

LÍVIA MENDONÇA DE AGUIAR

USO DO SUBPRODUTO DA INDÚSTRIA CERÂMICA EM COLUNAS DE  
FILTRAGEM PARA O TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DA  
CAFEICULTURA

Dissertação apresentada à Universidade Federal de  
Uberlândia, como parte das exigências do Programa de Pós-  
graduação em Qualidade Ambiental – Mestrado, área de  
concentração em Meio Ambiente e Qualidade Ambiental,  
para obtenção do título de “Mestre”.

Orientador

Prof. Dr. Enio Tarso de Souza Costa

UBERLÂNDIA  
MINAS GERAIS – BRASIL  
2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

---

- A282u  
2017      Aguiar, Livia Mendonça de, 1986  
            Uso do subproduto da indústria cerâmica em colunas de filtragem para o tratamento de águas residuárias da cafeicultura / Livia Mendonça de Aguiar. - 2017.  
            91 p. : il.
- Orientador: Enio Tarso de Souza Costa.  
            Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Qualidade Ambiental.  
            Inclui bibliografia.
1. Qualidade ambiental - Teses. 2. Impacto ambiental - Teses. 3. Águas residuais (Agricultura) - Teses. 4. Cafeicultura - Teses. I. Costa, Enio Tarso de Souza. II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Qualidade Ambiental. III. Título.

LÍVIA MENDONÇA DE AGUIAR

USO DO SUBPRODUTO DA INDÚSTRIA CERÂMICA EM COLUNAS DE  
FILTRAGEM PARA O TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DA  
CAFEICULTURA

Dissertação apresentada à Universidade Federal de  
Uberlândia, como parte das exigências do Programa de Pós-  
graduação em Qualidade Ambiental – Mestrado, área de  
concentração em Meio Ambiente e Qualidade Ambiental,  
para obtenção do título de “Mestre”.

APROVADA em 25 de agosto de 2017.

Prof. Dr. Bruno Teixeira Ribeiro – DCS/UFLA

Profa. Dra. Sueli Moura Bertolino – ICIAG/UFU



Prof. Dr. Enio Tarso de Souza Costa  
ICIAG-UFU  
(Orientador)

UBERLÂNDIA  
MINAS GERAIS – BRASIL  
2017

## AGRADECIMENTOS

Minha enorme gratidão...

À minha mãe, Maria Olívia, por toda uma vida de amor, compreensão, dedicação e apoio.

Ao meu amigo Fábio Janoni, por ter me incentivado a cursar o mestrado, pelas contribuições na realização desta dissertação, principalmente com relação à estatística, e pelo apoio e companheirismo em todos os momentos da minha vida acadêmica e pessoal durante este período.

Ao meu orientador Enio Tarso de Souza Costa, que me orientou com presteza, dedicação, sabedoria, sempre tentando me acalmar diante das dificuldades.

Ao Paulo Magalhães, técnico do Laboratório de Ciência do Solo (LCSOL), pela fundamental contribuição na realização dos experimentos.

Aos companheiros do LCSOL Camila, Patrick, João Paulo, Andressa, Taíne e Bárbara pela imprescindível ajuda na realização deste trabalho.

Aos funcionários, professores e alunos dos laboratórios: Laboratório de Qualidade Ambiental (LAQUA), Laboratório de Análises de Solo (LABAS), Laboratório Multiusuários, Laboratório de Processos Catalíticos e Termoquímicos e Laboratório de Microbiologia Ambiental (LAMIC), que foram importantes na realização das análises necessárias para este trabalho.

À professora Sueli Moura Bertolino pela contribuição na realização deste estudo.

À professora Fernanda Rosalinski e à Universidade Federal de Uberlândia, por concederem a liberação para eu cursar o mestrado e pela compreensão e apoio durante os momentos em que precisei me ausentar do trabalho no laboratório.

Às minhas amigas: Patrícia, Karla e Aline pela amizade sincera e pelos momentos alegres e descontraídos que passamos juntas.

Aos amigos da UFU: Gabi, Paula, Mayara, Thaís, Lígia, Alexandre e Fernanda pelo companheirismo, apoio e pelas muitas risadas.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG).

Muito obrigada!

Agradecimento às instituições colaboradoras:

- à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG – Projeto CAG - APQ-01850-16);
- ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq);
- a Comissão de Aperfeiçoamento de Pessoal do Nível Superior (CAPES);
- à Pró-Reitoria de Pós-Graduação (PROPP/UFU) e ao Instituto de Ciências Agrárias (ICIAG/UFU);
- ao Laboratório de Qualidade Ambiental (LAQUA/ICIAG/UFU), coordenado pela Professora Dra. Sueli Moura Bertolino;
- ao Laboratório de Processos Catalíticos, da Faculdade de Engenharia Química (FEQUI / UFU), coordenado pelo Professor Dr. Ricardo Reis Soares;
- Laboratório Multiusuário do Instituto de Química (LAMIQ/IQ/UFU), coordenado pelo Professor Dr. Edson Nossol;
- ao Departamento de Ciência do Solo (DCS) da Universidade Federal de Lavras (UFLA): Professores Dr. Bruno Teixeira Ribeiro, Dr. Luiz Roberto Guimarães Guilherme, Dr. Guilherme Lopes e Técnicos Dra. Geila Santos Carvalho, Dr. Livia Botelho de Abreu, Dra. Bethânia Leite Mansur, MSc. João Gualberto Penha, Sr. Carlos Antônio Ribeiro, Sr. Roberto Lelis Mesquita.

## SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS .....	i
RESUMO GERAL.....	iii
ABSTRACT.....	iv
CAPÍTULO I.....	1
1. INTRODUÇÃO GERAL .....	2
2. REFERENCIAL TEÓRICO .....	5
2.1 Águas Residuárias da Cafeicultura (ARC).....	5
2.2 Fósforo (P) .....	11
2.3. Potássio (K).....	14
2.4. Subproduto da Indústria Cerâmica.....	15
4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	17
CAPÍTULO 2.....	23
SORÇÃO E DESSORÇÃO DE FOSFATO E POTÁSSIO EM ADSORVENTES INORGÂNICOS COM POTENCIAL PARA USO EM COLUNAS DE FILTRAGEM DAS ÁGUAS RESIDUÁRIAS DA CAFEICULTURA .....	23
RESUMO .....	24
ABSTRACT.....	25
1. INTRODUÇÃO .....	26
2. MATERIAL E MÉTODOS .....	28
2.1. Coleta e caracterização dos materiais.....	28
2.2. Adsorção e Dessorção .....	35
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	38
4. CONCLUSÕES .....	43
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	43
CAPÍTULO 3 .....	47
TRATAMENTO DAS ÁGUAS RESIDUÁRIAS DA CAFEICULTURA EM COLUNAS DE FILTRAGEM UTILIZANDO O SUBPRODUTO DA INDÚSTRIA CERÂMICA.....	47
ABSTRACT.....	49
1. INTRODUÇÃO .....	50
2. MATERIAL E MÉTODOS .....	51
2.1. Experimento 1 .....	52
2.2. Experimento 2 .....	55
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	60
3.1. Experimento 1 .....	60
3.2. Experimento 2 .....	74

4. CONCLUSÕES .....	88
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	88
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	88

## LISTA DE ABREVIATURAS

- Al: Alumínio
- Al<sub>DCB</sub>: Alumínio ditionito-citrato-bicarbonato de sódio
- Al<sub>o</sub>: Alumínio oxalato
- ARC: Água Residuária da Cafeicultura
- ASE: Área Superficial Específica
- Ca: Cálcio
- CE: Condutividade Eletrolítica
- CMA: Capacidade máxima de adsorção
- CTC: Capacidade de troca catiônica
- Cu: Cobre
- DBO: Demanda Bioquímica de Oxigênio
- DQO: Demanda Química de Oxigênio
- DRX: Difractometria de raios-X
- ER (%): Eficiência de redução em porcentagem
- Fe: Ferro
- Fe<sub>DCB</sub>: Ferro ditionito-citrato-bicarbonato de sódio
- Fe<sub>o</sub>: Ferro oxalato
- K: Potássio
- LV: Latossolo Vermelho
- Mg: Magnésio
- Mn: Manganês
- MO: Matéria orgânica
- MP: matéria-prima utilizada na fabricação de telhas e de tijolos
- N: Nitrogênio
- P: Fósforo
- PESN: Ponto de Efeito Salino Nulo
- pH: Potencial hidrogeniônico
- P<sub>T</sub>: Fósforo Total
- SDT<sub>(calc)</sub> – Sólidos Dissolvidos Calculado
- SIC: Subproduto da Indústria Cerâmica

ST: Sólidos Totais

TFSA: Terra fina seca ao ar

UH: Unidade de Hazen (unidade de cor)

UNT: Unidade Nefelométrica de Turbidez

Zn: Zinco

## RESUMO GERAL

AGUIAR, LÍVIA MENDONÇA. **Uso do subproduto da indústria cerâmica em colunas de filtração para o tratamento de águas residuárias da cafeicultura.** 2017. 91p. Dissertação (Mestrado em Meio Ambiente e Qualidade Ambiental) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia – MG<sup>1</sup>

Todos os empreendimentos e atividades antrópicas podem causar impactos ambientais negativos. Por isto, estudos e alternativas são necessários para a mitigação destes impactos, fazendo com que as atividades possam ser desenvolvidas com sustentabilidade. A cafeicultura é uma das atividades mais importantes na economia brasileira e o mercado externo de café é bastante exigente em qualidade, característica relacionada ao tipo de processamento pós-colheita. As águas resultantes dos processos pós-colheita são denominadas de águas residuárias da cafeicultura (ARC) e contêm elevada concentração de compostos orgânicos e inorgânicos. Se dispostas indiscriminadamente no solo ou em corpos hídricos, as ARC podem provocar sérios danos ao ambiente. Assim, necessitam de um pré-tratamento para redução de sua carga orgânica e inorgânica, de forma a tornar sua aplicação no solo mais viável e com menor risco de fitotoxidez para as plantas. Uma alternativa para o tratamento das ARC constitui-se na sua filtração em colunas preenchidas de materiais que possuem capacidade adsorvente, como o subproduto da indústria cerâmica (SIC). Esse material é constituído de cacos de telhas e de tijolos oriundos de peças que não atendem ao padrão para comercialização ou danificadas durante o processo produtivo. A possibilidade de uso do SIC como filtro nas colunas decorre de sua capacidade de adsorção e de sua estabilidade, relacionada com sua composição mineralógica modificada pelo tratamento térmico. Sendo assim, o objetivo deste estudo é avaliar o uso do SIC para o tratamento de ARC visando sua reutilização na lavoura cafeeira. Este estudo consistiu em duas etapas: uma buscou avaliar a capacidade sortiva e dessortiva de fósforo (P) e potássio (K) pelo SIC e outra avaliou a eficiência das colunas de filtração no tratamento das ARC. Na avaliação do comportamento sortivo e dessortivo de P e K, o SIC foi comparado com a matéria-prima utilizada na fabricação de telhas e de tijolos (MP) e com um Latossolo Vermelho (LV). Essa avaliação teve como finalidade a elucidação da capacidade de retenção e de liberação desses nutrientes pelo SIC, possibilitando prever seu comportamento quando utilizado como adsorvente nas colunas para tratamento das ARC. De acordo com os resultados, o SIC, comparado à MP e ao LV, apresentou maior capacidade de adsorver P e maior capacidade de dessorver K. Esse comportamento não inviabiliza o uso do SIC nas colunas de filtração, pois o K dessorvido poderá contribuir para a reutilização das ARC na fertilização da lavoura cafeeira, mediante fertirrigação, substituindo em parte os fertilizantes convencionais. Na avaliação do tratamento das ARC em filtros adsorventes contendo o SIC, constatou-se que o SIC foi eficiente na redução do potencial poluente das ARC, por meio da redução da turbidez, cor, sólidos totais e demandas química e bioquímica de oxigênio. Essas alterações nas ARC decorrentes dos tratamentos são promissoras e potencializam o seu reaproveitamento para fertilização da lavoura cafeeira, sobretudo pela redução de particulados que dificultam sua aplicação no solo.

**Palavras-chave:** adsorção, filtração, fósforo, potássio, cacos de telha e tijolos.

<sup>1</sup> Orientador: Enio Tarso de Souza Costa – Universidade Federal de Uberlândia (Campus Monte Carmelo)

## ABSTRACT

AGUIAR, LÍVIA MENDONÇA. **Use of the industry ceramic by-product in filtration columns for the treatment of wastewater coffee cultivation.** 2017. 91p. Dissertação (Mestrado em Meio Ambiente e Qualidade Ambiental) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia – MG<sup>1</sup>

All kinds of anthropogenic activities can cause negative environmental impacts. Therefore, studies and alternatives are necessary to mitigate these impacts, so that the activities can be developed with sustainability. Coffee cultivation is very important in the Brazilian economy and the external coffee market is quite demanding in quality, characteristic related to the type of post-harvest processing. The wastewater resulting from the post-harvest processes are called coffee wastewater that is obtained after harvest processing of coffee fruits (ARC). This wastewater contains a high concentration of organic and inorganic compounds. If ARC is disposed indiscriminately in soil or in water bodies, it can cause damage to the environment. Thus, they need a pretreatment to reduce their organic and inorganic load, in order to make their application in the soil more viable and with a lower phytotoxicity risk to the plants. An alternative for the ARC treatment is its filtering in filled columns of materials that have adsorbent capacity, such as ceramic industry by-product (SIC). This material consists of shards of roof tiles and bricks from parts that do not meet the standard for marketing or that suffered damage during the production process. The possibility of using SIC as a filter in the columns derives from its adsorption capacity and its stability, related to its mineralogical composition modified by the thermal treatment. Therefore, the objective of this study is to evaluate the use of SIC for the treatment of ARC, aiming to reuse it in coffee plantations. This study was carried out at the Federal University of Uberlândia and consisted of two steps: one aimed to evaluate the sorption and desorption capacity of phosphorus (P) and potassium (K) by SIC and another one aimed to evaluate the ARC treatment capacity in filtration columns. In the evaluation of P and K sorption and desorption behavior, the SIC was compared to the raw material used in the manufacture of roof tiles and bricks (MP) and with an Oxisol or “Latosolo Vermelho” (LV). The purpose of this evaluation was to elucidate the capacity of retention and release of these nutrients by SIC, making it possible to predict their behavior when used as an adsorbent in columns for the ARC treatment. According to the results, the SIC, compared to MP and LV, presented a higher capacity to adsorb P and higher capacity to desorb K. This behavior does not impede the use of SIC in the filtration columns, since the desorbed K can contribute to the reuse of the ARC in the coffee crop fertilization, by means of fertirrigation, replacing in part the conventional fertilizers. In the evaluation of ARC treatment in filtration columns, it was verified that SIC was efficient in reducing the pollutant potential of ARC by reducing turbidity, apparent color, Chemical and Biochemical Oxygen Demand and total phosphorus, as well as particulates not suitable for soil application. However, the filter allows the passage of dissolved particles, these being probably potassium ions. SIC provides a physical retention of particles. These changes in the ARCs resulting from the treatments are promising and potentiate their reutilization to fertilization of the coffee crop.

**Key words:** adsorption, filtration, phosphorus, potassium, shards of roof tile and bricks.

---

<sup>1</sup> Advisor: Enio Tarso de Souza Costa – Universidade Federal de Uberlândia (Campus Monte Carmelo)

## **CAPÍTULO I**

### **REVISÃO DE LITERATURA**

## 1. INTRODUÇÃO GERAL

Todos os empreendimentos e atividades antropogênicas podem causar impactos ambientais negativos, como a geração de resíduos sólidos, de efluentes, de emissões atmosféricas, entre outros. Entre estes, o lançamento de efluentes em corpos hídricos pode causar inúmeros danos ambientais por meio da contaminação de águas superficiais e subterrâneas. Quando a contaminação das águas resulta no aporte de nutrientes ocorre a eutrofização. Este processo acarreta a diminuição de oxigênio dissolvido, provocando a mortalidade de peixes, a perda da biodiversidade e o desequilíbrio da vida aquática. Sendo assim, são necessários estudos e alternativas para a mitigação destes impactos, fazendo com que as atividades continuem a ser desenvolvidas com maior longevidade e sustentabilidade.

Uma das atividades agrícolas modificadoras dos ambientes naturais é a cafeicultura. Esta é uma das culturas mais importantes na economia brasileira, estando os grãos de café entre os principais produtos para exportação. A qualidade do grão determina seu preço de mercado e contribui significativamente para a aceitação do produto no comércio internacional. Grande proporção atribuída a essa qualidade está relacionada à forma adequada de processamento dos frutos do cafeeiro desde a colheita até a etapa de torrefação. O processamento pós-colheita gera quantidades significativas de efluentes, devido à utilização de grande volume de água para a lavagem e a separação dos frutos do cafeeiro, além de uma quantidade adicional empregada para a retirada de sua casca e mucilagem (BORÉM, 2008).

Os efluentes gerados no processamento pós-colheita dos frutos do cafeeiro constituem as águas residuárias da cafeicultura, denominadas ARC. De maneira geral, as ARC são ricas em compostos orgânicos e inorgânicos (MATOS et al., 2007). Se dispostas indiscriminadamente no ambiente, podem causar a degradação de solos e recursos hídricos. Essa degradação decorre do fato das ARC possuírem elevada quantidade de sólidos suspensos e dissolvidos, elevadas demandas química (DQO) e bioquímica de oxigênio (DBO) resultantes da grande carga de matéria orgânica oriunda do processamento dos frutos do cafeeiro (RIGUEIRA et al., 2010). Em contrapartida, as ARC apresentam concentrações de nitrogênio (N), fósforo (P), cálcio (Ca), magnésio (Mg) e outros nutrientes de plantas, principalmente, de potássio (K), indicando seu elevado potencial de uso para fins de fertilização das culturas.

Ressalta-se que a reutilização das ARC na agricultura por meio de sua disposição no solo para fins de fertilização das culturas deve ser realizada de forma adequada para evitar os riscos de toxidez às plantas e de contaminação ambiental. Se racionalmente utilizadas, tem-se como benefícios: à redução da aplicação e do custo com a compra de fertilizantes inorgânicos convencionais utilizados no cultivo agrícola, a redução da poluição das águas superficiais e subterrâneas, o aumento na disponibilidade de água e nutrientes para as culturas, o aumento da produção agrícola e a redução do volume de água captada em rios ou lagos para fins de irrigação (LO MONACO et al., 2009; CARVALHO, 2008).

Além dos benefícios descritos, sobretudo com relação às questões relacionadas à redução da poluição ambiental, destaca-se também que a disposição de ARC no solo pode proporcionar aumento da produtividade e melhorar a qualidade dos produtos colhidos, além de promover melhorias em algumas propriedades físicas e químicas dos solos (LO MONACO et al., 2009). Entretanto, para que a fertirrigação possa se tornar uma prática usual e viável é preciso que sejam desenvolvidas técnicas adequadas de tratamento, de aplicação e de manejo das ARC. Entre as técnicas que podem viabilizar o manejo da aplicação das ARC, tem-se a filtragem do efluente (MATOS; MAGALHÃES; FUKUNAGA, 2006). Este procedimento é importante para evitar os frequentes entupimentos dos gotejadores utilizados para fertirrigação, que ocorrem em razão da mucilagem desprendida dos frutos do cafeeiro e devido à formação de um biofilme em volta do emissor (BATISTA et al., 2007). Dessa forma, o pré-tratamento das ARC seja por meio da filtração e ou reação química necessita ser realizado para facilitar sua viabilidade de reaproveitamento para fertilização de culturas agrícolas, especialmente para a própria cultura cafeeira.

