

MARTA CRISTINA SILVA CARVALHO

**UTILIZAÇÃO DE OZÔNIO NO TRATAMENTO DE ÁGUAS
RESIDUÁRIAS DA LAVAGEM E DESPOLPA DO CAFÉ**

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Viçosa, como
parte das exigências do Programa de
Pós-Graduação em Engenharia
Agrícola, para obtenção do título de
Magister Scientiae.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2011

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

C331u
2011

Carvalho, Marta Cristina Silva, 1985-

Utilização de ozônio no tratamento de águas residuárias da
da lavagem e despolpa do café / Marta Cristina Silva
Carvalho. – Viçosa, MG, 2011.

xi, 52f. : il. (algumas col.) ; 29cm.

Inclui apêndice.

Orientador: Lêda Rita D'Antonio Faroni.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 41-47

1. Ozônio. 2. Café. 3. Água residuais - Purificação -
Oxidação. 4. Tratamento químico. 5. Fenóis. I. Universidade
Federal de Viçosa. II. Título.

CDD 22. ed. 628.35

MARTA CRISTINA SILVA CARVALHO

**UTILIZAÇÃO DE OZÔNIO NO TRATAMENTO DE ÁGUAS
RESIDUÁRIAS DA LAVAGEM E DESPOLPA DO CAFÉ**

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Viçosa, como
parte das exigências do Programa de
Pós-Graduação em Engenharia
Agrícola, para obtenção do título de
Magister Scientiae.

APROVADA: 21 de fevereiro de 2011.

Alisson Carraro Borges
(Coorientador)

Paola Alfonsa Vieira Lo Monaco

Lêda Rita D'Antonino Faroni
(Orientadora)

AOS QUE AMO,

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por todos os dias de trabalho e por todas as realizações desta minha vida.

Agradeço aos meus pais pelo amor e incentivo proporcionados, não me deixando desistir em nenhum momento. Amo vocês mais que tudo nesta vida.

Aos meus irmãos amados, Marcos, Marcela e Marina, que foram meus companheiros de república e dividiram comigo a saudade de casa.

À minha orientadora, Prof.^a Dra. Lêda Rita D'Antonino Faroni, por ter me acolhido em seu laboratório para a minha iniciação científica e me dado a oportunidade do Mestrado.

Ao Prof. Dr. Alisson Carraro Borges, pelo apoio e paciência que me ajudaram na realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Paulo Roberto Cecon, por ter estado sempre disposto a me receber em sua sala para me ajudar na estatística deste trabalho.

Ao Prof. Dr. e amigo Ernandes Rodrigues de Alencar, que me ajudou em todas as etapas deste trabalho e que, mesmo de longe, sempre me apoiou. Obrigada por Tudo!!

À minha querida amiga Juliana Paes, pelas caronas na sua motocicleta, na madrugada fria de Viçosa, durante a fase de experimento, e pelos conselhos pessoais e profissionais. Valeu, amiga!!

Aos meus queridos amigos da EAA 2004, Tales, Aline e Fernanda, que embarcaram comigo na aventura do mestrado e estiveram sempre presentes na minha vida viçosense. Amo vocês!!

Aos meus queridos amigos do laboratório de grãos e MIP, André, Alisson, Cristina, Romenique, Gutierrez, Joseane, Yenis, Laíne e Deise, pela amizade e companheirismo, que foram fundamentais para transformar este grupo de trabalho em um ambiente tão agradável. Nunca vou esquecer-me dos nossos cafezinhos recheados com muitos sorrisos.

À minha amiga Diana e a meu amigo Júnior, pela amizade e longas conversas.

Aos funcionários do DEA, Zé Mauro, Marcos, Galinari, Délio, Graça, Edna, Catitú, Edson e Zé Eustáquio, por estarem sempre dispostos a ajudar e pelas conversas durante todos estes anos de convivência.

À Universidade Federal de Viçosa e em especial ao Departamento de Engenharia Agrícola, pela oportunidade oferecida.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela bolsa de mestrado e por financiar o experimento.

Neste trabalho:

Alguns colaboraram o tempo todo

Outros em algum intervalo de tempo

Também houve aqueles que em um breve momento me brindaram com uma ideia, uma pergunta ou simplesmente um sorriso.

Agradeço a todos.

BIOGRAFIA

Marta Cristina Silva Carvalho, filha de Teodomiro da Silva Carvalho e Nenilce da Cunha Silva, nasceu em 21 de novembro de 1985, em Eunápolis, no estado da Bahia.

Ingressou no curso de Engenharia Agrícola e Ambiental em 2004 na Universidade Federal de Viçosa e graduou-se em 2009. No mesmo ano, ingressou no curso de pós-graduação em Engenharia Agrícola, nível de mestrado, no setor de Pré-Processamento e Armazenamento de Produtos Agrícolas, na Universidade Federal de Viçosa.

SUMÁRIO

SUMÁRIO.....	vi
RESUMO.....	viii
ABSTRACT.....	x
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	4
2.1. Processamento pós-colheita do frutos do cafeeiro	4
2.2. Caracterização das Águas Residuárias do Processamento dos frutos do cafeeiro (ARC).....	6
2.3. Impactos ambientais ocasionados pelo lançamento das águas residuárias geradas no processamento dos frutos do cafeeiro sem tratamento em corpos hídricos	7
2.4. Legislação em relação à disposição de águas residuárias	8
2.5. Sistemas de tratamento utilizados nas águas residuárias dos frutos do cafeeiro	9
2.5.1. Sistemas físicos e biológicos de tratamento	9
2.5.2. Sistemas químicos de tratamento.....	10
2.5.2.1. Ozônio	11
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	13
3.1. Obtenção da água residuária dos frutos do cafeeiro	13
3.2. Obtenção e quantificação do gás ozônio.....	14
3.3. Processo de ozonização da água residuária do processamento dos frutos do cafeeiro (ARC).....	16
3.4. Análises das características físicas, químicas e bioquímicas da água residuária dos frutos do cafeeiro ozonizada	17
3.5. Análise estatística dos dados	18
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	19

4.1. Caracterização da água residuária da lavagem e descascamento/despolpa dos frutos do cafeeiro	19
4.2. Avaliação do desempenho da ozonização da água residuária da lavagem e descascamento/despolpa dos frutos do cafeeiro (ARC)	20
4.2.1. Demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO) da água residuária do café ozonizada	20
4.2.2. Nitrogênio total (N_T) da água residuária do café ozonizada	24
4.2.3. Sólidos totais (ST), sólidos voláteis totais (SVT) e sólidos suspensos totais (SST) da água residuária do processamento dos frutos do cafeeiro ozonizada	26
4.2.4. Compostos fenólicos da água residuária dos frutos do cafeeiro ozonizada	29
4.2.5. Turbidez da água residuária dos frutos do cafeeiro após ozonização	32
4.2.6. Cor aparente na água residuária dos frutos do cafeeiro ozonizada	34
4.2.7. Potencial hidrogeniônico (pH) e condutividade elétrica (CE) da água residuária dos frutos do cafeeiro ozonizada	37
5. SUMÁRIO E CONCLUSÕES	38
6. REFERÊNCIAS	40
APÊNDICE	47

RESUMO

CARVALHO, Marta Cristina Silva, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2011. **Utilização de ozônio no tratamento de águas residuárias da lavagem e despolpa do café.** Orientadora: Lêda Rita D'Antonino Faroni. Coorientadores: Alisson Carraro Borges e Paulo Roberto Cecon.

A necessidade de encontrar alternativas para o tratamento da água residuária proveniente do processamento dos frutos do cafeeiro estimula o estudo de métodos alternativos, visando a novas técnicas que possibilitem a remoção da carga poluidora desse efluente. Uma das alternativas que necessitam ser estudadas é o tratamento químico com aplicação de gás ozônio, haja vista o alto poder oxidante desse composto. Assim, objetivou-se, com este estudo, avaliar o efeito do processo de ozonização nas características físicas, químicas e bioquímicas da água residuária resultante da lavagem e descascamento/despolpa do café (ARC) e verificar a influência do pH na eficiência da ozonização da água residuária em tratamento. Para o processo de ozonização, utilizou-se um frasco lavador de gás com capacidade de 1 L. O gás ozônio foi injetado no frasco, por meio de uma placa porosa, com uma vazão de 1 L min^{-1} . Avaliou-se a influência de diferentes combinações de pH (3,7; 7,0 e 10,0), concentração do gás ozônio (4,3; 8,6 e $12,8 \text{ mg L}^{-1}$) e períodos de ozonização (0, 30, 60, 90, 120, 150 e 180 min). Os dados foram submetidos à análise estatística por meio de regressão linear múltipla. De acordo com os resultados obtidos, foi possível concluir que o tratamento da água residuária do processamento dos frutos do cafeeiro com ozônio para as análises de DBO, DQO, compostos fenólicos e cor aparente não mostrou influência significativa do pH inicial da água na redução de seus valores durante o tratamento. Assim, as remoções de DBO, DQO e cor aparente foram maiores com o aumento da concentração de ozônio, à medida que ocorria o processo de ozonização, obtendo-se eficiências de remoção máximas de 11,0; 12,0 e 99,0%, respectivamente, para a concentração de $12,8 \text{ mg L}^{-1}$ no período de ozonização de 180 min. Com relação aos compostos fenólicos, observou-se aumento no percentual de remoção até a concentração do gás ozônio de $8,6 \text{ mg L}^{-1}$, com posterior decréscimo da

eficiência de remoção. O maior percentual de remoção de compostos fenólicos foi de 68,0%, observado depois de 180 min. de ozonização e concentração do gás de 8,6 mg L⁻¹. Para as variáveis nitrogênio total, sólidos suspensos totais e turbidez, verificou-se diferença significativa em decorrência da interação entre pH inicial da água residuária e período de ozonização. A redução da concentração de nitrogênio total foi mais acentuada na água residuária com menor pH, obtendo-se remoção de 58,0% depois de 180 min. para pH igual a 3,7. Com relação às variáveis sólidos totais, suspensos e turbidez, obteve-se maior redução durante o período de ozonização, à medida que se elevou o pH inicial da água. Com relação às variáveis sólidos totais e sólidos voláteis totais, ocorreu variação significativa somente em decorrência do período de ozonização, independentemente da concentração do gás e do pH inicial da água residuária. Com base nos resultados obtidos, é possível afirmar que o uso do gás ozônio no tratamento de águas residuárias provenientes do processamento dos frutos do cafeeiro é eficiente quando comparado aos tratamentos normalmente empregados para esse tipo de efluente, já que necessita de curto período de tratamento para obter eficientes remoções de compostos fenólicos, nitrogênio, turbidez e cor. Todavia, assim como a maioria dos tratamentos existentes, esta água residuária tratada com gás ozônio, isoladamente, não atendeu a alguns limites de lançamento estabelecidos pela legislação brasileira vigente, sendo necessários estudos posteriores para aumentar a eficiência do processo.

ABSTRACT

CARVALHO, Marta Cristina Silva, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2011. **Use of ozone in the treatment of wastewater from the washing and pulping coffee.** Advisor: Lêda Rita D'Antonino Faroni. Co-Advisors: Alisson Carraro Borges and Paulo Roberto Cecon.

Needing for treatment alternatives of wastewater from coffee fruits processing stimulates the study of alternative methods, in view to new techniques aimed at enabling the removal of these effluent pollutant load. One of the alternatives that need to be studied is the application of chemical treatment with ozone gas, considering the high oxidizing power of this compound. This study aimed to evaluate the effect of ozonation process on physical, chemical, and biochemical characteristics of wastewater from washing and peeling/pulping (ARC) coffee and to verify the pH influence on efficiency of wastewater ozonation in treatment. For the ozonation process, a gas-washing bottle was used with a capacity of one liter. Ozone gas was injected into the bottle through a porous plate with a flow rate of one liter/min⁻¹. The influence of different combinations of pH (3.7, 7.0, and 10.0), ozone gas concentration (4.3, 8.6, and 12.8 mg L⁻¹), and ozonation periods (0, 30, 60, 90, 120, 150, and 180 min.) was evaluated. Data were statistically analyzed by multiple linear regression. According to results, it was concluded that the treatment of wastewater from coffee fruits processing with ozone for analysis of Biological Oxygen Demand (BOD), Chemical Oxygen Demand (COD), phenolic compounds, and apparent color does not appear to significantly affect the initial pH of the water in reducing their values during treatment. Thus, the removal of BOD, COD, and apparent color were higher with increasing ozone concentration, as the ozonation process occurred, resulting in maximum removal efficiencies of 11.0, 12.0, and 99.0%, respectively, for the concentration of 12.8 mg L⁻¹ during 180 min. of ozonation. With regard to phenolic compounds, an increase in the removal percentage to ozone gas concentration of 8.6 mg L⁻¹ was observed, with subsequent decrease in removal efficiency. The highest removal percentage of phenolic compounds was 68.0%, observed after ozonation and gas concentration of 8.6 mg L⁻¹ for 180 min.

Variables for total nitrogen, total suspended solids, and turbidity showed significant difference due to interaction between initial pH of wastewater and ozonation period. Concentration reduction of total nitrogen was more pronounced in the wastewater with lower pH, resulting in removal of 58.0% after 180 min. for pH equal to 3.7. With respect to total suspended solids variables and turbidity, a greater reduction was obtained during ozonation period, as they raised the initial pH of water. With respect to the total solids variables and total volatile solids, there was significant variation only due to the ozonation period, regardless of the gas concentration and initial pH of wastewater. Based on the results, it is possible to say that the use of ozone gas to treat wastewater from the coffee fruits processing is effective when compared to commonly used treatments for this effluent type, since it needs a short treatment period for more efficient removal of phenolic compounds, nitrogen, turbidity, and color. However, as most existing treatments, the treated wastewater with ozone gas alone did not respond to release some limits established by Brazilian legislation in force and further studies are needed to increase the process efficiency.

1. INTRODUÇÃO

O Brasil é o maior produtor e exportador de café do mundo, segundo ICO (2011), tendo sido a safra brasileira de café beneficiado em 2009/10 de 48,09 milhões de sacas. Em comparação com a safra de 2008/09, que totalizou 39,47 milhões de sacas, houve um acréscimo de 21,9% em relação à safra anterior (CONAB, 2010).

Apesar de ocupar posição de destaque como maior exportador mundial, o café brasileiro ainda perde muito em qualidade para os grãos produzidos em outros países da América, de tal forma que um dos principais obstáculos à exportação é a elevada exigência dos mercados consumidores por produtos com alto padrão de qualidade (CARVALHO et al., 1994; PASIN et al., 2002; VEGRO et al., 2005).

O processamento pós-colheita do café influencia diretamente na qualidade e, por consequência, no valor econômico dos grãos. No que se refere à pós-colheita do café, os frutos podem ser processados de duas formas: via seca ou úmida. Na primeira forma de processamento, após a passagem pelo lavador, os frutos são encaminhados para terreiros ou pré-secadores, onde são secos integralmente. No preparo via úmida, os frutos do tipo cereja são lavados e descascados/despoldados. O processamento do café por via úmida, adotado principalmente para a espécie *Coffea arabica*, corresponde a cerca de 1/3 da produção mundial de grãos de café (CHALFOUN e CARVALHO, 1997).

