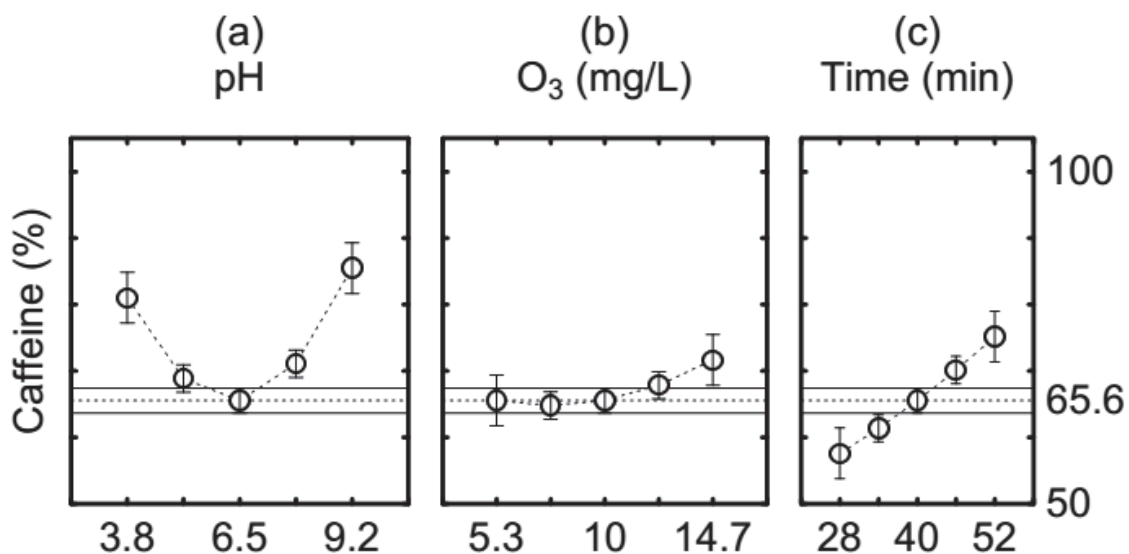
Os três fatores individuais para remoção de cor são mostrados na FIGURA 2.6. Na FIGURA 2.6 mostrou os efeitos individuais efeito de pH inicial, concentração de O₃ e tempo reacional para média da remoção de cor baseado no total de 20 experimentos para planejamento composto para três variáveis (pH, O₃ e tempo) na TABELA 2.7.

FIGURA 2.6 – EFEITOS PRIMÁRIOS DAS VARIÁVEIS INDEPENDENTES (pH, O₃, tempo) PARA MÉDIA DA REMOÇÃO DE COR BASEADA NOS 20 EXPERIMENTOS PARA PROCESSO O₃/UV.



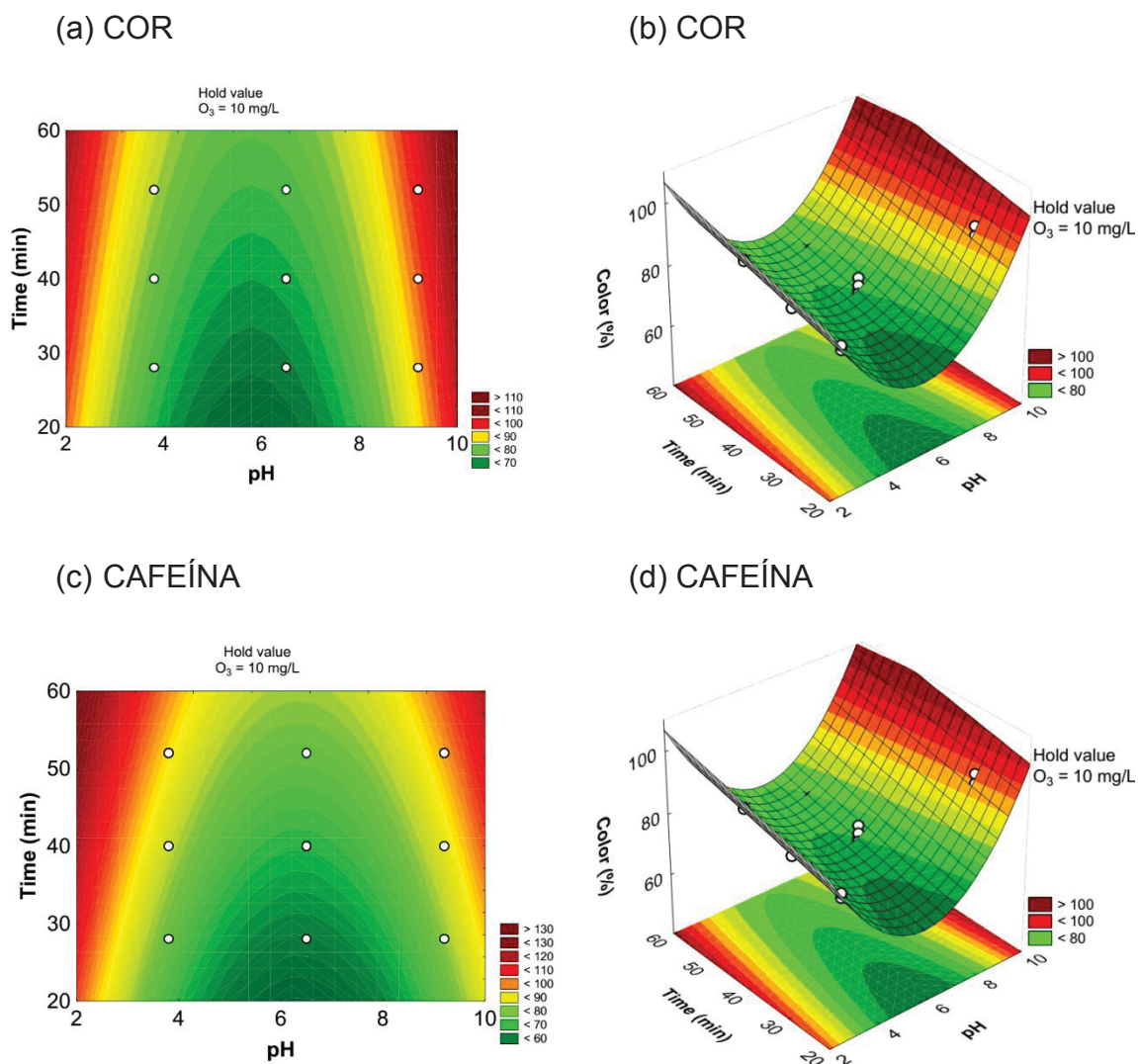
Os efeitos dos três fatores individuais para degradação de cafeína foi mostrado na FIGURA 2.7. O gráfico na FIGURA 2.7 mostrou os efeitos individuais do pH inicial, concentração de O₃ e tempo reacional para média da degradação de cafeína baseado nos 20 experimentos do planejamento composto das três variáveis (pH, O₃ e tempo), como mostrado na TABELA 2.7.

FIGURA 2.7 – EFEITOS PRIMÁRIOS DAS VARIÁVEIS INDEPENDENTES (pH, O₃ e tempo) PARA MÉDIA DA DEGRADAÇÃO DE CAFEÍNA BASEADO NOS 20 EXPERIMENTOS O₃/UV.



Sob a radiação UV, os modelos matemáticos (Eqs. 14 e 15) derivados a partir das análises estatísticas foram utilizados para gerar gráfico de contorno e superfície de resposta mostrados na FIGURA 2.8 demonstrando a interações entre pH e tempo reacional para remoção de cor (FIGURAS 2.8 a,b) e degradação de cafeína (FIGURAS 2.8 c,d).

FIGURA 2.8 – SUPERFÍCIE DE CONTOURO (a) E DE RESPOSTA (b) PARA REMOÇÃO DE COR E SUPERFÍCIE DE CONTOURO (c) E DE RESPOSTA (d) PARA DEGRADAÇÃO DE CAFEÍNA PARA VARIÁVEIS INDEPENDENTES pH INICIAL COM TEMPO REACIONAL PARA PROCESSO O_3/UV .



As FIGURA 2.6a e FIGURA 2.7a mostram que a inclinação inicial da curva diminui ligeiramente quando o pH inicial foi de 3,8 para 6,5 e um aumento até um máximo quando o pH inicial foi de 9,2, respectivamente para remoção de cor e para degradação de cafeína, respectivamente. Para o pH inicial (X_1), a remoção de cor e de cafeína exibiram efeito linear positivo e efeito quadrático positivo, ou seja um ponto mínimo em pH inicial 6,5 para duas variáveis respostas (FIGURAS 2.6a, 2.7a). Em pH neutro (pH 6,5), a eficiência da reação do ozônio foi menor do que meio ácido, devido a uma redução na dissolução do ozônio, bem como menor produção de radicais livres hidroxila

(MUTHUKUMAR et al., 2004). Para pH inicial (X_1), a remoção de cor exibiu o maior efeito positivo significativo quadrático.

As FIGURAS 2.8a e 2.8b, sob radiação UV e concentração de O_3 10 mg L^{-1} mostrou a remoção de cor com tempo reacional 40 min foi 77, 71 e 93% para pH inicial de 3,8, 6,5 e 9,2, respectivamente. Nas FIGURAS 2.8c e 2.8d, sob radiação UV e concentração de 10 mg L^{-1} , degradação de cafeína com tempo reacional de 40 min foram 82, 65 e 85% para pH inicial de 3,8, 6,5 e 9,2.

Em relação a concentração de O_3 , o percentual de remoção de cor foi inalterado em toda faixa de concentração de ozônio de 5,3 a $14,7 \text{ mg L}^{-1}$ (FIGURA 2.7b) de acordo com a análise de variância (ANOVA) (TABELA 2.8). Da mesma forma, o percentual de degradação de cafeína foi inalterado na faixa de concentração de ozônio de 5,3 a 10 mg L^{-1} e houve um pequeno aumento de 10 a $14,7 \text{ mg L}^{-1}$. Deve-se destacar que ozônio apresenta uma baixa solubilidade em solução aquosa, que deve ter contribuído para este comportamento.

Assim como visto na FIGURA 2.8, a remoção de cor e de degradação de cafeína foi diretamente proporcional ao tempo reacional (X_3).

2.3.2.3 Condições ótimas para processo O_3 /UV

Uma otimização numérica baseada na função desejabilidade foi realizada pelo Statistica 11 ® para variáveis dependentes (Y_3 e Y_4) no processo O_3 /UV. Nas condições pH (X_1) 9,2, concentração de O_3 (X_2) $14,7 \text{ mg L}^{-1}$ e tempo reacional (X_3) de 52 min apresentou 99% de remoção de cor e 96% de degradação de cafeína, com valor global de desejabilidade 0,98. Os experimentos foram realizados para comparar os resultados experimentais com valores preditos das respostas utilizando as equações do modelo. As eficiências de remoção de cor e de degradação de cafeína utilizando as condições ótimas foram 99% e 98%, respectivamente. Os desvios percentuais entre resultados experimentais e do modelo foram 0,15% e 1,2%, respectivamente, indicando adequação do modelo quadrático proposto.

2.3.3 COMPARAÇÃO ENTRE OS PROCESSOS DE OZONIZAÇÃO E O₃/UV

Os processos de ozonização e de O₃/UV foram adequados para remoção de cor e degradação de cafeína, em um curto período de tempo (até 50 min). O processo O₃/UV foi mais efetivo em relação a ozonização. Esta melhoria deve-se ao sinergismo entre ozônio e radiação UV, pois não apresenta remoção de cor e de cafeína quando se utiliza a fotólise (somente radiação UV). A radiação UV combinada com ozônio aumenta a formação de radicais hidroxila. Além disso, a formação de H₂O₂ como subproduto deve auxiliar na eficiência do tratamento de efluente. Logo, de acordo com Bockzaj e Fernandes (2017), os processos associados com ozônio mostraram ser mais efetivo em relação a ozonização, em relação a remoção de cor, remoção de COT, redução de DQO.

Em relação ao pH, os processos de ozonização e de O₃/UV apresentaram maior eficiência em condições alcalinas. Estes resultados estão de acordo com estudos anteriores que demonstram que meio alcalino é mais benéfico para a geração de HO[•] do que em meio ácido, pois ânions HO⁻ decompõem O₃ para HO[•], enquanto prótons H⁺ (meio ácido) decompõem O₃ para O₂, reduzindo a capacidade oxidativa (BOCZKAJ; FERNANDES, 2017).