Um material com potencial para uso na filtragem das ARC, o qual está sendo testado neste trabalho, é o subproduto da indústria cerâmica, denominado de SIC. A indústria cerâmica constitui-se outra atividade importante na economia brasileira e que também causa impactos ambientais. O segmento de cerâmica estrutural (vermelha) produz tijolos furados, tijolos maciços, tabelas ou lajes, blocos de vedação e estruturais, telhas, manilhas e pisos rústicos (BUSTAMANTE; BRESSIANI, 2000). Durante a produção de cerâmicas, a indústria gera resíduos denominados de cacos de telha e tijolos, os quais constituem o SIC. Este subproduto é resultante de peças que não atendem aos padrões de qualidade da empresa, os quais estão relacionados com a porosidade, resistência, tamanho e forma, além das peças que se quebram, trincam ou racham durante

o processo produtivo. Assim, todos estes materiais contendo defeitos são descartados durante a seleção e embalagem das peças após a sua retirada dos fornos. Geralmente esses materiais descartados são armazenados em áreas do entorno das cerâmicas ou em pátios destinados também ao armazenamento de matéria-prima, para posteriormente, serem dispostos no ambiente.

Nesse contexto, uma alternativa para a reutilização e valorização do SIC é seu uso como filtro e ou adsorvente em colunas destinadas ao pré-tratamento das ARC. No processamento do material cerâmico é realizada a queima das telhas e dos tijolos em fornos e essa queima tem como finalidade promover desidratação, remoção do material orgânico, transformações mineralógicas e fusão de alguns minerais para aumentar a resistência das telhas e tijolos. Devido ao elevado gasto de energia durante este tratamento térmico, o SIC apresenta um alto valor agregado. Por se caracterizar como um produto formado por elevada demanda energética, ele apresenta características potenciais para ser usado como adsorvente nos filtros para o pré-tratamento das ARC, uma vez que sua matéria-prima é constituída de misturas de argilas que apresentam grande área superficial específica. Adicionalmente, o tratamento térmico promove diversas transformações mineralógicas que contribuem para a formação de espécies minerais mais estáveis. Assim, espera-se que o SIC possa ser utilizado em colunas de filtragem, tendo como funcionalidade a retenção de grandes quantidades de partículas orgânicas sólidas por retenção física, além da possibilidade de retenção de íons e moléculas orgânicas e inorgânicas dissolvidas na ARC por processo químico, denominado genericamente de sorção.

Entre os íons solúveis presentes nas ARC, destacam-se o fosfato ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  e outros) e o potássio ( $\text{K}^+$ ). O fósforo é um elemento que apresenta grande afinidade pelos minerais da fração argila do solo, sobretudo dos óxidos de ferro e alumínio. Embora esteja presente em menor concentração nas ARC, em contato com os minerais da fração argila, o fosfato é capaz de estabelecer ligação covalente se ligando fortemente à matriz mineral inorgânica, imprimindo maior densidade de cargas negativas e, conseqüentemente, podendo até contribuir para maior adsorção de  $\text{K}^+$  pela formação de complexos ternários (SPARKS, 1995).

Tendo em vista os aspectos abordados, o objetivo geral deste trabalho foi avaliar o uso do SIC para o tratamento das ARC. Cabe destacar e justificar que essa proposta apresenta grande relevância sob o aspecto econômico e ambiental por testar a viabilidade de tratamento das ARC reaproveitando o SIC. Para serem aplicadas nas lavouras cafeeiras

como fonte de nutrientes, as ARC necessitam passar por uma filtragem para redução de sua elevada carga orgânica. Esse pré-tratamento reduzirá seu potencial poluente e proporcionará uma aplicação mais segura no solo. Isso possibilitará o retorno de nutrientes extraídos pela colheita dos frutos do cafeeiro e dessa forma reduzirá os gastos com a adubação. Assim, sua reutilização de forma adequada poderá trazer grandes ganhos econômicos e ambientais devido à redução na compra de fertilizantes e na poluição ambiental, além da valorização da cadeia produtiva com relação à certificação e valorização do produto por tornar a atividade mais sustentável. Por outro lado, a proposta também contribuirá para o reaproveitamento e valorização do SIC para uso como filtro e adsorvente, agregando valor ao material que está sendo descartado em áreas de rejeitos ou usado para pavimentação de estradas rurais.

## **2. REFERENCIAL TEÓRICO**

### **2.1 Águas Residuárias da Cafeicultura (ARC)**

O café é um dos produtos de grande importância para a economia brasileira. De acordo com o acompanhamento da safra em 2017, a área total plantada no país com a cultura de café (arábica e conilon) totaliza 2,22 milhões de hectares (CONAB, 2017). Considerando estas duas espécies, estima-se uma produtividade média de 24,35 sacas ha<sup>-1</sup> resultando em cerca de 45,56 milhões de sacas de 60 quilos de café beneficiado. Esta produtividade representa 11,3% abaixo da obtida em 2016 (51,37 milhões de sacas) devido à bialidade negativa. A produção de café em Minas Gerais também é significativa e está estimada em 25,7 milhões de sacas de café beneficiado na safra de 2017, com uma área total de café em produção de 968.017 hectares. A estimativa de produção de café na região do Cerrado Mineiro para a safra 2017 é de 4.541,8 mil sacas de 60 quilos de café beneficiado (CONAB, 2017).

Com o intuito de conquistar mercado e agregar valor ao café, os produtores buscam aumentar a produtividade, associada com a melhoria da qualidade do produto e a preservação ambiental (BATISTA et al., 2007). Assim, é necessário avaliar alguns aspectos para a escolha do método de processamento dos frutos do cafeeiro pós-colheita,

que estão relacionados ao custo/benefício do método de processamento, a necessidade de atendimento à legislação ambiental e ao padrão desejado de qualidade (BORÉM, 2008).

Para manter a qualidade dos frutos do cafeeiro colhidos torna-se necessária a realização do processamento pós-colheita, pois a qualidade da bebida está diretamente relacionada ao método utilizado. Nesse sentido, a qualidade do grão determina o preço de mercado e aceitação do produto no comércio internacional, condições relacionadas às características como cor, aspecto e número de defeitos dos grãos (SILVA; BERBERT, 1999). O aroma e o gosto da bebida dependem de fatores como: composição química do grão, determinada por fatores genéticos, pelo sistema de cultivo e ambiente; processamento pós-colheita, secagem e armazenagem; além da torrefação e preparo da bebida (SILVA; BERBERT, 1999; CAMPOS et al., 2010). Observa-se que a qualidade não está relacionada a um fator isolado, mas a um conjunto de técnicas e cuidados especiais que se deve ter em todas as fases que antecedem a obtenção do produto final.

Para obtenção de um café de boa qualidade, o fruto maduro é a matéria-prima ideal. Contudo, para se colher apenas frutos maduros, seria necessária a realização de várias colheitas, selecionando-se apenas os frutos cereja. Esta operação somente é possível se a colheita for realizada manualmente, mas isso não ocorre devido o elevado custo. Convencionalmente, no Brasil, a colheita é realizada de uma só vez, englobando frutos verdes, maduros e passas, com diferentes teores de umidade, o que requer a necessidade de um processamento pós-colheita para separação dos diferentes tipos de frutos (SOARES et al., 2010). Por isso, desde a colheita ao armazenamento, o café é submetido a uma série de operações que, se bem executadas, fornecerão um produto que apresenta as características de tipo e de bebida exigidos pelos consumidores (SILVA; BERBERT, 1999).

Entre as etapas do processamento pós-colheita dos frutos do cafeeiro, a lavagem é a primeira operação a ser feita assim que os frutos acabam de ser colhidos. Este processo objetiva a eliminação de impurezas contidas nos grãos do cafeeiro colhido, tais como: folhas, galhos, torrões, terra e pedras. Concomitantemente a lavagem é realizada também a seleção dos frutos nos seus diversos estágios de maturação: verde, cereja e passa ou boia (CAMPOS et al, 2010).

A etapa de separação do café baseia-se nas diferenças das densidades dos frutos, na qual se separa os frutos verdes e cerejas dos frutos secos ou “boia”. Os frutos, dos tipos passa ou boia, recebem este nome por apresentarem menor densidade e flutuarem na água, enquanto que os frutos dos tipos verde e cereja afundam. Assim, fazendo essa separação

já se consegue uma melhoria na qualidade da bebida do café, visto que frutos com diferentes teores de água serão secos separadamente (BORÉM, 2008). A pré-seleção dos grãos torna a bebida de melhor qualidade (ARRUDA et al., 2011). Posteriormente, o café pode ou não passar por outros processamentos ou seguir para a etapa de secagem em terreiros ou secadores (BORÉM, 2008).

Após as etapas de lavagem e separação, os frutos do cafeeiro podem ser processados de duas maneiras: por via seca e por via úmida. Por via seca, os frutos, também chamados de café coco ou de terreiro, são secos integralmente após a lavagem e separação, sem a retirada da casca (SILVA; BERBERT, 1999). Já o processamento por via úmida consiste na retirada da casca (exocarpo) ou da casca e da mucilagem (mesocarpo) antes da secagem, dando origem aos grãos descascados ou despolidos (sem exocarpo) e desmucilados (sem exocarpo e mesocarpo), respectivamente (LO MONACO et al., 2009). Após o descascamento, para a retirada da mucilagem, os frutos passam pelo desmucilador logo após a separação, o qual retira a mucilagem por atrito entre os grãos e a parede do implemento ocasionada por meio injeção de água sob pressão (BORÉM, 2008). A desmucilagem também pode ser feita por fermentação, a qual ocorre em tanques de degomagem onde os frutos devem permanecer de 12 a 36 horas juntamente com água (SILVA; BERBERT, 1999).

As etapas de descascamento e despolda dos frutos do cafeeiro antes da secagem reduzem os gastos de energia, pois diminuem consideravelmente a área de terreiro, o tempo e o custo necessário para a secagem. Além disso, pode também evitar a fermentação por micro-organismos, proporcionando uma melhoria na qualidade da bebida (SILVA; BERBERT, 1999; LO MONACO et al., 2009; RIGUEIRA et al., 2010).

Vale ressaltar que, a lavagem e separação são operações importantes tanto para o preparo por via seca quanto por via úmida, pois além de manter a qualidade do café recém-colhido, reduz o desgaste das máquinas durante o descascamento, secagem e beneficiamento. Já a separação do café boia do cereja, evita a contaminação pela possibilidade de adição de frutos brocados no café tipo cereja possibilitando a secagem e coloração homogêneas e resultando em um produto de alta qualidade (SILVA; BERBERT, 1999).

Mesmo com as tecnologias de processamento dos frutos do cafeeiro, há um consumo de elevada quantidade de água e, conseqüentemente, uma geração de grandes volumes de efluentes. Esses efluentes, já denominados de ARC provenientes das etapas de lavagem, de descascamento/despolda e de desmucilagem dos frutos do cafeeiro, são

gerados em proporções aproximadas de três a cinco litros de ARC para cada litro de fruto processado (BORÉM, 2008). Por possuírem muito material orgânico e inorgânico, se lançados em corpos hídricos sem tratamento adequado, podem causar impactos ambientais negativos, como a degradação ou destruição da flora e da fauna, além do comprometimento da qualidade da água e do solo (MATOS; MAGALHÃES; FUKUNAGA, 2006).

Para lançamento de qualquer efluente em corpos d'água é necessária a realização de análises físico-químicas e biológicas para avaliar se o material, mesmo após tratamento, atende às condições e parâmetros estabelecidos pela legislação (CONAMA, 2011; COPAM/CERH, 2008). Geralmente, a maioria dos parâmetros analisados nas ARC encontra-se em valores elevados para lançamento nos corpos d'água superficiais, devido a elevada carga orgânica e a presença de nutrientes (CAMPOS, 2010).

A composição das ARC e seus efeitos no ambiente são muito variáveis em função do tipo de processamento pós-colheita e da forma como o efluente é disposto no ambiente. Entre os vários tipos de ARC, a água residuária do descascamento/despolpa dos frutos do cafeeiro apresenta os teores mais elevados de matéria orgânica e de diversos elementos químicos. Conforme a caracterização realizada por Ribeiro et al. (2009) e Fia et al. (2010), entre os diversos elementos químicos presentes nas ARC, destacam-se os seguintes nutrientes de plantas: potássio, fósforo, nitrogênio e outros. Segundo Campos et al. (2010), a ARC apresenta valores médios de demanda bioquímica de oxigênio ( $DBO_5$ ) igual a  $9.011 \text{ mg L}^{-1}$ , demanda química de oxigênio (DQO) igual a  $16.452 \text{ mg L}^{-1}$  e concentração de N na faixa de  $99,9 \text{ mg L}^{-1}$ .

Devido a sua composição e as características dos corpos d'água, o lançamento nesses locais pode acarretar a eutrofização dos mananciais hídricos. Esse impacto decorre do excesso de nutrientes e da elevada carga orgânica presentes na ARC, responsáveis por favorecer o desenvolvimento excessivo de plantas aquáticas e reduzir a concentração de oxigênio dissolvido na água. Como consequência desse processo tem-se a mortalidade de peixes e outros organismos aeróbios, além de odores desagradáveis no entorno desses mananciais (PREZOTTI et al., 2012).

Caracterizações mais detalhadas realizadas nas ARC indicam quantidades elevadas de sólidos sedimentáveis, açúcares (frutose, glicose e galactose), proteínas, polifenóis (ácidos clorogênico e cafeico, taninos e cafeína) e pequenas quantidades de corantes naturais (antocianinas) (ZAMBRANO; ISAZA, 1998). Ainda de acordo com esses autores, a DQO de algumas ARC pode chegar à ordem de  $36.044 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ , sendo

atribuída uma proporção em torno de 8% desse atributo, corresponde a compostos fenólicos. Sendo assim, esses resultados também corroboram para justificar os impactos ambientais negativos causados pela destinação inadequada das ARC, sejam originadas da lavagem, do descascamento ou da desmucilagem dos frutos do cafeeiro.

Por estas razões, as ARC somente podem ser lançadas em um corpo hídrico caso atendam às condições e aos padrões de lançamento de efluentes estabelecidos pela legislação (CONAMA, 2005; COPAM/CERH-MG, 2008; CONAMA, 2011). No entanto, uma alternativa mais segura seria a disposição destes efluentes no solo, possibilitando o aproveitamento dos nutrientes pelas plantas.

O solo possui características únicas que o permite agir como um grande filtro e reciclador dos diversos compostos orgânicos presentes nas ARC. Os minerais e a matéria orgânica do solo são responsáveis pelas trocas iônicas por possuírem elevada área superficial específica. Essa característica pode auxiliar na remoção de nutrientes solúveis por adsorção à sua matriz sólida evitando salinização. Essa retenção possibilita o ressurgimento da solução e a absorção mais equilibrada dos nutrientes pelas plantas, além de promover a ciclagem do material orgânico, por meio de seus micro-organismos (MOREIRA; SIQUEIRA, 2006; NOVAIS et al., 2007).

Para que a disposição de efluentes líquidos no solo não traga riscos ao ambiente e às culturas, é necessário estabelecer critérios seguros para cada sistema. Segundo Lo Monaco et al. (2009), pode-se utilizar a ARC diluída na fertirrigação da lavoura cafeeira, entretanto ela não deve ser aplicada em doses baseadas apenas no suprimento de água para lavoura. Devem-se considerar os nutrientes necessários para as culturas para não promover o desequilíbrio químico, principalmente com relação ao K, e evitar salinização do solo. Caso esses aspectos não sejam considerados, a aplicação das ARC pode provocar a queda de produção ou contaminação de águas superficiais e subterrâneas (LO MONACO et al., 2009). Melo et al. (2011) recomendam a utilização das ARC para produção de mudas de café após um pré-tratamento ou diluição.

Embora a definição da quantidade de ARC a ser aplicada na lavoura não deve ser baseada no suprimento de água a ser utilizado via irrigação, essa prática contribui para preservar os recursos hídricos. Carvalho et al. (2008) ressaltam que a utilização de ARC em lavouras pode contribuir com os recursos hídricos da região, por reduzir o volume de água captada em rios ou lagos para fins de irrigação e por minimizar a poluição dos mananciais hídricos decorrentes dos lançamentos desse efluente.

Além dos benefícios mencionados mediante o reaproveitamento das ARC no solo para fertilização das culturas agrícolas tem-se a redução na compra e aplicação de fertilizantes inorgânicos, sobretudo das fontes potássicas (LO MONACO et al., 2009). Essa redução pode aumentar o crescimento das plantas em altura e diâmetro do caule, bem como contribuir com as características químicas, físicas e biológicas do solo, devido à adição dos nutrientes associados a matéria orgânica, constituindo uma adicional vantagem comparada à adubação convencional (RIBEIRO et al., 2009).

Embora haja vantagens na reutilização das ARC para fertilização das lavouras, deve-se considerar que há dificuldade para sua aplicação, sendo importante planejar e estabelecer estratégias para o sucesso da sua reutilização. Sua aplicação sem tratamento, pode causar problemas de toxicidade nas plantas, devido ao excesso de cloretos de sódio e boro, o que causa necroses e queimaduras nos tecidos vegetais. Pode também diminuir a absorção e o transporte de água na planta, pelo aumento de salinidade na zona osmótica radicular das mesmas, reduzindo do rendimento das culturas. Assim, é preciso esclarecer e conscientizar os produtores que se a ARC for tratada e utilizada adequadamente não causará injúrias na lavoura, como a “queima” das plantas, além de contribuir com a adição de material orgânico no solo (SOARES et al., 2008).

O sistema a ser utilizado para se fazer a fertirrigação com ARC depende principalmente da cultura em questão, podendo-se utilizar: aspersão, gotejamento, sulcos ou “chorumeiras”. Para a aplicação via microaspersão e gotejamento é necessária a filtragem da ARC para que não haja entupimento dos gotejadores (MATOS; MAGALHÃES; FUKUNAGA, 2006). Quando as ARC são aplicadas sem tratamento, os gotejadores ficam passíveis de entupimento devido a elevada quantidade de sólidos em suspensão (MATOS et al., 2007) e a formação de um biofilme em volta do emissor (BATISTA et al., 2005, 2007). Ressalta-se que o entupimento dos gotejadores reduz a vazão e, conseqüentemente, diminui a uniformidade de aplicação de água, tornando-se necessária a execução de um tratamento preliminar para que sejam diminuídos os riscos de entupimento dos emissores (BATISTA et al., 2007).

Atualmente, há algumas possibilidades de tratamento da ARC, como a filtragem, construção de lagoas de decantação, sedimentadores, reatores biológicos anaeróbios, entre outros. Porém, esses métodos podem atingir custos elevados e, também, como no caso de lagoas de decantação, podem ocupar e inutilizar um espaço considerável (MELO et al., 2011; BRUNO; OLIVEIRA, 2008).

Embora os processos anaeróbios de tratamento alcancem elevada remoção de matéria orgânica biodegradável, em geral, seus efluentes também não atendem às exigências da legislação ambiental para lançamento em corpos receptores, requerendo pós-tratamento (FIA et al., 2010). Podem ser implementados como pós-tratamento sistemas alagados construídos (SACs), também conhecidos como sistemas “wetlands”, cultivados com macrófitas (MATOS et al., 2003; FIA et al., 2010). Além disso, existe o método por escoamento superficial, no qual a água residuária, após passar por um tratamento prévio, é aplicada em altas taxas na parte superior de uma rampa vegetada, ficando sujeita ao escoamento superficial, condição que possibilita sua depuração ao longo da rampa de tratamento (CORAUCCI FILHO et al., 1999; MATOS et al., 2005).

De qualquer forma, a caracterização adequada das ARC é fundamental para avaliação da forma como ocorrerá o seu tratamento e disposição no ambiente. Estes aspectos são importantes não somente na avaliação da viabilidade do processo de tratamento, mas principalmente considerando a sua possibilidade de reaproveitamento para fertilização das lavouras (MACHADO et al., 2012).

## **2.2 Fósforo (P)**

Um dos elementos constituintes da ARC é o fósforo. Este é um nutriente vital para todos os seres vivos, considerado como um não-metal de massa atômica igual a 30,974 (WINTER, 2017). Nas plantas, é fundamental para o armazenamento e transferência de energia, sendo necessário para a realização de diversos processos, como por exemplo, a fotossíntese e respiração. Além disso, está presente nas membranas celulares, no DNA e no RNA dos seres vivos (MALAVOLTA, 2006).