A disposição dos resíduos orgânicos gerados no processo de beneficiamento do café é, no entanto, um dos principais problemas nas unidades de processamento de frutos por via úmida. Neste processo, são gerados, aproximadamente, três toneladas de subprodutos, sendo requeridos 4.000 L de água para produzir uma tonelada de grãos processados. Estudos conduzidos na distribuição dos macrocomponentes do fruto de cafeeiro do tipo “cereja”, desde o início do processamento pós-colheita até a sua infusão, relataram que somente 6% da massa inicial são aproveitados na preparação da bebida. Os outros componentes, quando não recuperados ou aproveitados, podem representar fonte de contaminação ao meio ambiente (DELGADO e BAROIS, 1999; VASCO,

2000). A água residuária é, entre todos os resíduos do processamento do fruto do café, a que provoca maior impacto ambiental (MATOS, 2003).

As águas residuárias geradas em decorrência da lavagem e descascamento/despolpa do café apresentam grandes quantidades de compostos orgânicos, tais como compostos fenólicos, cafeína e açúcares, entre outros. Os compostos fenólicos, mesmo em baixas concentrações, são tóxicos, carcinogênicos, mutagênicos e teratogênicos, podendo inibir o crescimento dos micro-organismos nos processos biológicos de tratamento e, em concentrações acima de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$, afetam a vida aquática (VEERESH et al., 2005).

Além dos compostos fenólicos, o processamento via úmida do café gera um efluente com demanda bioquímica de oxigênio (DBO) de 1.840 a 14.340 mg L^{-1} , muito acima da concentração observada em esgotos sanitários, que é da ordem de 300 mg L^{-1} , e ainda apresentam demanda química de oxigênio (DQO) da ordem de 34.460 mg L^{-1} (MATOS e LO MONACO, 2003). As bactérias aeróbias presentes no corpo hídrico, ao consumir o oxigênio disponível para estabilizar o material orgânico lançado, reduzem sua concentração na água, podendo, com isso, provocar a morte de peixes e outros animais aquáticos aeróbios por asfixia (MATOS, 2005). Ressalta-se, ainda, que 8% da DQO deste efluente não é degradado anaerobiamente por se encontrar na forma de compostos fenólicos, o que pode limitar seu tratamento com a utilização da digestão anaeróbia (ZAMBRANO e ISAZA, 1998).

Apesar de serem encontrados na literatura alguns relatos sobre o tratamento ou reaproveitamento dos efluentes provenientes da lavagem e descascamento/despolpa dos frutos do cafeeiro, como a utilização dos sistemas biológicos, são necessários estudos com o intuito de disponibilizar tecnologias alternativas. Essa necessidade pode ser justificada, por exemplo, pela limitada eficiência dos sistemas biológicos de tratamento para esse tipo de água residuária, que tem componentes orgânicos recalcitrantes e/ou compostos fenólicos.

Diante do exposto, uma alternativa que necessita de ser estudada para o tratamento de águas residuárias oriundas do processamento via úmida do café é a utilização de processos oxidativos avançados (POAs),

tratamentos físico-químicos, utilizados tanto para aumentar a biodegradabilidade de efluentes recalcitrantes quanto para eliminação de compostos orgânicos dissolvidos, baseados na oxidação da matéria orgânica pela geração de radicais hidroxila (HO^\bullet) no meio (ROBINSON et al., 2001).

Entre os processos oxidativos avançados, há a utilização do ozônio, que é capaz de reagir com uma numerosa classe de compostos orgânicos, devido, principalmente, ao seu elevado potencial de oxidação ($E_0=2,08 \text{ V}$), superior ao de compostos reconhecidamente oxidantes, como H_2O_2 ($E_0=1,78 \text{ V}$), e o próprio cloro ($E_0=1,36 \text{ V}$) (KUNZ, et al., 1999; ROBINSON et al., 2001).

Nos últimos anos, o ozônio vem sendo utilizado em diferentes áreas de aplicação como tratamento de água potável, tratamento de efluentes domésticos e industriais, processos de branqueamento de celulose, processo de conservação de alimentos/bebidas, piscicultura, controle de odor e de cor, controle biológico e esterilização, entre outros (SANTOS, 2008).

Em relação ao tratamento de efluentes industriais, o processo de ozonização foi empregado nos efluentes da indústria têxtil, celulose e laticínios. Os benefícios em introduzir a ozonização nessa etapa industrial consistem em reduzir a toxicidade dos efluentes e degradar compostos orgânicos presentes nas águas residuárias (SEVIMLI e SARIKAYA, 2002; ARSLAN-ALATON e BALCIOGLU, 2002).

Diante do exposto, os objetivos deste trabalho foram avaliar o efeito do processo de ozonização nas características físicas, químicas e bioquímicas da água residuária resultante da lavagem e descascamento/despolpa dos frutos do cafeeiro e verificar a influência do pH na eficiência da ozonização.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Processamento pós-colheita do frutos do cafeeiro

O processamento dos frutos do cafeeiro pode ser feito por via seca ou via úmida. O processamento via seca, Figura 1, é a forma de preparo predominante no Brasil, em que os frutos são secos em sua forma integral “em coco” (BORÉM, 2008). Segundo Pereira et al. (2000), o preparo do café via seca pode afetar a qualidade final do produto em decorrência de diferentes fatores como condições climáticas, condições de preparo e beneficiamento.

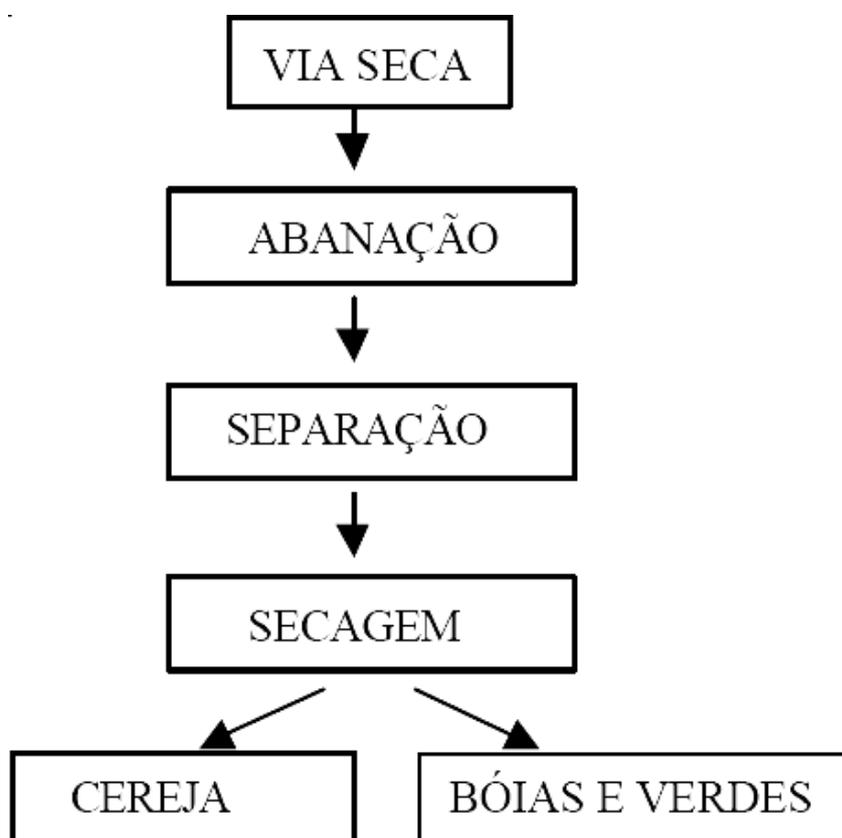


Figura 1 – Esquema de preparo do café por via seca

Fonte: Pereira et al. (2000).

No processamento por via úmida, Figura 2, o fruto tipo “cereja” é lavado e descascado/despulpado (retirada da casca e de parte da polpa), e em alguns casos desmucilado, sendo este processo indicado para as regiões de inverno úmido, nas quais podem ocorrer fermentações

prejudiciais na polpa do fruto maduro, prejudicando a qualidade da bebida. O processamento via úmida facilita e diminui os custos de secagem dos grãos, obtendo-se um produto com qualidade para ser comercializado no exterior, um mercado bastante exigente em termos de qualidade de bebida (MATOS et al., 2007a).

Outras vantagens do processamento via úmida são a diminuição da área necessária para a secagem (redução de aproximadamente 30%) e a redução do tempo de secagem (1/3 do processo via seca) (ALMEIDA e SILVA, 2006).

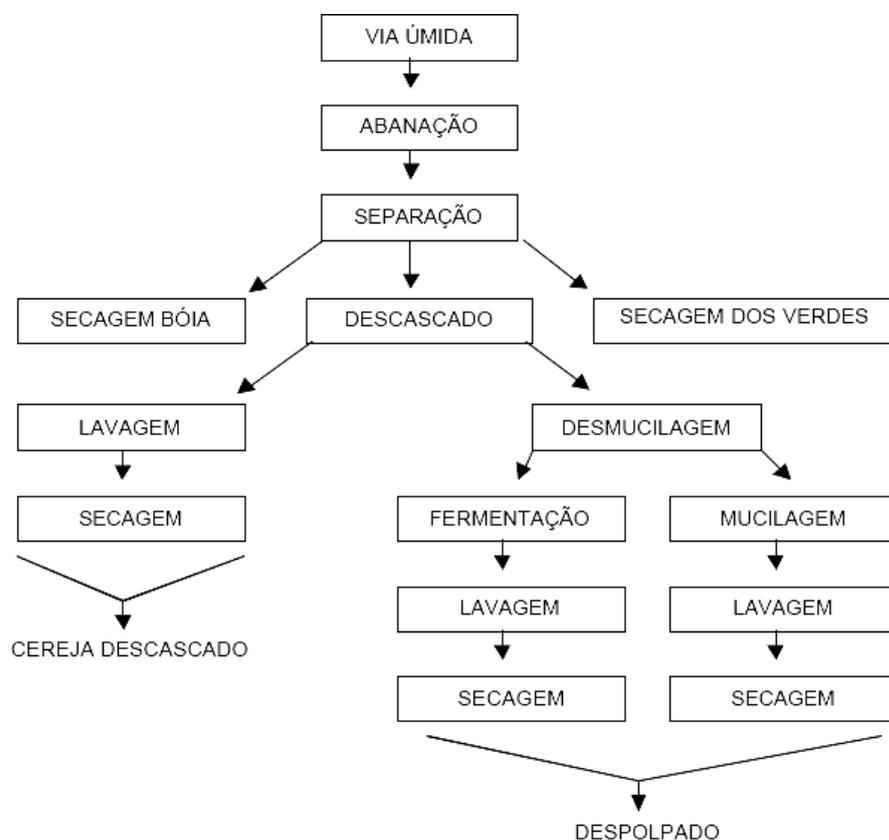


Figura 2 – Esquema de preparo do café por via úmida

Fonte: Pereira et al. (2000).

Embora o Brasil seja conhecido como produtor de grãos de café obtidos por via seca, uma vez que é a forma de processamento de 90% de sua produção total, tem crescido o número de produtores que optam pelo processamento via úmida, principalmente em regiões montanhosas com suficiente disponibilidade de água (ALMEIDA e SILVA, 2006).

2.2. Caracterização das Águas Residuárias do Processamento dos frutos do cafeeiro (ARC)

No processamento via úmida, geralmente são gastos de 3 a 5 litros de água para cada litro de fruto processado (MATOS, 2003). Contudo, para o correto tratamento da ARC, com custos razoáveis, a quantidade de água limpa consumida no processo deve ser minimizada. Com isso, muitos produtores têm recirculado a água da lavagem e descascamento/despolpa dos frutos do cafeeiro que faz reduzir o consumo para aproximadamente 1 litro de água para cada litro de fruto processado. No processo com recirculação da água ocorre, entretanto, expressivo aumento na concentração de material suspenso e em solução, podendo comprometer a qualidade final do produto (LO MONACO et al., 2003).

As principais características físicas, químicas e bioquímicas das águas residuárias da lavagem e descascamento/despolpa do café tipo “cereja”, quando submetidas ao processo de recirculação, podem ser observadas na Tabela 1 (LUIZ, 2007; RIQUEIRA et al., 2010).

Tabela 1 – Valores médios das principais características da água residuária da lavagem e descascamento/despolpa do café

	pH	CE	DBO	DQO	N _r	Fenol _r	ST	SVT	SST	SSV	K
ARC*		dSm ⁻¹					mg L ⁻¹				
	4,4	2,44	6074	14961	241	211	5335	3620	310	308	1.140

*ARC com recirculação

Fonte: Luiz (2007) e Rigueira et al. (2010)

A água residuária da lavagem e descascamento/despolpa dos frutos do cafeeiro, Tabela 1, apresenta uma elevada concentração orgânica em termos de DBO e DQO, uma reduzida razão de biodegradabilidade (0,4) e, ainda, uma elevada concentração de compostos fenólicos, o que poderá inibir a ação dos microrganismos do tratamento biológico.

2.3. Impactos ambientais ocasionados pelo lançamento das águas residuárias geradas no processamento dos frutos do cafeeiro sem tratamento em corpos hídricos

As águas residuárias do processamento dos frutos do cafeeiro são geradoras de grande impacto ambiental, não somente pelo grande volume de água limpa gasto, como também pela elevada carga orgânica contaminante gerada (CAMPOS, 1993).

Em virtude disso, há aumento nas ações fiscalizadoras pelos órgãos ambientais, o que tem levado os produtores a buscar opções tecnológicas com intuito de reduzir o consumo de água durante o processamento do café. Uma das medidas adotadas é a recirculação da água, reduzindo, assim, o volume de água gasto no processamento. No entanto, o processo de recirculação da água residuária dos frutos do cafeeiro gera um efluente com elevada carga orgânica poluidora, que é lançada nos corpos hídricos receptores (SAUCEDO et al., 2000).

Com o lançamento da água residuária do café nos corpos hídricos receptores, há formação de zonas anóxicas, onde são gerados subprodutos da degradação do material orgânico, metano, compostos fenólicos, ácido sulfídrico e, conseqüentemente, odores desagradáveis (CAMPOS, 1993).

Os compostos fenólicos gerados nos corpos hídricos têm merecido atenção especial. Em virtude da sua elevada solubilidade e mobilidade, os corpos hídricos são contaminados rapidamente, causando problemas de toxicidade para espécies aquáticas e efeitos adversos mesmo quando presentes em baixas concentrações, tais como sabor e odor desagradáveis (JIANG et al., 2002; SARKAR e ACHARYA, 2006). Ainda, por serem persistentes, estes compostos são de difícil degradação em condições ambientais.

Assim, devido ao efeito de acumulação, os compostos fenólicos podem atingir concentrações superiores à dose letal de alguns organismos, como invertebrados e peixes, levando à morte. Em soma, os efeitos cancerígenos e mutagênicos, eventualmente, podem ser observados em humanos como resultado da bioacumulação ao longo da cadeia alimentar (ALVARES et al., 2001).

Com relação à turbidez, elevados valores também podem influenciar as comunidades biológicas aquáticas, pois reduzem a fotossíntese da vegetação enraizada submersa e das algas e, conseqüentemente, suprimem o desenvolvimento de peixes (CETESB, 2005).

Já a cor não representa grande risco à saúde, mas é esteticamente desagradável. Deve-se atentar para a diferença entre cor verdadeira e cor aparente. Na cor aparente, inclui-se uma parcela devida à turbidez, que, após sua remoção, pode-se determinar a cor verdadeira (Von SPERLING, 2005).