A escolha do processo de tratamento depende dos aspectos econômicos. De acordo com Lucas et al. (2010), na ozonização obteve-se uma redução significativa de 25-56% nos custos de tratamentos em relação ao processo O₃/UV. Os pesquisadores Bockzaj e Fernandes (2017) indicaram que o preço do reator desempenha um papel crucial no custo do tratamento. Portanto, esses processos não são viáveis para efluentes que exigem tempos elevados de tratamento.

2.4 CONCLUSÃO

O tratamento de efluente de café, a remoção de cor e a degradação de cafeína foram investigadas utilizando processos de ozonização e de O₃/UV, considerando tempo reacional, concentração de O₃, pH inicial, concentração inicial de café (somente O₃). Para a ozonização, o tempo reacional apresentou efeito quadrático para remoção de cor e para degradação de cafeína. As condições ótimas do processo foram 88% de remoção de cor e 93% de degradação de cafeína para [O₃] = 15 mg L⁻¹, pH 8, [Café] = 300 mg L⁻¹ e tempo reacional 45 min. Utilizando a radiação UV, o processo O₃/UV mostrou uma melhora nos valores dos percentuais de remoção de cor e de degradação de cafeína comparando com ozonização. O pH inicial apresentou efeitos linear e quadrático para duas variáveis resposta. Para processo O₃/UV, a remoção de cor e degradação de cafeína foram maiores, 99% e 96%, respectivamente, em relação a ozonização. A condição ótima para O₃/UV foram nas seguintes condições: pH 9,2, [O₃] = 14,7 mg L⁻¹ e tempo reacional 52 min. Os modelos preditivos obtidos pelas funções estatísticas estão de acordo com os resultados experimentais, indicando confiabilidade na metodologia utilizada. Considerando os processos O₃ e O₃/UV, este trabalho identificou os parâmetros operacionais mais significativos e as condições ideais para o tratamento de efluentes de café, contribuindo para aplicação dos processos baseados em ozônio no tratamento de efluentes da indústria de processamento de café.

**CAPÍTULO 3 - TRATAMENTO DE EFLUENTE DE CAFÉ POR PROCESSOS
BASEDOS EM OZÔNIO (O_3 , O_3/H_2O_2 , O_3/UV e $O_3/UV/H_2O_2$) EM REATOR
SEMI-BATELADA**

O conteúdo deste capítulo faz parte do artigo em submissão na revista Desalination & Water Treatment (JCR 2015: 0,93 e Qualis CAPES A2).

TRATAMENTO DE EFLUENTE DE CAFÉ POR PROCESSOS BASEDOS EM OZÔNIO (O_3 , O_3/H_2O_2 , O_3/UV e $O_3/UV/H_2O_2$) EM REATOR SEMI-BATELADA

RESUMO

O lançamento de efluentes coloridos em meio ambiente aquático, geram preocupações devido a presença de compostos e aos seus potenciais efeitos adversos a saúde humana e no organismos vivos. A eficiência dos diferentes processos a base de ozônio (O_3 , O_3/H_2O_2 , O_3/UV e $O_3/UV/H_2O_2$) no tratamento de efluente sintético de café foi estudada em diferentes pH iniciais (3, 5,5 e 8) em um reator em semi-batelada. Os maiores percentuais de remoções de TOC e de cor em processos a base de ozônio foram alcançadas com pH alcalino, usando H_2O_2 e radiação UV. Em todos experimentos, o percentual de degradação de cafeína foi superior a 99%, após 60 min de tempo reacional. O modelo cinético de pseudo primeira-ordem se ajustou para os processos e observou-se que as taxas cinéticas (k_{400} , k_{273} e k_{254}) foram significativamente afetadas pelos processos a base de ozônio ($p < 0,001$), pH inicial ($p < 0,001$) e interação entre os dois fatores ($p < 0,001$). A constante da taxa mais rápida, no pH 8, foi observada para processo $O_3/UV/H_2O_2$. Para toxicidade aguda foi testada com o bioensaio utilizando *Artemia salina* e observou que foi maior para O_3 e $O_3/UV/H_2O_2$ do que o efluente não-tratado. Os tratamentos O_3/H_2O_2 e O_3/UV reduziram a toxicidade e o efluente final não foi tóxico para o microcrustáceo *Artemia salina*. Os resultados sugerem que o ozônio combinado com os processos com radiação UV (O_3/UV e $O_3/UV/H_2O_2$) tem o maior potencial para intensificar a degradação e remoção de poluentes do efluente de café.

Palavras-chave: Efluente de café, remoção de cor, ozonização, peroxone, processo O_3/UV , processo $O_3/UV/H_2O_2$.

3.1 INTRODUÇÃO

O café é uma das bebidas não-alcóolicas mais consumidas no mundo (ARIMI; ZHANG; GEISSE, 2015). As plantas industriais de café produzem um grande volume de efluente líquido marrom contendo diferentes macromoléculas, como cafeína, polifenóis, dentre elas, as melanoidinas (DINSDALE; HAWKES; HAWKES, 1997; HADDIS; DEVI, 2008; TOKUMURA et al., 2006b). De acordo com Rosal et al. (2009), a cafeína foi classificada como um contaminante emergente, assim denominado por ser um composto que apresenta resistência ao tratamento convencional de efluente e persiste no meio ambiente. Além disso, a falta de fonte biogênica, propõe-se a cafeína como um composto traçador de poluição doméstica (ROSAL et al., 2009). Em relação as melanoidinas, estas são responsáveis pela coloração marrom do efluente de café, além de ser reportada como o principal poluente no efluente de café (NEVES; OLIVEIRA; ALVES, 2006; SATORI; KAWASE, 2014). Além de causar a coloração escura e alto valor de DQO, as melanoidinas tem sido reportada por causar inibição microbiana (RUFÍÁN-HENEARES; DE LA CUEVA, 2009), sendo responsáveis pela baixa biodegradabilidade do efluente. Os tratamentos biológicos têm sido largamente utilizados para tratamento de efluente de café (DINSDALE; HAWKES; HAWKES, 1997; FIA et al., 2012; ROSSMANN et al., 2013; SELVAMURUGAN et al., 2010), no entanto em muitos casos, a taxa de biodegradabilidade é muito lenta e requer um grande período de tempo de tratamento (TOKUMURA et al., 2006b; VILLANUEVA-RODRÍGUEZ et al., 2014). Portanto, o lançamento de efluentes líquidos que apresentam cor poderia afetar o meio ambiente aquático, devido presença de compostos não-biodegradáveis e recalcitrantes. Além disso, são relatados problemas de saúde dos moradores nas proximidades do lançamento de efluente de café não-tratado e isso foi possivelmente causado pela poluição (HADDIS; DEVI, 2008). Portanto, faz-se necessário tratar o efluente de café antes do seu lançamento ao meio ambiente.

Alternativamente, os processos oxidativos avançados (POA) são técnicas de oxidação baseados na geração de espécies altamente reativas radicalares, principalmente radical hidroxila (HO^\bullet). Alguns pesquisadores têm propostos a utilização de POA para remoção de cor a partir de efluente

sintético de café (SATORI; KAWASE, 2014; TOKUMURA et al., 2006b; TOKUMURA; ZNAD; KAWASE, 2008; YAMAL-TURBAY; GRAELLS; PÉREZ-MOYA, 2012). Nos trabalhos de Tokumura et al. (2006), Tokumura et al. (2008), Yamal-Turbay et al. (2012) foram estudadas a remoção de cor do efluente de café pelo processo foto-Fenton. Os pesquisadores, Satori e Kawase (2014) estudaram a remoção de cor do efluente de café utilizando fotocatalise heterogênea utilizando ZnO como fotocatalisador e avaliaram dosagem de ZnO, a concentração inicial de café e a intensidade de luz ultravioleta (UV) para remoção de cor do efluente de café. Logo, a remoção de cor para efluente sintético de café pelos processos de foto-Fenton e de fotocatalise heterogênea apresentaram grande percentual de remoção de cor. Entretanto, uma das desvantagens no tratamento de efluentes utilizando processos Fenton e fotocatalise heterogênea, após a reação de oxidação necessita-se a remoção do catalisador (ferro, fotocatalisador). Logo, neste trabalho foi proposto a utilização de processos baseados em ozônio para remoção de cor do efluente sintético de café. A escolha destes processos foi também para evitar o inconveniente da remoção do catalisador após a oxidação.

O ozônio é um forte composto oxidante, tendo uma alta reatividade e seletividade em relação compostos orgânicos, como a cafeína e os polifenóis presentes no efluente de café. O ozônio apresenta duas rotas de oxidação em solução aquosas conhecidas: oxidação direta, e decomposição do ozônio com formação de HO^\bullet (potencial de redução 2,8V). A ozonização proporciona grande remoção de cor de compostos orgânicos biodegradáveis em água (PREETHI et al., 2009). Por esta razão, a ozonização é aplicada em vários tratamentos de efluentes no tratamento de remoção de cor de melanoidinas à partir de melação (COCA; PEÑA; GONZÁLEZ, 2005; PEÑA et al., 2003). Entretanto, a ozonização tem dificuldade em alcançar a mineralização completa dos compostos orgânicos. Logo, uma forma de solucionar esta dificuldade da ozonização, seja a associação com outros compostos como a combinação com peróxido de hidrogênio ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$), com a radiação ultravioleta (O_3/UV) e as combinações ($\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$). Essas associações têm intuito de aumentar a produção de radical hidroxila. Os radicais hidroxila atacam os poluente orgânicos e iniciam uma série de reações de oxidação, que último estágio é a

mineralização (LIN; LIN, 1993). Esses processos podem eliminar substâncias tóxicas e aumentar a biodegradabilidade de poluentes orgânicos. Entre os POA, O_3/OH^- e ozônio combinado com radiação UV e/ou peróxido de hidrogênio demonstraram ser efetivos no tratamento de efluente à partir de vinícolas (LUCAS; PERES; LI PUMA, 2010) e de cítricos (GUZMÁN et al., 2016). Logo, para uma estimativa do impacto ambiental dos efluentes tratados por ozônio, muitos estudos estão incorporando os bioensaios com as análises de físico-químicos e microbiológicos (PETALA et al., 2008). Há poucos estudos utilizando a ozonização e o bioensaio utilizando o microcrustáceo (*Artemia salina*) como organismo-teste (JUNG et al., 2017). Em outros estudos que utilizaram a ozonização no tratamento de efluentes, os bioensaios foram realizados com diferentes organismos-teste como bactérias luminescentes (MIRALLES-CUEVAS et al., 2017; PETALA et al., 2008; URBANO et al., 2017) e microcrustáceos. (JUNG et al., 2017; SIOROU et al., 2015) Em relação a utilização dos microcrustáceos (*Artemia salina*) como organismo-teste, alguns trabalhos foram avaliados para tratamento de efluente têxtil (AQUINO; PEREIRA; BIAGGIO, 2016; MORAES; BIDOIA, 2015; PALÁCIO et al., 2009) e soluções de corantes artificiais (ALMEIDA; CORSO, 2016; AYED et al., 2011; SILVA et al., 2013).

Neste trabalho foi investigado a eficiência e viabilidade dos diferentes processos baseados em ozônio (O_3 , O_3/H_2O_2 , O_3/UV e $O_3/UV/H_2O_2$) para tratamento de efluente sintético de café em reator semi-batelada, que pode ser implementado na indústria. Esta etapa tem como objetivo de um tratamento de efluente para reduzir a cor e o TOC e avaliar as constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem para cada processo. Além disso verificada a toxicidade aguda do efluente tratado e não-tratado utilizando a resposta de imobilidade de microcrustáceo (*Artemia salina*).

3.2 MATERIAL E MÉTODOS

3.2.1 EFLUENTE SINTÉTICO DE CAFÉ

O efluente de café foi preparado a partir café instantâneo comercial (Iguaçu), concentração de café 300 mg L^{-1} em água destilada, correspondendo a concentração de cafeína em torno de 9 mg L^{-1} . Os valores de absorvância específica no comprimento de onda 254 nm (SUVA) = $2.95 \text{ Lmg}^{-1}\text{m}^{-1}$ e carbono orgânico total (TOC) = 55 mg L^{-1} .