Esse elemento é reconhecido como macronutriente, sendo considerado móvel nas plantas. De maneira geral, ele está ligado aos seus processos metabólicos, ficando concentrado em maior proporção nas áreas mais ativas de crescimento. Dessa forma, a maior parte do P absorvido pela planta é transferida e armazenada no fruto ou no grão, o qual é exportado pela colheita. Por essa razão e pela elevada capacidade de fixação pelo solo, a quantidade de P aplicada em culturas altamente produtivas é elevada (YAMADA; ABDALLA, 2004).

A deficiência de fósforo causa menor crescimento vegetativo, menor produção e compromete a qualidade dos produtos agrícolas. Além disso, plantas deficientes em P apresentam menor barreira física contra patógenos, devido a menor concentração de lignina e suberina e menor resistência pela diminuição de defensivos endógenos, como alexinas, glicosídeos e alcaloides (MALAVOLTA, 2006).

A concentração de P no solo se relaciona em parte ao intemperismo de minerais primários, sendo a apatita, um dos principais. Os solos tropicais por serem muito intemperizados, de maneira geral são reconhecidos por conter baixa concentração de P disponível, limitando severamente o desenvolvimento e a produtividade das culturas (LOPES; GUILHERME; RAMOS, 2012). Assim, se o solo não possuir suprimento adequado de P, o qual pode ser realizado por meio da fertilização com fontes inorgânicas e orgânicas (esterco, farinhas de ossos e outros), ele por si não possibilita o ressuprimento eficiente do nutriente na solução capaz de assegurar o pleno desenvolvimento das culturas (YAMADA; ABDALLA, 2004). Segundo Resende et al. (2014), solos ricos em óxidos de ferro e de alumínio apresentam elevada capacidade de adsorção de P. Isto torna necessária diversas adubações com fontes deste nutriente para se ter uma disponibilidade adequada para as plantas (RIBEIRO et al., 2011).

A maior disponibilidade de P no solo é favorecida com a neutralização da acidez por meio da prática da calagem (MALAVOLTA, 2006). Em solos bem drenados a baixa disponibilidade de P está em parte associada à tendência deste elemento de formar compostos estáveis de alta energia de ligação com óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio (RANNO et al., 2007). Esses óxidos e hidróxidos de ferro (hematita e goethita) e alumínio (gibbsita) juntamente com a caulinita são os principais constituintes da fração argila e, conseqüentemente, os grandes responsáveis pela fixação de P no solo (KAMPF; CURI, 2000).

A matéria orgânica presente nos solos pode contribuir para reduzir a sua capacidade de retenção de P por meio da neutralização das cargas positivas nas superfícies das argilas e dos óxidos de ferro e alumínio (SANYAL; DE DATTA, 1991), uma vez que esses sítios positivos são responsáveis pela elevada fixação de P. De acordo com Giaveno et al. (2008), a retenção de P nos sítios positivos pode causar significativas mudanças nas cargas superficiais das partículas do solo, tornando-as mais eletronegativas. Estas alterações podem contribuir para o aumento da capacidade de troca de cátions no solo e também influenciar o comportamento sortivo de cátions metálicos (PIERANGELI et al., 2009). Dessa forma a aplicação de ARC, por conter material orgânico, poderá reduzir a

fixação de P. Por outro lado, caso o P se ligue nos compartimentos do solo, a geração de maior quantidade de cargas negativas e a possibilidade de formação de complexos ternários (SPARKS, 1995) poderá reduzir o efeito de salinização e a lixiviação de K.

A capacidade de adsorção de P também está relacionada com a área superficial do óxido e com o seu grau de cristalinidade. Segundo Valladares et al. (2003), os solos de textura mais argilosa podem apresentar maior capacidade de adsorção de P, principalmente aqueles formados a partir de rochas básicas ou alcalinas devido a sua composição por minerais ferromagnesianos. Além desses fatores, a adsorção de P também pode ser influenciada pela natureza e quantidade dos sítios de adsorção, os quais variam de acordo com a mineralogia, a textura, o pH, o balanço de cargas, a matéria orgânica, o tipo de ácidos orgânicos e a atividade microbiana do solo (NOVAIS et al., 2007).

Em razão da elevada adsorção de P, principalmente em solos oxídicos, algumas práticas de manejo do solo podem ser adotadas com o intuito de reduzir sua adsorção e aumentar sua disponibilidade para as plantas (MOTTA et al., 2002). Entre essas práticas que corroboram para aumentar a disponibilidade de P, tem-se a adição de matéria orgânica, a qual contribui para aumentar a densidade de cargas negativas do solo e reduzir a fixação de P. Nesse sentido a reutilização das ARC contribuirá não somente para aportar P para o sistema, mas também para adicionar matéria orgânica, mesmo estando esse nutriente presente em menor quantidade comparado ao K. Esse P veiculado via ARC poderá ficar menos retido a matriz do solo, uma vez que, os coloides orgânicos podem desempenhar a função de neutralização das cargas positivas pelo revestimento das superfícies contendo sítios com potências para fixação de P. Embora isso não contribua para evitar a fixação de P no solo, certamente amenizará a retenção do elemento tornando-o mais disponível para as plantas (ANDRADE et al., 2003).

Por outro lado, é importante ressaltar que o lançamento de forma inadequada das ARC pode acarretar danos ao ambiente, sobretudo quando o lançamento é realizado diretamente nos rios. O excesso de P, conforme já descrito, pode causar eutrofização de corpos hídricos (PRADHAN, 1998), colocando em risco a qualidade das águas e possibilitando o desenvolvimento excessivo de plantas aquáticas com consequente desequilíbrio ambiental (PREZOTTI et al., 2012).

### 2.3. Potássio (K)

Outro componente que também está presente nas ARC é o K. Esse elemento é um metal de massa atômica 39,098, encontrado na maioria dos solos e considerado um elemento essencial para o crescimento das plantas (WINTER, 2017). O potássio é um dos nutrientes mais abundantes nas plantas desempenhando diversas funções fisiológicas fundamentais. Por ser essencial às plantas, ele está relacionado em seus processos vitais, entre os quais se destacam: crescimento, fotossíntese, respiração, osmorregulação e eficiência de utilização de água (YAMADA; ABDALLA, 2004). Esse nutriente atua na síntese de proteínas, carboidratos e adenosina trifosfato (ATP); contribui para evitar a perda excessiva de água por meio do controle da abertura e fechamento dos estômatos e aumenta a resistência à incidência de pragas e doenças devido ao seu efeito na permeabilidade das membranas plasmáticas (ERNANI et al., 2007).

Por contribuir com diversas funcionalidades, uma planta bem nutrida em K pode apresentar maior tolerância aos diversos tipos de estresses, sobretudo os climáticos. Quando o fornecimento deste nutriente é limitado, as plantas ficam mais sensíveis às temperaturas extremas, à seca e à salinidade. A deficiência na nutrição com K pode causar manchas amareladas nas margens das folhas velhas, evoluindo para necrose (MALAVOLTA, 2006). Em casos mais severos ocorre destacamento fácil das folhas, os ramos secam e os frutos ficam chochos, propiciando ataque de fungos e o escurecimento, com conseqüente diminuição severa da produtividade (YAMADA; ABDALLA, 2004). Além disso, o K reduz o crescimento das plantas e retarda a frutificação originando frutos de menor tamanho e com menor intensidade na cor (ERNANI et al., 2007). Já o excesso desse elemento também pode ser prejudicial devido ao seu grande antagonismo na absorção de outros nutrientes, podendo vir a causar deficiências de Mg e Ca (MALAVOLTA, 2006).

Ao contrário do P, o K não constitui um componente estrutural de compostos orgânicos na planta, mas pode ser encontrado em concentrações equivalentes a de N (MALAVOLTA, 2006). Com relação ao mecanismo de deslocamento na solução do solo até às raízes, o K é semelhante ao P, sendo transportado por difusão até a superfície de absorção das raízes. Contudo, o teor de K na solução do solo pode atingir concentrações elevadas, conferindo-lhe maior mobilidade em relação ao P (COSTA et al., 2009).

Os principais minerais ligados à presença e à disponibilidade de K nos solos brasileiros são feldspatos potássicos, micas, vermiculitas e esmectitas (YAMADA; ABDALLA, 2004). De acordo com Lo Monaco (2005), o K é o macronutriente presente em maior concentração na água residuária da cafeicultura e deve ser utilizado como referencial no cálculo da dose de sua aplicação na lavoura cafeeira para que não haja comprometimento da qualidade ambiental e prejuízo à produtividade da cultura. Segundo Soares et al. (2013), a aplicação da ARC no solo aumentou o teor de K sem causar injúrias nas plantas do cafeeiro. Assim, é possível a utilização das ARC como fonte de K para as plantas podendo substituir parcialmente ou completamente os fertilizantes potássicos convencionais, com adicional vantagem por aportar outros nutrientes e material orgânico.

#### **2.4. Subproduto da Indústria Cerâmica**

Além da cafeicultura, outra atividade importante na economia brasileira é a indústria cerâmica, a qual também gera diversos resíduos. Essa atividade necessita de alternativas viáveis de reutilização dos subprodutos, de forma a tornar a atividade mais sustentável. O segmento de cerâmica estrutural (vermelha) produz tijolos furados, tijolos maciços, tabelas ou lajes (tijolo cerâmico usado na fabricação de lajes), blocos de vedação e estruturais, telhas, manilhas e pisos rústicos (BUSTAMANTE; BRESSIANI, 2000).

Dentre os resíduos gerados em maior proporção na indústria cerâmica, têm-se os “cacos de telhas e tijolos”, neste trabalho já denominados de SIC. Na produção cerâmica este subproduto é gerado após a retirada do material dos fornos de queima na etapa de seleção, na qual são descartadas as peças que não atenderam aos padrões de qualidade do produto, além das peças que quebram durante o armazenamento e carregamento. A qualidade das peças nas indústrias cerâmicas está relacionada à baixa porosidade, elevada resistência, uniformidade de tamanho e regularidade na forma. Além desses padrões, as peças não podem apresentar quebras, trincas ou rachaduras. Peças com qualquer tipo de defeito são deixadas em áreas do entorno das cerâmicas ou em pátios de armazenamento de matéria-prima.

Usualmente, uma das principais formas de destinação desse material tem sido na pavimentação de estradas, em aterros sanitários e no recobrimento de quadras esportivas. Além disso, parte desse material pode ser triturado e reincorporado ao processo produtivo

pela sua mistura com a matéria-prima (VIEIRA et al., 2004), sendo este reutilizado pela própria indústria. Porém, essas quantidades utilizadas são insuficientes para consumir todo resíduo gerado, ocasionando enormes pilhas de SIC. Como este estudo propõe mais uma forma de reutilização deste material, poderá ser mais uma alternativa de mitigação deste impacto ambiental negativo da indústria cerâmica.

De acordo com a Política Nacional de Resíduos Sólidos, Lei 12.305/2010 (BRASIL, 2010), resíduos sólidos são materiais, resultantes de atividades humanas em sociedade, que serão descartados, cuja destinação final se procede em face da melhor tecnologia disponível. A proposta deste trabalho corrobora com essa política no sentido de dar uma utilidade a um subproduto, na tentativa de agregar valor a esse material e propor um novo modo de reutilização. Nesse contexto, a alternativa de uso do SIC para tratamento das ARC poderá se constituir uma forma de reutilização interessante, por ser economicamente e tecnicamente viável, além de ambientalmente correta.

Devido à sua composição química, o SIC apresenta capacidade de adsorção de diversos elementos e moléculas dissolvidas na ARC devido a sua constituição mineralógica. Associado a isso, tem-se a estabilidade desses minerais decorrentes do tratamento térmico, proporcionando a esse material uma grande capacidade de retenção física e química, o que potencializa sua utilização como filtro. Assim como no solo, vários são os atributos que podem influenciar na sorção de elementos, sendo os principais: o tipo e teor de argila (NOVAIS; SMYTH, 1999).

Na indústria cerâmica, o tratamento térmico é feito com a finalidade de promover a desidratação, remover a matéria orgânica e aumentar a resistência das telhas e tijolos. Devido ao elevado gasto de energia nos fornos destinados a queima, o SIC apresenta enorme valor agregado devido ao gasto energético decorrente do tratamento térmico. Esse tratamento promove diversas transformações mineralógicas que contribuem para a formação de espécies minerais mais estáveis que gastariam, em condições naturais, milhares de anos para se formar (KAMPF; CURI, 2000). Segundo esses autores, uma das transformações que ocorre na matéria-prima é oxidação de  $Fe^{2+}$  para  $Fe^{3+}$ . Essa transformação é responsável pela mudança na coloração de acinzentada (matéria-prima) para avermelhada (SIC), típica da grande maioria das telhas e tijolos. Também pode ocorrer com o tratamento térmico a perda de alguns elementos voláteis, com consequente rearranjo estrutural (KER et al., 2012).

De maneira geral, o SIC é constituído por argilas que contêm caulinita, óxidos de ferro e de alumínio que comprovadamente são bons adsorventes no solo. A alta

adsorção pelos óxidos é comprovada pelos ensaios avaliando a adsorção e dessorção de cádmio, chumbo e arsênio em diferentes Latossolos, que são solos muito intemperizados e ricos em óxidos de ferro e alumínio (PIERANGELI et al., 2004). Devido a estas particularidades, é necessário buscar alternativas de uso do SIC para se agregar valor a esse subproduto, como forma de contribuir para maior sustentabilidade das atividades dos ceramistas. Adicionalmente, contribuir da mesma forma com a atividade cafeeira.

#### 4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRADE, F. V.; MENDONÇA, E. S.; ALVAREZ V. H.; NOVAIS, R. F. Adição de ácidos orgânicos e húmicos em Latossolos e adsorção de fosfato. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, n. 27, p. 1003-1011, 2003.

ARRUDA, N. P.; HOVELL, A. M. C.; REZENDE, C. M. Discriminação entre estádios de maturação e tipos de processamento de pós-colheita de cafés arábica por microextração em fase sólida e análise de componentes principais. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 5, p. 819-824, 2011.

BAHIA FILHO, A. F. C.; BRAGA, J. M.; RESENDE, M.; RIBEIRO, A. C. Relação entre adsorção de fósforo e componentes mineralógicos da fração argila de Latossolos do Planalto Central. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 7, p. 221-226, 1983.

BATISTA, R. O.; MATOS, A. T.; CUNHA, F. F.; LO MONACO, P. A. Obstrução de gotejadores utilizados para a aplicação de água residuária da despolpa dos frutos do cafeeiro. **Irriga**, Botucatu, v. 10, n. 3, p. 288-294, 2005.

BATISTA, R. O.; MATOS, A. T.; CUNHA, F. F.; LO MONACO, P. A. Formação de biofilme em gotejadores aplicando água residuária da despolpa dos frutos do cafeeiro. **Acta Scientiarum: Agronomy**, Maringá, v. 29, n. 3, p. 367-371, 2007.

BRASIL. Lei n. 12.305, de 02 de agosto de 2010. **Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos**; altera a Lei no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Disponível em: <<http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=14290>>. Acesso em: 12 mar. 2017.

BORÉM, F. M. **Pós-colheita do café**. Lavras: Editora UFLA, 2008. 631 p.

BRANDÃO, V. S.; MATOS, A. T.; FONTES, M. P. F.; MARTINEZ, M. A. Retenção de poluentes em filtros orgânicos operando com águas residuárias da suinocultura. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 7, n. 2, p.329-334, 2003.

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**, Jaboticabal, v. 28, n. 2, p. 364-377, 2008.

BUSTAMANTE, G. M.; BRESSIANI, J. C. A indústria cerâmica brasileira. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v. 5, n. 3, 2000.

CAMPOS, C. M. M.; PRADO, M. A. C.; PEREIRA, E. L. Caracterização físico-química, bioquímica e energética da água residuária do café processado por via úmida. **Bioscience Journal**, Uberlândia, v. 26, n. 4, p. 514-524, 2010.

CARVALHO, J. A.; AQUINO, R. F.; PEREIRA, G. M.; RODRIGUES, R. C.; CAMPOS, T. B. Desempenho de bomba centrífuga operando com água residuária do processamento do café. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 28, n. 1, p. 86-94, 2008.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO - CONAB. **Acompanhamento da safra brasileira de café**. Brasília, v. 4, n. 2, 104 p., maio 2017. (Safra 2017, segundo levantamento). Disponível em:  
<[http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/17\\_05\\_18\\_15\\_37\\_37\\_boletim\\_cafe\\_-\\_maio\\_2017.pdf](http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/17_05_18_15_37_37_boletim_cafe_-_maio_2017.pdf)>. Acesso em: 01 jul. 2017.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO - CONAB. **Acompanhamento da safra brasileira: café**. Brasília, v. 3, n. 2, 2016. 99 p.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005. Disponível em:  
<<http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=2747>>. Acesso em: 12 mar. 2017.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Disponível em:  
<<http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=17214>>. Acesso em: 09 mar. 2017.

CONSELHO ESTADUAL DE POLÍTICA AMBIENTAL/CONSELHO ESTADUAL DE RECURSOS HÍDRICOS DO ESTADO DE MINAS GERAIS - COPAM/CERH-MG. Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG nº 01, de 05 de maio de 2008. Disponível em: <<http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=8151>>. Acesso em: 12 mar. 2017.

COSTA, J. P. V.; BARROS, N. F.; BASTOS, A. L.; ALBUQUERQUE, A. W. Fluxo difusivo de potássio em solos sob diferentes níveis de umidade e de compactação. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 13, n. 1, p. 56-62, 2009.

CORAUCCI FILHO, B.; CHERNICHARO, C. A. L.; ANDRADE NETO, C. O.; NOUR, E. A.; ANDREOLI, F. D. N.; SOUZA, H. N.; MONTEGGIA, L. O.; VON SPERLING, M.; LUCAS FILHO, M.; AISSE, M. M.; FIGUEIREDO, R. F.; STEFANUTTI, R. Tecnologia do tratamento de águas residuárias no solo: infiltração

rápida, irrigação e escoamento superficial. In: CAMPOS, J. R. **Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo**. Rio de Janeiro: ABES, 1999. p. 357-407.

ERNANI, P. R.; ALMEIDA, J. A.; SANTOS, F. C. Potássio. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ V.; V. H.; BARROS, N. F.; FONTES, R. L. F.; CANTARUTTI, R. B.; NEVES, J. C. L. (Ed). **Fertilidade do Solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. p. 551-594.

FIA, R.; MATOS, A. T.; LAMBERT, T. F.; FIA, F. R. L.; MATOS, M. P. Tratamento das águas do processamento dos frutos do cafeeiro em filtro anaeróbio seguido por sistema alagado construído: II - Remoção de nutrientes e compostos fenólicos. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 30, n. 6, p. 1203-1213, 2010.

GIAVENO, C.; CELI, L.; CESSA, R. M. A.; PRATI, M.; BONIFACIO, E.; BARBERIS, E. Interaction of organic phosphorus with clays extracted from oxisols. **Soil Science**, Baltimore, v. 173, n. 10, p. 694-707, 2008.

KAMPF, N.; CURI, N. Óxidos de ferro: indicadores de ambientes pedogênicos. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ, V. H.; SCHAEFER, C. E. G. R. **Tópicos em Ciência do Solo**, Viçosa, v. 1, p. 107-138, 2000.

KER, J. C.; CURI, N.; SCHAEFER, C. E. G. R.; VIDAL-TORRADO, P. **Pedologia: fundamentos**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2012. 343 p.

LOPES, A. S.; GUILHERME, L. R. G.; RAMOS, S. J. The saga of agricultural development of the Brazilian Cerrado. **International Potash Institute**, Zug, v. 32, p. 29-56, 2012.

LO MONACO, P. A. **Fertirrigação do cafeeiro com águas residuárias da lavagem e descascamento de seus frutos**. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2005. 96 p.

LO MONACO, P. A.V; MATOS, A. T.; MARTINEZ, H. E. P.; FERREIRA, P. A.; RAMOS, M. M. Características químicas do solo após a fertirrigação do cafeeiro com águas residuárias da lavagem e descascamento de seus frutos. **Irriga**, Botucatu, v. 14, n. 3, p. 348-364, 2009.

MACHADO, M. C.; SILVA, J. S.; MATOS, A. T.; LO MONACO, P. A. V. Qualidade das águas residuárias do processo de armazenagem prévia, por imersão, de frutos do cafeeiro. **Engenharia na Agricultura**, Viçosa, v. 20, n. 5, p. 443-452, 2012.