A emissão de águas residuárias com elevada concentração de nutrientes, como o nitrogênio e o fósforo, poderá ocasionar eutrofização, provocando o desenvolvimento excessivo de vegetais, como taboa, aguapé, salvínea e algas em geral. O aumento da biomassa pode levar à redução do oxigênio, provocando a morte e, conseqüente, decomposição de organismos, diminuindo a qualidade da água (THOMANN e MUELLER, 1987).

2.4. Legislação em relação à disposição de águas residuárias

De acordo com a Deliberação Normativa do COPAM/CERH nº 01/2008, o limite para o lançamento de águas residuárias em cursos d'água, para a demanda química de oxigênio (DQO), é de 180 mg L^{-1} em que a eficiência média do sistema de tratamento das águas residuárias seja de 75%; para a demanda bioquímica de oxigênio (DBO), o limite é de 60 mg L^{-1} para uma eficiência média do sistema de tratamento com remoção superior a 85%, desde que não ocorra alteração na classificação na qual o curso d'água está enquadrado. Além disso, estabelece que quaisquer fontes poluidoras, para serem lançadas direta ou indiretamente nos corpos d'água, deverão conter, no máximo, 100 mg L^{-1} de sólidos em suspensão (SS).

Em relação aos compostos fenólicos, segundo a Resolução 357 do CONAMA (BRASIL, 2005) e a Deliberação Normativa Conjunta (COPAM/CERH-MG Nº01/08), o limite para o lançamento de efluentes em corpos d'água é de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ para fenóis totais.

2.5. Sistemas de tratamento utilizados nas águas residuárias dos frutos do cafeeiro

O tratamento de águas residuárias compreende normalmente quatro estágios: preliminar, primário, secundário e terciário. Nos dois primeiros, visa-se, primordialmente, à remoção de sólidos, enquanto nos subsequentes, ocorre a remoção do material orgânico em suspensão, nutrientes e patógenos.

No tratamento preliminar, objetiva-se a remoção de sólidos grosseiros, correção de temperatura, pH, entre outros, enquanto o tratamento primário visa à remoção de sólidos suspensos e/ou sedimentáveis e parte da matéria orgânica (MORAIS et al., 2008). Nessas duas etapas de tratamento, os fenômenos físicos governam a remoção de poluentes e grande parte do material orgânico coloidal dissolvido presente não é removida.

Já no tratamento secundário, o principal objetivo é a remoção e estabilização da matéria orgânica e, eventualmente, nutrientes (fósforo e nitrogênio), podendo ser realizado por meio de sistemas biológicos ou químicos (MATOS e LO MONACO, 2003).

O tratamento terciário tem a finalidade de remover poluentes específicos (como compostos tóxicos ou não-biodegradáveis) e, ainda a remoção de poluentes não removidos no tratamento secundário (von SPERLING, 2005).

2.5.1. Sistemas físicos e biológicos de tratamento

Os sistemas físicos promovem a remoção ou transformação de poluentes das águas residuárias. O tratamento físico é utilizado para promover a separação dos sólidos em suspensão nas águas residuárias, mas também pode ser utilizado para equalizar e homogeneizar um efluente (MARTINS, 2011).

Os processos físicos envolvem diversos dispositivos, tais como: grades de limpeza manual ou mecanizada; peneiras estáticas, vibratórias ou rotativas; caixas de areia simples ou aeradas; tanques de retenção de materiais flutuantes; decantadores; flotores de ar dissolvido; leitos de

secagem de lodo; filtros prensa e a vácuo; centrífugas; filtros de areia e adsorção em carvão ativado, entre outros (MARTINS, 2011).

A maioria dos tratamentos secundários aplicados em águas residuárias dos frutos do cafeeiro se baseiam em sistemas biológicos. Geralmente, adota-se nas propriedades rurais o sistema de lagoa anaeróbia seguido por lagoa facultativa, as quais demandam grandes áreas, devido às características intrínsecas destes sistemas de tratamento e ao elevado período de residência hidráulica necessário para a degradação da matéria orgânica e dos compostos recalcitrantes presentes na água residuária dos frutos do cafeeiro.

Embora os sistemas biológicos de tratamento apresentem remoção de matéria orgânica biodegradável, com custo relativamente baixo, seus efluentes não têm atendido a todos os padrões de lançamento em corpos hídricos receptores, estabelecidos pelas legislações ambientais vigentes, requerendo nesses casos pós-tratamento.

Um dos grandes empecilhos da implantação dos sistemas biológicos de tratamento é a necessidade do controle de alguns fatores, tais como a temperatura, pH, alcalinidade, toxicidade e nutrientes para que haja condições ótimas de desenvolvimento dos micro-organismos empregados no sistema (ANNACHHATRE, 1996; LUIZ, 2007).

2.5.2. Sistemas químicos de tratamento

O tratamento químico de águas residuárias vem sendo estudado por ser adequado em situações específicas, tal como águas contendo substâncias difíceis de serem degradadas no tratamento biológico.

As vantagens da implantação do tratamento químico são a reduzida demanda de área, o baixo custo de implantação e a rapidez e facilidade de controle do processo. Diferentemente do tratamento biológico, é um processo relativamente tolerante às mudanças de temperatura e concentração de substâncias tóxicas, podendo se adaptar a cargas e fluxos variáveis, bem como descargas intermitentes e complexas (SEMERJIAN et al., 2003).

Entre os tratamentos químicos existentes, destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (POAs). Esses processos se baseiam na formação de radicais hidroxila (OH^\bullet) de elevado poder oxidante, capazes de promover a degradação de compostos recalcitrantes, transformando-os em compostos inócuos, como dióxido de carbono e água e/ou substâncias biodegradáveis em poucos minutos (ALVARES et al., 2001; MARCO et al., 1997). Os radicais hidroxila têm meia vida de, aproximadamente, 10 μs e são capazes de reagir muito rapidamente e pouco seletivamente com a maioria dos compostos orgânicos e inorgânicos no meio aquoso (CARETTI; LUBELLO, 2003).

Os POAs sofrem a influência de vários fatores, como a concentração do contaminante orgânico e do oxidante utilizado, a presença e concentração de oxidantes auxiliares, características da fonte luminosa, do sistema de operação, da geometria e dos parâmetros hidrodinâmicos do reator, temperatura, pH, presença de ânions e custo (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Como processo oxidativo avançado, o ozônio é capaz de reagir com diferentes compostos orgânicos, devido, principalmente, ao seu elevado potencial de oxidação ($E_0=2,08\text{ V}$), superior ao de compostos reconhecidamente oxidantes, como H_2O_2 ($E_0=1,78\text{ V}$) e o próprio cloro ($E_0=1,36\text{ V}$) (KUNZ, et al., 1999; ROBINSON et al., 2001). Em determinadas condições, o ozônio leva à formação de radicais hidroxila (OH^\bullet), cujo potencial de oxidação é ainda mais elevado ($E_0=3,06\text{ V}$), podendo ser mais efetivo no tratamento de compostos recalcitrantes (MASTEN e DAVIES, 1994).

2.5.2.1. Ozônio

O ozônio, forma triatômica do oxigênio, é um gás incolor de odor pungente, pouco estável e parcialmente solúvel na água (HILL e RICE, 1982).

A estabilidade do ozônio, em meio aquoso, depende de diversos fatores, entre eles, o pH que está relacionado com a quantidade de íons hidroxila (Von GUNTEN, 2003). Quanto maior a presença de íons hidroxila,

ou seja, aumento do pH, em meio aquoso resulta na aceleração do processo de decomposição do ozônio, como mostrado nas equações 1 e 2:



Assim, a decomposição do ozônio em meio aquoso gera radicais hidroxila e oxigênio, o que é uma grande vantagem por não gerar subprodutos tóxicos (KUNZ e PERALTA-ZAMORA, 2002; ALMEIDA et al., 2004). Os radicais hidroxila, quando gerados em meio alcalino, são capazes de degradar os compostos orgânicos recalcitrantes presentes nas águas residuárias (ALMEIDA et al., 2004).

Em virtude de sua instabilidade, o ozônio não pode ser armazenado, tornando-se necessário sua geração no local e utilização em fluxo contínuo. Entre os diferentes processos de geração de ozônio, o que utiliza descarga elétrica (também conhecido por efeito corona) é o mais utilizado pela maioria dos ozonizadores comerciais. Esse fato ocorre, principalmente, pela maior taxa de conversão do oxigênio em ozônio. Neste processo, o ozônio é gerado pela passagem de ar ou oxigênio puro entre dois eletrodos submetidos a uma elevada diferença de potencial (aproximadamente 10 kV), conforme Equações 3 e 4. O rendimento deste processo varia entre 1 e 4% (m/m) e entre 6 e 14% (m/m) para sistemas alimentados por ar e oxigênio puro, respectivamente (LIN e YEH, 1993; KUNZ et al., 1999; BALAKRISHNAN et al., 2002).



Os recentes avanços nos sistemas de geração de ozônio têm diminuído a energia requerida para sua produção, resultando em uma considerável redução nos custos envolvidos para sua aplicação, o que torna a utilização deste processo bastante atrativa (FREIRE et al., 2001). Costa (2003) estimou os custos com energia referentes a sistemas de ozonização de efluentes domésticos e relatou que, para produzir 1 g de

ozônio a partir do oxigênio, consomem-se aproximadamente 708 calorias ou 0,82 watt-hora. Segundo a autora, a partir do ar, o consumo de energia aumenta para entre 15 e 20 watt-hora.

O processo de ozonização foi utilizado por muito tempo apenas no tratamento de água visando à desinfecção e eliminação de odor, sabor e cor (SUFFET et al., 1986; EPA, 1999; KIM et al., 2003). No entanto, pelas suas características químicas e reativas, a aplicação do ozônio tem se expandido de maneira considerável: (i) controle de odor; (ii) conservante de alimentos; (iii) tratamentos terapêuticos (ozonioterapia); (iv) tratamento de esgoto e efluentes de diversos processos industriais, como da indústria de celulose e papel, têxtil, farmacêutica, laticínios, entre outras.

A aplicação do gás ozônio na água residuária das indústrias de papel, têxtil e laticínios mostrou-se eficiente na remoção de cor, toxidade, compostos fenólicos e outros compostos recalcitrantes (FREIRE et al., 2001; SEVINMLI e KINACI, 2002; ALMEIDA et al., 2004; ASSALIN et al., 2004; BIJAN e MOHSENI, 2004).

3. MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi conduzido no Setor de Pré-Processamento e Armazenamento de Produtos Agrícolas e no Laboratório de Qualidade de Água, ambos do Departamento de Engenharia Agrícola (DEA), da Universidade Federal de Viçosa (UFV), Viçosa, MG.

3.1. Obtenção da água residuária dos frutos do cafeeiro

A água residuária da lavagem e descascamento/despolpa dos frutos do cafeeiro foi coletada na Fazenda Lajes Café, localizada no município de Viçosa, MG. As coletas das amostras da água residuária do café foram realizadas no canal do efluente da unidade de processamento de frutos de café, com recirculação da água no processo. Ressalta-se que a água residuária passou por tratamento preliminar, utilizando um sistema de gradeamento, em que somente os sólidos grosseiros foram removidos.

Amostras da água residuária foram imediatamente transportadas para o Setor de Pré-Processamento e Armazenamento de Produtos

Agrícolas para serem realizadas as análises físico-químicas e bioquímicas para sua caracterização e posteriormente armazenadas em galões plásticos no interior de câmara climática à temperatura de 4 °C.

3.2. Obtenção e quantificação do gás ozônio

O gás ozônio foi obtido por meio do gerador de ozônio O&LM, Figura 3, desenvolvido pela empresa Ozone & Life[®], São Paulo. No processo de geração do gás, foi utilizado como insumo oxigênio com grau de pureza de 90±3%, isento de umidade, obtido do concentrador Mark 5 Plus Oxygen Concentrator.



Figura 3- Gerador de ozônio.

Para a geração do gás ozônio, o oxigênio passou através de um reator refrigerado, no qual ocorre a Descarga por Barreira Dielétrica (DBD). Este tipo de descarga é produzido ao aplicar uma alta voltagem entre dois eletrodos paralelos, tendo entre eles um dielétrico (vidro) e um espaço livre por onde fluiu o ar seco. Neste espaço livre, é produzida uma descarga em forma de filamentos, em que são gerados elétrons com energia suficiente para produzir a quebra das moléculas de oxigênio, formando o ozônio (O₃). A Figura 4 mostra o princípio do funcionamento do gerador de ozônio utilizado.

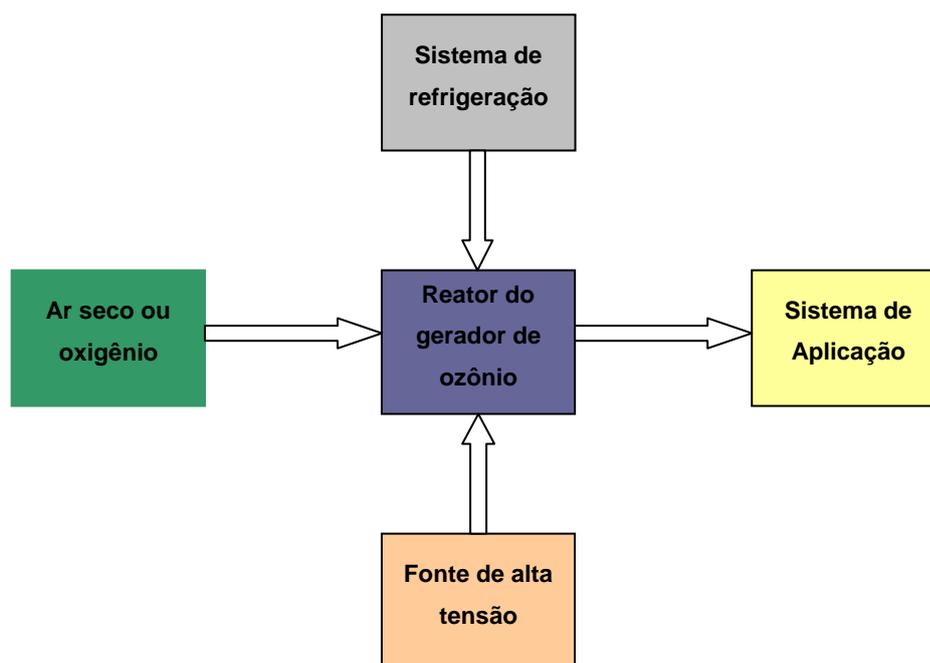


Figura 4 - Princípio do funcionamento do gerador de ozônio.

A concentração de ozônio foi quantificada utilizando-se o método iodométrico por meio da titulação indireta, conforme recomendado pela International Ozone Association (IOA). Este método, descrito por Clescerl et al. (2000), consiste no borbulhamento do ozônio em 50 mL de solução de iodeto de potássio (KI), 1 mol L^{-1} . Desta reação, ou seja, da oxidação do KI pelo ozônio, ocorre a liberação de iodo (I_2). Para garantir a produção de I_2 , o pH do meio foi acidificado pela adição de 2,5 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 1 mol L^{-1} na solução de KI. Posteriormente, foi realizada a titulação com tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ até que a coloração amarela do iodo se apresentasse quase transparente. Em seguida, foi adicionado 1 mL de solução indicadora de amido e titulado até o desaparecimento da coloração azul (Figura 5).