3.2.2 PROCEDIMENTOS DOS PROCESSOS BASEADOS EM OZÔNIO

Os processos baseados em ozônio foram feitos em reator encamisado com capacidade de 1200 mL . Em cada experimento, volume de solução foi de 1000 mL , e a concentração inicial de café foi de 300 mg L^{-1} . A entrada do reator foi conectada ao ozonizador ID-10 (Philizon O3R, Brasil) através de uma mangueira de polietileno. O fluxo de gás (1 L min^{-1}) foi controlada por um rotâmetro presente no equipamento e o ozônio foi continuamente alimentada no reator por um difusor localizado no fundo. Os experimentos foram conduzidos a temperatura de 20°C e controlada por um banho termostático. O ozônio gerado e não consumido foram calculados pelo método iodométrico (KOLTHOFF; BELCHER, 1957). O fluxo de entrada de ozônio $0,3 \text{ g h}^{-1}$ e ozônio em excesso foi decomposto em lavador de gás contendo solução de KI.

Os processos baseados em ozônio foram realizados em diferentes pH inicial: pH da solução de café (pH 5,5), 3 (condição ácida) e 8 (condição alcalina). Todos os experimentos foram realizados sem adição de solução-tampão para ajuste de pH durante processo de remoção de cor. No final da reação, as amostras foram retiradas utilizando seringa e filtradas por filtro-seringa de $0,45 \mu\text{m}$ (Whatmann, PDVF) antes da medida de cor, concentração de cafeína e COT.

Nos processos peroxone ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) e combinação $\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, foi selecionado a concentração fixa de H_2O_2 de 340 mg L^{-1} , a quantidade

requerida de H_2O_2 foi adicionado no reator em única dose no início da reação. Em todas as amostras coletadas a partir dos experimentos envolvendo H_2O_2 , foram adicionados a solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ para extinguir a reação do H_2O_2 residual.

Nos tratamentos foto-oxidativos (O_3/UV e $\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$), o reator foi equipado com uma lâmpada de vapor de mercúrio (125 W, Philips) e inserido na solução por meio de um bulbo de quartzo. A intensidade da luz incidente recebida pela solução foi calculada a partir de actinômetro químico baseado em ferrioxato de potássio (HATCHARD; PARKER, 1956) e o rendimento quântico ϕ (Fe^{II}) = 1.25 (GOLDSTEIN; RABANI, 2008). O fluxo observado de $I_0 = 0.46 \cdot 10^{-6}$ Einstein s^{-1} foi obtido pelo sistema que foi comparado com valores presentes em literatura entre $(0.46 - 3.42) \times 10^{-6}$ Einstein s^{-1} (DWYER; KAVANAGH; LANT, 2008; MURUGANANDHAM; SWAMINATHAN, 2006; PETERNEL; KOPRIVANAC; KUSIC, 2006).

Os reagentes foram utilizados para os processos baseados em ozônio foram peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , 30% (v/v), Peróxido do Brasil). Os valores de pH foram medidos por pHmetro (MS Tecnoyon, Brasil). O pH inicial foi ajustado utilizando soluções de ácido sulfúrico ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) da Vetec e hidróxido de sódio ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) da Merck. A solução de tiosulfato de sódio (1 g L^{-1}) foi utilizado para extinguir o ozônio residual e o H_2O_2 residual.

3.2.3 METODOS ANALÍTICOS

O carbono orgânico total (TOC) foi medido por analisador TOC (Shimadzu V-SCH, Japão). A cor do efluente de café foi medida em Abs_{400nm} (absorbância no comprimento em 400 nm) (SATORI; KAWASE, 2014; TOKUMURA et al., 2006b; TOKUMURA; ZNAD; KAWASE, 2008), remoção de cafeína em UV_{273nm} (absorbância em 273 nm) e remoção de aromaticidade em UV_{254nm} (absorbância em 254 nm) (WILDE; MONTIPO; MARTINS, 2014) foram medidos em espectrofotômetro UV-Vis (ProAnálise, Brasil) utilizando uma cubeta de quartzo com 1 cm de caminho ótico.

A concentração de cafeína foi medida por cromatografia líquida de alta performance (HPLC), utilizando um cromatógrafo HPLC-UV/DAD (Agilent Technologies ® 1200 series) (Santa Clara, EUA) equipado com detector de arranjo de diodo (DAD). As condições cromatográficas foram uma coluna analítica 5 μm x 4,6 mm x 150 mm Zorbax Eclipse XDB-C18 (Agilent Technologies), mantida a 25° C e detector de arranjo diodo em 273 nm. As amostras foram eluídas por 70/30 água/metanol, mistura (*milli-Q* e J.T. Baker grau HPLC, respectivamente) e vazão 1,0 mL min⁻¹.

A absorbância ultravioleta específica a 254 nm ($SUVA_{254}$) é um parâmetro comumente utilizado para monitoramento da presença de ácido húmico em efluentes. O parâmetro $SUVA_{254}$ fornece uma medida quantitativa de ligações insaturadas ou aromática em relação ao material orgânico dissolvido (WHITE et al., 1997). Foi utilizado neste estudo para quantificar a cor associado às melanoidinas ligada à presença de ligações duplas. Os valores de $SUVA_{254}$ das amostras podem ser calculados pela Eq. (3.1):

$$SUVA_{254} \left(\frac{L}{mg \cdot m} \right) = \frac{UVA_{254} \left(\frac{1}{cm} \right)}{TOC \left(\frac{mg}{L} \right)} * 100 \left(\frac{cm}{m} \right) \quad (3.1)$$

Em que $SUVA_{254}$ foi calculado como a razão entre absorbância em 254 nm e COT.

3.2.4 DETERMINAÇÃO DA TAXA REACIONAL

Devido a matriz complexa do efluente de café e as múltiplas reações de oxidação do ozônio, faz-se necessário aplicação de modelo. O modelo cinético de pseudo-primeira ordem foi utilizado para determinar a constante de velocidade de decaimento para cor (Abs_{400nm}), Abs_{273nm} e Abs_{254nm} . A partir destes parâmetros cinéticos necessários para cálculo de tempo de meia-vida, que são necessários para *design* de reator e otimização.

A transferência do ozônio gasoso em água é geralmente observado de ordem *quasi-zero*, até o sistema atingir o estado estacionário do ozônio (CHU; MA, 2000). Em relação ao pH da solução em baixa taxa de vazão ar/ozônio (CHU; CHING, 2003), atinge-se uma concentração do ozônio constante durante os experimentos. Além disso, como ozônio foi continuamente alimentado durante os experimentos, a concentração de ozônio C_{O_3} pode ser considerada em estado estacionário. A reação direta do ozônio com compostos orgânicos apresenta ser taxa de segunda-ordem. Além disso, nos estudos não há sequestrantes de radical hidroxila, logo o efeito HO^\bullet deve ser considerado na Eq. (3.2) (GAROMA; UMAMAHESHWAR; MUMPER, 2010; ZIMMERMANN et al., 2010):

$$\frac{dC_c}{dt} = k_{O_3}C_cC_{O_3} + k_{HO^\bullet}C_cC_{HO^\bullet} \quad (3.2)$$

em que k_{O_3} e k_{HO^\bullet} são constantes cinética, C_c é a concentração de café e C_{O_3} pode-se admitir que está em estado estacionário.

Se os experimentos ocorrem em excesso de ozônio, as concentrações C_{O_3} e C_{HO^\bullet} podem assumir concentrações constantes e assim, a cinética de pseudo-primeira ordem é predominante, a constante cinética observada k_{obs} (min^{-1}) pode ser estimada na Eq. (3.3) (CHU; CHING, 2003; GAROMA; MATSUMOTO, 2009).

$$\frac{dC_c}{dt} = -(k_{O_3}C_{O_3} + k_{HO^\bullet}C_{HO^\bullet})C_c = -k_{obs}C_c \quad (3.3)$$

Os valores da média das constantes (k_{400} , k_{273} , k_{254}) foram comparados pela análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey com nível de significância $p < 0,05$. Os dados de constante cinética pseudo-primeira ordem foram analisados por uma análise de variância (ANOVA dois fatores) em que os fatores são “processo” e “pH inicial”.

3.2.5 BIOENSAIO

Para o teste de toxicidade, a concentração inicial de café foi 1000 mg L^{-1} . As amostras de efluente de café foram coletados no início e após 60 min de reação. O ensaio com os microcrustáceos (*Artemia salina*) pode ser aplicado para teste de avaliação de letalidade do efluente tratado e bruto, tendo a resposta a meia concentração efetiva (CE_{50}). Utilizou-se uma solução nutritiva descrita por Meyer et al. (1982), os cistos são eclodidos em poucas horas. Os náuplios mais resistentes são utilizados para os ensaios. Para cada teste foi utilizado 2 mL da mistura de efluente com a solução nutritiva (v/v) foi preparado em tubos em cinco diluições (1, 10, 25, 50 e 100%), percentual de efluente tratado e bruto em triplicatas, em que dez larvas dos microcrustáceos (*Artemia salina*) foram incubadas em temperatura ambiente e sem luz por 48 h. O controle negativo do ensaio, utiliza-se 10 larvas de microcrustáceos (*Artemia salina*), estes foram incubados em solução nutritiva pura. Os microcrustáceos foram considerados imóveis após 48 h de incubação, aqueles que se mantiverem no fundo do tubo e aqueles que não estiver nadando com poucos minutos de observação. A partir do percentual de imobilização, a concentração efetiva (CE_{50}) foi calculado pelo método Probit. Para realizar os ensaios e, conseqüentemente, avaliar a eficiência dos processos para reduzir a toxicidade, os resultados destes estudos indicam meia concentração efetiva (CE_{50}). A diferença significativa da média CE_{50} entre as amostras antes e após os tratamentos baseado em ozônio for calculado utilizando ANOVA e teste de Tukey HSD, nível de significância de 0,05.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Embora seja um efluente sintético de café, a solução de café é uma mistura contendo compostos como cafeína, melanoidinas e outros, que são significativos no efluente real do café de acordo com Tokumura et al. (2006). A remoção de cor do efluente de café por ozonização e pelos processos baseados em ozônio podem ser principalmente pela geração de radical hidroxila gerado pelas reações químicas e fotoquímicas. As observações visuais da cor da solução de café mudam a partir de marrom escuro para marrom claro e amarelo, e gradualmente ficando incolor conforme o tempo de reação com ozônio. Para avaliação do desempenho dos processos baseado em ozônio, parâmetros como cor (A_{400}), UV_{273} e UV_{254} foram monitorados em função do tempo. Ao final de 60 min de reação, os resultados foram os obtidos na TABELA 3.10.

TABELA 3.10 – EFEITO DO pH INICIAL PARA REMOÇÕES DE TOC, COR, UV_{273} , UV_{254} PARA OZONIZAÇÃO E PROCESSOS BASEADOS EM OZÔNIO, PARA 60 MIN DE REAÇÃO.

Parâmetros	O_3			O_3/H_2O_2			O_3/UV			$O_3/UV/H_2O_2$		
	pH			pH			pH			pH		
	3	5,5	8	3	5,5	8	3	5,5	8	3	5,5	8
TOC (%)	4,6	4,9	6,4	7,6	5,9	5,3	21,8	20,0	21,9	74,4	82,1	84
Cor (%)	68,6	69,2	87,3	79,8	75	90,7	89,5	88,4	89,9	96,3	90	98,6
Cafeína (%)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
UV_{273} remoção(%)	73,6	49,5	73,6	73,5	62,7	67,2	91,3	87,9	88,4	96,0	96,5	97,9
UV_{254} remoção(%)	53,5	36,9	57,7	47,3	39,6	48,8	87,4	83,4	84,7	91,6	94,5	96,4
$SUVA_{254}$ ($Lmg^{-1}m^{-1}$)	1,44	1,97	1,33	1,40	1,68	1,60	0,48	0,62	0,58	0,96	0,90	0,68
pH final	3,1	4,0	4,0	3,3	3,8	4,1	3,1	4,1	4,2	3,0	5,4	6,3

Os experimentos foram feitos com ozônio, O_3/H_2O_2 , O_3/UV e $O_3/UV/H_2O_2$, pH natural do efluente de café (pH 5,5), 3 e 8, a fim de investigar a influência de cada processo nas taxas de remoção de cor, de remoção para UV_{273nm} e de remoção para UV_{254nm} . Em todos casos, pH não foi controlado por solução-tampão.