MALAVOLTA, E. **Manual de nutrição mineral de plantas**. São Paulo: Editora Agronômica Ceres, 2006. 638 p.

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: Associação dos Engenheiros Agrícolas de Minas Gerais. Departamento de Engenharia Agrícola/UFV, 2003. 68p. (Boletim Técnico n. 7).

MATOS, A. T.; PINTO, A. B.; PEREIRA, O. G.; BARROS, F. M. Alteração de atributos químicos no solo de rampas utilizadas no tratamento de águas residuárias. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 9, n. 3, p. 406-412, 2005.

MATOS, A. T.; MAGALHÃES, M. A.; FUKUNAGA, D. C. Remoção de sólidos em suspensão na água residuária da despolpa de frutos do cafeeiro em filtros constituídos por pergaminho de grãos de café submetido a compressões. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 26, n. 2, p. 610-616, 2006.

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

MELO, A. C. P.; SOUSA, A. P.; CARVALHO, J. J.; SALOMÃO, L. C. Utilização de água residuária do processo pós-colheita do café na produção de mudas de cafeeiro. **Irriga**, Botucatu, v. 16, n. 4, p. 413-423, 2011.

MEURER, E. J. **Fundamentos de química do solo**. Porto Alegre: [s.n.], 2012. 275 p.

MOREIRA, F. M. S.; SIQUEIRA, J. O. **Microbiologia e bioquímica do solo**. 2. ed. atual. e ampl. Lavras: Editora UFLA, 2006. 729 p.

MOTTA, P. E. F.; CURTI, N.; SIQUEIRA, J. O.; VAN RAIJ, B.; FURTINI NETO, A. E.; LIMA, J. M. Adsorção e formas de fósforo em Latossolos: influência da mineralogia e histórico de uso. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 26, p. 349-359, 2002.

NOVAIS, R. F.; SMYTH, T. J. **Fósforo em solo e planta em condições tropicais**. Viçosa: UFV, DPS, 1999. 399 p.

NOVAIS, R. F.; SMYTH, T. J.; NUNES, F. N. Fósforo. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ V., V. H.; BARROS, N. F.; FONTES, R. L. F.; CANTARUTTI, R. B.; NEVES, J. C. L. (Eds). **Fertilidade do Solo**, Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. p. 471-550.

PIERANGELI, M. A. P.; GUILHERME, L. R. G.; CURTI, N.; ANDERSON, S. J.; LIMA, J. M. Adsorção e dessorção de cádmio, cobre e chumbo por amostras de latossolos pré-tratadas com fósforo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 28, p. 377-384, 2004.

PIERANGELI, M. A. P.; NÓBREGA, J. C. A.; LIMA, J. M.; GUILHERME, L. R. G.; ARANTES, S. A.C. M. Sorção de cádmio e chumbo em Latossolo Vermelho Distrófico sob efeito de calcário e fosfato. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias-Agrária**, Pernambuco, v. 4, n. 1, p. 42-47, 2009.

PRADHAN, J.; DAS, J.; DAS, S.; THAKUR, R. S. Adsorption of phosphate from aqueous solution using activated red mud. **Journal of Colloid and Interface Science**, Nova Iorque, v. 204, p. 169-172, 1998.

PREZOTTI, L. C.; MORELI, A. P.; SOARES, S. F.; ROCHA, A. C. **Teores de nutrientes nas águas residuárias do café e características químicas do solo após sua aplicação**. Vitória: Incaper, 2012. 24 p.

RANNO, S. K.; SILVA, L. S.; GATIBONI, L. C.; RHODEN, A. C. Capacidade de adsorção de fósforo em solos de várzea do estado do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 31, p. 21-28, 2007.

RESENDE, M.; CURI, N.; REZENDE, S. B.; CORRÊA, G. F.; KER, J. C. **Pedologia: base para distinção de ambientes**, Lavras: UFLA, 2014. 378 p.

RIBEIRO, M. S.; LIMA, L. A.; FARIA, F. H. S.; REZENDE, F. C.; FARIA, L. A. Efeitos de águas residuárias de café no crescimento vegetativo de cafeeiros em seu primeiro ano. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 29, n. 4, p. 569-577, 2009.

RIBEIRO, B. T.; LIMA, J. M.; CURI, N.; OLIVEIRA, G. C.; LIMA, P. L. T. Cargas superficiais da fração argila de solos influenciadas pela vinhaça e fósforo. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 1, p. 5-10, 2011.

RIGUEIRA, R. J. A.; LACERDA-FILHO, A. F.; MATOS, A. T.; DONZELES, S. M. L.; PALACIN, J. J. F. Alteração nas características físicas, químicas e bioquímicas da água no processo de lavagem, despulpa e desmucilagem de frutos do cafeeiro. **Engenharia na Agricultura**, Viçosa, v. 18, n. 2, p. 131-139, 2010.

SANYAL, S. K.; DE DATTA, S. K. Chemistry of phosphorus transformations in soil. **Advances in Soil Science**, Nova Iorque, v. 16, p. 1-120, 1991.

SILVA, J. S.; BERBERT, P. A. **Colheita, secagem e armazenamento de café**. Viçosa: Aprenda Fácil, 1999. 146 p.

SOARES, S. F.; DONZELES, S. M. L.; MORELI, A. P.; ROCHA, A. C.; SOARES, G. F.; SOARES, V. F. **Água residuária do café: geração e aproveitamento**. Belo Horizonte: Epamig, n. 30, 2008. 4 p.

SOARES, S. F.; MORELI, A. P.; DONZELES, S. M. L.; PREZOTTI, L. C.; ROCHA, A. C. **Efeitos da água residuária do café em plantas e no substrato de cultivo de aveia, milho e alface**. Brasília: Embrapa, 2010. 8 p.

SOARES, S. F.; PREZOTTI, L. C.; DONZELES, S. M. L.; MORELI, A. P. Estimativa dose de água residuária do café para fertirrigação com base na saturação de K na CTC do solo. In: VIII SIMPÓSIO DE PESQUISA DOS CAFÉS DO BRASIL, 2013, Salvador. **Anais...** Disponível em: <[http://www.sapc.embrapa.br/arquivos/consorcio/spcb\\_anais/simposio8/233.pdf](http://www.sapc.embrapa.br/arquivos/consorcio/spcb_anais/simposio8/233.pdf)>. Acesso em: 12 mar. 2017.

SPARKS, D. L. **Environmental soil chemistry**. Michigan: Academic Press, 1995. 267 p.

VALLADARES, G. S.; PEREIRA, M. G.; ANJOS, L. H. C. Adsorção de fósforo em solos de argila de atividade baixa. **Bragantia**, Campinas, v. 62, n. 1, p. 111-118, 2003.

VIEIRA, C. M. F.; SOUZA, E. T. A; MONTEIRO, S. N. Efeito da incorporação de chamote no processamento e microestrutura de cerâmica vermelha. **Cerâmica**, São Paulo, v. 50, p. 254-260, 2004.

WINTER, M. **Universidade de Sheffield**. Disponível em:  
<<https://www.webelements.com/phosphorus/>>. Acesso em: 05 mar. 2017.

YAMADA, T.; ABDALLA, S. R. S. **Fósforo na agricultura brasileira**. Piracicaba: Potafos, 2004. 726 p.

ZAMBRANO, F. D. A.; ISAZA, H. J. D. Demanda química de oxigênio e nitrogênio total de los subproductos del proceso tradicional de beneficio húmedo del café. **Revista del Centro Nacional de Investigaciones de Café - Cenicafé**, Colômbia, v. 49 n. 4, p. 279-89, 1998.

## **CAPÍTULO 2**

### **SORÇÃO E DESSORÇÃO DE FOSFATO E POTÁSSIO EM ADSORVENTES INORGÂNICOS COM POTENCIAL PARA USO EM COLUNAS DE FILTRAGEM DAS ÁGUAS RESIDUÁRIAS DA CAFEICULTURA**

## RESUMO

AGUIAR, LÍVIA MENDONÇA. **Sorção e dessorção de fosfato e potássio em adsorventes inorgânicos com potencial para uso em colunas de filtração das águas residuárias da cafeicultura.** 2017. 91p. Dissertação (Mestrado em Meio Ambiente e Qualidade Ambiental) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia – MG<sup>1</sup>

O fósforo (P) e o potássio (K) são essenciais para o desenvolvimento das plantas, sendo aplicados nas lavouras cafeeiras via fertilizantes. Esses nutrientes estão presentes nas águas residuárias da cafeicultura (ARC), oriundas do processamento pós-colheita dos frutos do cafeeiro. Como alternativa para viabilizar sua aplicação na cultura e reaproveitar seus nutrientes com menor risco de dano, propõe-se uma filtração utilizando-se adsorventes inorgânicos. Para avaliar a possibilidade do uso de adsorventes nas colunas de filtração, é de fundamental importância entender o comportamento sortivo destes materiais com relação aos elementos presentes no material a ser tratado. Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi avaliar a capacidade de sorção e dessorção de fosfato e potássio mono e multielementares no subproduto da indústria cerâmica (SIC), comparando-o à matéria-prima utilizada na fabricação de telhas e de tijolos (MP) e a uma amostra do horizonte A de um Latossolo Vermelho muito argiloso (LV). As amostras foram processadas para obtenção da terra fina seca ao ar. Foi realizada a caracterização dos materiais. Na adsorção, foram utilizados 0,3 g dos adsorventes e adicionados 20 mL da solução de NaCl 30 mmol L<sup>-1</sup> contendo quantidades previamente estabelecidas de HCl e NaOH 0,01 mol L<sup>-1</sup> para ajuste do pH para 5,5±0,2. Após o ajuste do pH da solução de equilíbrio, foram adicionados 10 mL das soluções NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> e KCl nas seguintes concentrações: 0; 0,3 e 0,6 mmol L<sup>-1</sup> (relação final adsorvente:solução de 1:100). O tempo de reação foi de 72 horas, alternando 12 horas de agitação e 12 horas de repouso. Na sequência, a dessorção foi realizada adicionando-se 30 mL da solução NaCl 30 mmol L<sup>-1</sup>, mantendo o mesmo valor de pH. Foram calculadas as quantidades adsorvidas, em função das concentrações de equilíbrio de P e K. Constatou-se que o LV e a MP obtiveram maior capacidade sortiva desses nutrientes, se comparados ao SIC. Não foi constatada capacidade de adsorção de K pelo SIC, o qual contribuiu para aumentar sua concentração na solução de equilíbrio. Quanto à dessorção, os valores das porcentagens dessorvidas tenderam a aumentar com as maiores quantidades adsorvidas de P e K. Conclui-se então, que o SIC, comparado à MP e ao LV, adsorveu menos P e não adsorveu o K. Esse comportamento não inviabiliza a sua utilização na filtração das ARC, quando se considera que o P e K não retido poderão retornar a lavoura cafeeira, mediante fertirrigação. Além disso, é um adsorvente de baixo custo e que apresenta estabilidade conferida pelo tratamento térmico.

**Palavras-chave:** filtração, adsorção, cacos de telha e tijolos.

---

<sup>1</sup> Orientador: Enio Tarso de Souza Costa – Universidade Federal de Uberlândia (Campus Monte Carmelo)

## ABSTRACT

AGUIAR, LÍVIA MENDONÇA. **Sorption and desorption of phosphate and potassium in inorganic adsorbents with potential use in filtration columns of wastewater coffee cultivation.** 2017. 91p. Dissertação (Mestrado em Meio Ambiente e Qualidade Ambiental) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia – MG<sup>1</sup>

Phosphorus (P) and potassium (K) are essential for the plants development, being applied as fertilizers in coffee plantations. These nutrients are present in the coffee wastewater (ARC), originating from the post-harvest processing of coffee cherries. As an alternative to enable its application in the crop and to take advantage of its nutrients with less risk of damage, it is proposed a filtration using inorganic adsorbents. To evaluate the possibility of using adsorbents in the filtration columns, it is of fundamental importance to understand the sorptive behavior of these materials in relation to the elements present in the material to be treated. Thus, the objective of this study was to evaluate the sorption and desorption capacity of P and K of a ceramic industry by-product (SIC), the raw material used in the manufacture of roof tiles and bricks (MP) and a Oxisol (LV) or Latossolo Vermelho. The samples were processed to obtain the fine air dried soil. The characterization of the materials was carried out. In the adsorption, 0,3 g of the adsorbents were used and 20 mL of 30 mmol L<sup>-1</sup> NaCl solution containing previously established amounts of HCl and 0,01 mol L<sup>-1</sup> NaOH were added to adjust the pH to 5,5 ± 0,2. After adjusting the pH of the equilibrium solution, 10 mL of NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> and KCl solutions were added at the following concentrations: 0,3 and 0,6 mmol L<sup>-1</sup> (final ratio adsorbent:solution 1:100). The reaction time was 72 hours, alternating 12 hours of shaking and 12 hours of rest. Subsequently, the desorption was performed by adding 30 mL of 30 mmol L<sup>-1</sup> NaCl solution, maintaining the same pH value. The adsorbed amounts were calculated according to the equilibrium concentrations of P and K. It was found that LV and MP obtained higher sorptive capacity of these nutrients, when compared to SIC. No adsorption capacity of K was observed by SIC, which contributed to increase its concentration in the equilibrium solution. As for desorption, the values of the desorbed percentages tended to increase with the higher adsorbed amounts of P and K. It is concluded that the SIC, compared to MP and LV, adsorbed less P and did not adsorb K. This behavior does not make it unfeasible for ARC filtering when it is considered that unretained P and K can return to coffee plants through fertigation. In addition, it is a low cost adsorbent and presents stability conferred by the heat treatment.

**Keywords:** filtration, adsorption, shards of roof tile and bricks.

---

<sup>1</sup> Orientador: Enio Tarso de Souza Costa – Universidade Federal de Uberlândia (Campus Monte Carmelo)

## 1. INTRODUÇÃO

O fósforo (P) e o potássio (K) são essenciais para o desenvolvimento das plantas, sendo aplicados nas lavouras cafeeiras via fertilizantes. Esses nutrientes estão presentes nas águas residuárias da cafeicultura (ARC), oriundas do processamento pós-colheita dos frutos do cafeeiro, as quais apresentam elevada carga de material orgânico e inorgânico (RIGUEIRA et al., 2010). Por isso, se lançadas indiscriminadamente no ambiente, podem causar sérios riscos de contaminação ambiental e de toxidez às plantas (CONAMA, 2011).

Como alternativa para viabilizar a aplicação das ARC na cultura e reaproveitar seus nutrientes com menor risco de dano, propõe-se uma filtração utilizando-se adsorventes inorgânicos. A filtração é ação mecânica de eliminação dos sólidos em suspensão e, se baseia no princípio de que um meio poroso pode reter impurezas de dimensões menores que as dos poros da camada filtrante (LO MONACO et al, 2004).

Para avaliar a possibilidade do uso de adsorventes nas colunas de filtração, é de fundamental importância entender o comportamento sortivo destes materiais com relação aos elementos presentes no material a ser tratado. Os íons e moléculas presentes nas águas residuárias ao entrarem em contato com os adsorventes das colunas podem ser retidos nas superfícies das partículas da fase sólida do filtro, sendo esse mecanismo denominado de adsorção ou, de forma mais genérica, de sorção (McBRIDE, 1994; SPARKS, 1995). Assim, o termo sorção refere-se genericamente aos diversos mecanismos de retenção de íons e moléculas pela fase sólida. Dentre estes mecanismos pode-se citar adsorção, precipitação de superfície e polimerização (MEURER, 2012). A adsorção pode ser entendida como o acúmulo de uma substância ou material na interface entre a superfície sólida e a solução (POZZA et al., 2009; MEURER, 2012). Dessa forma, a adsorção dos íons ocorre devido às cargas elétricas positivas e negativas na superfície, que atraem ânions e cátions, respectivamente (McBRIDE, 1994; SPARKS, 1995). As forças de retenção dos íons na interface sólido-solução são determinadas pelo tipo de interação entre os íons adsorvidos e a superfície das partículas do adsorvente. Em geral, íons adsorvidos por meio de ligações do tipo covalente ou iônica são mais fortemente retidos do que íons adsorvidos pelas forças físicas tipo van der Waals (MEURER, 2012). Os íons e moléculas retidos podem também ser liberados da fase sólida, retornando para a solução,

mecanismo denominado de dessorção, considerado inverso à adsorção (McBRIDE, 1994; SPARKS, 1995).

Assim, podem ocorrer dois tipos de sorção: física e química, denominadas respectivamente, de fisiossorção e quimiossorção. A adsorção física é um processo que pode ser facilmente revertido e que envolve apenas forças intermoleculares fracas, van der Waals. Os elementos retidos se depositam sobre a superfície do adsorvente, podendo formar camadas moleculares, em que a força de atração tende a diminuir à medida que o número de camadas aumenta. Caracteriza-se por baixa energia, sendo favorecida por menores temperaturas. Já na adsorção química tem-se a presença de ligações químicas entre a molécula do adsorbato e a superfície do adsorvente, levando à formação de uma monocamada de moléculas retidas. Há a efetiva troca de elétrons entre o sólido e a espécie adsorvida. O processo que é menos facilmente revertido e as forças de interação adsorbato-adsorvente são superiores à da adsorção física (McBRIDE, 1994; SPARKS, 1995).

A capacidade sortiva e o tipo de sorção dos materiais são variáveis em função da sua composição física, química e mineralógica. Portanto, avaliar essa capacidade sortiva é de fundamental importância para prever o comportamento dos materiais para serem utilizados nas colunas como filtros e adsorventes. Nesse contexto, os cacos de telhas e de tijolos, denominados neste trabalho de subproduto da indústria cerâmica (SIC), são produzidos em grande quantidade pelos ceramistas e apresenta potencial para ser utilizado nas colunas para o tratamento das ARC. Este subproduto é constituído por pedaços de telhas e tijolos que não se enquadram dentro do padrão de comercialização da empresa ou quebram durante as seguintes etapas do processo de produção: retirada dos fornos, seleção, armazenamento e carregamento. Seu potencial para ser utilizado nas colunas para o tratamento das ARC decorre da oferta de grandes quantidades de material gerado, do baixo custo, dos atributos do material.

Na indústria cerâmica, o tratamento térmico é realizado para desidratação, eliminação da matéria orgânica e aumento da resistência de tijolos e telhas e, para isso, há um elevado gasto de energia. Assim, o SIC apresenta um alto valor agregado decorrente desse tratamento térmico. Sua matéria-prima, constituída de misturas de argilas de grande área superficial específica, sofre transformações mineralógicas importantes que irão proporcionar maior estabilidade ao material durante sua utilização nas colunas para o tratamento das ARC. Segundo Kämpf e Curi (2000), durante o tratamento térmico a hematita pode ser derivada da desidroxilação da goethita a

temperaturas menores que 600°C e, durante a desidroxilação, os grupos OH são substituídos por oxigênio e se desenvolve o compartilhamento de faces entre octaedros. Certamente transformações mineralógicas como essas que ocorrem nos fornos de queima e, que naturalmente se gastaria alguns milhares de anos para ocorrer, contribuem para a formação de espécies minerais mais estáveis e, conseqüentemente para estabilidade do material ao ser utilizado nas colunas. Esse material apresenta capacidade de impedir a passagem, por obstrução física, das partículas orgânicas e por sorver parte das moléculas e íons dissolvidos nas ARC.

Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar a capacidade de sorção e dessorção de fosfato e potássio mono e multielementares no SIC, comparando-o à matéria-prima utilizada na fabricação de telhas e de tijolos (MP) e a uma amostra do horizonte A de um Latossolo Vermelho muito argiloso (LV).

## **2. MATERIAL E MÉTODOS**

O experimento foi realizado no Laboratório de Ciências do Solo (LCSOL), no campus Monte Carmelo, do Instituto de Ciências Agrárias (ICIAG), da Universidade Federal de Uberlândia (UFU), sendo algumas análises realizadas no Laboratório de Processos Catalíticos da Faculdade de Engenharia Química (FEQUI), no Laboratório Multiusuário do Instituto de Química (LAMIQ/IQ) da UFU e nos Laboratórios do Departamento de Ciência do Solo (DCS), da Universidade Federal de Lavras (UFLA).