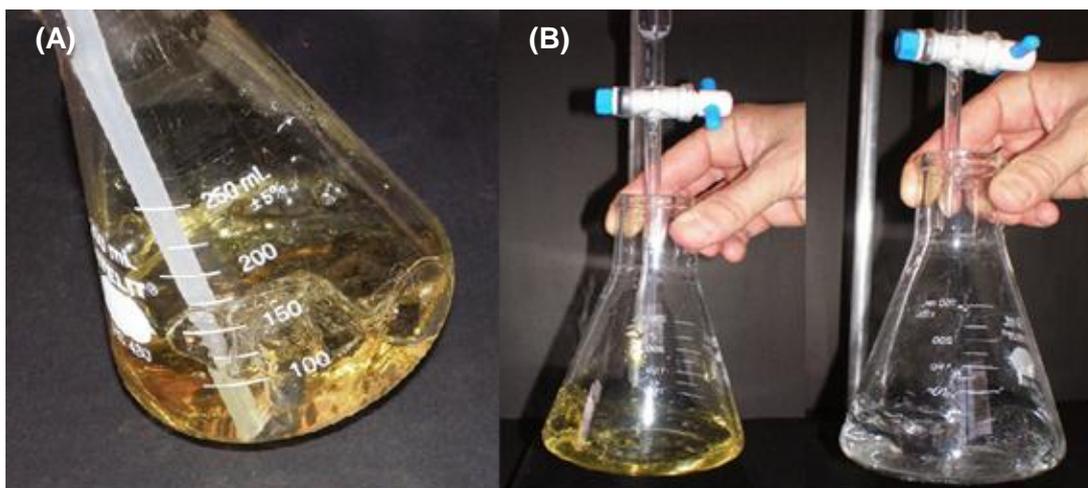


Figura 5 – Procedimento para quantificar o ozônio na corrente gasosa: (A) borbulhamento do O_3 em solução de KI e (B) titulação com $Na_2S_2O_3$.

3.3. Processo de ozonização da água residuária do processamento dos frutos do cafeeiro (ARC)

A ARC foi submetida ao tratamento com ozônio nas concentrações de 4,3; 8,6 e 12,8 $mg L^{-1}$, em períodos de 0; 30; 60; 90; 120; 150 e 180 min. A ozonização foi realizada em um frasco lavador, Figura 6, com 6,5 cm de diâmetro interno e 60 cm de altura útil, tendo no seu interior, próximo à base, um difusor poroso por onde o gás foi introduzido a um fluxo de 1,0 $L min^{-1}$.



Figura 6 – Frasco lavador que foi utilizado para o processo de ozonização da água residuária dos frutos do cafeeiro.

O pH foi modificado devido ao seu efeito na cinética das reações do ozônio. A ARC foi testada para pH 3,7; ou seja, o pH original; pH 10,0, já que a literatura recomenda o uso de ozônio em pH elevado porque a geração de radicais hidroxila é mais efetiva nessas condições; e pH 7,0, recomendado para o lançamento no corpo hídrico. A correção do pH 3,7 para pH 7,0 e 10,0 foi feita pela adição de NaOH 0,05 mol L⁻¹.

3.4. Análises das características físicas, químicas e bioquímicas da água residuária dos frutos do cafeeiro ozonizada

As análises físicas, químicas e bioquímicas da água residuária do café, listadas na Tabela 2, foram realizadas nas amostras do afluente e do efluente do tratamento com gás ozônio, sendo feita em três repetições.

Tabela 2 – Análises realizadas no afluente e efluente da água residuária dos frutos do cafeeiro do tratamento com ozônio

Análises	Metodologia
Demanda bioquímica de oxigênio (DBO)	Quantificação do oxigênio dissolvido pelo método iodométrico (Processo Winkler).
Demanda química de oxigênio (DQO)	Método de oxidação química em refluxo aberto (APHA et al., 2005).
Nitrogênio total (N_T)	Processo Kjeldahl com adição de ácido salicílico (APHA et al., 2005).
Sólidos totais (ST) e sólidos voláteis totais (SVT)	Método gravimétrico (APHA et al., 2005).
Sólidos suspensos totais (SST)	Método gravimétrico (APHA et al., 2005).
Compostos fenólicos ($Fenol_T$)	Método colorimétrico, com o uso do reagente Folin-Denis, sendo que o ácido tânico foi utilizado para construção da curva padrão (FOLIN-DENIS, 1912).
Turbidez	Turbidímetro de bancada (APHA et al., 2005).
Cor aparente	Método platino-cobalto de discos de comparação de cor (APHA et al., 1995).
Potencial hidrogeniônico (pH) e Condutividade elétrica (CE)	O pH foi determinado por um peagâmetro de bancada pH e a CE foi quantificada por condutivímetro portátil (APHA et al., 2005).

3.5. Análise estatística dos dados

Utilizou-se o delineamento inteiramente casualizado, em parcelas subdivididas, com três repetições. Os tratamentos, combinações de concentrações do gás ozônio (4,3, 8,6 e 12,8 mg L⁻¹) e pH inicial da água residuária dos frutos do cafeeiro (3,7; 7,0 e 10,0), foram alocados na parcela, enquanto a subparcela correspondeu ao período de ozonização (0, 30, 60, 90, 120, 150 e 180 min).

As análises estatísticas foram realizadas com o uso do programa estatístico SAEG 9.1 (Sistema para Análise Estatística) (UFV, 2007).

Os dados foram submetidos à análise de variância de regressão, na qual as variáveis independentes foram as concentrações de ozônio, pH da água e período de ozonização, admitindo-se o modelo estatístico completo da equação 7:

$$Y_i = \beta_0 + \beta_1 C_i + \beta_2 \text{pH}_i + \beta_3 \text{PO}_i + \beta_4 C_i^2 + \beta_5 \text{pH}_i^2 + \beta_6 \text{PO}_i^2 + e_i \quad (7)$$

em que:

Y_i = variável de resposta;

β_0 a β_6 = parâmetros a serem estimados;

C_i = concentração de ozônio aplicada;

pH_i = pH da água residuária do café;

PO_i = período de ozonização; e

e_i = erro aleatório suposto normal e independentemente distribuído com média zero e variância σ^2 .

A partir do modelo completo (equação 7), escolheu-se aquele que melhor se ajustou aos dados com base nos seguintes critérios estatísticos:

1. regressão significativa;
2. significância dos coeficientes de regressão; e
3. coeficiente de determinação ajustado.

Adotou-se um nível de significância de até 5% de probabilidade e foram usados símbolos para indicar a significância dos testes aplicados:

* = significativo a 5% de probabilidade; e

** = significativo a 1% de probabilidade.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização da água residuária da lavagem e descascamento/despolpa dos frutos do cafeeiro

Os resultados das análises físico-químicas e bioquímicas para a caracterização da água residuária da lavagem e descascamento/despolpa do café estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Valores (médios) e desvio padrão das principais características da água residuária do processamento dos frutos do cafeeiro utilizada no experimento

Análises	(Média ± Desvio Padrão)	Análises	(Média ± Desvio Padrão)
Compostos fenólicos	118,4±0,0	pH	-
DBO	11.081±191,9	CE	dS cm ⁻¹
DQO	20.474±1.179,9	Turbidez	UNT
N _T	320,0±138,7	Cor aparente	mgL ⁻¹ Pt.Co
ST	18.324±1.474,6		
SVT	14.368±2.163,9		
SST	8.067±151,6		

4.2. Avaliação do desempenho da ozonização da água residuária da lavagem e descascamento/despolpa dos frutos do cafeeiro (ARC)

4.2.1. Demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO) da água residuária do café ozonizada

A Tabela 3 mostra os modelos estatísticos que melhor se ajustaram aos resultados de DBO e DQO, obtidos por meio do tratamento da (ARC) com diferentes concentrações de ozônio, pH da água e período de ozonização, bem como seus respectivos coeficientes de determinação (R^2). De acordo com a análise estatística da regressão, houve efeito significativo das concentrações do gás ozônio e dos períodos de ozonização na remoção da DBO e DQO. No entanto, no nível de significância adotado ($p < 0,01$), o pH da água residuária do café não interferiu na remoção da DBO (Tabelas 1 e 2, Apêndice) e DQO (Tabelas 3 e 4, Apêndice). Resultados semelhantes foram obtidos por Moraes et al. (2006), que ozonizaram água residuária proveniente da indústria de celulose e também não observaram efeito do pH na remoção da DBO e DQO.

Tabela 3 – Modelos estatísticos ajustados para Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e Demanda Química de Oxigênio (DQO) da (ARC) durante a ozonização, com seus respectivos coeficiente de determinação

Análises	Modelo estatístico	R ²
DBO	$\hat{y} = 11.282,2 - 59,38C^{**} - 13,39PO^{**} + 0,05PO^{2**}$	0,68
DQO	$\hat{y} = 20.709,90 - 104,33C^{**} - 17,76PO^{**} + 0,05PO^{2**}$	0,86

** = significativo a 1% de probabilidade

A Figura 7 mostra o efeito de diferentes combinações de concentrações do gás ozônio (4,3, 8,6 e 12,8 mg L⁻¹) e períodos de ozonização (30, 60, 90, 120, 150 e 180 min.) na remoção de DBO.

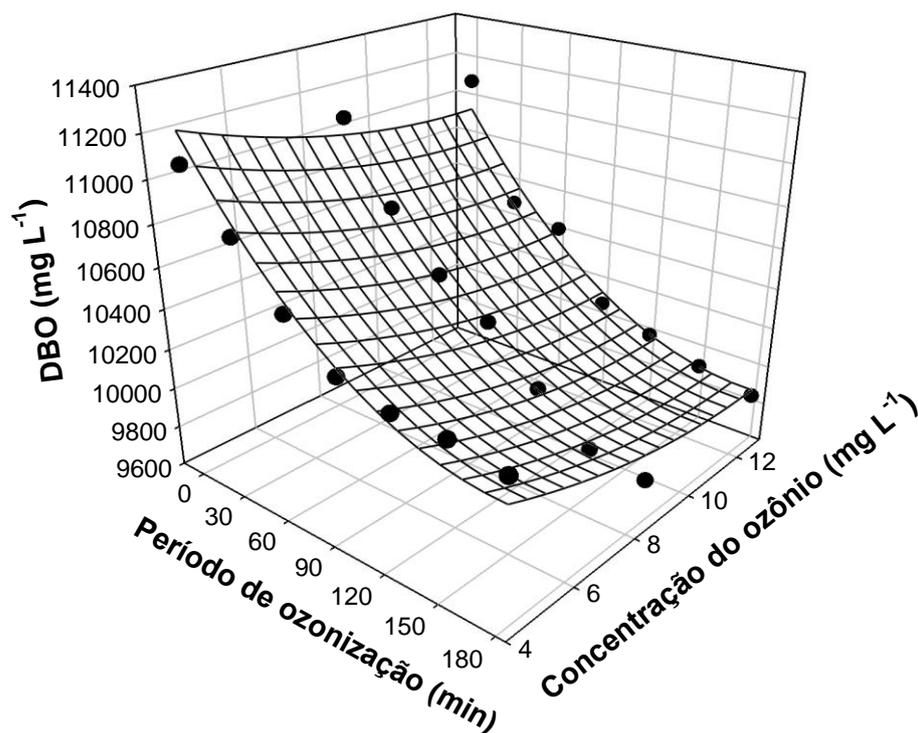


Figura 7 – Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) da água residuária do processamento dos frutos do cafeeiro em função da concentração do gás ozônio e do período de ozonização.

Em geral, observou-se tendência de decréscimo da DBO ao longo do período de ozonização, sendo esse comportamento mais acentuado à medida que se elevou a concentração do gás (Figura 7). Obteve-se redução em torno de 11,0% nos valores de DBO na água residuária após 180 minutos de ozonização, para as concentrações do gás de 8,6 e 12,8 mg L⁻¹.

O efeito das diferentes combinações de concentrações do gás ozônio e períodos de ozonização na remoção da DQO da água residuária do café é apresentado na Figura 8.

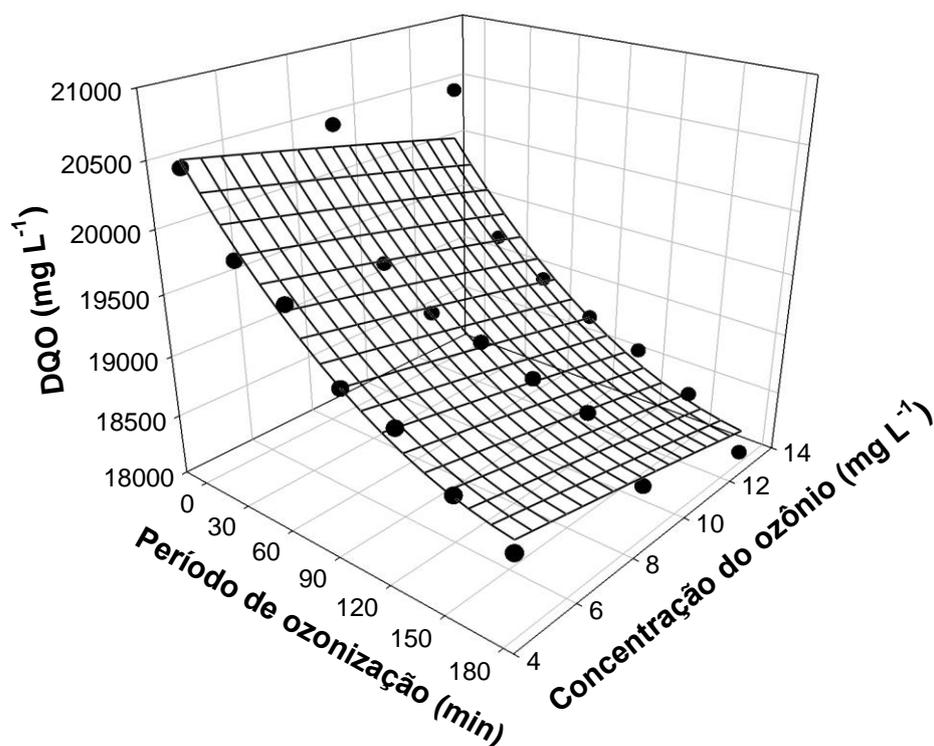


Figura 8 – Demanda Química de Oxigênio (DQO) da água residuária do processamento dos frutos do cafeeiro em função da concentração do gás ozônio e do período de ozonização.

Com relação à DQO, Figura 8, da água residuária do processamento dos frutos do cafeeiro, observou-se comportamento semelhante ao

verificado para DBO. À medida que ocorre o processo de ozonização e se eleva a concentração do gás, aumenta-se a eficiência na remoção da DQO. A maior redução no valor da DQO da água residuária (12,0%) foi obtida após 180 minutos de ozonização, na concentração do gás de 12,8 mg L⁻¹.

A eficiência de remoção da DBO e da DQO utilizando outros sistemas de tratamento da (ARC) foi relatada por diversos autores. Fia et al. (2010a), ao utilizarem filtros anaeróbios seguido por sistema alagado para o tratamento da água residuária do café, obtiveram remoções de 38,0% da DBO e 58,0% DQO por um período de funcionamento do sistema de 55 dias. Já no tratamento biológico da (ARC) em reator anaeróbio de escoamento ascendente (UASB), depois de 86 dias de tratamento, houve eficiência de remoção de 87,0% de DBO e 82,0% DQO (PRADO et al., 2010). A eficiência de remoção da DBO e DQO da água residuária do café tratada por um dia em reator anaeróbio híbrido foi de 38,0% e 18,0%, respectivamente (SILVA et al., 2010). Apesar de os tratamentos biológicos da água residuária do café apresentarem maior eficiência de remoção de DBO e DQO, quando comparado à ozonização, verifica-se a necessidade de um período de ozonização muito superior ao utilizado no presente trabalho.