3.3.1 OZONIZAÇÃO

Os experimentos de ozonização foram realizados variando o pH inicial, na faixa de 3 a 8. Foram mantidos constantes a concentração de café em 300

mg L⁻¹ e a concentração de ozônio em 5 mg L⁻¹. O efeito do pH inicial para eficiência da remoção de cor aumentou de 69% a 87% e eficiência da remoção de COT aumentou de 4,6% a 6,4%, em tempo de oxidação de 60 min. Os valores de SUVA₂₅₄ diminuíram em 50% após 60 min de ozonização.

Como pode ser observado na TABELA 3.10, a faixa de pH estudada não influenciou significativamente no percentual de remoção de COT (4,6 a 6,4%) após 60 min de ozonização, que indica baixa oxidação dos poluentes contidos no efluente de café por ozonização. Alguns pesquisadores Chu e Ma (2000), Kusic et al. (2006) reportaram que ozonização direta não atinge mineralização completa devido à natureza seletiva do ozônio formando subprodutos, em condições ácidas. Por outro lado, o aumento significativo na oxidação do ozônio em condições alcalinas pode ser atribuído predominantemente pelo mecanismo indireto, que inclui geração de radical hidroxila pela decomposição do ozônio em solução aquosa, especialmente catalisada por ânions OH⁻ (ex.: pH alcalino), conforme a seguinte equação:



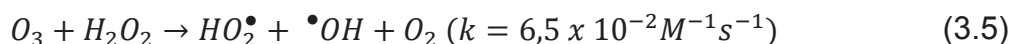
Logo, um aumento na quantidade de radical hidroxila HO[•] e conseqüentemente a eficiência do tratamento deveria ser esperada quando O₃ em condições alcalinas. Em relação a remoção da cor, foi observado 87% de remoção de cor em condições alcalinas, apresentando um melhor desempenho comparado às condições ácidas, que alcançou valores próximos de 70%. A cor do efluente de café é devido a presença de compostos como melanoidinas que contribuem pela coloração marrom (TOKUMURA et al., 2006b; TOKUMURA; ZNAD; KAWASE, 2008). As melanoidinas, à partir do café, consistem em grupos de ligantes com os taninos, polissacarídeos, peptídeos e suas combinações (MORALES; FERNÁNDEZ-FRAGUAS; JIMÉNEZ-PÉREZ, 2005). As melanoidinas apresentam ligações dupla carbono-carbono em sua estrutura que são responsáveis pela coloração marrom escuro na solução. A remoção da cor foi devido a clivagem da ligação conjugada carbono-carbono (PEÑA et al., 2003). Todas as ligações duplas são potenciais locais para ocorrência das reações com ozônio, logo promovendo a remoção de cor.

As condições alcalinas para ozonização revelaram um maior percentual de remoção de cor (83%), SUVA₂₅₄ (50%) e remoção de UV₂₅₄ (57%). Os pesquisadores Boczkaj e Fernandes (2017) reportaram alguns trabalhos que utilizaram ozonização para tratamento de soluções sintética e de efluentes reais, apresentou que ozonização (O₃) em condições alcalinas, os compostos foram efetivamente degradados (>98%), e maior eficiência de degradação em pH alcalino em relação as condições ácidas.

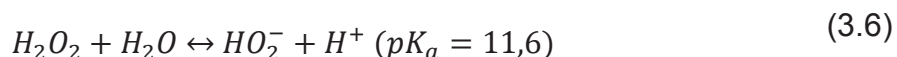
No final das reações, os valores de pH dos efluentes tratados diminuíram de 5,5 e 8 para faixa pH aproximadamente de 4, devido a reação do ozônio com substâncias orgânicas para produzir ácidos carboxílicos de baixa massa molecular. Devido a presença de cafeína no efluente de café, (ROSAL et al., 2009) estudou ozonização aplicado em solução de cafeína e detectou alguns ácidos carboxílicos de baixa massa molecular. Os ácidos fórmico, acético e oxálico foram os mais frequentemente citados em literatura como produtos de oxidação da cafeína (ROSAL et al., 2009).

3.3.2 PEROXONE (O₃/H₂O)

Neste estudo foi aplicado para tratamento de efluente de café pelo processo Peroxone, ou seja, a combinação de ozônio e peróxido de hidrogênio (O₃/H₂O₂). A concentração inicial de H₂O₂ foi 340 mg L⁻¹ e pH inicial variou na faixa de 3 a 8 e os resultados estão na TABELA 3.10. A combinação O₃ e H₂O₂ apresentou uma melhora na eficiência da oxidação, devido a decomposição de O₃ para radical hidroxila HO[•] e na transferência do O₃ gasosa para fase líquida (BOCZKAJ; FERNANDES, 2017). Neste estudo, o processo Peroxone foi mais efetivo na remoção de cor do que na ozonização. A produção de radicais hidroxila pela reação Eq. (3.5), que ocorre a taxa de velocidade muito lenta. Estes resultados confirmam que a oxidação da matéria orgânica pelo ozônio e radicais hidroxila gerados na solução aquosa deveria ocorrer pela oxidação parcial dos poluentes presentes no efluente de café.



Neste estudo, o pH do efluente de café (pH 5,5) é ajustado no início, sem adição de solução tampão durante a reação; logo, o ozônio não se decompõe em espécies radicalares mais reativas, pois a reação foi desenvolvida principalmente em pH ácido. Nestas condições a ação sequestrante do H_2O_2 é acentuado devido concentração HO_2^- é negligenciado Eq. (3.6) e H_2O_2 encontra-se em excesso, logo diminuindo a produção total das espécies reativas de oxigênio (ROS).



A remoção de cor após 60 min de tratamento (TABELA 3.10) apresentou valores a partir de 75% até 90% nos experimentos realizados por O_3/H_2O_2 . Em alguns casos, a presença de H_2O_2 aumentou a eficiência do processo (remoção de cor), embora isso provavelmente não seja devido as reações com matéria orgânica presente no efluente do café, mas sim à reação direta do ozônio com peróxido de hidrogênio. A maior eficiência (remoção de cor) observada quando pH alcalino, devido favorecendo as taxas de reação Eqs. (3.4) e (3.5).

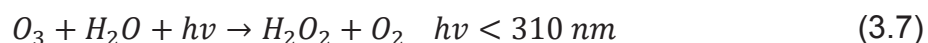
Os pesquisadores Boczkaj e Fernandes (2017) reportaram alguns estudos em que compostos foram degradados pelo processo Peroxone, e revelaram um melhor desempenho do que ozonização. No caso do tratamento para fenol (CONTRERAS et al., 2002; KUSIC; KOPRIVANAC; BOZIC, 2006), o pH alcalino teve influência positiva para eficiência da degradação. Em relação ao efluente real, efluente linear alquil benzeno (LAB) tratado por Peroxone, a remoção DQO aumentou com aumento do pH inicial.

Em contraste, o percentual de remoção de COT foi muito abaixo do que para ozonização, revelando que a mineralização dos subprodutos é muito mais difícil do que uma simples decomposição de cafeína e melanoidinas.

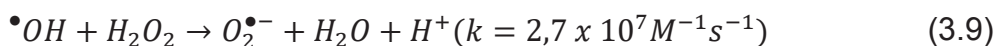
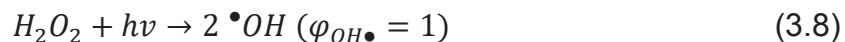
3.3.3 RADIAÇÃO UV COM OZÔNIO (O_3/UV) E COMBINADO COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO ($O_3/UV/H_2O_2$)

A fim de determinar o efeito do pH inicial para remoção de cor para ozonização assistido UV, a faixa de pH inicial utilizada foi de 3 a 8. Para o processo O₃/UV, não houve diferença em relação pH inicial, devido o percentual da remoção de COT ficou próximo faixa de 22%, o percentual de remoção de cor ficou próximo 88%, a remoção de UV₂₇₃ aumentou de 88% para 91%, remoção de UV₂₅₄ aumentou 83% para 87%. Os valores de SUVA₂₅₄ foram 0,48, 0,62 e 0,58 L mg⁻¹m⁻¹, quando pH inicial foram 3, 5,5 e 8, respectivamente.

A TABELA 3.10 mostra os resultados da ozonização foto-assistida com radiação ultravioleta (O₃/UV) e combinada com o peróxido de hidrogênio (O₃/UV/H₂O₂). Estes ensaios apresentaram alta remoção de cor e COT em pH alcalino como resultados, por reações rápidas da matéria orgânica com espécies radicalares (ex.: •OH, HO₂•, O₂•⁻ e O₃•⁻). O processo O₃/UV se mostrou efetivo devido ao efeito sinérgico da combinação O₃ e radiação UV, pois o ozônio alcançou uma baixa remoção de COT. Em pH alcalino, ocorre a autodecomposição do ozônio para radicais hidroxila Eq.(3.4). Na presença da radiação UV, a fotodecomposição do ozônio leva a formação de H₂O₂ e radicais hidroxila, como mostrado na Eq. (3.7). Logo, a reação de ozônio com H₂O₂ Eq.(3.5) também produz radical hidroxila, mas com taxa de reação mais lenta.



Além disso, H₂O₂ é deprotonado preferencialmente para água, gerando ânion hidroperóxido HO₂⁻ Eq. (3.6). A fotólise de H₂O₂ por radiação UV gera dois radicais hidroxila à partir cada molécula de H₂O₂ Eq.(3.8). Também pode explicar o rendimento maior de degradação matéria orgânica observada com processos O₃/UV e O₃/UV/H₂O₂. Isso pode ser explicado devido a produção de radicais hidroxila Eq. (3.8) torna-se significativo com aadição de H₂O₂ na solução, Eq. (3.9) em excesso de peróxido de hidrogênio. Estes resultados confirmam que a oxidação deste efluente foi principalmente devido radicais hidroxila.



O pH final do efluente de café por O₃/UV seguiu mesma tendência da ozonização e O₃/H₂O₂. Foi observado ao final dos experimentos que os valores de pH ficaram próximo de 4, para os experimentos com pH inicial 5,5 e 8. Isso indica que ocorreu uma forte oxidação. A redução de pH é atribuída pela formação de ácido carboxílico de cadeia curta, assim como CO₂ para mineralização total. No processo O₃/UV/H₂O₂, os experimentos não seguiram essa tendência como de outros processos baseado em ozônio, pois pH final foi próximo do pH inicial, como pH inicial 5,5 e 8, pH final foi 5,0 e 7,3, respectivamente. Devido subprodutos ácidos mas no pH final foi ligeiramente superior comparado com ozonização. Isso pode ser explicado por uma menor formação de produtos intermediários e alta taxa remoção COT.

Muitos estudos mostraram que combinações como O₃/H₂O₂ (OH et al., 2014), O₃/UV (CHANG et al., 2012), e O₃/UV/H₂O₂ (ARSLAN; VELI; BINGÖL, 2014; GUZMÁN et al., 2016; LUCAS; PERES; LI PUMA, 2010; ZANGENEH; ZINATIZADEH; FEIZY, 2014) apresentam uma melhora no percentual de remoção de COT ou DQO, comparado com ozonização. Em estudo com O₃/UV/H₂O₂, tem-se observado uma melhora na remoção de cor, medida com cor (A_{400nm}), remoção de UV_{273nm} e remoção de UV_{254nm}. Os experimentos mostraram que O₃/UV/H₂O₂ pode reduzir cerca de 84% de TOC, 98% de cor, 98% de UV_{273nm} e 96% de UV_{254nm}, enquanto ozonização reduziu 6% de TOC, 87% de cor, 73% de UV_{273nm} e 57% de UV_{254nm}.

O uso dos processos O₃/UV e O₃/UV/H₂O₂ melhoraram a taxa de oxidação do efluente de café comparado com ozonização ou Peroxone.