### **2.1. Coleta e caracterização dos materiais**

Amostra da MP foi coletada em uma indústria cerâmica, situada no município de Monte Carmelo, na etapa que antecipa a linha de processamento da produção de telhas e tijolos. Essa MP é constituída de diferentes proporções de argila: i) uma argila retirada da várzea, denominada popularmente como Santo Inácio Preto ou “barro forte”; ii) outra argila retirada da várzea denominada popularmente de Santo Inácio Amarelo ou “barro mais fraco”; e iii) outro material retirado em posições mais elevadas no relevo,

denominado popularmente de Barro Vermelho ou Taguá. Além dessas misturas, também é adicionada às argilas uma pequena proporção do próprio caco de telha e de tijolos moído, material denominado chamote. Quando é feita adição desse material, a proporção adicionada não ultrapassa a quantidade de 2,5% do volume total da MP. As diferentes proporções desses três tipos de argila, combinadas com a adição do chamote, conferem às telhas e tijolos suas características de resistência, porosidade, permeabilidade entre outras. Essas proporções variam de uma indústria cerâmica para outra, sendo definida por uma série de testes que atestam a qualidade desejada para o produto final. Após a coleta, esse material foi seco a sombra, destorroado em gral de porcelana e passado em peneira com abertura de malha igual a 2 mm de diâmetro, para obtenção da terra fina seca ao ar (TFSA).

A amostra de SIC também foi coletada no município de Monte Carmelo, em uma indústria cerâmica, e foi retirada no pátio de cacos, local destinado a disposição das perdas de telhas e tijolos que não atendem ao padrão de qualidade da empresa e que quebram durante as etapas de retirada do forno, triagem, embalagem, armazenamento e carregamento. As telhas que não se enquadram no padrão da empresa são descartadas quando ultrapassam o ponto ideal de queima, entortam, trincam ou quebram. Esses cacos de telhas e de tijolos foram macerados em gral de porcelana e passados em peneira com abertura de malha igual a 2 mm de diâmetro (TFSA).

A amostra de Latossolo Vermelho argiloso foi coletada nos primeiros 0,20 m de profundidade, no Campus da Universidade Federal de Lavras. Após a coleta, esse material também foi seco a sombra e passado em peneira com abertura de malha igual a 2 mm de diâmetro (TFSA). Após a secagem e o processamento, todos esses materiais foram armazenados em recipientes fechados para posterior caracterização e ensaios de adsorção.

Com relação a caracterização desse material, análise granulométrica realizada por Silva (2014), seguindo a metodologia proposta por Day (1965) e Embrapa (2011), determinou que várias amostras da MP coletadas em diferentes épocas de produção ao longo de um ano foram muito semelhantes, apresentando um valor médio para fração areia de 10% (97 g kg<sup>-1</sup>), silte 39% (391 g kg<sup>-1</sup>) e argila de 51% (512 g kg<sup>-1</sup>). O Latossolo Vermelho apresentou um valor médio para fração areia de 27% (266 g kg<sup>-1</sup>), silte de 8% (85 g kg<sup>-1</sup>) e argila de 65% (649 g kg<sup>-1</sup>) e o SIC apresentou um valor médio para fração areia de 66% (660 g kg<sup>-1</sup>), silte de 20% (200 g kg<sup>-1</sup>) e argila de 14% (140 g kg<sup>-1</sup>). Na tentativa de dispersar o SIC, foi realizado o mesmo procedimento da análise

granulométrica. Cabe ressaltar que a metodologia foi proposta para utilização em solos e, uma vez que o SIC passou por um tratamento térmico em torno de 900°C, transformações sofridas por esse material provocaram características distintas da MP ficando o resultado subjetivo. Vale ressaltar que as partículas no tamanho fração areia são materiais resistentes à dispersão por NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> e a agitação por 16 horas, o que pode ser interessante sob o ponto de vista de uso como adsorvente, dada a maior resistência à dispersão garantindo maior estabilidade a essa fração. Esta estabilidade das partículas no diâmetro equivalente à fração argila do SIC por ter, provavelmente, ocorrido em decorrência da fusão e da forte cimentação das partículas com o tratamento térmico.

Análises de caracterização química realizada por Ribeiro (2014), conforme a metodologia proposta pela Embrapa (2009), encontram-se descritas na tabela 1. Ribeiro (2014), seguindo a metodologia de Van Raij (1973) e Zelazny; Liming; Vanwormhoudt (1996) também estimou o ponto de efeito salino nulo (PESN) pela interseção das curvas de regressão em duas forças iônicas (30 e 300 mmol L<sup>-1</sup>), representadas no gráfico em função da densidade aparente de cargas superficiais de prótons ( $\Delta H - \Delta OH$ ) e do pH da solução de equilíbrio (Tabela 1).

Para caracterização mineralógica dos adsorventes e quantificação de ferro e alumínio cristalino e amorfo, foi realizada a separação da fração argila, a desferrificação e a concentração de Fe (EMBRAPA, 2011). Na separação da fração argila, para a sua dispersão química, adicionaram-se 100 mL de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> sobre 10 g do adsorvente. As amostras foram deixadas em banho-maria até a fervura e foram realizadas quatro adições de 1 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% (volume/volume) para queima da matéria orgânica. Terminado o processo de remoção da matéria orgânica, a dispersão física da argila foi realizada pela agitação lenta das amostras por 16 horas. Após a dispersão, a areia foi separada por tamisação utilizando uma peneira com abertura de malha igual a 0,053 mm de diâmetro. As frações silte e argila foram transferidas para uma proveta de 1000 mL e a fração argila foi coletada na suspensão em função da velocidade de sedimentação calculada com base na lei de Stokes. Após as coletas, as suspensões contendo argila foram acidificadas com HCl 1 mol L<sup>-1</sup> para floculação e lavadas com água destilada para remoção do excesso de cloreto de sódio. Posteriormente a lavagem, as amostras foram secas em estufa com circulação forçada de ar a 40 °C e maceradas em gral ágata para posteriores tratamentos de desferrificação e concentração de Fe.

**Tabela 1** - Atributos químicos da matéria-prima usada na fabricação de telhas e tijolos (MP), do subproduto da indústria cerâmica (SIC) e do Latossolo Vermelho (LV)

Determinação <sup>(1)</sup>	Unidade	MP	SIC	LV
pH em água (1:2,5)	-	5,6	6,6	4,2
MO	dag kg <sup>-1</sup>	0,65	--	2,8
P (Mehlich <sup>-1</sup> )	mg dm <sup>-3</sup>	4,16	44,06	1,6
K (Mehlich <sup>-1</sup> )	mg dm <sup>-3</sup>	151,32	926,64	36,67
Ca <sup>+2</sup> (KCl 1 mol L <sup>-1</sup> )	cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>	4,10	0,9	0,23
Mg <sup>+2</sup> (KCl 1 mol L <sup>-1</sup> )	cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>	5,7	1,8	0,10
Al <sup>+3</sup> (KCl 1 mol L <sup>-1</sup> )	cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>	1,3	0,0	1,2
Acidez potencial (H + Al)	cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>	5,64	1,33	8,20
Soma de bases (SB)	cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>	10,19	5,08	0,43
CTC efetiva (t)	cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>	11,49	5,08	1,60
CTC a pH 7,0 (T)	cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>	15,83	6,41	8,63
Saturação por bases (V)	%	64,36	79,19	5,13
Saturação por Al (m)	%	11,31	0,0	72,63
P remanescente	mg L <sup>-1</sup>	12,53	34,07	9,20
Zn (Mehlich <sup>-1</sup> )	mg dm <sup>-3</sup>	5,15	3,62	0,80
Fe (Mehlich <sup>-1</sup> )	mg dm <sup>-3</sup>	205,6	93,6	--
Mn (Mehlich <sup>-1</sup> )	mg dm <sup>-3</sup>	42,17	14,94	1,80
Cu (Mehlich <sup>-1</sup> )	mg dm <sup>-3</sup>	3,61	2,31	--
PESN	-	3,50	4,40	4,20

<sup>(1)</sup>Atributos químicos: pH – pH em água (relação 1: 2,5); MO – matéria orgânica (oxidação por Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 0,67 mol L<sup>-1</sup> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5 mol L<sup>-1</sup>); P-rem (fósforo remanescente); P (fósforo), K<sup>+</sup> (potássio), Zn (zinco), Fe (ferro), Mn (manganês), Cu (cobre) – extrator Mehlich 1; Ca<sup>2+</sup> (cálcio), Mg<sup>2+</sup> (magnésio), Al<sup>3+</sup> (alumínio) – extrator KCl 1 mol L<sup>-1</sup>; H + Al (hidrogênio + alumínio) – solução tampão SMP; SB (soma de bases trocáveis); t (capacidade de troca catiônica efetiva); T (capacidade de troca catiônica a pH 7,0); V (índice de saturação de bases); m (índice de saturação de alumínio); PESN – ponto de efeito salino nulo. Os Atributos pH, P, K, Ca, Mg, Al e H + Al foram realizados conforme Embrapa (2009) e PESN conforme Van Raij (1973) e Zelazny; Liming e Vanwormhoudt (1996).

Fonte: RIBEIRO, 2014.

A extração do Fe e Al livre e ligados a óxidos amorfo foi realizada pelo tratamento da fração argila com ácido oxálico e oxalato de amônio, representado pelo Fe<sub>O</sub> (Fe oxalato) e Al<sub>O</sub> (Al oxalato). A remoção do Fe e Al livre, ligado a óxidos amorfo e cristalino (desferrificação) foi realizada pela adição de ditionito-citrato-bicarbonato de sódio, representado por Fe<sub>DCB</sub> (Fe ditionito-citrato-bicarbonato de sódio) e Al<sub>DCB</sub> (Al ditionito-citrato-bicarbonato de sódio) (EMBRAPA, 2011). A extração do Fe e Al total (Fe<sub>T</sub> e Al<sub>T</sub>) foi realizada na fração terra final seca ao ar, por meio do ataque ácido utilizando ácido sulfúrico concentrado, segundo a metodologia preconizada por Vettori (1969) e Embrapa (2011). As quantificações de Fe e Al foram realizadas por espectrometria de emissão óptica com plasma (ICP-OES). Os valores de Fe<sub>O</sub>, Al<sub>O</sub>, Fe<sub>DCB</sub> e Al<sub>DCB</sub> determinados na fração argila foram corrigidos para massa total de solo, para

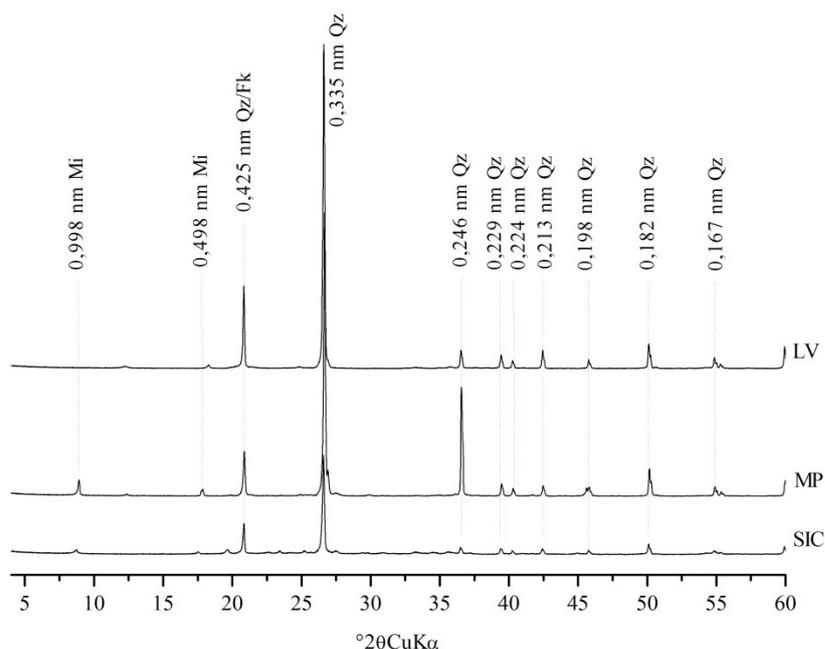
comparação dos valores de  $Fe_T$  e  $Al_T$  do ataque sulfúrico, realizado na fração terra fina seca ao ar (Tabela 2).

A concentração de Fe na fração argila para a análise de difratometria de raios-X (DRX) foi realizada pela adição de NaOH 5 mol L<sup>-1</sup>, seguida da fervura por 1 hora. Posteriormente à fervura, os materiais foram resfriados e centrifugados para descarte do sobrenadante. Na sequência, procederam-se uma lavagem com HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup> e duas com carbonato de amônio 0,5 mol L<sup>-1</sup> sendo as amostras centrifugadas após cada lavagem para facilitar a separação da fração argila e o descarte do sobrenadante (EMBRAPA, 2011). Ao término das lavagens, a argila remanescente nos tubos de centrífuga foram secas em estufa com circulação forçada de ar a 40 °C e maceradas em gral ágata para posterior caracterização mineralógica. A fração argila desferrificada, remanescente da extração do  $Fe_{DCB}$  também foi seca e maceradas seguindo o mesmo procedimento para caracterização mineralógica por difratometria de raios-X (DRX).

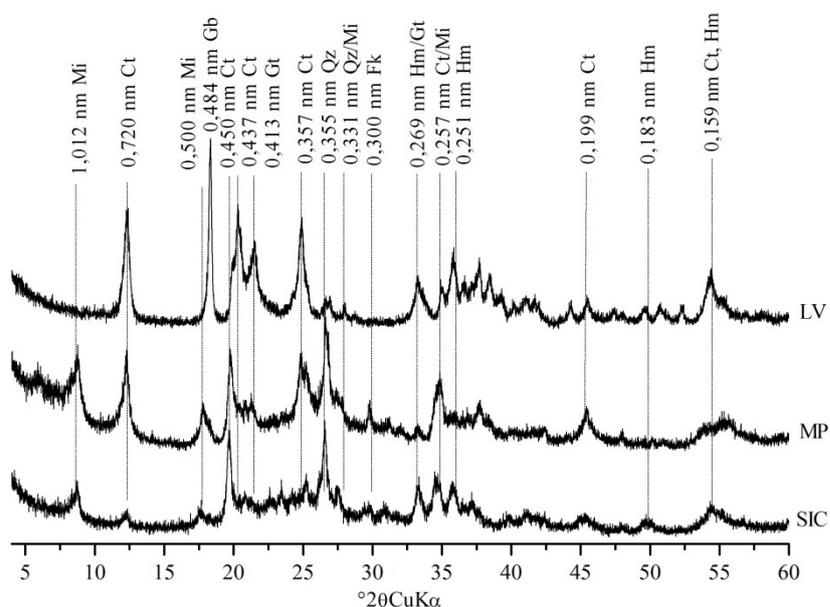
**Tabela 2.** Ferro e alumínio oxalato ( $Fe_O$ ,  $Al_O$ ), ditionito-citrato-bicarbonato ( $Fe_{DCB}$ ,  $Al_{DCB}$ ) e ataque sulfúrico ( $Fe_T$ ,  $Al_T$ ) da matéria-prima usada na fabricação de telhas e tijolos (MP), do subproduto da indústria cerâmica (SIC) e do Latossolo Vermelho (LV)

Adsorventes	$Fe_O$	$Fe_{DCB}$	$Fe_T$	$Fe_O / Fe_T$	$Fe_{DCB} / Fe_T$
	----- g kg <sup>-1</sup> -----			----- % -----	
MP	1,9	16,1	59,4	3,3	27,1
SIC	0,2	8,8	49,2	0,4	18,0
LV	2,7	80,7	165,8	1,6	48,7
Adsorventes	$Al_O$	$Al_{DCB}$	$Al_T$	$Al_O / Al_T$	$Al_{DCB} / Al_T$
	----- g kg <sup>-1</sup> -----			----- % -----	
MP	1,2	2,4	74,4	1,6	3,2
SIC	0,5	1,4	54,2	0,9	2,6
LV	3,2	16,2	138,7	2,3	11,7

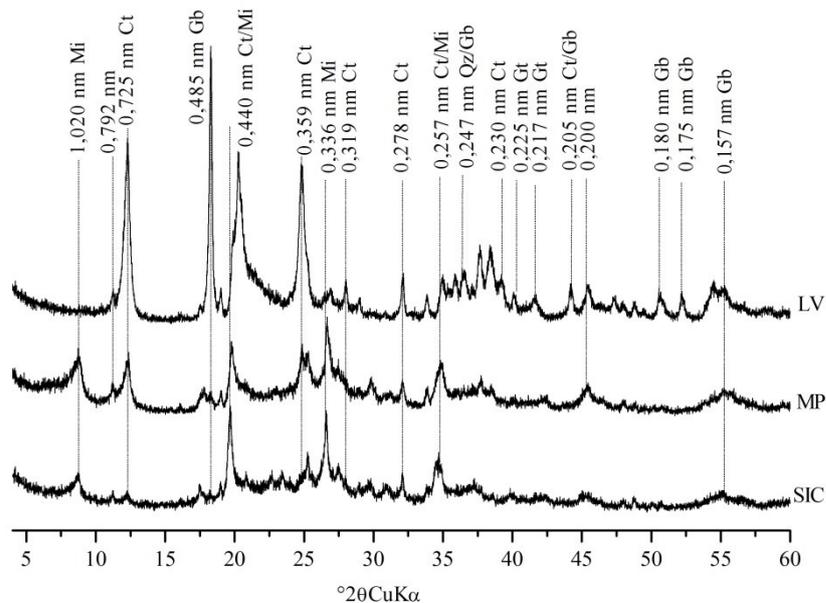
Para caracterização dos minerais constituintes dos adsorventes MP, SIC e LV, foram realizadas análises de DRX na fração areia, na fração argila sem tratamento, na argila desferrificada e com Fe concentrado pelo método do pó (JACKSON, 1979) (Figuras 1, 2, 3 e 4). O intervalo foi de 4° a 60° 2 $\theta$  e a velocidade de 0,02° 2 $\theta$  por segundo em aparelho Shimadzu 6000, utilizando a radiação cobre - Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 0,15413$  nm) com filtro de níquel. A distância interplanar (espaçamento d) para identificação dos minerais foi calculada pela lei de Bragg (REZENDE et al., 2011).



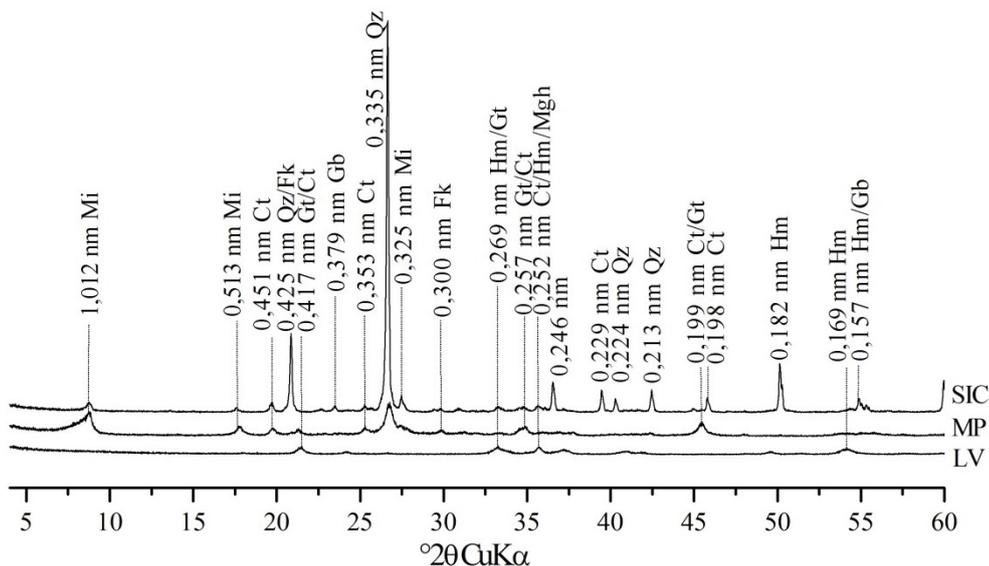
**Figura 1.** Difratograma de raios-X determinados pelo método do pó na fração areia da matéria-prima utilizada na fabricação de telhas e tijolos (MP), do subproduto da indústria cerâmica (SIC) e do Latossolo Vermelho (LV). O número acima da difração corresponde ao espaçamento “d” calculado pela lei de Bragg com identificação dos principais minerais: MI – mica, Qz – quartzo, Fk – feldspato.