Uma possível explicação para a baixa eficiência do tratamento com o gás ozônio na remoção da DQO consiste em a água residuária do processamento via úmida do café apresentar grande concentração de compostos orgânicos humificados, com elevada massa molar e de difícil degradação. Com isso, no intuito de comparar a eficiência do gás ozônio no tratamento da água residuária do café com águas residuárias ricas em compostos orgânicos não humificados (baixa massa molar) foi realizado outro experimento utilizando a metodologia citada neste trabalho com água residuária de suinocultura.

O tratamento com ozônio da água residuária da suinocultura com concentração de 12,8 mg L⁻¹, em pH 7,6, reduziu os valores da DBO e DQO em 85,4% (Figura 1, Apêndice) e 48,0% (Figura 2, Apêndice) durante 180 min. de ozonização, respectivamente. Destaca-se que a água residuária proveniente da suinocultura, que passou pelo processo de ozonização, obteve remoção de DBO superior a 85,0%, conforme exigido pela

Legislação Ambiental de Minas Gerais (Deliberação Normativa Conjunta, COPAM/CERH N°01/08).

A eficiência do tratamento com gás ozônio para remover DQO de águas residuárias com alta concentração de compostos recalcitrantes foi relatada em outros trabalhos. O tratamento do efluente da indústria de papel com o ozônio, na concentração de 14 mg L⁻¹, removeu 21,0% na DQO do efluente, após 120 min. de ozonização (ASSALIN et al., 2004). Já no efluente da indústria têxtil, a ozonização na concentração de 111 mg L⁻¹ durante 30 min. reduziu 15,0% a DQO (SEVINMLI e KINACI, 2002).

4.2.2. Nitrogênio total (N_T) da água residuária do café ozonizada

A Tabela 4 mostra o modelo estatístico que melhor se ajustou aos resultados de nitrogênio total presente na água residuária do café tratada em diferentes concentrações de ozônio, pH da água e períodos de ozonização e seu coeficiente de determinação (R²). De acordo com a análise estatística da regressão, houve efeito significativo do pH e período de ozonização na remoção do N_T. No entanto, o aumento da concentração do ozônio não apresentou efeito significativo (p<0,05) na remoção do N_T da água residuária do café ozonizada (Tabelas 5 e 6, Apêndice).

Tabela 4 – Modelo estatístico ajustado para o Nitrogênio total (N_T) (mg L⁻¹) da água residuária do café durante ozonização e seu respectivo coeficiente de determinação

Modelo estatístico	R ²
$\hat{y} = 300,87 + 2,73\text{pH}^* - 0,87\text{PO}^{**}$	0,77

* = significativo a 5% de probabilidade

** = significativo a 1% de probabilidade

A Figura 9 mostra o efeito das diferentes combinações de pH e períodos de ozonização na concentração de nitrogênio da água residuária do café. Observa-se redução significativa da concentração de nitrogênio total durante o período de ozonização, sendo a tendência mais acentuada para a água residuária de menor pH. Obteve-se redução de 58,0; 50,0 e 40,0% para os valores de pH da ARC de 3,7; 7,0 e 10,0, respectivamente.

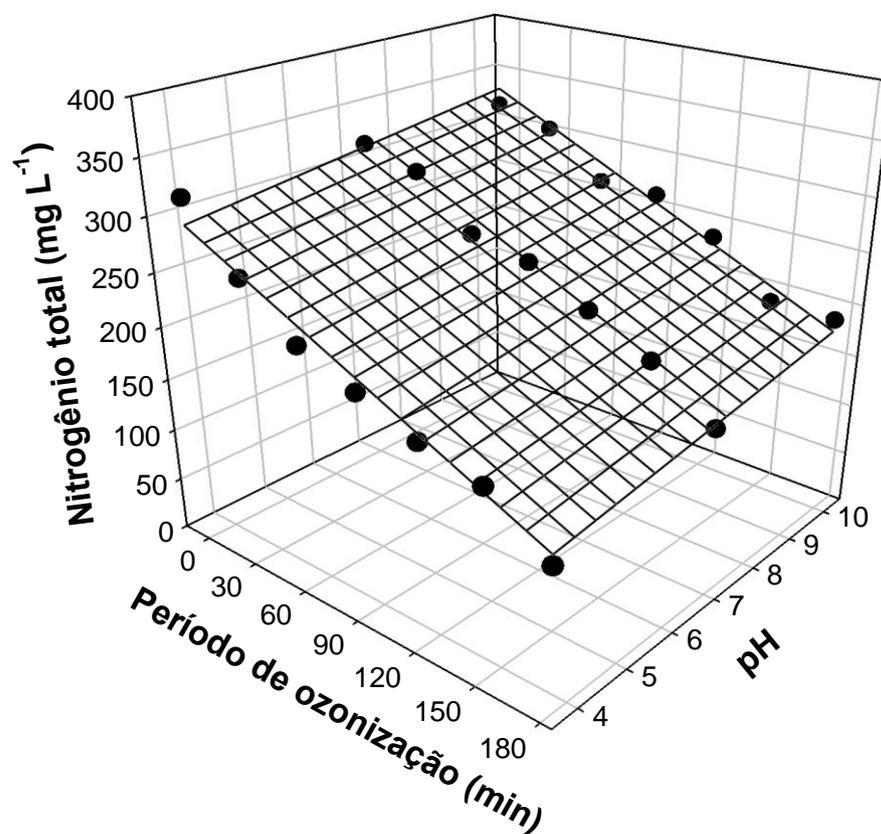


Figura 9 – Nitrogênio total (N_T) da água residuária do processamento dos frutos do cafeeiro em função da concentração do gás ozônio e do período de ozonização.

Comparando os dados encontrados na literatura com a utilização do gás ozônio e do tratamento biológico, utilizando reator anaeróbio, na remoção de N_T da água residuária do processamento dos frutos do cafeeiro, verifica-se maior eficiência da ozonização, levando-se em consideração a combinação percentual de remoção de N_T e tempo de tratamento.

A eficiência de remoção do nitrogênio total da água residuária do café foi de 33,0% depois de 86 dias de tratamento anaeróbio em reator UASB (PRADO et al., 2010). Fia et al. (2010b) utilizaram reator anaeróbio

de leite fixo e obtiveram eficiência máxima para a remoção do nitrogênio da ordem de 59,0%, depois de 41 dias de tratamento.

4.2.3. Sólidos totais (ST), sólidos voláteis totais (SVT) e sólidos suspensos totais (SST) da água residuária do processamento dos frutos do cafeeiro ozonizada

A Tabela 5 mostra os modelos estatísticos que melhor se ajustaram aos resultados de ST, SVT e SST, obtidos por meio do tratamento da água residuária do café em diferentes concentrações de ozônio, pH da água e período de ozonização, bem como seus respectivos coeficientes de determinação (R^2). De acordo com a análise estatística da regressão, para os ST (Tabelas 7 e 8, Apêndice) e SVT (Tabelas 9 e 10, Apêndice), houve efeito significativo apenas do período de ozonização, ou seja, nem o pH da ARC nem concentração do gás ozônio apresentaram efeitos significativos sobre essas variáveis ao nível de significância de 5% de probabilidade. A análise estatística da regressão para a variável SST (Tabelas 11 e 12, Apêndice) mostrou que houve efeito significativo do pH da água e do período de ozonização, ao nível de significância de 5% de probabilidade.

Tabela 5 – Modelos estatísticos ajustados para os Sólidos Totais (ST) (mg L^{-1}), Sólidos Voláteis Totais (SVT) (mg L^{-1}) e Sólidos Suspensos Totais (SST) (mg L^{-1}) da água residuária do processamento dos frutos do cafeeiro durante ozonização, com seus respectivos coeficientes de determinação

Análise	Modelo estatístico	R^2
ST	$\hat{y} = 17.851,1 - 102,26PO^{**} + 0,27PO^{2**}$	0,92
SVT	$\hat{y} = 13.858,2 - 76,79PO^{**} + 0,19PO^{2**}$	0,89
SST	$\hat{y} = 7.687,20 + 188,56pH^* - 17,49pH^{2*} - 14,87PO^{**} + 0,02PO^{2*}$	0,86

* = significativo a 5% de probabilidade

** = significativo a 1% de probabilidade

A Figura 10 apresenta as curvas de regressão, nas quais se relaciona concentração de ST e de SVT presentes na ARC com período de ozonização.

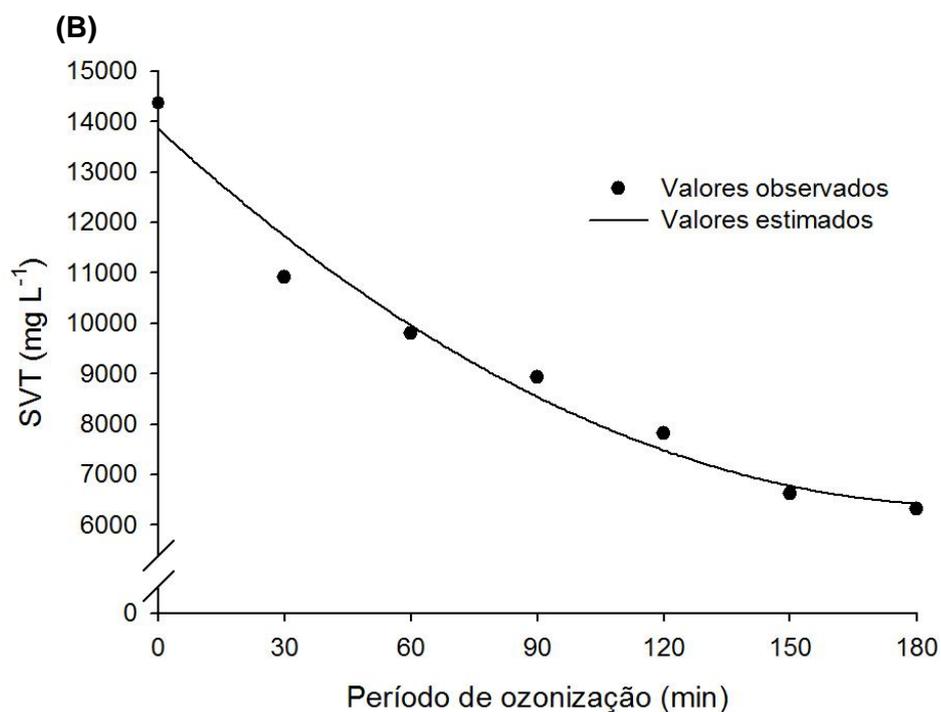
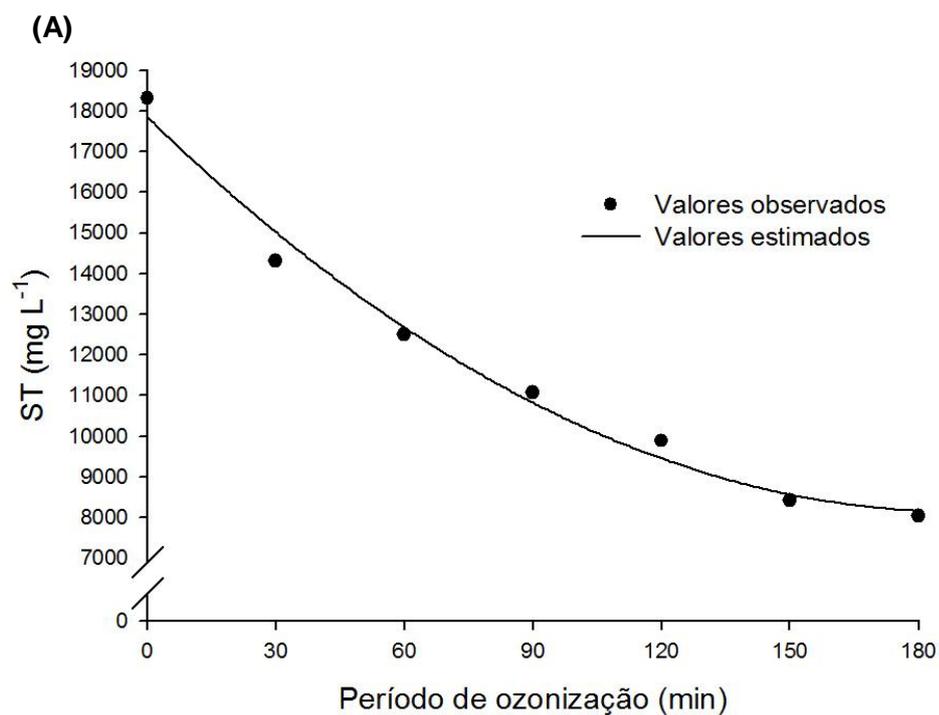


Figura 10 – Curvas de regressão de sólidos totais, ST, (A) e de sólidos voláteis totais, SVT, (B) durante a ozonização.

Observa-se que tanto para ST (Figura 10A) quanto para SVT, Figura 10B, ocorreu redução significativa durante a ozonização. Foi possível remover 56% de ST e SVT depois de 180 min. de tratamento da água

residuária do café com gás ozônio (Figura 10). O tratamento biológico com reator anaeróbio de leito fixo foi utilizado por Fia et al. (2010b) para remover ST e SVT da água residuária do processamento dos frutos do cafeeiro. Esses autores obtiveram, após 120 dias, redução de 22,0 e 49,0% de ST e de SVT, respectivamente. Campos et al. (2002) avaliaram sistema composto por tanque de equalização (TAE), reator (UASB) e lagoa anaeróbia facultativa (LAF), com período de operação de 40 horas, e observaram redução de 61,0% e 46,0% de ST e SVT da ARC, respectivamente.

A Figura 11 mostra o efeito das diferentes combinações de pH e períodos de ozonização na concentração de sólidos suspensos totais (SST). Em geral, houve redução significativa da concentração de SST durante o período de ozonização, e esse comportamento foi mais acentuado à medida que se elevou o pH. Verifica-se ainda que o efeito do pH sobre a concentração de SST é contrário ao observado para N_T (Figura 9). A maior redução de SST foi de 28,0%, sendo obtida para o pH da água residuária de 10,0 e 180 min. de ozonização.

Adotando-se sistemas de tratamento biológicos utilizando reatores anaeróbios de leito fixo, foi possível remover 27,0% dos sólidos suspensos totais presentes na água residuária do café em 120 dias de tratamento (FIA et al., 2010b), e com a utilização de reator UASB, Bruno e Oliveira (2008) obteve eficiência de 91,0%, em 124 dias de tratamento.