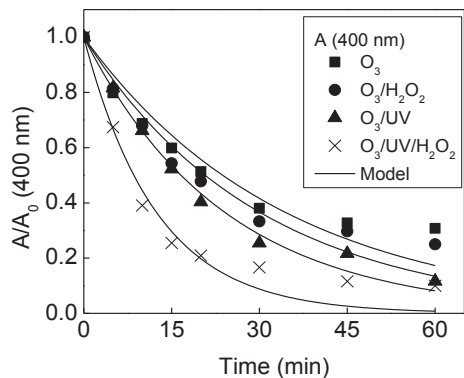
3.3.4 CINÉTICA DAS REAÇÕES

Devido a presença de uma matriz complexa e múltiplas reações desconhecidas, $A_{400\text{nm}}$, $UV_{273\text{nm}}$, $UV_{254\text{nm}}$ foram utilizados para descrever a cinética global da remoção de cor, degradação de cafeína, remoção de estruturas aromáticas e ligações dupla e para obtenção dos parâmetros cinéticos para um projeto de um reator. A equação para taxa de pseudo primeira ordem foi ajustada para os dados experimentais da remoção de cor, remoção de $UV_{273\text{nm}}$ e remoção de $UV_{254\text{nm}}$ do efluente de café para os diferentes POA foram ajustados pela equação de pseudo-primeira ordem para comparar todos processos, logo os resultados na FIGURA 3.9. O valor da constante cinética de pseudo primeira ordem foi obtida ajustando dados experimentais mostrado na FIGURA 3.9 (b,d,f). Estes resultados estão resumidos na TABELA 3.11, 3.12 e 3.13.

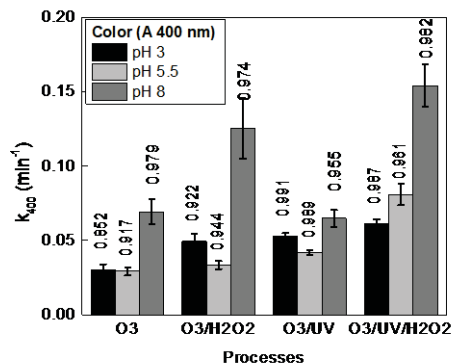
A FIGURA 3.9a mostra a curva da remoção de cor durante o tempo reacional nos experimentos de ozonização. Como resultado dos tratamentos, a absorvância em 400 nm diminuiu significativamente. A cor mostrou redução “intensa” nos primeiros 20 min de reação, no entanto, não foi removida totalmente. Para remoção $UV_{273\text{nm}}$, a FIGURA 3.9c mostra seguir mesma tendência para remoção $UV_{254\text{nm}}$ na FIGURA 3.9e. Os resultados das FIGURAS 3.9(c,e) para curva de decaimento $UV_{273\text{nm}}$ e para curva de decaimento para $UV_{254\text{nm}}$, respectivamente, sugerem comportamento ordem zero para ozonização e O_3/H_2O_2 . As taxas de cor, $UV_{273\text{nm}}$ e $UV_{254\text{nm}}$ para o processo $O_3/UV/H_2O_2$ foram as mais altas, provavelmente devido alimentação contínua do ozônio na mistura reacional.

FIGURA 3.9 (a) CURVA DE DECAIMENTO DA COR DURANTE OS TRATAMENTOS O_3 (■), O_3/H_2O_2 (●), O_3/UV (▲) E $O_3/UV/H_2O_2$ (X) DO EFLUENTE DE CAFÉ, (b) CONSTANTE DA TAXA DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM OBTIDA PARA COR PARA PROCESSOS BASEADOS EM OZÔNIO EM DIFERENTES pH, (c) CURVA DE DECAIMENTO DA REMOÇÃO DE UV (273 nm) PARA OS TRATAMENTOS O_3 , O_3/H_2O_2 , O_3/UV E $O_3/UV/H_2O_2$, (d) CONSTANTE DA TAXA DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM OBTIDA PARA UV (273 nm) PARA PROCESSOS BASEADOS EM OZÔNIO, (e) CURVA DE DECAIMENTO DA REMOÇÃO UV (254 nm) PARA O_3 , O_3/H_2O_2 , O_3/UV E $O_3/UV/H_2O_2$, (f) CONSTANTE DA TAXA DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM OBTIDA PARA UV (254 nm) PARA OS PROCESSOS BASEADOS EM OZÔNIO

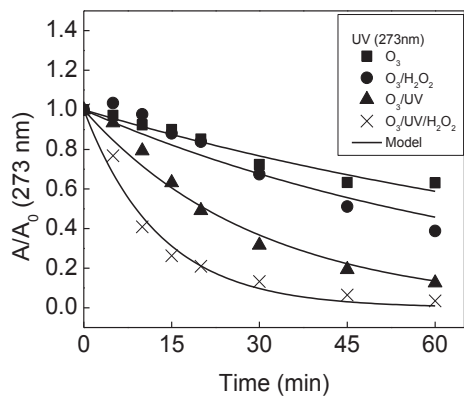
(a)



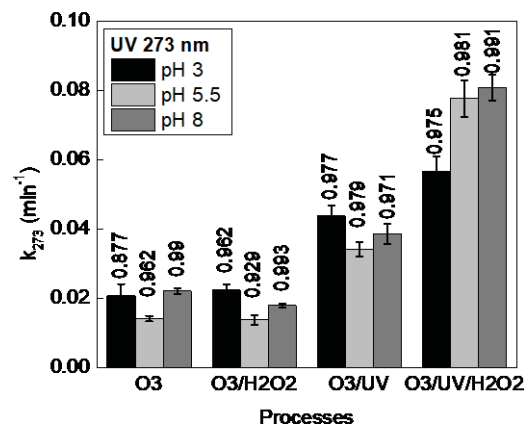
(b)



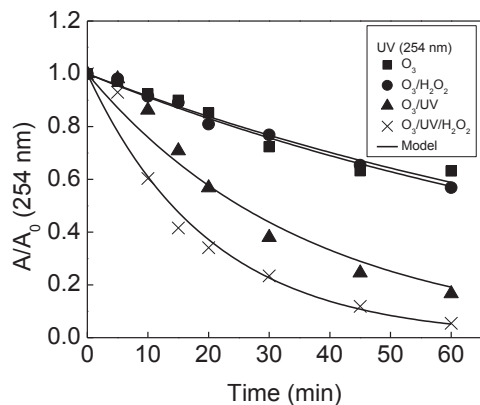
(c)



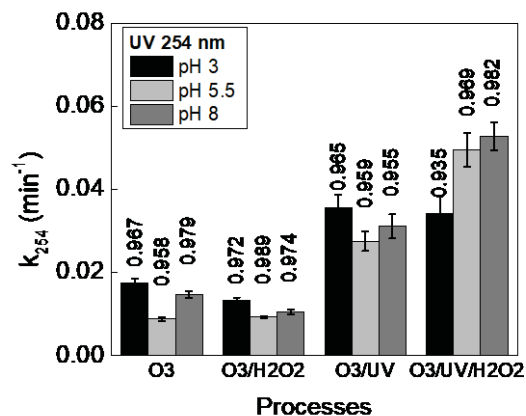
(d)



(e)



(f)



A taxa cinética da remoção de cor (k_{400}) nos processos baseados em ozônio para diferentes pH estão apresentados na TABELA 3.11. A maior taxa de remoção de cor, $k_{400} = 0,154 \text{ min}^{-1}$ foi obtido para processo $\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, pH inicial 8. Os resultados da análise de variância ANOVA dois fatores mostraram que fator “processo” teve efeito significativo para constante k_{400} ($p < 0,001$) e eles seguiram ordem decrescente $k_{\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2} > k_{\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2} > k_{\text{O}_3/\text{UV}} > k_{\text{O}_3}$. Os resultados da ANOVA dois fatores revelaram que fator pH inicial teve efeito significativo para k_{400} ($p < 0,001$), sendo que o processo alcalino teve maiores valores de k_{400} , e pH 3 e 5,5 não houve diferença estatisticamente significativa ($p > 0,05$).

TABELA 3.11 – TAXA DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM PARA REMOÇÃO DE COR (k_{400}) OBTIDO A PARTIR A(400 nm) APÓS 60 MIN DE REAÇÃO DOS PROCESSOS BASEADO EM OZÔNIO E PARA DIFERENTES pH INICIAL

pH	$k_{400} (\text{min}^{-1}) \times 100$			
	O_3	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	O_3/UV	$\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$
3	3,03±0,38 a,A	4,93±0,51 a,A,B	5,28±0,21a,B,C	6,1±0,32 a,C
5,5	2,92±0,27 a,A	3,34±0,27 a,A	4,18±0,18 a,A	8,1±0,73 a,B
8	6,92±0,84 b,A	12,53±2,03 b,B	6,61±0,67 a,A	15,4±1,43 b,B

VALORES SÃO MÉDIA E DESVIO PADRÃO EM MIN^{-1} , MESMA LETRA MINÚSCULA NAS COLUNAS (COMPARAÇÃO ENTRE PH INICIAL PARA CADA PROCESSO BASEADO EM OZÔNIO) INDICOU NÃO DIFERENÇA ESTATISTICAMENTE SIGNIFICATIVA, DE ACORDO ANOVA 2 FATORES E TESTE DE TUKEY HSD ($p > 0,05$). MESMA LETRA MAIÚSCULA NA LINHA (COMPARAÇÃO ENTRE PROCESSOS BASEADO EM OZÔNIO PARA CADA pH INICIAL) INDICA NÃO HÁ DIFERENÇA ESTATISTICAMENTE SIGNIFICATIVA, DE ACORDO COM ANOVA 2 FATORES E TESTE DE TUKEY HSD ($p > 0,05$).

As constantes de remoção de UV_{273} (k_{273}) dos processos baseados em ozônio para diferentes pH inicial são mostrados na TABELA 3.12. Na comparação entre pH inicial para cada processo, o k_{273} aumentou com aumento do pH para ozonização e $\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$. Entretanto, o k_{273} diminuiu com aumento do pH inicial para $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ e O_3/UV . Comparando os processos baseados em ozônio para cada pH inicial, $\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ mostrou maior taxa k_{273} . Outras taxas para processos estudados são significativamente menores que $\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, e eles seguiram ordem crescente: $k_{\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2} < k_{\text{O}_3} < k_{\text{O}_3/\text{UV}} < k_{\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2}$.

TABELA 3.12 – CONSTANTE DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM (k_{273}) OBTIDOS POR UV (273 nm) APÓS 60 MIN DE REAÇÃO COM PROCESSOS BASEADO EM OZÔNIO PARA DIFERENTES pH INICIAL

pH	$k_{273} (\text{min}^{-1}) \times 100$			
	O_3	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	O_3/UV	$\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$
3	2,08±0,33 a,A	2,24±0,17 b,B	4,38±0,3 b,C	5,67±0,43 a,D
5,5	1,41±0,08 a,A	1,38±0,14 a,A	3,43±0,21 a,B	7,77±0,53 b,C
8	2,21±0,08 b,A	1,79±0,05 a,A	3,87±0,29 a,B	8,09±0,38 b,C

VALORES SÃO MÉDIA E DESVIO PADRÃO EM MIN^{-1} . MESMA LETRA MINÚSCULA NAS COLUNAS (COMPARAÇÃO ENTRE pH INICIAL PARA CADA PROCESSO BASEADO EM OZÔNIO) INDICOU NÃO HÁ DIFERENÇA ESTATISTICAMENTE SIGNIFICATIVA DE ACORDO ANOVA DOIS FATORES E TESTE DE TUKEY HSD ($p>0,05$). MESMA LETRA MAIÚSCULA NA LINHA (COMPARAÇÃO ENTRE PROCESSOS BASEADO EM OZÔNIO PARA CADA pH INICIAL) INDICA NÃO HÁ DIFERENÇA ESTATISTICAMENTE SIGNIFICATIVA, DE ACORDO COM ANOVA 2 FATORES E TESTE DE TUKEY HSD ($p>0,05$).

A média e o desvio padrão da constante cinética da remoção de UV_{254} (k_{254}) tratados pelos processos baseados em ozônio para diferentes pH são apresentados na TABELA 3.13. Em comparação com pH inicial para POA $\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, k_{254} aumentou com aumento do pH inicial. Em outros processos (O_3 , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ e O_3/UV), o menor valor k_{254} foi pH 5,5 e nas condições ácidas revelaram os maiores valores de taxa. A comparação entre POA para cada pH inicial, $\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ apresentou maior constante para remoção de UV_{274} . Outras constantes estudadas foram significativamente menores que $\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ e eles seguiram em ordem crescente: $k_{\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2} < k_{\text{O}_3} < k_{\text{O}_3/\text{UV}} < k_{\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2}$.