**Figura 2.** Difratograma de raios-X determinados pelo método do pó na fração argila da matéria-prima utilizada na fabricação de telhas e tijolos (MP), do subproduto da indústria cerâmica (SIC) e do Latossolo Vermelho (LV). O número acima da difração corresponde ao espaçamento “d” calculado pela lei de Bragg com identificação dos principais minerais: MI – mica, Qz – quartzo, Fk – feldspato, Ct – caulinita, Gb – gibbsita, Gt – goethita e Hm - hematita.



**Figura 3.** Difratoograma de raios-X determinados pelo método do pó na fração argila desferrificada da matéria-prima utilizada na fabricação de telhas e tijolos (MP), do subproduto da indústria cerâmica (SIC) e do Latossolo Vermelho (LV). O número acima da difração corresponde ao espaçamento “d” calculado pela lei de Bragg com identificação dos principais minerais: MI - mica; Ct – caulinita; Qz – quartzo e Gb – gibbsita.



**Figura 4.** Difratoograma de raios-X determinados pelo método do pó na fração argila ferro concentrado da matéria-prima utilizada na fabricação de telhas e tijolos (MP), do subproduto da indústria cerâmica (SIC) e do Latossolo Vermelho (LV). O número acima da difração corresponde ao espaçamento “d” calculado pela lei de Bragg com identificação dos principais minerais: MI – mica, Ct – caulinita, Qz – quartzo; Fk – feldspato, Mgh – maghemita; Gb – gibbsita; Gt – goethita e Hm - hematita.

Além disso, foi realizada a análise da área superficial específica (ASE), determinada pelo método BET, utilizando-se gás N<sub>2</sub> como adsorvente, em equipamento Micromeritics, modelo ASAP 2020. Assim, foi possível obter os valores de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> no material para construção das isotermas. Com o modelo matemático proposto por Brunauer, Emmett e Teller foi calculada a área superficial específica, conhecendo-se o volume do gás necessário para recobrir em monocamada a superfície dos sólidos (BRUNAUER et al., 1938; GREGG; SING, 1982). Os valores da ASE da MP, do SIC e do LV, determinadas na fração TFSA, foram respectivamente: 38,3; 10,9 e 41,7 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.

## 2.2. Adsorção e Dessorção

Amostras da MP, SIC e LV na fração TFSA foram avaliadas em triplicata, quanto a capacidade de adsorção e dessorção de P e K mono e multielementar. Na adsorção, foram utilizados 0,3 g dos adsorventes e adicionados 20 mL da solução de NaCl 30 mmol L<sup>-1</sup> contendo quantidades previamente pré-estabelecidas de HCl e NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> para ajuste do pH para 5,5±0,2. Após o ajuste do pH da solução de equilíbrio, foram adicionados 10 mL das soluções NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> e KCl para adsorção monoelementar de P e K, respectivamente, e KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> para adsorção multielementar de P e K. Essas soluções foram adicionadas nas seguintes concentrações: 0; 0,3; 0,6 mmol L<sup>-1</sup> (relação final adsorvente:solução de 1:100). O tempo de reação foi de 72 horas, alternando-se 12 horas de agitação e 12 horas de repouso (CAMPOS et al., 2013; COSTA et al., 2012). Transcorrido o tempo de reação, as amostras foram centrifugadas a 1500 rpm e o sobrenadante coletado, para quantificação da concentração de P e K, que permaneceu na solução após o equilíbrio das reações. A quantidade adsorvida ( $Q_{ads}$ , mg kg<sup>-1</sup>) foi calculada pela diferença entre a quantidade adicionada e a concentração de equilíbrio após a adsorção (equação 1):

$$Q_{ads} = \frac{(C_{ia} - C_{ea}) V_{solução}}{P_{solo}} \quad \text{Equação 1}$$

Em que,  $C_{ia}$  ( $\text{mmol L}^{-1}$ ) – concentração inicial da adsorção,  $C_{ea}$  ( $\text{mmol L}^{-1}$ ) - concentração de equilíbrio quantificada na solução coletada após o tempo de reação da adsorção,  $V$  solução (L) – volume total da solução e  $P$  solo – massa do solo (kg).

Para constatar que a redução do P e K na solução de equilíbrio em relação a concentração inicial adicionada (0,10 e 0,20  $\text{mmol L}^{-1}$ ) não corresponde a precipitação, mas sim a outros mecanismos de sorção, foi realizada uma especiação iônica realizada por meio do programa Visual Minteq, versão 3.1 (GUSTAFSSON, 2016). Com base nesta especiação iônica constatou-se que a porcentagem de distribuição entre espécies dissolvidas, tanto no sistema monoelementar, em que o P e K não estavam presentes na mesma solução, quanto em sistema multielementar, em que o P e K estavam presentes na mesma solução, foi igual a 90% para  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  e 99% para  $\text{K}^+$  (Tabela 3).

**Tabela 3.** Simulação das soluções de P e K mono e multielementar em pH de equilíbrio igual a 5,60 a adsorção em função da concentração desses elementos

Espécie	0,10 $\text{mmol L}^{-1}$			0,20 $\text{mmol L}^{-1}$		
	P	K	P e K	P	K	P e K
<b>Espécies formadas com P (%)</b>						
$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	89,955	--	89,956	89,940	--	89,943
$\text{HPO}_4^{2-}$	5,223	--	5,223	5,225	--	5,225
$\text{H}_3\text{PO}_4$	0,019	--	0,019	0,019	--	0,019
$\text{NaHPO}_4^-$	0,953	--	0,950	0,956	--	0,950
$\text{NaH}_2\text{PO}_4$ (aq)	3,834	--	3,822	3,844	--	3,819
$\text{Na}_2\text{HPO}_4$ (aq)	0,015	--	0,015	0,015	--	0,015
$\text{KH}_2\text{PO}_4$ (aq)	--	--	0,013	--	--	0,025
<b>Espécies formadas com K (%)</b>						
$\text{K}^+$	--	98,941	98,929	--	98,938	98,915
KCl (aq)	--	1,059	1,056	--	1,062	1,055
$\text{KH}_2\text{PO}_4$ (aq)	--	--	0,013	--	--	0,025
<b>Espécies formadas com Na (%)</b>						
$\text{Na}^+$	98,928	98,941	98,928	98,913	98,938	98,913
$\text{NaH}_2\text{PO}_4$ (aq)	0,013	--	0,013	0,025	--	0,025
NaCl (aq)	1,056	1,059	1,056	1,055	1,062	1,055
<b>Espécies formadas com Cl (%)</b>						
$\text{Cl}^-$	98,941	98,941	98,941	98,938	98,938	98,938
NaCl (aq)	1,059	1,056	1,056	1,062	1,055	1,055

(\*)Os valores percentuais das espécies das soluções foram obtidos via programa Visual Minteq (Gustaffson, 2007).

Constatou-se também que não houve formação de precipitados estando os íons  $K^+$  e o  $H_2PO_4^-$  totalmente (100%) dissolvidos nas maiores doses utilizadas nos dois sistemas mono e multielementar. Com relação à espécie  $KH_2PO_4(aq)$  presente em solução no sistema em conjunto, sua concentração foi igual a 0,013% quando se adicionou 0,10 mmol  $L^{-1}$  e 0,025% quando se adicionou 0,20 mmol  $L^{-1}$ .

Na sequência, a dessorção foi realizada adicionando-se 30 mL da solução NaCl 30 mmol  $L^{-1}$  ao volume da solução remanescente da adsorção e ao adsorvente, mantendo o mesmo valor de pH de  $5,5 \pm 0,2$ . O tempo de reação também foi de 72 horas, alternando-se 12 horas de agitação e 12 horas de repouso (CAMPOS et al., 2013; COSTA et al., 2012). Transcorrido o tempo de reação, as amostras foram centrifugadas a 1500 rpm e o sobrenadante coletado, para quantificação da concentração de P e K, que permaneceu na solução após o equilíbrio das reações. A quantidade dessorvida ( $Q_{des}$ ) foi calculada pela concentração de equilíbrio da dessorção, menos a concentração inicial da dessorção dividida pelo peso do solo (equação 2):

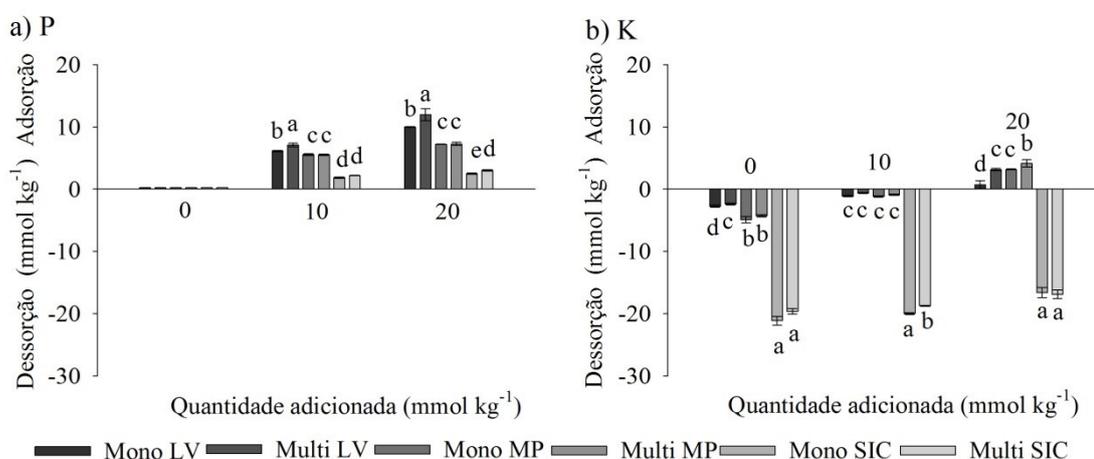
$$Q_{des} = \frac{(C_{ed} - C_{id}) V_{solução}}{P_{solo}} \quad \text{Equação 2}$$

Em que,  $C_{ed}$  (mmol  $L^{-1}$ ) - concentração de equilíbrio quantificada na solução de dessorção coletada após o tempo de reação da dessorção (mmol  $L^{-1}$ ),  $C_{id}$  (mmol  $L^{-1}$ ) – concentração inicial da dessorção calculada em função da concentração da solução de equilíbrio da adsorção remanescente diluída pela adição da solução de dessorção,  $V_{solução}$  (mL) – volume total da solução calculado pela soma da solução remanescente de adsorção mais a solução de dessorção e  $P_{solo}$  (g) – massa do solo.

A quantificação de P na adsorção e na dessorção foi realizada por colorimetria e a de K por fotometria de chama. A análise estatística foi realizada no programa Sisvar (FERREIRA, 2011), considerando um delineamento inteiramente casualizado e um fatorial do tipo 3:3 (três adsorventes e três doses). As médias comparadas pelo teste de Scott-Knott, com nível de significância de 5% de probabilidade.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os elementos P e K apresentaram comportamentos variados com relação às quantidades retidas pelos diferentes adsorventes. Conforme demonstrado na figura 5, tanto no sistema monoelementar quanto no multielementar, a ordem crescente de adsorção de P nos materiais adsorventes, em pH  $5,5 \pm 0,2$ , foi: SIC < MP < LV.



**Figura 5.** Quantidade adsorvida (valor positivo) e dessorvida (valor negativo) de fosfato (a - P) e potássio (b - K) com relação às quantidades adicionadas desses elementos a 0; 10 e 20 mmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>. Concentrações iniciais na solução iguais a 0; 0,10 e 0,20 mmol<sub>c</sub> L<sup>-1</sup>, pH  $5,5 \pm 0,2$  e relação adsorvente:solução de 1:100. Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si nos grupos de colunas, pelo teste de Scott-Knott, com 5% de probabilidade. As colunas representam as médias de três repetições e as barras os desvios padrão da média.

Constata-se que o adsorvente LV foi o mais eficiente na retenção de P. A maior adsorção está correlacionada com os maiores valores de argila e de ASE (SIC =  $10,9 < MP = 38,3 < LV = 41,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Segundo Andrade et al. (2003), o solo de textura muito argilosa (LV) apresentou menores valores na concentração de P na solução devido sua maior capacidade máxima de adsorção de P. Essa maior retenção de P também está relacionada a maior concentração de Fe e Al amorfo, cristalino e total (Fe<sub>0</sub> e Al<sub>0</sub>, Fe<sub>DCB</sub> e Al<sub>DCB</sub>, Fe<sub>T</sub> e Al<sub>T</sub>, Fe<sub>0</sub>/Fe<sub>T</sub> e Al<sub>0</sub>/Al<sub>T</sub>, Fe<sub>DCB</sub>/Fe<sub>T</sub> e Al<sub>DCB</sub>/Al<sub>T</sub> – Tabela 2). Esses resultados corroboram com os resultados de outros autores, os quais também correlacionaram o teor

de argila, o tipo e a cristalinidade dos coloides com a adsorção de P (BAHIA FILHO et al., 1983; NOVAIS; SMYTH, 1999; KAMPF; CURI, 2000). Souza et al. (2006) também comprovam a influência da mineralogia e da textura do solo como fatores determinantes da capacidade máxima de adsorção de P. Principalmente quando se tem presença marcantes dos óxidos de Fe e Al na fração argila (KER, 1995; VALADARES et al., 2003; VILAR et al., 2010).

Comparado com o LV e a MP, o SIC apresentou menor capacidade de adsorção de P. O aumento da temperatura durante o tratamento da MP no processo de produção de telhas e tijolos diminui a quantidade de poros no material (PINHEIRO; HOLANDA, 2010), por isto o valor da ASE do SIC, determinado na fração TFSA, foi menor que do LV e MP ( $10,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ).

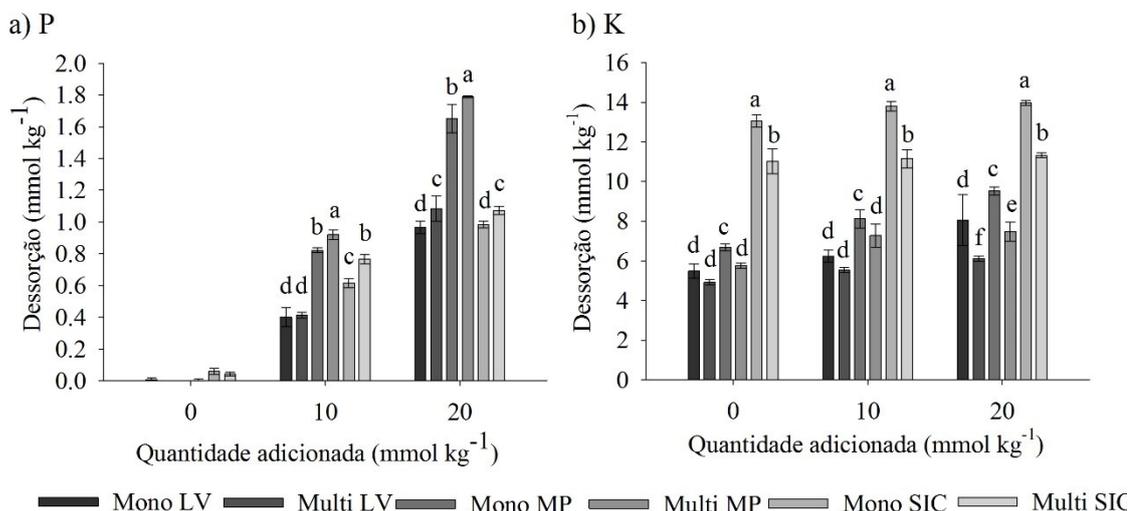
Além disso, o tratamento térmico promove a queima da matéria orgânica, fator que contribui consideravelmente para a redução da ASE e, conseqüentemente, da adsorção de P (RANNO et al., 2007). Com relação a matéria orgânica, estudos demonstram que esse compartimento tanto pode adsorver o P como também bloquear os sítios de adsorção P que ocorrem nas superfícies das argilas e dos óxidos de Fe e Al, minimizando a fixação desse nutriente (SANYAL; DE DATTA, 1991). Estudos como o de Souza et al. (2006) e Ribeiro et al. (2011) constataram a influência da adição de materiais com grande quantidade de matéria orgânica na redução da capacidade de adsorção de P. Conforme já mencionado, acontece o bloqueio dos sítios de adsorção de P no solo pelas frações da matéria orgânica, além da ligação dos grupos funcionais carboxílicos e fenólicos dos ácidos orgânicos às hidroxilas dos óxidos de Fe e Al, complexando também o Al em solução (HUE, 1991; McBRIDE, 1994). Além da matéria orgânica, influenciam também na adsorção de P, os coloides amorfos aumentando a retenção de P (GONÇALVES et al., 1985), os ânions competidores, como sulfatos e silicatos, e a elevação do pH do solo, diminuindo a retenção de P (SILVA et al., 1997). Por esse motivo, a adsorção foi realizada mantendo-se o mesmo valor de pH ( $5,5 \pm 0,2$ ) para todos os adsorventes com a finalidade de controle dessa variável. Além disso, utilizou-se o NaCl para controle da força iônica, por ser considerado um sal neutro incapaz de alterar o pH. Com relação aos efeitos sinérgico e antagônico dos cátions e ânions em solução, foi utilizado o Na pela menor possibilidade de precipitar com  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  formando compostos de baixa solubilidade e o  $\text{Cl}^-$  pela menor capacidade de competição com o  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ .

Com o aumento das quantidades adicionadas de P, no sistema mono e multielementar, houve também um aumento na quantidade adsorvida em todos os adsorventes (Figura 5a). Isso ocorreu, em parte, devido ao deslocamento do equilíbrio da reação no sentido da sorção do ânion em solução para a matriz do adsorvente. No sistema em que o P e K foram adicionados simultaneamente (sistema multielementar), apenas houve aumento significativo na quantidade adsorvida de P para o LV nas adições de 10 e 20 mmol kg<sup>-1</sup> e para o SIC na adição de 20 mmol kg<sup>-1</sup> (Figura 5a). Como o pH em que ocorreu a adsorção (pH 5,5±0,2) se encontra acima do PESN (3,5 para MP, 4,40 para SIC e 4,20 para LV – Tabela 1), ambos adsorventes apresentaram predomínio de carga negativa. Esse incremento na adsorção de P no sistema multielementar pode ser explicado pela presença do K<sup>+</sup> na solução de equilíbrio, o qual contribuiu para neutralizar as cargas negativas das superfícies dos adsorventes SIC e LV facilitando a aproximação e retenção de P, além da formação do par iônico com esse mesmo nutriente na forma de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (aq) (Tabela 3).

Com relação ao K, todos os adsorventes (LV, a MP e o SIC) liberaram esse nutriente para a solução de NaCl 30 mmol L<sup>-1</sup> nos sistemas mono e multielementar contendo 0 e 0,10 mmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>. Nesses mesmos sistemas, na adição de 0,20 mmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup> de K na solução de adsorção, observou-se que ocorreu adsorção para o LV e MP reduzindo a concentração desse elemento e dessorção para o SIC aumentando a concentração desse elemento na solução de equilíbrio (Figura 5). A adsorção de K pelo LV e pela MP está relacionada à presença da matéria orgânica, a maior ASE e a maior densidade de cargas negativas (> CTC) que esses adsorventes possuem quando comparados ao SIC, atributos que contribuem no processo de retenção e troca de cátions (RESENDE et al., 2014) (Tabela 1).