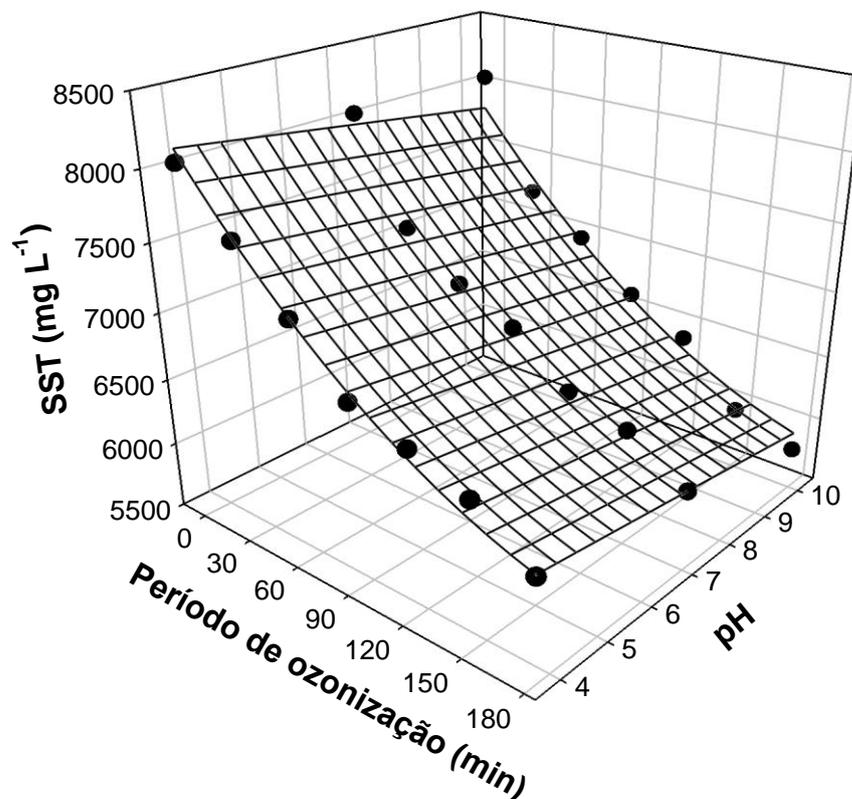


Figura 11 – Sólidos suspensos totais (SST) da água residuária do café em função da concentração do gás ozônio e do período de ozonização.

4.2.4. Compostos fenólicos da água residuária dos frutos do cafeeiro ozonizada

A Tabela 6 mostra o modelo estatístico que melhor se ajustou aos resultados dos compostos fenólicos presentes na água residuária do café tratada com diferentes combinações de concentrações do gás ozônio, pH da água e períodos de ozonização, bem como seu coeficiente de determinação. De acordo com o resumo da análise estatística da regressão, houve efeito significativo da concentração e período de ozonização na remoção dos compostos fenólicos. No entanto, o pH da água não apresentou efeito significativo ($p < 0,05$) na remoção dos

compostos fenólicos da água residuária do café ozonizada (Tabelas 13 e 14, Apêndice).

Tabela 6 – Modelo estatístico ajustado para os compostos fenólicos (mg L^{-1}) da água residuária do café durante ozonização e seu respectivo coeficiente de determinação

Modelo estatístico	R^2
$\hat{y} = 160,73 - 29,69C^{**} + 3,82C^{2**} - 0,84PO^{**} + 0,04PO^{2**}$	0,82

** = significativo a 1% de probabilidade

A Figura 12 mostra o efeito das diferentes combinações de concentrações do ozônio e períodos de ozonização na remoção dos compostos fenólicos da água residuária.

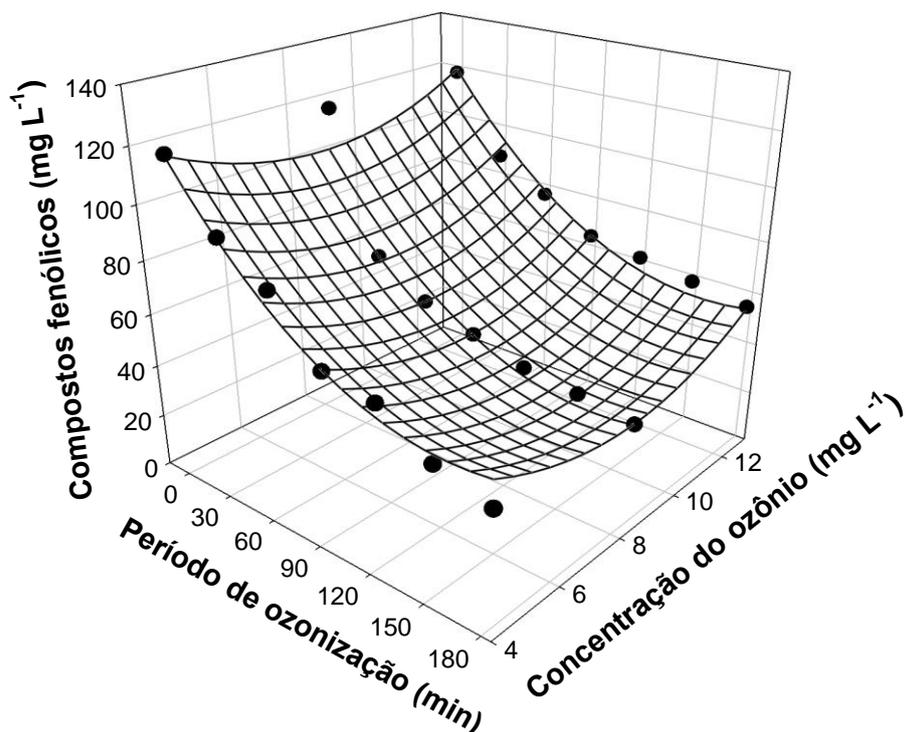


Figura 12 – Compostos fenólicos (mg L^{-1}) da água residuária do café em função da concentração do gás ozônio e do período de ozonização.

Verifica-se, pela Figura 12, que, em geral, houve redução significativa na concentração dos compostos fenólicos durante a ozonização. Com relação ao efeito da concentração do ozônio, observou-se aumento no percentual de remoção dos compostos fenólicos até a concentração do gás $8,6 \text{ mg L}^{-1}$, com posterior decréscimo da eficiência da remoção. O maior percentual de remoção de compostos fenólicos foi de 68,%, observado depois de 180 min. de ozonização, e de concentração do gás foi de $8,6 \text{ mg L}^{-1}$. Desse modo, a remoção dos compostos fenólicos com a utilização de ozônio como pré-tratamento de sistemas biológicos poderá intensificar a ação dos micro-organismos presentes, já que estes compostos são extremamente tóxicos.

Encontram-se, na literatura, estudos referentes a diferentes tipos de tratamentos biológicos adotados com o intuito de remover compostos fenólicos em água residuária do processamento do fruto do cafeeiro. Bruno e Oliveira (2008) avaliaram o tratamento biológico utilizando reator UASB de dois estágios e obtiveram eficiência de 72,0% na remoção dos compostos fenólicos, com um período de operação do sistema de seis dias. O tratamento da água residuária do café com filtro anaeróbio, seguido de sistema alagado construído, foi estudado por Fia et al. (2010a). Esses autores obtiveram remoção de até 73,0% dos compostos fenólicos após quatro dias de tratamento. Prado et al. (2010) utilizaram tratamento com reator UASB, com período de tratamento de 86 dias, e verificaram remoção de 28,0% dos compostos fenólicos da água residuária do café.

Ressalta-se que, embora tenham sido satisfatórios os resultados da remoção dos compostos fenólicos da água residuária do café com a aplicação do gás ozônio, o efluente obtido ao final tratamento não atendeu às normas para emissão em corpos hídricos (Resolução 357/2005 do CONAMA, 2005), que estabelece uma concentração máxima de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ de compostos fenólicos. O menor valor médio referente à concentração de compostos fenólicos na água residuária do café obtido nesse estudo foi equivalente a $38,0 \text{ mg L}^{-1}$, depois de 180 min. de ozonização e concentração do gás de $8,6 \text{ mg L}^{-1}$.

4.2.5. Turbidez da água residuária dos frutos do cafeeiro após ozonização

Com relação à turbidez da água residuária do café tratada com gás ozônio, verificou-se que o modelo proposto (equação 7) não foi adequado para representar seu comportamento. Entretanto, conseguiu-se ajustar equação do tipo gaussiana, obtendo-se coeficiente de determinação satisfatório. A Tabela 8 mostra a equação ajustada aos valores da turbidez da água residuária do café tratada em diferentes combinações de pH da água e períodos de ozonização.

Tabela 8 – Equação ajustada aos dados de turbidez (UNT) da água residuária do café durante ozonização e seu respectivo coeficiente de determinação

Modelo estatístico	R ²
$\hat{y} = 470,44 e^{-0,5 \left(\left(\frac{PO}{17,19} \right)^2 + \left(\frac{pH-4,24}{17,64} \right)^2 \right)}$	0,84

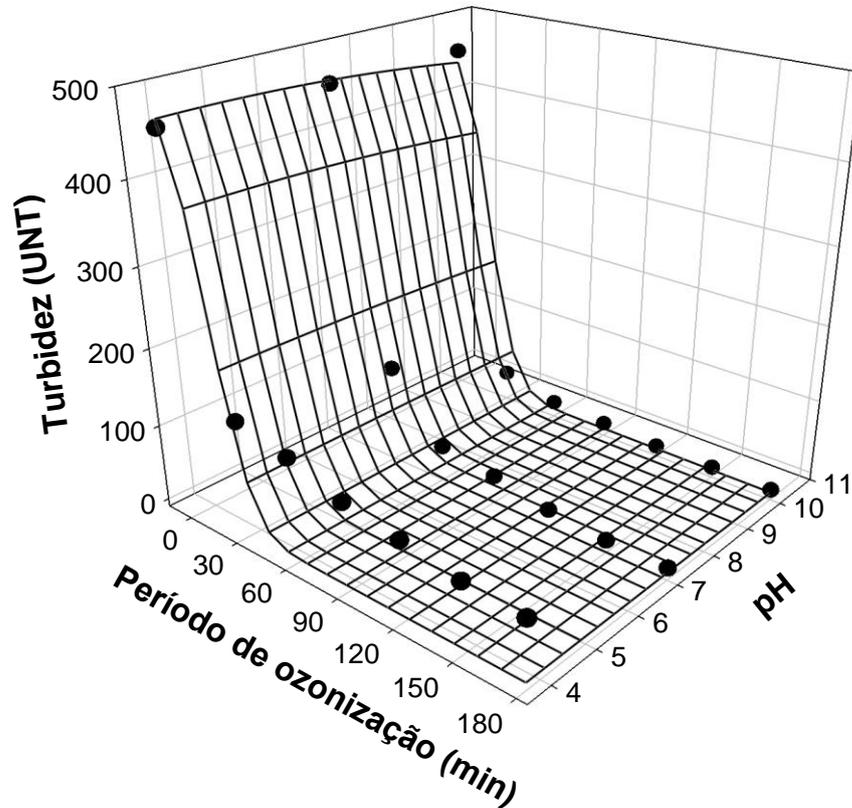


Figura 13 – Turbidez da água residuária do café em função do pH inicial do efluente e do período de ozonização.

Em geral, observou-se redução acentuada da turbidez nos primeiros 30 min. de ozonização, sendo essa tendência mais acentuada à medida que se elevou o pH da água residuária do café (Figura 13). Para água residuária do café com pH inicial de 10,0 e período de ozonização de 120 min., verificou-se redução de 99,0% de turbidez, já que o ozônio em condições básicas é capaz de gerar radicais hidroxila com maior potencial de oxidação, tendo sido obtido valor médio da turbidez depois desse período de 4,0 UNT. Destaca-se que o comportamento da turbidez durante o processo de ozonização e em função do pH está de acordo com o observado para SST, Figura 11, uma vez que a turbidez está diretamente

relacionada à quantidade de sólidos presentes na água. Ressalta-se que o limite de turbidez para lançamento de efluentes, segundo a Deliberação Normativa do COPAM/CERH nº 01/2008, é de 100 UNT. Portanto, o efluente do processamento via úmida do café tratado com gás ozônio para pH inicial da água de 10,0 atendeu à legislação estabelecida depois de 30 minutos de tratamento com gás ozônio. Para valores de pH iguais a 3,7 e 7,0, foi possível atender ao limite estabelecido pela legislação brasileira depois de 120 e 60 min., respectivamente.

O efeito do tratamento químico da água residuária do café com a adição de cal hidratada tem sido estudado por alguns autores, obtendo-se remoção de até 95% da turbidez da água (MATOS et al., 2007b; INOUE et al., 2005). Matos et al. (2007a) observaram redução de 50,0% da turbidez de água residuária do café, utilizando filtros orgânicos, seguido de coagulação com a adição de sulfato férrico.

4.2.6. Cor aparente na água residuária dos frutos do cafeeiro ozonizada

Encontra-se, na Tabela 9, o modelo estatístico que melhor se ajustou aos valores da cor aparente da água residuária do café tratada com gás ozônio em diferentes concentrações, pH da água e período de ozonização. Pela análise estatística da regressão (Tabelas 17 e 18, Apêndice), verificou-se que a concentração de ozônio aplicada e o período de ozonização apresentaram efeito significativo a 5% de probabilidade, enquanto o pH da água não influenciou estatisticamente na remoção da cor aparente da água tratada.

Tabela 9 – Modelo estatístico ajustado para a cor aparente da água residuária do café durante ozonização e seu respectivo coeficiente de determinação

Modelo estatístico	R ²
$\hat{y} = 1.113,70 - 36,9C^* - 10,18PO^* + 0,03PO^{2*}$	0,91

* = significativo a 5% de probabilidade

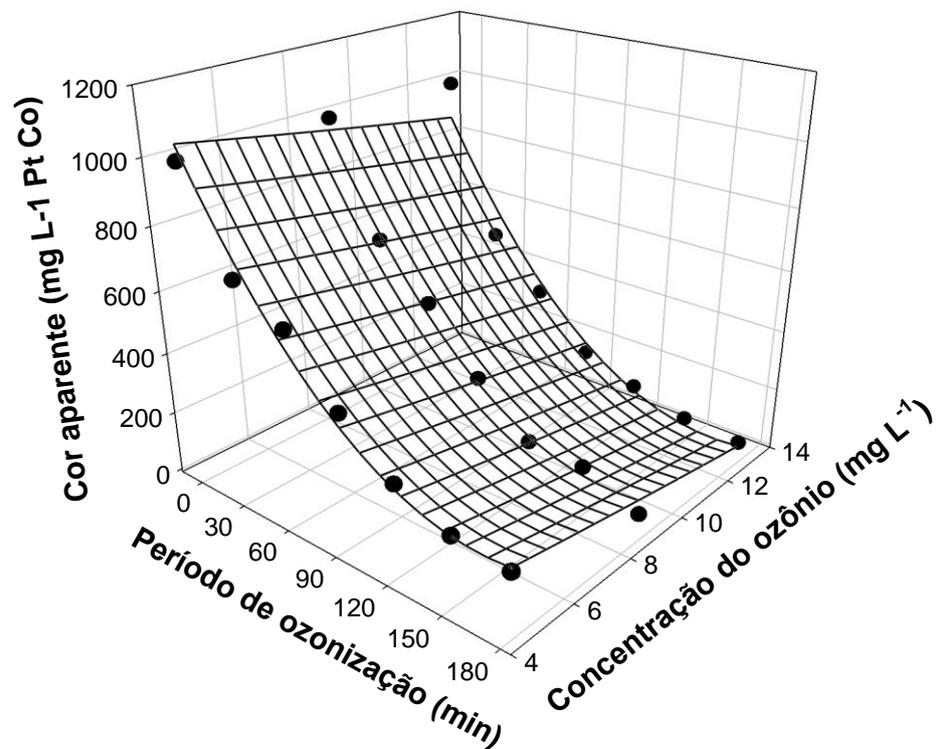


Figura 14 – Cor aparente da água residuária do café em função da concentração do gás ozônio e do período de ozonização.