TABELA 3.13 - TAXA DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM (k_{254}) OBTIDA PARA REMOÇÃO UV (254 nm) APÓS 60 MIN PROCESSOS BASEADOS EM OZÔNIO PARA DIFERENTES pH INICIAL.

pH	$k_{254} (\text{min}^{-1}) \times 100$			
	O_3	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	O_3/UV	$\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$
3	1,75±0,10 b,A	1,32±0,07 a,A	3,57±0,29 b,B	3,42±0,41 a,B
5,5	0,88±0,05 a,A	0,93±0,03 a,A	2,76±0,24 a,B	4,95±0,40 b,C
8	1,47±0,07 a,b,A	1,06±0,06 a,A	3,11±0,29 a,b,B	5,28±0,33 b,C

VALORES SÃO MÉDIA E DESVIO PADRÃO EM MIN^{-1} . MESMA LETRA MINÚSCULA NAS COLUNAS (COMPARAÇÃO ENTRE pH INICIAL PARA CADA PROCESSO BASEADO EM OZÔNIO) INDICOU NÃO DIFERENÇA ESTATISTICAMENTE SIGNIFICATIVA, DE ACORDO ANOVA DOIS FATORES E TESTE DE TUKEY HSD ($p>0,05$). MESMA LETRA MAIÚSCULA NA LINHA (COMPARAÇÃO ENTRE PROCESSOS BASEADO EM OZÔNIO PARA CADA pH INICIAL) INDICA NÃO HÁ DIFERENÇA ESTATISTICAMENTE SIGNIFICATIVA, DE ACORDO COM ANOVA DOIS FATORES E TESTE DE TUKEY HSD ($p>0,05$).

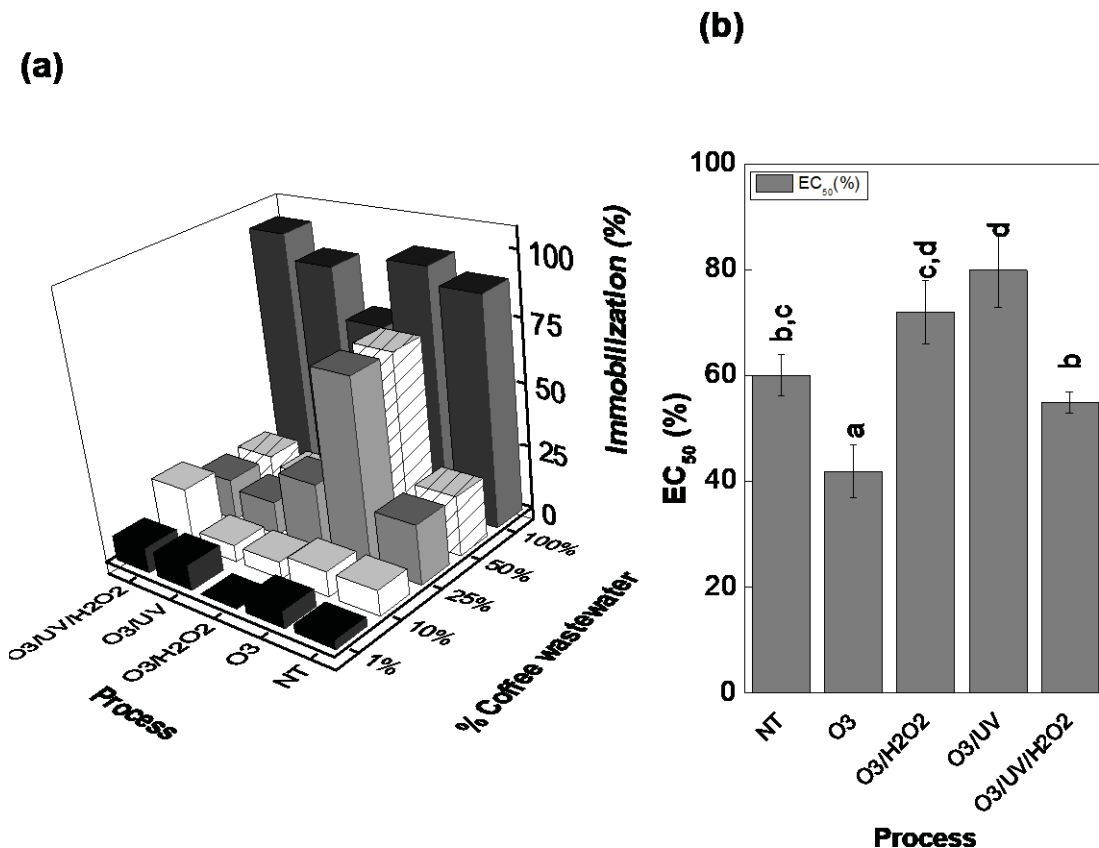
Os modelos da cinética de pseudo primeira ordem descreveram bem dados experimentais para remoção de cor, remoção de $\text{UV}_{273\text{nm}}$ e remoção de $\text{UV}_{254\text{nm}}$. Logo, as constantes cinéticas obtidas foram analisadas pela análise

de variância (ANOVA 2 fatores) e comparado com teste Tukey HSD ($p < 0,05$). Pela análise de variância (ANOVA), observou-se que os dois fatores: “processos” e “pH inicial” e a interação deles foram significativos ($p < 0,05$) para as três constantes cinéticas. Pode-se concluir que houve uma melhora entre a associação de ozônio, H_2O_2 e radiação UV, mostrando maiores valores da constante cinética. Devido as condições alcalinas, o ozônio decompõe-se em radicais livres, principalmente em radical hidroxila, sendo observado maiores valores para as constantes cinética.

3.3.5 TESTE DE TOXICIDADE

Na FIGURA 3.10(a), observa-se o percentual da resposta de imobilização após 48 h e cinco diluições (1, 10, 25, 50 e 100%) do efluente de café tratado e bruto. FIGURA 3.10(b) mostra meia concentração efetiva (CE_{50}) obtida a partir do percentual de imobilização, em que comparou-se as médias de CE_{50} a partir do teste de Tukey.

FIGURA 3.10 – PERCENTUAL DE IMOBILIZAÇÃO OBTIDA PELO ENSAIO DE ARTEMIA SALINA UTILIZANDO 10 LARVAS EM TRIPPLICATA E APLICADA PARA CINCO DILUIÇÕES DO EFLUENTE DE CAFÉ TRATADO E BRUTO PARA OS QUATROS PROCESSOS BASEADOS EM OZÔNIO. (b) OS VALORES DA CONCENTRAÇÃO EFETIVA ESTIMADA (EC_{50}) E INTERVALO DE CONFIANÇA OBTIDO PELO MÉTODO DE PROBIT, E AS DIFERENTES LETRAS (a, b, c, d) INDICAM DIFERENÇA SIGNIFICATIVA ENTRE OS PROCESSOS BASEADOS EM OZÔNIO ($p < 0,05$) PELO TESTE DE TUKEY.



A aplicação do tratamento O₃/UV/H₂O₂ demonstrou ser extremamente efetiva para degradação do efluente de café, como mostrado pela alta eficiência de remoção de cor e mineralização de COT relatada neste estudo. Para o processo O₃/UV/H₂O₂, o bioensaio de toxicidade revelou que meia

concentração efetiva CE_{50} não apresentou diferença estatisticamente significativa ($p > 0,05$) com efluente do café sem tratamento. Assim, a toxicidade aguda residual ainda foi detectada após o tratamento com $O_3/UV/H_2O_2$. Este fato sugere a presença de outros compostos tóxicos não analisados, provavelmente que possam influenciar a imobilização da *Artemia salina*.

Em relação a ozonização, o teste de toxicidade mostrou menor meia concentração efetiva (CE_{50}) do que efluente de café sem tratamento. A ozonização gerou compostos que não podem ser oxidados, logo apresentou menor remoção de COT (cerca de 5%). Em geral, os resultados de toxicidade deste estudo implicaram a formação de produtos intermediários de ozonização que induziram imobilização de *Artemia salina*.

A partir desses resultados, nenhuma correlação direta entre análise físico-química (COT, cor, UV_{254} , $SUVA_{254}$) e toxicidade podem ser extraídas deste estudo. Logo, a aplicação de processos baseados em ozônio reduz a toxicidade do efluente de café, não pode ser feita e que existe a necessidade de um estudo separado e detalhado para caso.

3.4 CONCLUSÃO

Os processos baseados em ozônio (O_3 , O_3/H_2O_2 , O_3/UV e $O_3/UV/H_2O_2$) foram estudados e comparados com intuito de verificar a redução da cor, remoção de TOC e remoção $SUVA_{254}$, constante cinética de pseudo primeira ordem (A_{400} , UV_{273} e UV_{254}) e toxicidade utilizando microcrustáceo (*Artemia salina*) para degradação do efluente sintético de café. A degradação completa da cafeína foi alcançada em todos processos aplicados e condições operacionais determinados para cada processo nas faixas investigadas dos variados parâmetros selecionados. Em contraste, COT foi muito baixo para ozonização e O_3/H_2O_2 do que para cor ou cafeína, revelando que a mineralização dos subprodutos tiveram mais dificuldade do que simples decomposição de cafeína e melanoidinas. O processo $O_3/UV/H_2O_2$ pH 8 e $C_{H_2O_2}$ 340 mg L⁻¹ mostrou 100% de degradação de cafeína, 97% de remoção de cor e 84% de remoção de TOC para 60 min de tratamento. Por outro lado, a meia concentração efetiva (CE_{50}) para $O_3/UV/H_2O_2$ não apresentou diferença estatisticamente significativa em relação ao efluente de café sem tratamento ($p > 0,05$).

Os resultados gerais deste estudo realizados em reator semi-batelada indicaram que os processos O_3/UV e $O_3/UV/H_2O_2$ são métodos viáveis para o tratamento de efluente de café. Esses processos, comparativamente a ozonização e O_3/H_2O_2 em condições alcalinas (pH 8), envolvem a formação de radicais altamente reativos em solução, resultando em taxas de degradação mais rápidas. Os processos O_3/UV e $O_3/UV/H_2O_2$ permitiram uma significativa remoção de COT e não são dependentes do pH inicial do efluente.

CAPÍTULO 4 - CONCLUSÃO GERAL E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

CONCLUSÃO GERAL

Neste estudo de tratamento de efluente de café, a remoção de cor e a degradação de cafeína foram utilizadas como parâmetros para a avaliação da eficiência dos processos baseados em ozônio: O_3 , O_3/H_2O_2 , O_3/UV e $O_3/UV/H_2O_2$. Com base nos resultados, as seguintes conclusões podem ser apontadas:

Para seleção das variáveis a serem estudadas para processo de ozonização, foi aplicado o planejamento Plackett-Burman. A partir da análise de variância (ANOVA), observou-se que para duas variáveis respostas, ou seja, percentual de remoção de cor e de degradação de cafeína, o pH foi o fator estatisticamente significativo ($p < 0,05$). No entanto, a temperatura foi a variável que estatisticamente não foi significativa ($p > 0,05$).

A partir dos resultados preliminares, foi aplicado um planejamento composto central de face centrada (CCF) para ozonização e processo O_3/UV . Para ozonização, observou-se que o tempo reacional apresentou efeito quadrático tanto para remoção de cor, quanto para degradação de cafeína. Para o processo O_3/UV , o pH exibiu efeito quadrático para duas variáveis respostas. Para ozonização e processo O_3/UV , os modelos quadráticos foram adequados na remoção de cor e para degradação de cafeína. Utilizando a função desejabilidade, nas condições ótimas, observou-se 88% de remoção de cor e 93% de degradação de cafeína, para $O_3 = 15 \text{ mg L}^{-1}$, pH 8, $C_{\text{café}} = 300 \text{ mg L}^{-1}$ e tempo reacional 45 min. Para o processo O_3/UV , a remoção de cor foi 99% e degradação de cafeína foi 96%, nas condições pH 9,2, $O_3 = 14,7 \text{ mg L}^{-1}$ e tempo reacional 52 min.

Avaliação dos processos baseados em ozônio (O_3 , O_3/H_2O_2 , O_3/UV e $O_3/UV/H_2O_2$) em 60 min de reação em todos os casos apresentaram valores superiores a 99% de degradação de cafeína. Além disso, somente nas condições com associação com radiação UV, ou seja, com processo O_3/UV e $O_3/UV/H_2O_2$, apresentaram redução carbono orgânico total (COT). A combinação $O_3/UV/H_2O_2$ pH inicial 8, H_2O_2 340 mg L^{-1} apresentou 97% de remoção de cor, >99% de cafeína, 84% de TOC para 60 min de reação. Em relação a toxicidade, efluente de café tratado por ozonização e $O_3/UV/H_2O_2$

apresentaram meia concentração efetiva (CE_{50}) menor do que efluente sem tratamento.