Constata-se que o SIC possui capacidade de liberar K para a solução de NaCl 30 mmol L<sup>-1</sup>, mesmo quando o nutriente foi adicionado em solução nas concentrações de 0,10 e 0,20 mmol<sub>c</sub> L<sup>-1</sup>. Essa liberação desse nutriente decorre do tratamento térmico que o SIC passou durante o processo de produção de telhas e tijolos (900 a 1400 °C). As temperaturas nos fornos das indústrias cerâmicas se assemelham aos processos de calcinação realizados em rochas (1000 °C) para aumentar a solubilidade de K para fins de uso como fertilizantes. Trabalhos envolvendo os tratamentos térmicos e químicos em rochas e minerais utilizados como fonte de K (feldspatos potássicos, micas, caulinitas, glauconita e outros minerais) comprovam o aumento da solubilidade desse nutriente no solo para fins de nutrição de plantas (SILVA et al., 2012; MARTINS et al., 2015).

As quantidades desorvidas de P e K tenderam aumentar, de maneira geral, com as quantidades adicionadas na solução de adsorção (Figura 6).



**Figura 6.** Quantidade desorvida com relação à quantidade adicionada: a) Fósforo; b) Potássio. (valor positivo) e desorvida (valor negativo) de fósforo (a - P) e potássio (b - K) com relação às quantidades adicionadas desses elementos a 0; 10 e 20 mmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>. Concentrações iniciais na solução iguais a 0; 0,10 e 0,20 mmol<sub>c</sub> L<sup>-1</sup>, pH 5,5±0,2 e relação adsorvente:solução de 1:100. Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si nos grupos de colunas, pelo teste de Scott-Knott, com 5% de probabilidade. As colunas representam as médias de três repetições e as barras os desvios padrão da média.

A desorção de P foi maior para a MP, seguida do SIC e do LV. A maior desorção de P para a MP pode estar relacionada a maior razão entre Fe<sub>o</sub>/Fe<sub>T</sub> (Tabela 2), indicando maior proporção de minerais amorfo em relação ao total. Minerais com menor cristalinidade tendem a adsorver maior quantidade de P, no entanto, pode haver maior desorção. Esses resultados comprovam que as formas de Fe e Al do adsorvente interferem na adsorção de P, conforme também comprovado por Valadares et al. (2003). Esses autores constataram que os teores de Fe e Al obtidos após ataque sulfúrico (Fe<sub>T</sub> e Al<sub>T</sub>) e os teores de Fe extraídos por ditionito-citrato-bicarbonato (Fe<sub>DCB</sub>) influenciaram na maior adsorção de P.

Na dose de 10 mmol kg<sup>-1</sup>, a quantidade de P dessorvido foi igual para o LV no sistema mono e multielementar. Para os adsorventes MP e SIC, foi constatada maior quantidade dessorvida para o sistema multielementar comparado ao sistema monoelementar. Na dose de 20 mmol kg<sup>-1</sup>, a quantidade de P dessorvido para todos os adsorventes (LV, MP e SIC) foi maior para o sistema multielementar comparado ao sistema monoelementar. Essa maior dessorção de P para o sistema multielementar pode estar relacionada a formação de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>(aq) (Tabela 3), o qual pode solubilizar mediante a adição de uma solução de dessorção (NaCl 30 mmol L<sup>-1</sup>) com uma concentração inicial de P e K muito baixa.

Com relação à dessorção de K, observa-se que todos os materiais dessorveram esse nutriente. Constata-se uma tendência de aumento da quantidade dessorvida para as maiores adições desse nutriente na solução de adsorção. O adsorvente que mais dessorveu o K foi o SIC. Observa-se que esse material já havia dessorvido K na solução de adsorção e se manteve dessorvendo esse elemento também na solução de dessorção. Isso pode ser comprovado pela sua mineralogia rica em minerais potássicos como as micas e feldspatos identificados nos DRX (Figura 1, 2, 3 e 4) tanto da MP, como do SIC. Além disso, esses resultados também podem ser comprovados pelas quantidades de K no extrator Mehlich I, iguais a 151,32 mg dm<sup>-3</sup> na MP e 926,64 mg dm<sup>-3</sup> no SIC (Tabela 1). Esses resultados também corroboram a constatação obtida por meio da mineralogia e com efetividade do tratamento térmico em tornar o K mais solúvel. Observa-se que a MP, que não possui tratamento térmico, apresenta uma concentração de K disponível em aproximadamente seis vezes menor que SIC. Esse aumento da disponibilidade de K decorre do tratamento térmico da MP, conforme também comprovado em outras literaturas já mencionadas (SILVA et al., 2012; MARTINS et al., 2015).

Embora o SIC, quando comparado à MP e ao LV, não tenha apresentado uma maior capacidade adsortiva para o P e K, constatou-se que esse material apresenta potencial para ser utilizado nas colunas para o tratamento das ARC. O baixo custo e a facilidade de obtenção do SIC, o torna um material atraente. Além disso, possui maior estabilidade comparada ao LV e a MP, devido ao tratamento térmico. Outro aspecto que deve ser considerado, é que o SIC pode proporcionar uma retenção física dos particulados presentes nas ARC, viabilizando sua aplicação na lavoura para fertilização das culturas.

#### 4. CONCLUSÕES

O SIC obteve menor capacidade de adsorção de P e K comparado ao LV e à MP. Além disso, o SIC desorve K devido a sua composição mineralógica e por ter recebido tratamento térmico. Essa menor capacidade de retenção de P e maior capacidade de enriquecimento da solução com K o torna atraente para ser utilizado nas colunas de filtragem das ARC pensando na sua reutilização na lavoura cafeeira como fonte de nutriente.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRADE, F. V.; MENDONÇA, E. S.; ALVAREZ, V. V. H.; NOVAIS, R. F. Adição de ácidos orgânicos e húmicos em Latossolos e adsorção de fosfato. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 27, p. 1003-1011, 2003.

BAHIA FILHO, A. F. C.; BRAGA, J. M.; RESENDE, M.; RIBEIRO, A. C. Relação entre adsorção de fósforo e componentes mineralógicos da fração argila de Latossolos do Planalto Central. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 7, p. 221-226, 1983.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, Easton, v. 60, p. 309-319, 1938.

CAMPOS, M. L.; GUILHERME, L. R. G.; ANTUNES, A. S.; BORGES, K. S. C. Teor de arsênio e adsorção competitiva arsênio/fosfato e arsênio/sulfato em solos de Minas Gerais, Brasil. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 43, n. 6, p. 985-991, 2013.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011**. Disponível em: <<http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=17214>>. Acesso em: 10 mar. 2017.

COSTA, E. T. S.; GUILHERME, L. R. G.; LOPES, G.; CURI, N. Mono-and multielement sorption of trace metals on oxidic industrial by-products. **Water, Air and Soil Pollution**, Dordrecht, n. 223, p. 1661-1670, 2012.

DAY, P. R. Particle fractionation and particle-size analysis. In: BLACK, C. A. (Ed.). **Methods of soil analysis**. Madison: American Society of Agronomy, 1965. part I, p. 545-567.

- EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. Brasília: F.C. Silva, 2009. 627 p.
- EMBRAPA. Empresa Brasileira De Pesquisa Agropecuária. **Manual de Métodos de Análise de Solo**. Rio de Janeiro: Embrapa, 2011. 212 p.
- FERREIRA, D. F. Sisvar: a computer statistical analysis system. **Ciência e Agrotecnologia (UFLA)**, v. 35, n. 6, p. 1039-1042, 2011. Disponível em: <<http://www.dex.ufla.br/~danielff/programas/sisvar.html>>. Acesso em: 27 fev. 2017.
- GONÇALVES, J. L. M.; FIRME, D. J.; NOVAIS, R. F.; RIBEIRO, A. C. Cinética de adsorção de fósforo em solos de cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 9, p. 107-111, 1985.
- GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, surface area and porosity**. London: Academic Press, 1982. 303 p.
- HUE, N. V. Effects of organic acids/anions on phosphorus sorption and phytoavailability in soils with different mineralogies. **Soil Science**, Philadelphia, v. 152, p. 463-471, 1991.
- JACKSON, M. L. **Soil chemical analysis: advanced course**. Madison: Prentice-hall, 1979. 895 p.
- KÄMPF, N.; CURI, N. Óxidos de ferro: Indicadores de atributos e ambientes pedogenéticos e geoquímicos. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ V., V.H.; SCHAEFER, C.E.G.R. (Ed.). **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2000. v.1. p.107-138.
- KER, J. C. **Mineralogia, sorção e dessorção de fosfato, magnetização e elementos traços de Latossolos do Brasil**. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 1995. 181 p.
- LO MONACO, P. A.; MATOS, A. T.; JORDÃO, C. P.; CECON, P. R.; MARTINEZ, M. A. Influência da granulometria da serragem de madeira como material filtrante no tratamento de águas residuárias. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 8, n. 1, p. 116-119, 2004.
- MCBRIDE, M. B. **Environmental chemistry of soils**. New York: University Press, 1994. 406 p.
- MARTINS, V.; GONÇALVES, A. S. F.; MARCHI, G.; GUILHERME, L. R. G.; MARTINS, E. S. **Solubilização de potássio em misturas de verdete e calcário tratadas termoquimicamente**. Pesquisa Agropecuária Tropical, Goiânia, v. 45, n. 1, p. 66-72, 2015.
- MEURER, E. J. **Fundamentos de química do solo**. Porto Alegre: Genesis, 2012. 275 p.
- NOVAIS, R. F.; SMYTH, T. J. **Fósforo em solo e planta em condições tropicais**. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 1999. 399 p.

PINHEIRO, B. C. A.; HOLANDA, J. N. F. Efeito da temperatura de queima em algumas propriedades mecânicas de cerâmica vermelha. **Cerâmica**, São Paulo, v. 56, n. 339, p. 237-243, 2010.

POZZA, A. A. A.; CURI, N.; GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J. J. G. S. M.; COSTA, E. T. S.; ZULIANI, D. Q.; MOTTA, P. E. F.; MARTINS, R. S.; OLIVEIRA, L. C. A. Adsorção e dessorção aniônicas individuais por gibbsita pedogenética. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 1, p. 99-105, 2009.

RANNO, S. K.; SILVA, L. S.; GATIBONI, L. C.; RHODEN, A. C. Capacidade de adsorção de fósforo em solos de várzea do estado do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 31, p. 21-28, 2007.

RESENDE, M.; CURI, N.; KER, J. C.; REZENDE, S. B. **Mineralogia de solos brasileiros**: interpretações e aplicações. Lavras: Editora UFLA, 2011. 192 p.

RESENDE, M.; CURI, N.; REZENDE, S. B.; CORRÊA, G. F.; KER, J. C. **Pedologia**: base para distinção de ambientes. Lavras: Editora UFLA, 2014. 378 p.

RIBEIRO, B. T.; LIMA, J. M.; CURI, N.; OLIVEIRA, G. C.; LIMA, P. L. T. Cargas superficiais da fração argila de solos influenciadas pela vinhaça e fósforo. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 1, p. 05-10, 2011.

RIBEIRO, P. C. **Sorção de cádmio e de chumbo em um subproduto da indústria cerâmica**. 2014. 49 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Agronomia) - Universidade Federal de Uberlândia, Monte Carmelo, 2014.

RIGUEIRA, R. J. A.; LACERDA-FILHO, A. F.; MATOS, A. T.; DONZELES, S. M. L.; PALACIN, J. J. F. Alteração nas características físicas, químicas e bioquímicas da água no processo de lavagem, despulpa e desmucilagem de frutos do cafeeiro. **Engenharia na Agricultura**, Viçosa, v. 18, n. 2, p. 131-139, 2010.

SANYAL, S. K.; DE DATTA, S. K. Chemistry of phosphorus transformations in soil. **Advances in Soil Science**, Nova Iorque, v. 16, p. 1-120, 1991.

SILVA, M. L. N.; CURI, N.; BLANCANEUX, P.; LIMA, J. M.; CARVALHO, A. M. Rotação adubo verde-milho e adsorção de fósforo em Latossolo Vermelho-Escuro. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 32, p. 649-654, 1997.

SILVA, A. A. A.; MEDEIROS, M. E.; SAMPAIO, J. A.; GARRIDO, F. M. S. Verdete de cedro do abaeté como fonte de potássio: caracterização, tratamento térmico e reação com CaO. **Revista Matéria**, Rio de Janeiro, v. 17, n. 3, p. 1062-1074, jun. 2012.

SILVA, P. V. **Sorção de arsenato e de fosfato em um subproduto da indústria cerâmica**. 2014. 41 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Agronomia) - Universidade Federal de Uberlândia, Monte Carmelo, 2014.

SOUZA, R. F.; FAQUIN, V.; TORRES, P. R. F.; BALIZA, D. P. Calagem e adubação orgânica: influência na adsorção de fósforo em solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 30, n. 1, p. 975-983, 2006.

SPARKS, D. L. **Environmental soil chemistry**. San Diego: Academic Press, 1995. 267 p.

VALLADARES, G. S.; PEREIRA, M. G.; ANJOS, L. H. C. Adsorção de fósforo em solos de argila de atividade baixa. **Bragantia**, Campinas, v. 62, n. 1, p. 111-118, 2003.

VAN RAIJ, B. Determinação do ponto de carga zero em solos. **Revista Científica do Instituto Agronômico do Estado de São Paulo**, Campinas, v. 32, n. 18, p.337-343, 1973.

VETTORI, L. **Métodos de análise de solos**. Rio de Janeiro: Ministério da Agricultura, Equipe de Pedologia e Fertilidade do Solo, 1969. 24 p. (Boletim Técnico, 7).

VILAR, C. C.; COSTA, A. C. S.; HOEPERS, A.; SOUZA JUNIOR, I. G. Capacidade máxima de adsorção de fósforo relacionada a formas de ferro e alumínio em solos subtropicais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 34, p. 1059-1068, 2010.

ZELAZNY, L. W.; LIMING, H.; VANWORMHOUDT, A. Charge analysis of soils and anion exchange. In: SPARKS, D. L. (Ed.). **Methods of soil analysis**: part 3: chemical methods. Madison: American Society of Agronomy, 1996. p. 1231-1253.

## **CAPÍTULO 3**

### **TRATAMENTO DAS ÁGUAS RESIDUÁRIAS DA CAFEICULTURA EM COLUNAS DE FILTRAGEM UTILIZANDO O SUBPRODUTO DA INDÚSTRIA CERÂMICA**

## RESUMO

AGUIAR, LÍVIA MENDONÇA. **Tratamento das águas residuárias da cafeicultura em colunas de filtragem utilizando o subproduto da indústria cerâmica**. 2017. 91p. Dissertação (Mestrado em Meio Ambiente e Qualidade Ambiental) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia – MG<sup>1</sup>

As águas residuárias da cafeicultura (ARC) são efluentes resultantes do processamento dos frutos do cafeeiro. Estes efluentes possuem elevadas concentrações de compostos orgânicos e inorgânicos e, se dispostos indiscriminadamente no solo ou em corpos hídricos, podem provocar danos ao ambiente. Por isso, as ARC necessitam de um pré-tratamento visando a redução de sua carga orgânica, de forma a tornar sua reutilização na lavoura cafeeira mais viável, devido ao menor risco de fitotoxidez e de contaminação ambiental. Uma alternativa para o tratamento das ARC constitui-se na sua reação com óxidos e na sua filtragem em colunas preenchidas de materiais que possuem capacidade adsorvente, como o subproduto da indústria cerâmica (SIC). Esse material, constituído de cacos de telhas e de tijolos, apresenta grande estabilidade e possui propriedades adsorventes favoráveis decorrentes de transformações mineralógicas conferidas pelo tratamento térmico. Sendo assim, o objetivo deste estudo foi avaliar os tipos de pré-tratamento das ARC em colunas de filtragem utilizando SIC para viabilizar sua reutilização para fertilização da lavoura cafeeira. A ARC foi coletada no desmucilador durante processamento pós-colheita dos frutos do cafeeiro. O experimento foi realizado em duas etapas. Na primeira etapa, foram realizadas a coleta das ARC do lavador, do descascador, do desmucilador e da barragem e as caracterizações antes e após filtragem em colunas contendo SIC. Na segunda etapa foram realizadas a coleta a ARC do desmucilador, o tratamento químico por meio da adição de diferentes quantidades de CaO e posterior filtragem em três tipos de colunas contendo SIC com diferentes proporções de sua fração granulométrica. O tratamento foi comparado com a filtragem da ARC sem adição de CaO. Os delineamentos foram inteiramente casualizados. Na caracterização das ARC na primeira etapa foram avaliados pH, condutividade eletrolítica (CE), turbidez, cor aparente, sólidos totais, sólidos dissolvidos totais, demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), fósforo total, fósforo solúvel e potássio. Na segunda etapa avaliaram além dos atributos descrito na primeira etapa, cálcio, amônio, nitrato, sulfato e cloreto. Os resultados comprovam que em todos os tratamentos houve aumento do pH, CE e do K e uma redução no P e nos parâmetros físico-químicos analisados quando se compara os atributos da ARC antes e após a passagem pelas colunas de filtragem. Com relação à cor e turbidez, a eficiência de remoção em todos os tratamentos foi acima de 80 e 95%, respectivamente. O tratamento com CaO elevou o valor de pH, CE e as concentrações de Ca nas ARC. Dessa forma, verifica-se que os tratamentos melhoraram algumas características das ARC pensando na sua reutilização para fertilização da lavoura cafeeira. A utilização do CaO potencializa a reutilização das ARC na lavoura com vantagem adicional de corrigir o pH e veicular Ca para o solo, o principal cátion básico do solo imprescindível para formação do sistema radicular e para melhor a eficiência de absorção de nutrientes pelas plantas.

**Palavras-chave:** fósforo, potássio, cacos de telha e tijolos.

<sup>1</sup> Orientador: Enio Tarso de Souza Costa – Universidade Federal de Uberlândia (Campus Monte Carmelo)

## ABSTRACT

AGUIAR, LÍVIA MENDONÇA. **Treatment of wastewater coffee cultivation in filtration columns using the industry ceramic by-product.** 2017. 91p. Dissertação (Mestrado em Meio Ambiente e Qualidade Ambiental) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia – MG<sup>1</sup>

Coffee wastewater (ARC) are effluents resulting from the processing of coffee cherries and requires a pretreatment, aiming at reducing its organic load, so as to make its reuse more viable in the coffee crop, due to the lower risk of phytotoxicity and environmental contamination. An alternative for the treatment of ARC is its reaction with oxides and its filtering in filled columns of materials that have adsorbent capacity, such as by-product of the ceramic industry (SIC). This material, consisting of shards of roof tiles and bricks, presents great stability and has favorable adsorbent properties resulting from mineralogical transformations conferred by the heat treatment. Therefore, the objective of this study was to evaluate the types of ARC pre-treatment in filtration columns using SIC to enable its reuse for coffee crop fertilization. The ARC was collected in the “desmucilador” during post-harvest processing of coffee cherries. The experiment was carried out in two stages. In the first stage, the ARC was collected from the scrubber, from the peeler, from the “demucilator” and from the dam. The characterizations were made before and after filtering in columns containing SIC. In the second step were performed collected the ARC “desmucilador”, chemical treatment by addition of different amounts of CaO and subsequent filtering in three types of columns SIC containing different proportions of their size fraction. The treatment was compared with ARC filtration without CaO addition. The designs were completely randomized. The characterization of the ARC in the first step were evaluated pH, electrolytic conductivity (EC), turbidity, apparent color, total solids, total dissolved solids, chemical oxygen demand (COD), biochemical oxygen demand (BOD), total phosphorus, phosphorus soluble and potassium contents. In the second step, besides the attributes described in the first step, they evaluated calcium, ammonium, nitrate, sulfate and chloride contents. The results confirm that in all treatments there was an increase in pH, EC and K content and a reduction in P and in the physical-chemical parameters analyzed when comparing the attributes of the ARC before and after the passage through the filter columns. Regarding color and turbidity, the removal efficiency in all treatments was above 80 and 95%, respectively. Treatment with CaO increased the pH, EC and Ca concentrations in the ARCs. In this way, it is verified that the treatments improved some ARC characteristics considering its reutilization for coffee plantations fertilization. The CaO potentiates the ARCs reuse in the crop with an additional advantage of correcting the pH and vehicular Ca to the soil, the main basic soil cation indispensable for the root system formation and for the efficiency improvement of nutrient absorption by the plants.