Observou-se, em geral, decréscimo da cor aparente durante o período de ozonização, sendo a tendência mais acentuada à medida que se elevou a concentração do gás. Obteve-se redução de 93,0% da cor aparente da água residuária após 180 min. de ozonização, na concentração de 12,8 mg L⁻¹ (Figura 14).

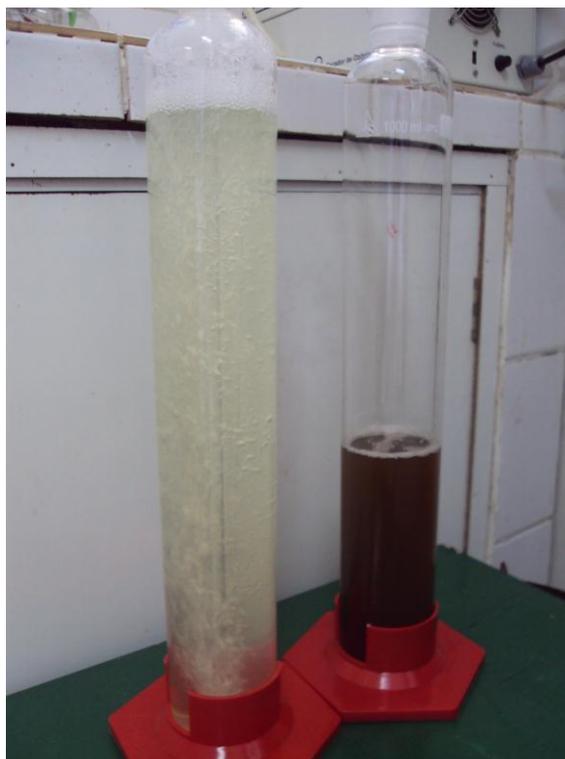


Figura 14 – Água residuária do processamento dos frutos do cafeeiro após 120 min. de ozonização para o pH de 10,0.

A elevada remoção de cor pode ser explicada pela capacidade de o ozônio quebrar as duplas ligações dos compostos orgânicos, fazendo com que as moléculas percam a habilidade de absorver luz na região visível (SEVIMLI e SARIKAYA, 2002).

A antiga Resolução CONAMA Nº 20/86 e sua sucessora Nº 357/05 não fixam limites de cor para lançamento de efluentes, em razão disso, durante muitos anos subestimou-se o impacto ambiental causado pelo lançamento de efluentes com níveis de cor elevados, muitas vezes considerando a cor um caráter meramente de natureza visual e estética. No entanto, a Resolução CONAMA Nº 357/05 fixa limites para a cor como parâmetro de qualidade para classificação das águas, determinando, inclusive, que nenhum efluente lançado num corpo receptor poderá alterar suas características de qualidade. Assim, é importante que se obtenha um tratamento que reduza também a coloração de águas potencialmente poluidoras.

4.2.7. Potencial hidrogeniônico (pH) e condutividade elétrica (CE) da água residuária dos frutos do cafeeiro ozonizada

De acordo com a análise estatística da regressão, não houve efeito significativo ($p > 0,05$) da concentração de ozônio aplicada e/ou do período de ozonização sobre o pH da água residuária do café ozonizada. Com relação à variável condutividade elétrica, também não houve variação significativa, independentemente da concentração de ozônio, do pH da água e o do período de ozonização, ao nível de significância de 5%.

5. SUMÁRIO E CONCLUSÕES

O experimento foi conduzido no Setor de Pré-Processamento e Armazenamento de Produtos Agrícolas e no Laboratório de Qualidade de Água, ambos do Departamento de Engenharia Agrícola (DEA), da Universidade Federal de Viçosa (UFV), Viçosa, MG.

Objetivou-se com este trabalho avaliar o efeito do processo de ozonização nas características físicas e químicas da água residuária resultante da lavagem e descascamento/despolpa do café e verificar a influência do pH na eficiência da ozonização da água residuária do café.

A água residuária da lavagem e descascamento/despolpa dos frutos do cafeeiro foi coletada na Fazenda Lajes Café, localizada no município de Viçosa, MG. As coletas das amostras da água residuária do café foram realizadas no canal do efluente da unidade de processamento de frutos de café, com recirculação da água no processo.

O gás ozônio foi obtido por meio do gerador de ozônio O&LM, desenvolvido pela empresa Ozone & Life[®], São Paulo. No processo de geração do gás, foi utilizado como insumo oxigênio com grau de pureza de 90±3%, isento de umidade, obtido do concentrador Mark 5 Plus Oxygen Concentrator. A concentração de ozônio foi quantificada utilizando-se o método iodométrico por meio de titulação indireta, conforme recomendado pela International Ozone Association (IOA).

A água residuária dos frutos do cafeeiro foi submetida ao tratamento com ozônio nas concentrações de 4,3; 8,6 e 12,8 mg L⁻¹, pH inicial do efluente equivalente a 3,7; 7,0 e 10,0; e períodos de 0; 30; 60; 90; 120; 150 e 180 min. A ozonização foi realizada em um frasco lavador com 6,5 cm de diâmetro interno e 60 cm de altura útil, tendo no seu interior, próximo à base, um difusor poroso por onde o gás foi introduzido a um fluxo de 1,0 L min⁻¹.

As análises físico-químicas e bioquímicas da água residuária dos frutos do cafeeiro, listadas abaixo, foram feitas para demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), Nitrogênio total (N_T), sólidos totais (ST), sólidos voláteis totais (SVT), sólidos suspensos

totais, compostos fenólicos (Fenol_T), turbidez, cor aparente, potencial hidrogeniônico (pH) e condutividade elétrica (CE).

Utilizou-se o delineamento inteiramente casualizado, em parcelas subdivididas, com três repetições. Os tratamentos, combinações de concentrações do gás ozônio (4,3, 8,6 e 12,8 mg L^{-1}) e pH inicial da água residuária do café (3,7, 7,0 e 10,0) foram alocados na parcela, enquanto a subparcela correspondeu ao período de ozonização (0, 30, 60, 90, 120, 150 e 180 min). Os dados foram submetidos à análise de variância de regressão, na qual as variáveis independentes foram as concentrações de ozônio, pH da água e período de ozonização.

Conclui-se, pelos dados obtidos, que o ozônio é eficiente no tratamento de água residuária proveniente do processamento dos frutos do cafeeiro, com redução de até 11% da DBO, 12% da DQO, 58% do nitrogênio total, 68% dos compostos fenólicos, 56% dos sólidos totais e sólidos voláteis totais, e 28% dos sólidos suspensos totais, além da redução de 99% da turbidez e 93% da cor aparente. Entretanto, para algumas variáveis consideradas para a disposição de efluentes em cursos d'água, o tratamento com gás ozônio isoladamente não possibilitou a redução a níveis aceitáveis pela legislação, como, por exemplo, DBO, DQO, nitrogênio total e compostos fenólicos.

Com base no presente estudo, sugerem-se outros trabalhos, adotando-se diferentes períodos de ozonização, concentrações e temperaturas. Além disso, sugere-se também o tratamento com gás ozônio associado ao tratamento biológico, visto que o processo de ozonização foi capaz de remover grande parte dos compostos fenólicos, que são compostos tóxicos aos microrganismos presentes no tratamento biológico.

6. REFERÊNCIAS

ALMEIDA, E.; ASSALIN, M. R.; ROSA, M. A. Tratamento de Efluentes Industriais por Processos Oxidativos na Presença de Ozônio. **Química Nova**, São Paulo, v.27, n.5, p.818-824, 2004.

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, 2001.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION – APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**, 19. ed. Washington: APHA, 1995.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION – APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**, 21. ed. Washington: APHA, 2005.

ARSLAN-ALATON, I; BALCIOGLU, I. A. Biodegradability assessment of ozonated raw and biotreated pharmaceutical wastewater, **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v.43, n.4, p.425-43, 2002.

ASSALIN, M.R.; ROSA, M.A.; DURÁN, N. Remediation of kraft effluent by ozonation: Effect of applied ozone concentration and initial pH. **Ozone Science & Engineering**, Abingdon, v.26, p.317-322, n.3, 2004.

BALAKRISHNAN, P. A.; ARUNAGIRI, A.; RAO, P. G. Ozone generation by silent electric discharge and its application in tertiary treatment of tannery effluent. **Journal of Electrostatics**. v.56, p.77-86, 2002.

BIJAN, L.; MOHSENI, M. Using ozone to reduce recalcitrant compounds and to enhance biodegradability of pulp and paper effluents. **Water Science and Technology**, v.50, n.3, p.173-182, 2004.

BORÉM, F. M. Processamento do Café. In: BORÉM, F. M. **Pós-Colheita do Café**. 1. ed. Lavras: UFLA, Cap. 5, p.127-158, 2008.

BRASIL. Resolução nº 357, 17-3-2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de águas e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem

como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília: CONAMA. p.23, 2005.

BRUNO, M.; OLIVEIRA, R. A.. Tratamento anaeróbio de águas residuárias do beneficiamento de café por via úmida em reatores UASB em dois estágios. **Engenharia Agrícola**. v.28, n.2, p.364-377, 2008.

CAMPOS, J. M. C. Contaminación del agua em Costa Rica por residuos del procesamiento del café y de la porcicultura. In: Prevención de La contaminación del agua por la agricultura y actividades afines. Santiago: FAO, (Informe sobre temas hídricos), n.1, p.113-124, 1993.

CAMPOS, C. M. M.; CARMO, A. C. do; LUIZ, F. A. R. de. Impacto ambiental causado pela poluição hídrica proveniente do processamento úmido do café. **Revista de Cafeicultura**, Patrocínio, v.1, n.4, p.28-30, 2002.

CARVALHO, V. D.; CHAGAS, S. J. R.; CHALFOUNS, S. M.; BOTREL, N.; JUSTE JUNIOR, E. S. G. Relação entre a composição físico-química e química do grão beneficiado e qualidade de bebida do café. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.29, p.449-454, 1994.

CARETTI, C.; LUBELLO, C. Wastewater disinfection with PAA and UV combined treatment. **Water Science and Technology**, v.35, p.17-23, 1997.

CETESB – Companhia Tecnológica de Saneamento Ambiental. Relatório de qualidades das águas interiores do estado de São Paulo 2004/CETESB. São Paulo: **CETESB**, p.297. 2005.

CHALFOUN, S. M.; CARVALHO, V. L. Efeito de microrganismos na qualidade da bebida do café. **Informe Agropecuário**, v.18, p.21-26, 1997.

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. Avaliação da Safra Cafeeira 2010 – Quarta Estimativa, Dezembro/2010. Disponível em: <http://www.conab.gov.br>. Acesso em: 07 de janeiro de 2010.

COSTA, H.S. **Estudo do comportamento do processo de ozonização como pós-tratamento de efluentes de sistemas de tratamento anaeróbio de águas residuárias domiciliares**. 2003. 295f. Tese de doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo, São Carlos. 2003.

DELGADO, E. A.; BAROIS, I. Lombricompostaje de la pulpa de café em México. In: INTERNATIONAL SEMINAR ON BIOTECHNOLOGY IN THE COFFEE AGROINDUSTRY, 3, 1999, Londrina. **Proceedings...** Londrina: UFPR, IAPAR, IRD, p.335-343, 1999.

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

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

FOLIN, O.; DENIS, W. On phosphotungstic-phosphomolybdic compounds as color reagents. **The Journal of Biological Chemistry**, v.12, n.2, p.239-243, 1912.

FREIRE, R.S.; KUBOTA, L.T.; DURÁN, N.; “Remediation and toxicity removal from Kraft E1 paper mill effluent by ozonization”. **Environmental Technology**. v.22, n.8, p.897-904, 2001.

HILL, A. G.; RICE, R. G. Handbook of ozone technology and applications. In: RICE, R. G.; NETZER, A. (Eds.). **Ann Arbor Science**, Michigan, v.1, 1p, 1982.

ICO – International Coffee Organization. Total production of exporting countries crop years commencing: 2005 to 2010. Disponível em: <http://dev.ico.org/prices/po.htm>. Acesso em: 16 de janeiro de 2011.

INOUE, K.R.A.; MOREIRA, D.A.; LUIZ, F.A.; MATOS, A.T.; FIA, R. Uso da cal hidratada como agente coagulante de sólidos suspensos na água residuária do descascamento dos frutos do cafeeiro In: Congresso Brasileiro de Pesquisas Cafeeiras, 31, 2005, Guarapari, ES. **Anais...** Guarapari, p.80-81, 2005.

JIANG, M. H. L; TAY, J. H; TAY, S. T. L. Aggregation of immobilized activated sludge cells into aerobically grown microbial granules for the

aerobic biodegradation of phenol. **Letters in Applied Microbiology**, v.35, n.5, p.439-445, 2002.

KUNZ, A.; FREIRE, R. S.; ROHWEDDER, J. J. R.; GUTIERREZ, J. P. R.; DURÁN, N. Construção e otimização de um sistema para produção e aplicação de ozônio em escala de laboratório. **Química Nova**, v.22, n.3, p.425-428, 1999.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G. D.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v.25, n.1, p.78-82, 2002.

LIN, S. H.; YEH, K. L. Looking to Treat Wastewater? Try Ozone. **Chemical Engineering**, v.100, n.5, p.112-116, 1993.

LO MONACO, P. A.; GARCIA, G. O.; MATOS, A. T. Caracterização da água residuária da lavagem e despolpa dos frutos dos cafeeiros Arábica e Conilon. In: Simpósio de Pesquisa dos Cafés do Brasil, 3, 2003, Porto Seguro. **Anais...** Porto Seguro: EMBRAPA CAFÉ, CD-ROM. 2003.

LUIZ, F. A. R. **Desempenho de reatores anaeróbios de leito fixo no tratamento de água residuária da lavagem e descascamento/despolpa de frutos do cafeeiro**. 2007, 147f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola). Universidade Federal de Viçosa – Viçosa/MG. 2007.

MARCO, A; ESPLUGAS, S.; SAUM, G. How and why combine chemical and biological processes for wastewater treatment. **Water Science and Technology**, v.35, n.4, p.321-327, 1997.

MARTINS, L. M. **Estudo da aplicação de processos oxidativos avançados no tratamento de efluentes têxteis visando ao seu reuso**. 2011. 109f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente) – Departamento de Desenvolvimento e Meio Ambiente, UFPI, Teresina, 2011.

MASTEN, S. J.; DAVIES, S. H. R. Use of ozone and other strong oxidants for hazardous water management. In: Nriagu, J. O.; Simmons, M. S. **Environmental Oxidants**. New York: John Wiley and Sons, p.517-547. 1994.

MATOS, A. T. Tratamento e destinação final dos resíduos gerados no beneficiamento do fruto do cafeeiro. In: ZAMBOLIN, L. **Produção integrada de café**. Viçosa: UFV, p.647-708, 2003.

MATOS, A. T.; LO MONACO, P. A. Tratamento e aproveitamento agrícola de resíduos sólidos e líquidos da lavagem e despulpa dos frutos do cafeeiro. Viçosa: UFV, (Engenharia na Agricultura, Boletim Técnico, 7). 68p, 2003.