De forma geral, observou-se que a ozonização foi um tratamento de efluentes para remoção de cor e de degradação de cafeína para efluente sintético de café. No entanto, em termos de carbono orgânico total, em 60 min de reação, não alcançam 5% de remoção. Logo, nota-se a importância de ozônio com associação química (H_2O_2) e/ou física (radiação ultravioleta) para melhora no percentual de carbono orgânico, quanto na cor e degradação de cafeína. Além disso, a determinação biológica com utilização microcrustáceo (*Artemia salina*), como mais um parâmetro para avaliação do desempenho da oxidação.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Realizar estudos com o efluente real de café e comparar o desempenho da ozonização com o efluente sintético.

O monitoramento e a quantificação do ozônio de entrada, ozônio consumido e ozônio não-consumido para os processos baseados em ozônio.

Nos processos O_3/OH^- , O_3/UV , O_3/H_2O_2 e $O_3/UV/H_2O_2$, a partir do terc-butanol, quantificar indiretamente a influência do radical hidroxila nos processos de oxidação.

Identificar os intermediários gerados pelos processos baseados em ozônio (O_3 , O_3/H_2O_2 , O_3/UV e $O_3/UV/H_2O_2$) para efluente real e sintético de café.

Avaliar a toxicidade aguda com três organismos de diferentes níveis tróficos. E também avaliar a toxicidade crônica do efluente após os processos de oxidação.

Estudo com associações entre ozônio e catalisadores homogêneos e heterogêneos, para avaliar sua viabilidade.

REFERÊNCIAS

- AGUSTINA, T. E.; ANG, H. M.; VAREEK, V. K. A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 6, n. 4, p. 264–273, 2005a.
- AGUSTINA, T. E.; ANG, H. M.; VAREEK, V. K. A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 6, n. 4, p. 264–273, 2005b.
- ALMEIDA, E. et al. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 818–824, 2004.
- ALMEIDA, E. J. R. DE; CORSO, C. R. Acid Blue 161 : Decolorization and Toxicity Analysis After Microbiological Treatment. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 227, n. 468, p. 1–8, 2016.
- ALVARES, A. B. C.; DIAPER, C.; PARSONS, S. A. Partial Oxidation by Ozone to Remove Recalcitrance from Wastewaters - a Review. **Environmental Technology**, v. 22, n. 4, p. 409–427, abr. 2001.
- AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D.; MOREIRA, R. DE F. P. M. Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante azo. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 14, n. 4, p. 543–550, 2009.
- AQUINO, J. M.; PEREIRA, G. F.; BIAGGIO, S. R. Combined Coagulation and Electrochemical Process to Treat and Detoxify a Real Textile Effluent. **Water, Air, & Soil Pollution**, 2016.
- ARIMI, M. M.; ZHANG, Y.; GEISSE, S. Color removal of melanoidin-rich industrial effluent by natural manganese oxides. **Separation and Purification Technology**, v. 150, p. 286–291, 2015.
- ARSLAN, A.; VELI, S.; BINGÖL, D. Use of response surface methodology for pretreatment of hospital wastewater by O₃/UV and O₃/UV/H₂O₂ processes. **Separation and Purification Technology**, v. 132, p. 561–567, 2014.
- ASHRAF, M. I. et al. Integrated treatment of pharmaceutical effluents by chemical coagulation and ozonation. **Separation and Purification Technology**, v. 158, p. 383–386, 2016.
- ASSALIN, M. R.; DA SILVA, P. L.; DURÁN, N. Comparação da eficiência do processo de ozonização e ozonização catalítica (Mn II e Cu II) na degradação de fenol. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 24–27, 2006.
- AYED, L. et al. Decolorization and degradation of azo dye Methyl Red by an isolated *Sphingomonas paucimobilis* : Biotoxicity and metabolites characterization. **DES**, v. 274, n. 1–3, p. 272–277, 2011.
- AZIZI, D.; GHARABAGHI, M.; SAEEDI, N. Optimization of the coal flotation procedure using the Plackett-Burman design methodology and kinetic analysis.

Fuel Processing Technology, v. 128, p. 111–118, 2014.

BELTRÁN, F. J. **Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems**. [s.l.] Lewis, 2004.

BOCZKAJ, G.; FERNANDES, A. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions : A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 320, p. 608–633, 2017.

BRITTO, J. M.; RANGEL, M. D. C. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p. 114–122, 2008.

BUERGE, I. J. et al. Caffeine, an anthropogenic marker for wastewater contamination of surface waters. **Environmental Science and Technology**, v. 37, n. 4, p. 691–700, 2003.

CASTILLO-ROJAS, S. **Actinometria: Determinación de la Intensidade de una Lámpara de UV Utilizando Oxalato Férrico**. México D.F.: [s.n.].

CHANG, E.-E. et al. Degradation of mefenamic acid from aqueous solutions by the ozonation and O₃/UV processes. **Separation and Purification Technology**, v. 98, p. 123–129, 2012.

CHIRON, S. et al. Pesticide chemical oxidation: State-of-the-art. **Water Research**, v. 34, n. 2, p. 366–377, 2000.

CHU, W.; CHING, M. H. Modeling the ozonation of 2, 4-dichlorophoxyacetic acid through a kinetic approach. v. 37, p. 39–46, 2003.

CHU, W.; MA, C. Quantitative prediction of direct and indirect dye ozonation kinetics. **Water Research**, v. 34, n. 12, p. 3153–3160, 2000.

COCA, M.; PEÑA, M.; GONZÁLEZ, G. Chemical oxidation processes for decolorization of brown-colored molasses wastewater. **Ozone Science and Engineering**, v. 27, n. 5, p. 365–369, 2005.

CONAB. Acompanhamento da safra agrícola: Café. **Companhia Nacional de Abastecimento**, v. 1, 2015.

CONTRERAS, S. et al. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. v. 36, p. 1034–1042, 2002.

CRISTÓVÃO, R. O. et al. Chemical oxidation of fish canning wastewater by Fenton's reagent. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 4, p. 2372–2376, 2014.

DA SILVA, L. M.; SANTANA, M. H. P.; BOODTS, J. F. C. Electrochemistry and green chemical processes: Electrochemical ozone production. **Química Nova**, v. 26, n. 6, p. 880–888, 2003.

DINSDALE, R. M.; HAWKES, F. R.; HAWKES, D. L. Comparison of mesophilic and thermophilic upflow anaerobic sludge blanket reactors treating instant coffee production wastewater. **Water Research**, v. 31, n. 1, p. 163–169, 1997.

DWYER, J.; KAVANAGH, L.; LANT, P. The degradation of dissolved organic nitrogen associated with melanoidin using a UV/H₂O₂ AOP. **Chemosphere**, v.

71, n. 9, p. 1745–1753, 2008.

ESPLUGAS, S. et al. Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 149, n. 3, p. 631–642, 2007.

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**, v. 108, p. 14–21, 2012.

FU, P. et al. Comparison of alkyl xanthates degradation in aqueous solution by the O₃ and UV/O₃ processes: Efficiency, mineralization and ozone utilization. **Minerals Engineering**, v. 81, p. 128–134, 2015.

GAROMA, T.; MATSUMOTO, S. Ozonation of aqueous solution containing bisphenol A: Effect of operational parameters. v. 167, p. 1185–1191, 2009.

GAROMA, T.; UMAMAHESHWAR, S. K.; MUMPER, A. Chemosphere Removal of sulfadiazine, sulfamethizole, sulfamethoxazole, and sulfathiazole from aqueous solution by ozonation. **Chemosphere**, v. 79, n. 8, p. 814–820, 2010.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: Oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**, v. 8, n. 3–4, p. 501–551, 2004.

GOLDSTEIN, S.; RABANI, J. The ferrioxalate and iodide-iodate actinometers in the UV region. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 193, n. 1, p. 50–55, 2008.

GOMES, J. et al. Application of ozonation for pharmaceuticals and personal care products removal from water. **Science of the Total Environment**, v. 586, p. 265–283, 2017.

GONG, J.; LIU, Y.; SUN, X. O₃ and UV/O₃ oxidation of organic constituents of biotreated municipal wastewater. **Water Research**, v. 42, n. 4–5, p. 1238–1244, 2008.

GUZMÁN, J. et al. Evaluation of solar photo-Fenton and ozone based processes as citrus wastewater pre-treatments. **Separation and Purification Technology**, v. 164, p. 155–162, 2016.

GUZUN, A. S. et al. Plackett-Burman experimental design for bacterial cellulose-silica composites synthesis. **Materials Science and Engineering C**, v. 42, p. 280–288, 2014.

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**, v. 152, n. 1, p. 259–262, 2008.

HATCHARD, C. G.; PARKER, C. A. A New Sensitive Chemical Actinometer. II. Potassium Ferrioxalate as a Standard Chemical Actinometer. **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 235, n. 1203, p. 518–536, 12 jun. 1956.

HEISHMAN, S. J.; HENNINGFIELD, J. E. Stimulus functions of caffeine in humans: Relation to dependence potential. **Neuroscience and Biobehavioral Reviews**, v. 16, n. 3, p. 273–287, 1992.

HOIGNÉ, J.; BADER, H. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water—I: Non-dissociating organic compounds. **Water Research**, v. 17, n. 2, p. 173–183, 1983.

HU, R.; ZHANG, L.; HU, J. Investigation of ozonation kinetics and transformation products of sucralose. **Science of the Total Environment**, v. 603–604, p. 8–17, 2017.

IM, J.-K. et al. Optimization of carbamazepine removal in O₃/UV/H₂O₂ system using a response surface methodology with central composite design. **Desalination**, v. 285, p. 306–314, 2012.

JUNG, Y. et al. A kinetic study of ozone decay and bromine formation in saltwater ozonation: Effect of O₃ dose, salinity, pH, and temperature. **Chemical Engineering Journal**, v. 312, p. 30–38, 2017.

KOLTHOFF, I. M.; BELCHER, R. **Volumetric Analysis III**. New York: Interscience, 1957.

KUSIC, H.; KOPRIVANAC, N.; BOZIC, A. L. Minimization of organic pollutant content in aqueous solution by means of AOPs: UV- and ozone-based technologies. **Chemical Engineering Journal**, v. 123, n. 3, p. 127–137, 2006.

LI, K. et al. Ozonation of oxytetracycline and toxicological assessment of its oxidation by-products. **Chemosphere**, v. 72, n. 3, p. 473–478, 2008.

LIN, S. H.; LIN, C. M. Treatment of textile waste effluents by ozonation and chemical coagulation. **Water Research**, v. 27, n. 12, p. 1743–1748, 1993.

LUCAS, M. S.; PERES, J. A.; LI PUMA, G. Treatment of winery wastewater by ozone-based advanced oxidation processes (O₃, O₃/UV and O₃/UV/H₂O₂) in a pilot-scale bubble column reactor and process economics. **Separation and Purification Technology**, v. 72, n. 3, p. 235–241, 2010.

MANTZAVINOS, D.; PSILLAKIS, E. Enhancement of biodegradability of industrial wastewaters by chemical oxidation pre-treatment. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 79, n. 5, p. 431–454, maio 2004.

MATHESWARAN, M.; MOON, I. S. Influence parameters in the ozonation of phenol wastewater treatment using bubble column reactor under continuous circulation. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 15, n. 3, p. 287–292, 2009.

MEYER, B. et al. Brine Shrimp: A Convenient General Bioassay for Active Plant Constituents. **Planta Medica**, v. 45, n. 5, p. 31–34, 1982.

MIRALLES-CUEVAS, S. et al. Combination of nanofiltration and ozonation for the remediation of real municipal wastewater effluents: Acute and chronic toxicity assessment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 323, p. 442–451, 2017.

MORAES, J. R.; BIDOIA, E. D. Colour Degradation of Simulated Textile Effluent by Electrolytic Treatment and Ecotoxicological Evaluation. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 226, n. 12, p. 2–7, 2015.

MORALES, F. J.; FERNÁNDEZ-FRAGUAS, C.; JIMÉNEZ-PÉREZ, S. Iron-binding ability of melanoidins from food and model systems. **Food Chemistry**, v. 90, n. 4, p. 821–827, 2005.