MATOS, A. T.; CABANELLAS, C. F. G.; CECON, P. R.; BRASIL, M. S.; SILVA, C. M. Efeito da concentração de coagulantes e do pH da solução na turbidez da água, em recirculação, utilizada no processamento dos frutos do cafeeiro. **Engenharia Agrícola (Impresso)**, v.27, n.2, p.159-164, 2007a.

MATOS, A. T.; EUSTÁQUIO JÚNIOR, V.; PEREIRA, P. A.; MATOS, M. P. Tratamento da água para reuso no descascamento/despulpa dos frutos do cafeeiro. **Engenharia na Agricultura**. v.15, n.2, p.173-178, 2007b.

MINAS GERAIS, Deliberação **Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG N.º 1, de 5 de maio de 2008**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Diário do Executivo, Belo Horizonte, 13 de maio de 2008.

MORAIS, A. A.; MOUNTEER, A. H.; SILVEIRA, D. S. A. Improvement of eucalyptus bleached kraft pulp effluent treatment through combined ozone-biological treatment. **Tappi Journal**, v.7, p.26-32, 2008.

PASIN, L. A. A. P.; ABREU, M. S.; CHALFOUN, S.M.; PÁDUA, T. R. P. Efeito de micronutrientes na população fúngica associada a grãos de café (*Coffea arabica* L.). **Ciência e Agrotecnologia**, v.26, n.5, p.918-926, 2002.

PEREIRA, R. C. A.; SOUZA, J. M. L.; AZEVEDO, K. S.; SALES, F. Obtenção de café com qualidade no Acre. Rio Branco: **Embrapa Acre**, 27p. (Embrapa Acre. Circular Técnica, 34). 2000.

PRADO, M. A. C.; CAMPOS, C. M. M.; SILVA, J. F. Estudo da variação da concentração de metano no biogás produzido a partir das águas residuárias do café. **Ciência e Agrotecnologia**, v.34, n.2, p.475-484, 2010.

- ROBINSON, T.; MCMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**, v.77, n.3, p.247-255, 2001.
- SAEG. Sistema para Análises Estatísticas, Versão 9.1: Fundação Arthur Bernardes - UFV - Viçosa, 2007.
- SANTOS, J. E. **Difusão cinética de decomposição do ozônio no processo de fumigação de grãos de milho (*Zea mays*)**. 2008. 64f. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Departamento de Engenharia Agrícola, UFV, Viçosa, 2008.
- SARKAR, M.; ACHARYA, P. K. Use of fly ash for the removal of phenol and its analogues from contaminated water. **Waste Management**, v.26, n.6, p.559-570, 2006.
- SAUCEDO, C. G.; ROMANO, M. J. M.; GUTIÉRREZ, S. G.; DELGADO, V. F.; RAMIREZ, R. G.; PERRAUD, G. Experiência mexicana de valorización biotecnológica de subprodutos de La agroindústria Del café. In: Interbational Seminar on Biotechnology in the Coffe Agroindustry, 2000, Londrina. **Proceedings...** Londrina: UFPR, IAPAR, IRD, v.3, p.329-334, 2000.
- SEMERJIAN, L.; AYOUB, G. M.; EL-FADEL, M. High pH-magnesium coagulation-flocculation in wastewater treatment. **Advances in Environmental Research**, v.7, n.2, p.389-403, 2003.
- SEVIMLI, M.F., SARIKAYA, H.Z.. Ozone treatment of textile effluents and dyes: effect of applied ozone dose pH and dyes concentration. **J. Chemical Technology Biotechnology.**, v.77, n.7, p.842-850, 2002.
- SILVA, V. G.; CAMPOS, C. M. M.; ALMEIDA, P.H.; MARTINS, M. A. Monitoramento de parâmetros físicos, químicos e biológicos em um reator anaeróbio híbrido (RAH) em escala piloto, tratando água residuária do café produzido por via úmida. **Ciência e Agrotecnologia**. Lavras, v.34, n.1, p.204-211, 2010.
- TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F., **Processos Oxidativos avançados - conceitos teóricos**. Caderno Temático, Unicamp, v.3, 2004.

- THOMANN, R. V.; MUELLER, J. A. Principles of surface water quality modeling and control. **Harper International Edition**, 1987.
- VASCO, J. Z. Procesamiento de frutos de café por vía húmeda y generación de subproductos. In: Seminário Internacional sobre Biotecnologia na Agroindústria Cafeeira, Londrina. **Anais...** Londrina: UEL, n.3, p.345-355. 2000.
- VEERESH, G. S.; KUMAR, P.; MEHROTRA, I. Treatment of phenol and cresols in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) process: a review. **Water Research**, v.39, n.1, p.154-170, 2005.
- VEGRO, C. L. R.; PINO, F. A.; NOGUEIRA JR, S.; MORICOCCHI, L. Do café verde ao café torrado e moído: vantagens e dificuldades na exportação. **Revista Brasileira de Comércio Exterior**, v.84, p.60-71, 2005.
- VON GUNTEN, U. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. **Water research**, v.37, n.7, p.1443-1467, 2003.
- VON SPERLING, M. Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos.**, 3. ed., Belo Horizonte: UFMG, v.1, p.452, 2005.
- ZAMBRANO, F.D.A.; ISAZA, H.J.D. Demanda química de oxígeno e nitrógeno total de los subproductos del proceso tradicional de beneficio húmedo del café. **Revista del Centro Nacional de Investigaciones de Café - Cenicafé**, Chinchiná, v.49, n.4, p.279-89, 1998.

APÉNDICE

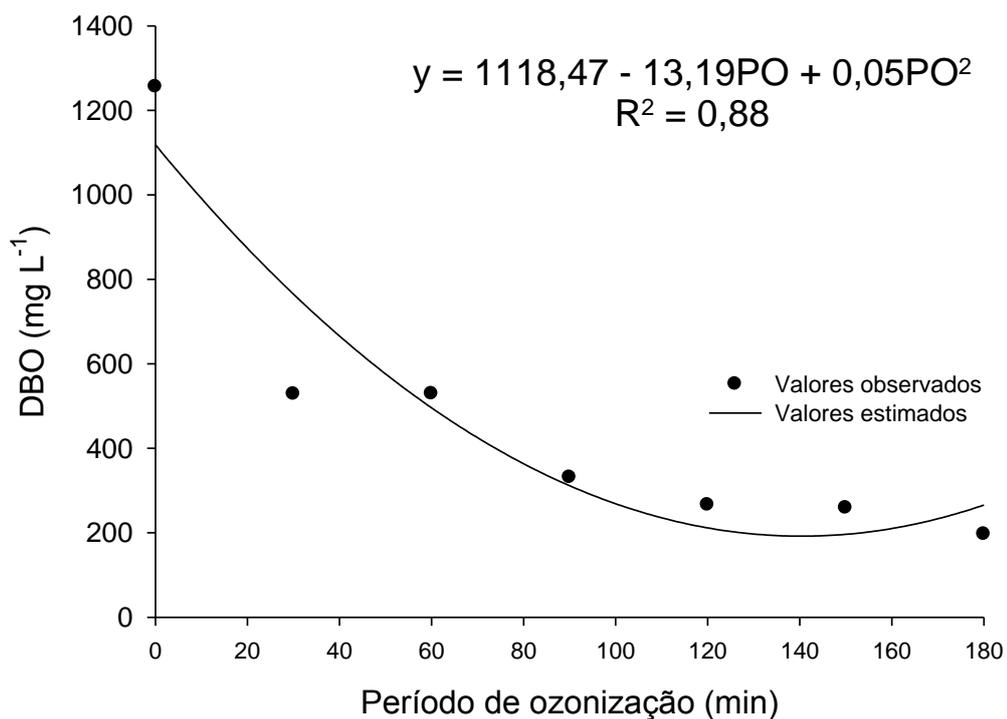


Figura 1 – DBO da água residuária da suinocultura ozonizada em função do período de ozonização.

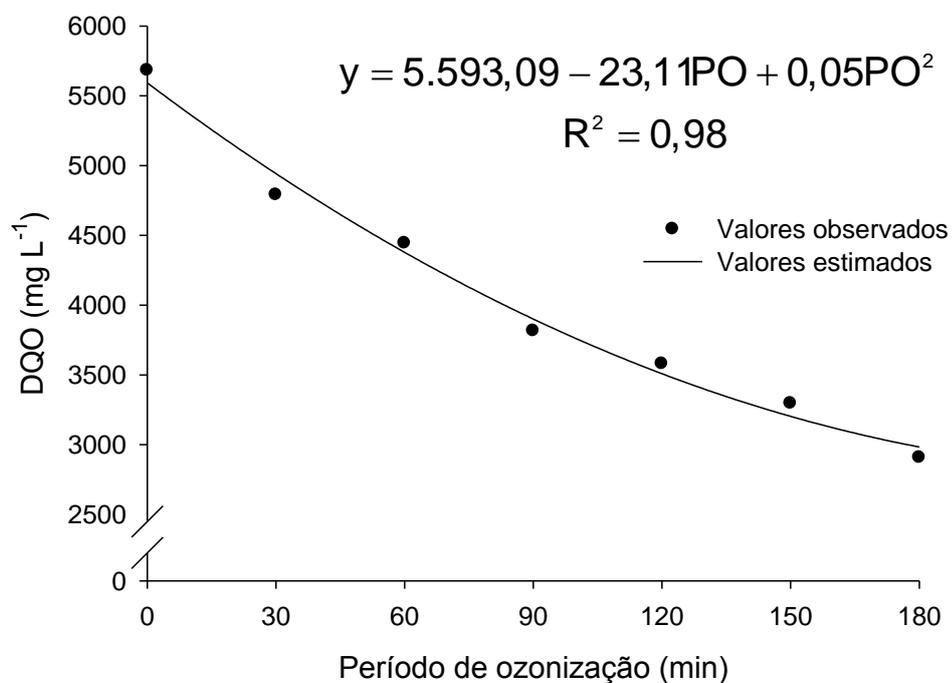


Figura 2 - DQO da água residuária da suinocultura ozonizada em função do período de ozonização.

Tabela 1 – Parâmetros da regressão para a DBO da água residuária do café ozonizada

Parâmetros	Desvio padrão	Valor de T	Coef. Beta (β)	P
C	16,75	-3,54	-0,25	0,000
PO	1,64	-8,15	-2,10	0,000
PO ²	0,01	5,73	1,48	0,000

Tabela 2 – Análise de variância da regressão para a DBO da água residuária do café ozonizada

F.V	GL	SQ	Qmédio	F	P
Regressão	3	6.412.202,00	217.401,00	45,32	0,000
Independente	59	2.782.381,00	47.159,00		

Tabela 3 – Parâmetros da regressão para a DQO da água residuária do café ozonizada

Parâmetros	Desvio padrão	Valor de T	Coef. Beta (β)	P
C	18,23	-5,72	-0,27	0,000
PO	1,79	-9,92	-1,67	0,000
PO ²	0,01	4,98	0,84	0,000

Tabela 4 – Análise de variância da regressão para a DQO da água residuária do café ozonizada

F.V	GL	SQ	Qmédio	F	P
Regressão	3	22.397.340,00	7.465.779,00	133,71	0,000
Independente	59	3.294.346,00	55.836,38		

Tabela 5 – Parâmetros da regressão para o nitrogênio total da água residuária do café ozonizada

Parâmetros	Desvio padrão	Valor de T	Coef. Beta (β)	P
pH	1,28	2,13	0,13	0,001
PO	0,06	-14,18	-0,87	0,000

Tabela 6 – Análise de variância da regressão para o nitrogênio total da água residuária do café ozonizada

F.V	GL	SQ	Qmédio	F	P
Regressão	2	175.007,70	87.503,86	102,82	0,000
Independente	60	51.062,48	851,04		

Tabela 7 – Parâmetros da regressão para os sólidos totais da água residuária do café ozonizada

Parâmetros	Desvio padrão	Valor de T	Coef. Beta (β)	P
PO	7,27	-14,06	-1,77	0,000
PO ²	0,04	6,93	0,87	0,000

Tabela 8 – Análise de variância da regressão para os sólidos totais da água residuária do café ozonizada

F.V	GL	SQ	Qmédio	F	P
Regressão	2	701.826.400,00	350.913.200,00	380,03	0,000
Independente	60	55.402.680,00	923.377,90		

Tabela 9 – Parâmetros da regressão para os sólidos voláteis totais da água residuária do café ozonizada

Parâmetros	Desvio padrão	Valor de T	Coef. Beta (β)	P
PO	6,95	-11,05	-1,70	0,000
PO ²	0,04	5,31	0,82	0,000

Tabela 10 – Análise de variância da regressão para os sólidos voláteis da água residuária do café ozonizada

F.V	GL	SQ	Qmédio	F	P
Regressão	2	410.795.000,00	2.053.975.000,00	243,84	0,000
Independente	60	505.402.100,00	842.336,90		

Tabela 11 – Parâmetros da regressão para os sólidos suspensos totais da água residuária do café ozonizada

Parâmetros	Desvio padrão	Valor de T	Coef. Beta (β)	P
pH	83,43	2,26	0,72	0,014
pH ²	6,42	-2,72	-0,87	0,004
PO	0,60	-18,78	-0,91	0,000

Tabela 12 – Análise de variância da regressão para os sólidos suspensos totais da água residuária do café ozonizada

F.V	GL	SQ	Qmédio	F	P
Regressão	3	30.438.940,00	10.146.310,00	122,79	0,000
Independente	59	487.519,00	82.630,48		

Tabela 13 – Parâmetros da regressão para os compostos fenólicos da água residuária do café ozonizada

Parâmetros	Desvio padrão	Valor de T	Coef. Beta (β)	P
C	6,14	-4,84	-1,83	0,000
C ²	0,76	5,03	1,89	0,000
PO	0,09	-9,80	-1,91	0,000
PO ²	0,00	5,87	1,14	0,000

Tabela 14 – Análise de variância da regressão para os compostos fenólicos da água residuária do café ozonizada

F.V	GL	SQ	Qmédio	F	P
Regressão	4	36.906,24	9.226,56	71,36	0,000
Independente	58	7.498,77	129,29		

Tabela 15 – Parâmetros da regressão para a turbidez da água residuária do café ozonizada

Parâmetros	Desvio padrão	Valor de T	Coef. Beta (β)	P
pH	3,21	-3,72	-0,22	0,000
PO	0,55	-11,54	-2,53	0,000
PO ²	0,00	8,87	1,95	0,000

Tabela 16 – Análise de variância da regressão para a turbidez da água residuária do café ozonizada

F.V	GL	SQ	Qmédio	F	P
Regressão	3	1.129.947,00	376.649,10	70,45	0,000
Independente	59	315.439,20	5.346,43		

Tabela 17 – Parâmetros da regressão para a cor aparente da água residuária do café ozonizada

Parâmetros	Desvio padrão	Valor de T	Coef. Beta (β)	P
C	7,50	-4,91	-0,19	0,000
PO	0,74	-13,81	-1,95	0,000
PO ²	0,00	7,86	1,11	0,000

Tabela 18 – Análise de variância da regressão para a cor aparente da água residuária do café ozonizada

F.V	GL	SQ	Qmédio	F	P
Regressão	3	5.638.141,00	187.938,00	198,44	0,000
Independente	59	558.764,00	9.470,58		