MURUGANANDHAM, M.; SWAMINATHAN, M. Advanced oxidative decolourisation of Reactive Yellow 14 azo dye by UV/TiO₂, UV/H₂O₂, UV/H₂O₂/Fe²⁺ processes - A comparative study. **Separation and Purification Technology**, v. 48, n. 3, p. 297–303, 2006.

MUTHUKUMAR, M. et al. Optimisation of ozone treatment for colour and COD removal of acid dye effluent using central composite design experiment. **Dyes and Pigments**, v. 63, n. 2, p. 127–134, 2004.

MUTHUKUMAR, M.; SELVAKUMAR, N. Studies on the effect of inorganic salts on decolouration of acid dye effluents by ozonation. **Dyes and Pigments**, v. 62, n. 3, p. 221–228, 2004.

NEVES, L.; OLIVEIRA, R.; ALVES, M. M. Anaerobic co-digestion of coffee waste and sewage sludge. **Waste Management**, v. 26, n. 2, p. 176–181, 2006.

NOVITA, E. Biodegradability Simulation of Coffee Wastewater Using Instant Coffee. **Agriculture and Agricultural Science Procedia**, v. 9, p. 217–229, 2016.

OH, B. T. et al. Oxidative degradation of endotoxin by advanced oxidation process (O₃/H₂O₂ & UV/H₂O₂). **Journal of Hazardous Materials**, v. 279, p. 105–110, 2014.

PALÁCIO, S. M. et al. Toxicity assessment from electro-coagulation treated-textile dye wastewaters by bioassays. **Journal of Hazardous Materials**, v. 172, n. 1, p. 330–337, 2009.

PEÑA, M. et al. Chemical oxidation of wastewater from molasses fermentation with ozone. **Chemosphere**, v. 51, n. 9, p. 893–900, 2003.

PERA-TITUS, M. et al. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: A general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 47, n. 4, p. 219–256, 2004.

PETALA, M. et al. Influence of ozonation on the in vitro mutagenic and toxic potential of secondary effluents. **Water Research**, v. 42, n. 20, p. 4929–4940, 2008.

PETERNEL, I.; KOPRIVANAC, N.; KUSIC, H. UV-based processes for reactive azo dye mineralization. **Water Research**, v. 40, n. 3, p. 525–532, 2006.

PREETHI, V. et al. Ozonation of tannery effluent for removal of cod and color. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n. 1, p. 150–154, 2009.

PRICE, K. R.; FLIGNER, D. J. Treatment of caffeine toxicity with esmolol. **Annals of Emergency Medicine**, v. 19, n. 1, p. 44–46, 1990.

RAO, Y.; CHU, W. A new approach to quantify the degradation kinetics of

linuron with UV, ozonation and UV/O₃ processes. **Chemosphere**, v. 74, n. 11, p. 1444–1449, 2009.

ROSAL, R. et al. Degradation of caffeine and identification of the transformation products generated by ozonation. **Chemosphere**, v. 74, n. 6, p. 825–831, 2009.

ROSSMANN, M. et al. Effect of influent aeration on removal of organic matter from coffee processing wastewater in constructed wetlands. **Journal of Environmental Management**, v. 128, p. 912–919, 2013.

RUIÁN-HENEARES, J. A.; DE LA CUEVA, S. P. Antimicrobial Activity of Coffee Melanoidins - A Study of Their Metal-Chelating Properties AND. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, p. 432–438, 2009.

SATORI, H.; KAWASE, Y. Decolorization of dark brown colored coffee effluent using zinc oxide particles: The role of dissolved oxygen in degradation of colored compounds. **Journal of Environmental Management**, v. 139, p. 172–179, 2014.

SELVAMURUGAN, M. et al. Evaluation of batch aeration as a post treatment for reducing the pollution load of biomethanated coffee processing waste water. **Global Journal of Environmental Research**, v. 4, n. 1, p. 31–33, 2010.

SHANMUKHAPPA, D. R.; ANANDA ALWAR, R. P.; SRINIVASAN, C. S. Water pollution by coffee processing units and its abatement. **Indian Coffee**, v. 10, p. 3–9, 1998.

SILVA, M. C. et al. Journal of Molecular Catalysis B : Enzymatic The use of soybean peroxidase in the decolourization of Remazol Brilliant Blue R and toxicological evaluation of its degradation products. “**Journal of Molecular Catalysis. B, Enzymatic**”, v. 89, p. 122–129, 2013.

SIOROU, S. et al. Investigation of olive mill wastewater (OMW) ozonation efficiency with the use of a battery of selected ecotoxicity and human toxicity assays. **Aquatic Toxicology**, v. 164, p. 135–144, 2015.

SODRÉ, F. F.; LOCATELLI, M. A. F.; JARDIM, W. F. Occurrence of emerging contaminants in Brazilian drinking waters: A sewage-to-tap issue. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 206, n. 1–4, p. 57–67, 2010.

SONG, S. et al. Degradation of p-nitrotoluene in aqueous solution by ozonation combined with sonolysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 144, n. 1–2, p. 532–537, 2007.

SRINIVAS, M. R. S.; CHAND, N.; LONSANE, B. K. Use of Plackett-Burman Design for Rapid Screening of Several Nitrogen-Sources, Growth Product Promoters, Minerals and Enzyme Inducers for the Production of Alpha-Galactosidase by *Aspergillus-Niger* Mrss-234 in Solid-State Fermentation System. **Bioprocess Engineering**, v. 10, n. 3, p. 139–144, 1994.

TAY, K. S.; RAHMAN, N. A.; ABAS, M. R. BIN. Degradation of DEET by ozonation in aqueous solution. **Chemosphere**, v. 76, n. 9, p. 1296–1302, 2009.

TOKUMURA, M. et al. UV light assisted decolorization of dark brown colored coffee effluent by photo-Fenton reaction.pdf. **Water Research**, v. 40, p. 3775–3784, 2006a.

- TOKUMURA, M.; ZNAD, H. T.; KAWASE, Y. Decolorization of dark brown colored coffee effluent by solar photo-Fenton reaction: Effect of solar light dose on decolorization kinetics. **Water Research**, v. 42, n. 18, p. 4665–4673, 2008.
- TROVÓ, A. G. et al. Degradation of caffeine by photo-Fenton process: Optimization of treatment conditions using experimental design. **Chemosphere**, v. 90, n. 2, p. 170–175, 2013.
- URBANO, V. R. et al. Influence of pH and ozone dose on sulfaquinoxaline ozonation. **Journal of Environmental Management**, v. 195, p. 224–231, 2017.
- VILLANUEVA-RODRÍGUEZ, M. et al. Discoloration and organic matter removal from coffee wastewater by electrochemical advanced oxidation processes. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 225, n. 12, 2014.
- WHITE, M. C. et al. Evaluating criteria for enhanced coagulation compliance. **Journal American Water Works Association**, v. 89, n. 5, p. 64–77, 1997.
- WILDE, M. L.; MONTIPO, S.; MARTINS, A. F. Degradation of b -blockers in hospital wastewater by means of ozonation and Fe 2 + / ozonation. **Water Research**, v. 48, p. 280–295, 2014.
- YAMAL-TURBAY, E.; GRAELLS, M.; PÉREZ-MOYA, M. Systematic assessment of the influence of hydrogen peroxide dosage on caffeine degradation by the photo-fenton process. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 13, p. 4770–4778, 2012.
- ZANGENEH, H.; ZINATIZADEH, A. A. L.; FEIZY, M. A comparative study on the performance of different advanced oxidation processes (UV/O₃/H₂O₂) treating linear alkyl benzene (LAB) production plant's wastewater. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 4, p. 1453–1461, 2014.
- ZAYAS PÉREZ, T.; GEISSLER, G.; HERNANDEZ, F. Chemical oxygen demand reduction in coffee wastewater through chemical flocculation and advanced oxidation processes. **Journal of Environmental Sciences**, v. 19, n. 3, p. 300–305, 2007.
- ZIMMERMANN, S. G. et al. Kinetic assessment and modeling of an ozonation step for full-scale municipal wastewater treatment : Micropollutant oxidation , by-product formation and disinfection. **Water Research**, v. 45, n. 2, p. 605–617, 2010.

APÊNDICE 1

Actinometria – Ferrioxalato de potássio

A intensidade de radiação ultravioleta está relacionada com a quantidade de energia recebida por uma unidade de área. Para esta determinação utilizam-se substâncias actinométricas que sofrem reações fotoquímicas em comprimentos de onda específicos. A metodologia utilizada na análise de actinometria foi baseada por (CASTILLO-ROJAS, 2007), que utiliza-se de ferrioxalato de potássio como substância fotossensível (actinométrico).

O método consiste irradiar a solução de aquosa de oxalato férrico com luz ultravioleta, em que Fe^{3+} reduz a Fe^{2+} . O Fe^{2+} produzido se quantifica 1,10-fenantrolina mediante formação complexo vermelho de fenantrolina ferroso $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ que absorve a 510 nm e pode calcular intensidade da lâmpada.

APÊNDICE 2

Teste de toxicidade aguda com microcrustáceos (*Artemia salina*) - Ecotoxicidade

Para avaliação de toxicidade aguda da solução de café no microcrustáceo de água salobra/salina *Artemia salina* foi utilizado o método descrito por ((MEYER et al., 1982)) que determina a concentração efetiva CE50. Foi utilizada solução salina de sal marinho em água destilada (30 g/L) como meio de eclosão e cultivo dos micro-crustáceos. O pH foi ajustado para 9,0 com carbonato de sódio, para viabilizar a sobrevivência dos náuplios, uma vez que valores de pH superiores a 6,0 são ideais para desenvolvimento de *Artemia salina*, não devendo ultrapassar valores de 10,5.

Os cistos de *Artemia salina* adquiridos em loja de aquários foram colocados em béquer por 24 horas para eclodirem, sob aeração contínua, em ausência de luz, com controle de temperatura (27 – 30° C) em estufa e pH (8-9). Após 24 horas, foi feita a coleta dos náuplios eclodidos e os cistos não eclodidos foram descartados. Em seguida, os náuplios foram reinsertos em solução salina em um béquer, novamente sob aeração e ausência de luz por mais 24 horas. Ao fim destas 24 horas, os náuplios de 48 horas de vida foram coletados e em seguida inseridos nos meios-teste e controles.

O controle negativo foi solução salina e controle positivo foi utilizado docecil sulfato de sódio (SDS) nas concentrações de 10, 20, 30, 40 e 50 mg/L. Todos os controles também foram realizados em triplicata.

Em cada tubo eppendorf foram colocados 10 náuplios e 2,0 mL de amostra-teste. Os tubos foram incubados em estufa (27 – 30° C) ao longo de 24 horas e após este período o número de náuplios imóveis foi contabilizado com auxílio de iluminação artificial e lupa. Os tubos eppendorf foram incubados novamente e avaliados após 24 horas (completando 48 horas de exposição). Os dados foram analisados pelo método Probit com o objetivo de estimar a concentração efetiva a 50% dos indivíduos (CE₅₀) com 95% de confiabilidade. Foram consideradas amostras ativas as que CE₅₀ for menor que 1000 ppm (1000 mg/L) de acordo com (MEYER et al., 1982).

APÊNDICE 3

Tabela da curva de calibração do ozonizador (O3R, Philizon)

O ₃ /O ₂ Fluxo L/ min	10%		20%		30%		40%		50%	
	g O ₃ /m ³	g O ₃ /h	g O ₃ /m ³	g O ₃ /h	g O ₃ /m ³	g O ₃ /h	g O ₃ /m ³	g O ₃ /h	g O ₃ /m ³	g O ₃ /h
1	5,00	0,30	10,00	0,60	15,00	0,90	20,00	1,20	25,00	1,50
2	2,90	0,35	5,30	0,64	8,60	1,03	11,70	1,40	14,70	1,76
4	1,00	0,24	1,90	0,46	3,40	0,82	5,00	1,20	6,80	1,63
6	0,70	0,25	1,40	0,50	2,60	0,94	3,80	1,37	5,20	1,87
8	0,50	0,24	1,20	0,58	2,20	1,06	3,20	1,54	4,40	2,11
10	0,40	0,24	0,80	0,48	1,70	1,02	2,70	1,62	3,80	2,28