**Keywords:** phosphorus, potassium, shards of roof tile and bricks.

---

<sup>1</sup> Advisor: Enio Tarso de Souza Costa – Universidade Federal de Uberlândia (Campus Monte Carmelo)

## 1. INTRODUÇÃO

Os efluentes resultantes do processamento dos frutos do cafeeiro são denominados de águas residuárias da cafeicultura (ARC). Esse processamento pós-colheita realizado nos frutos do cafeeiro tem como finalidade, melhorar a qualidade de bebida do café, agregando valor ao produto. Os grãos do cafeeiro podem ser processados de duas maneiras, por via seca ou úmida. No processamento por via seca os grãos são secos integralmente, sem a retirada do exocarpo (casca) (SILVA; BERBERT, 1999; CAMPOS et al., 2010). Já o processamento por via úmida consiste na retirada do exocarpo ou do exocarpo e do mesocarpo (mucilagem) antes da secagem. Nos dois tipos de processamento há gasto de água e, conseqüentemente, geração de grande volume de ARC, principalmente no processamento por via úmida (LO MONACO et al., 2009).

Os efluentes gerados no processamento pós-colheita dos frutos do cafeeiro possuem elevadas concentrações de compostos orgânicos e inorgânicos e, se lançados em corpos hídricos ou dispostos indiscriminadamente no solo podem provocar danos ao ambiente, como contaminação ambiental, eutrofização e toxidez às plantas (RIGUEIRA et al., 2010). Embora sejam consideradas fonte de poluição, estudos como os de Soares et al. (2008), Ribeiro et al. (2009), Melo et al. (2011) e Machado et al. (2012) demonstraram que sua reutilização após tratamento pode contribuir com o aporte de nutrientes e matéria orgânica no solo para culturas. Os compostos orgânicos presentes nas águas residuárias do processamento por via úmida são ricos em carboidratos e outros nutrientes, conferindo considerável valor energético e nutricional (CAMPOS et al., 2002). Por isso, as ARC necessitam passar por um pré-tratamento para tornar sua reutilização na lavoura cafeeira economicamente viável, tecnicamente praticável e ambientalmente correta (PREZOTTI et al., 2012). A questão econômica relacionada à reutilização das ARC está na substituição total ou parcial de fertilizantes inorgânicos, sobretudo de fonte potássicas, aplicados na própria lavoura cafeeira (SANDRI et al., 2007; LO MONACO et al., 2009).

A dificuldade técnica de aplicação das ARC nas lavouras, devido à quantidade de sólidos em suspensão oriundos de impurezas durante a colheita e do exocarpo e mesocarpo removidos dos frutos do cafeeiro, resulta no entupimento dos sistemas de irrigação. Alguns estudos constataram entupimentos do sistema de irrigação por gotejamento devido a formação de biofilme em volta dos emissores (BRANDÃO et al.,

2003; BATISTA et al., 2005; BATISTA et al., 2007). O entupimento dos gotejadores reduz a vazão e, conseqüentemente, diminui a uniformidade de aplicação das ARC, tornando-se necessária a execução de um tratamento para minimizar os riscos de entupimento dos emissores (BATISTA et al., 2007).

Uma alternativa para o tratamento das ARC constitui-se na sua filtração em colunas preenchidas de materiais que possuem capacidade adsorvente, como é o caso do subproduto da indústria cerâmica (SIC). Além disso, o tratamento químico com óxidos de cálcio pode proporcionar maior efetividade da filtração e melhoria de seus atributos pensando na fertilização da lavoura. O uso do SIC nas colunas para filtração das ARC é promissor, por se tratar de um material gerado em grandes quantidades pela indústria cerâmica e que apresenta baixo custo. Esse material é constituído por “cacos” de telhas e tijolos e apresenta também como vantagem a estabilidade e as transformações mineralógicas ocorridas durante o tratamento térmico.

Sendo assim, o objetivo deste estudo foi avaliar as formas de tratamentos das ARC por meio do uso do SIC nas colunas de filtração como forma de viabilizar sua reutilização para fertilização da lavoura cafeeira.

## **2. MATERIAL E MÉTODOS**

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Ciências do Solo (LCSOL), no campus Monte Carmelo, do Instituto de Ciências Agrárias (ICIAG), da Universidade Federal de Uberlândia (UFU). Sendo algumas análises realizadas no Laboratório de Qualidade Ambiental (LAQUA) e nos Laboratórios do Departamento de Ciência do Solo (DCS), da Universidade Federal de Lavras (UFLA).

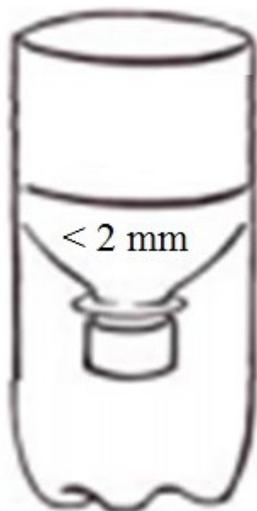
A amostra de SIC foi coletada no município de Monte Carmelo, em uma indústria cerâmica, e foi retirada no pátio de cacos, local destinado a disposição das perdas de telhas e tijolos que não atendem ao padrão de qualidade da empresa e que quebram durante as etapas de retirada do forno, triagem, embalagem, armazenamento e carregamento. As telhas que não se enquadram no padrão da empresa são descartadas quando ultrapassam o ponto ideal de queima, entortam, trincam ou quebram. Esses cacos de telhas e de tijolos foram macerados em gral de porcelana e passados em

peneira com abertura de malha igual a 1, 2, 4 e 8 mm diâmetro, permitindo assim obter tamanhos de partículas com diâmetro equivalente  $< 1$ , 1 a 2, 2 a 4 e 4 a 8 mm.

Foram realizados dois experimentos para avaliar o tratamento das ARC por meio da filtração em colunas preenchidas com o SIC, os quais se encontram descritos a seguir.

## 2.1. Experimento 1

As colunas utilizadas para filtração das ARC foram confeccionadas com garrafas de polietileno tereftalato (PET), com 2 dm<sup>3</sup> de capacidade volumétrica (Figura 1). Estas garrafas foram cortadas aproximadamente ao meio, de modo a se obter a coluna onde será acondicionado o adsorvente, na parte superior, e um coletor de lixiviados, na parte inferior. As tampas das garrafas foram perfuradas e, antes de serem preenchidas com o adsorvente, foi colocada uma lã de vidro para impedir que partículas do adsorvente passem através dos furos, possibilitando a coleta de um lixiviado com menor quantidade de materiais particulados.



**Figura 1.** Detalhe da montagem das colunas e fotografia do processo de tratamento das águas residuárias da cafeicultura (ARC) por meio da filtração nas colunas utilizando o subproduto da indústria cerâmica (SIC) com diâmetro médio equivalente a  $< 2$  mm.

Foi determinada a densidade aparente do SIC para o cálculo da quantidade de adsorvente utilizada no filtro. Para isso, utilizou-se um cachimbo dosador de solo com capacidade de 50 cm<sup>3</sup>, sendo esse volume pesado para obtenção da densidade. A densidade foi calculada dividindo-se a massa obtida na pesagem pelo seu volume correspondente a 50 cm<sup>3</sup>, sendo essa determinação realizada com seis repetições (sextuplicata). Após determinação da densidade (1,22 kg dm<sup>-3</sup>), o SIC foi colocado nas colunas de filtração previamente preparadas como já descrito. Foram utilizados 244 g, correspondendo a um volume de 200 cm<sup>3</sup> do SIC, com granulometria contendo um diâmetro médio equivalente a < 2 mm.

Os tratamentos constituíram-se de quatro diferentes tipos de ARC provenientes da lavagem, descascamento, desmucilagem e barragem de disposição que recebe os três tipos de águas do processamento pós-colheita dos frutos do cafeeiro. Amostras das ARC oriundas de cada uma das etapas descritas foram, respectivamente, denominadas de: ARC do lavador, do descascador, do desmucilador e da barragem. Essas amostras foram coletadas no município de Monte Carmelo – MG, utilizando-se galões de 50 L, sendo uma parte separada para caracterização e outra parte tratada nas colunas de filtração. As amostras foram estocadas em câmara fria. O delineamento experimental foi inteiramente casualizado utilizando-se cinco repetições.

Os procedimentos de filtração das ARC constituíram-se da adição de 200 mL de cada ARC por vez, até se obter o volume total de 600 mL, sendo realizadas então três coletas do filtrado. As ARC foram adicionadas lentamente com o auxílio de um bastão, o qual teve a finalidade de direcionar o fluxo das ARC para o centro da coluna e evitar o salpicamento do SIC pelo impacto da água. A aplicação lenta das águas residuárias teve como objetivo permitir uma maior interação da água com o adsorvente na coluna na tentativa de evitar a formação de fluxos preferenciais que reduzam a eficiência de remoção dos compostos orgânicos e inorgânicos solúveis. Após cada adição de 200 mL de ARC e cessada a percolação da solução, os filtrados foram coletados para posterior análise. A eficiência das colunas foi realizada pela comparação das características das ARC antes e após passarem pela coluna de filtração.

O volume de ARC tratada foi igual a 600 ml e foram utilizados 244 g do SIC, peso correspondente a um volume de 200 cm<sup>3</sup>, relação SIC:ARC de 1:3. A capacidade de retenção de água das colunas foi igual 100±3 mL, valor que corresponde a 50% do volume total adicionado (200 mL) na primeira coleta. Os outros 100 mL, que equivalem a 50% do volume total adicionado, foram armazenados nos coletores. Na segunda e terceira

coleta o valor adicionado (200 mL) foi semelhante ao valor coletado ( $191 \pm 6$  mL), com uma diferença de aproximadamente 9 mL, possivelmente devido a evaporação e outros fatores não controláveis.

Na caracterização das ARC, na medida em que foram realizadas as coletas (C1, C2 e C3) foram avaliados os seguintes parâmetros: pH – potencial hidrogeniônico; CE – condutividade eletrolítica; cor aparente, turbidez,  $P_S$  e K. Terminadas essas medições as três coletas foram sendo acondicionadas em um único recipiente e armazenadas para determinação dos ST – sólidos totais; da DQO – demanda química de oxigênio; da DBO – demanda bioquímica de oxigênio e do  $P_T$  – fósforo total, de acordo com *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* com algumas adaptações (APHA, 2011). Para o cálculo dos parâmetros pH e CE foi realizada a média ponderada das três coletas realizadas (C1, C2 e C3). Para se obter um maior volume para realização das demais análises físico-químicas, os volumes coletados em cada adição de ARC (C1, C2 e C3) foram misturados. Estas pequenas modificações realizadas nas amostras filtradas resultantes as três coletas (C1, C2 e C3) foram necessárias para viabilizar as quantificações. Tais adaptações do método incluem redução proporcional do volume utilizado para algumas determinações e um maior espaço de tempo entre a coleta e realização das análises. Ressalta-se que essas análises não foram realizadas para classificação das ARC quanto às condições e padrões de lançamento de efluentes em corpos d'água, visto que objetiva a sua disposição no solo, a qual não está sujeita aos parâmetros e padrões de lançamento dispostos na legislação vigente (COPAM/CERH, 2008; CONAMA, 2011). As adaptações não inviabilizam as comparações, pois tanto as amostras controle quanto as amostras analisadas foram submetidas às mesmas condições de modo a possibilitar constatação da efetividade dos tratamentos para disposição no solo para fins de fertilização de plantas.

Os valores de  $SDT_{(calc)}$  – sólidos dissolvidos totais calculado foram estimados indiretamente por meio das seguintes relações com a CE: i) quando  $CE < 1000 \mu S cm^{-1}$ ,  $SDT (mg L^{-1}) = CE \times 0,64$ ; ii) quando  $CE 1000 - 4000 \mu S cm^{-1}$ ,  $SDT (mg L^{-1}) = CE \times 0,75$  e iii) quando  $CE 4000 - 10000 \mu S cm^{-1}$ ,  $SDT (mg L^{-1}) = CE \times 0,82$  (OLIVEIRA, 2009; MACÊDO, 2013). As quantificações de cor aparente, turbidez, pH e condutividade eletrolítica foram realizadas em colorímetro, turbidímetro, pHmetro e condutivímetro, respectivamente. Com relação às quantificações de P e K, considerados como solúveis, foram realizadas, respectivamente, por colorimetria após reação com a solução sulfomolibídica e adição de ácido ascórbico e por fotometria de chama. A análise

estatística foi realizada no programa SISVAR (FERREIRA, 2011) e as médias comparadas pelo teste de Tukey, com nível de significância de 5% de probabilidade.

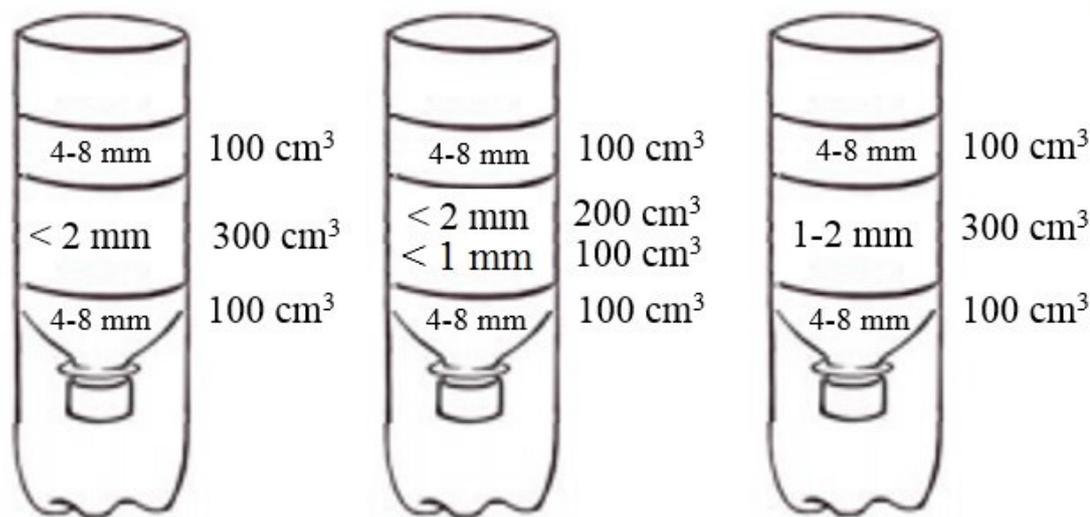
## 2.2. Experimento 2

As colunas utilizadas para filtragem da ARC foram confeccionadas da mesma forma como descrita no experimento 1. Com relação ao adsorvente, foi utilizado um volume de 500 cm<sup>3</sup> de SIC acondicionado nas colunas combinando diferentes proporções de diferentes granulometrias. Esse volume foi medido com base no peso por meio da densidade. Para isso, utilizou-se um cachimbo dosador de solo com capacidade de 50 cm<sup>3</sup>, sendo esse volume pesado para obtenção das densidades das seguintes frações granulométricas: < 2; < 1; 1 a 2; e 4 a 8 mm. A densidade foi calculada dividindo-se a massa obtida na pesagem pelo seu volume correspondente a 50 cm<sup>3</sup>, sendo essa determinação realizada com seis repetições (sextuplicata). As densidades do SIC nas seguintes frações granulométricas, foram: 1,18 g cm<sup>-3</sup> para as frações < 2 mm; 0,936 g cm<sup>-3</sup> para as frações < 1 mm; 0,867 g cm<sup>-3</sup> para as frações entre 1 a 2 mm; 0,895 g cm<sup>-3</sup> para as frações entre 4 a 8 mm. Após determinação da densidade, o SIC foi colocado nas colunas de filtragem previamente preparadas como já descrito.

Conforme demonstrado na figura 2, na coluna A, o preenchimento com SIC seguiu a seguinte ordem: 100 cm<sup>3</sup> de SIC com granulometria entre 4 a 8 mm (89,5 g), 300 cm<sup>3</sup> de SIC com granulometria entre 0 a 2 mm (354,0 g) e 100 cm<sup>3</sup> de SIC com granulometria entre 4 a 8 mm (89,5 g). Na coluna B, o preenchimento com SIC seguiu a seguinte ordem: 100 cm<sup>3</sup> de SIC com granulometria entre 4 a 8 mm (89,5 g), 100 cm<sup>3</sup> de SIC com granulometria entre 0 a 1 mm (93,6 g), 200 cm<sup>3</sup> de SIC com granulometria entre 1 a 2 mm (173,4 g) e 100 cm<sup>3</sup> de SIC com granulometria entre 4 a 8 mm (89,5 g). Na coluna C, o preenchimento com SIC seguiu a seguinte ordem: 100 cm<sup>3</sup> de SIC com granulometria entre 4 a 8 mm (89,5 g), 300 cm<sup>3</sup> de SIC com granulometria entre 1 a 2 mm (260,1 g) e 100 cm<sup>3</sup> de SIC com granulometria entre 4 a 8 mm (89,5 g) (Figura 2).

Neste experimento utilizou-se apenas a ARC do desmucilador, por ter em sua constituição a maior carga orgânica e inorgânica e, conseqüentemente, com maior

potencial poluidor. Esta foi coletada em uma fazenda situada no município de Monte Carmelo, MG.

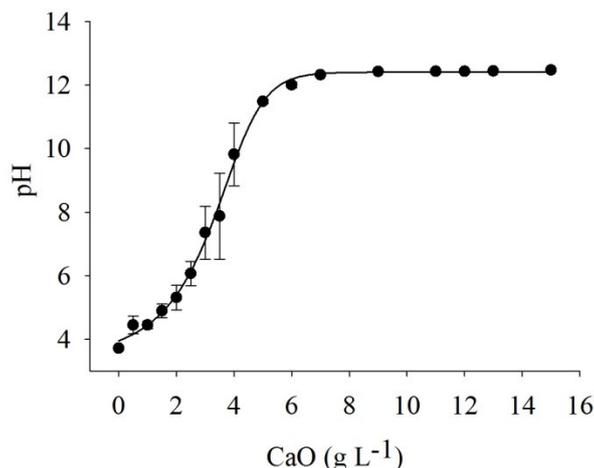


**Figura 2.** Desenho ilustrativo da montagem das colunas contendo um volume total de 500 cm<sup>3</sup> do subproduto da indústria cerâmica (SIC) nas diferentes proporções (volume, cm<sup>3</sup>) de granulometrias (diâmetro médio equivalente, mm), respectivamente. **Coluna A:** 100 cm<sup>3</sup> (4 a 8 mm), 300 cm<sup>3</sup> (< 2 mm) e 100 cm<sup>3</sup> (4 a 8 mm); **Coluna B:** 100 cm<sup>3</sup> (4 a 8 mm), 100 cm<sup>3</sup> (< 1 mm), 200 cm<sup>3</sup> (1 a 2 mm) e 100 cm<sup>3</sup> (4 a 8 mm); **Coluna C:** 100 cm<sup>3</sup> (4 a 8 mm), 300 cm<sup>3</sup> (1 a 2 mm) e 100 cm<sup>3</sup> (4 a 8 mm).

Antes de proceder à filtração da ARC do desmucilador nas diferentes colunas contendo o SIC (A, B e C), foi realizado um pré-tratamento químico. Esse pré-tratamento constitui da adição de óxido de cálcio (CaO), e posterior leitura do pH. Para definição das doses, foi obtida uma curva de regressão a partir dos valores de pH versus adição de quantidades crescentes de óxido de cálcio (CaO) variando de 0 a 15 g L<sup>-1</sup> (Figura 3). A quantidade de CaO foi previamente calculada a partir de uma regressão e definida em função dos pontos de floculação do material orgânico objetivando melhorar a eficiência das colunas na remoção da carga orgânica, aumentar o pH e enriquecer a ARC com cálcio (Ca). As três doses utilizadas de CaO no pré-tratamento da ARC do desmucilador foram: 0 (sem tratamento = controle); 3 e 6 g L<sup>-1</sup>.

As respectivas doses foram adicionadas à ARC e em seguida, procedeu-se a filtração utilizando-se uma peneira confeccionada com um tecido com abertura de malha de aproximadamente 2 mm de diâmetro. Essa passagem pela peneira antes da filtração nas colunas objetivou a retirada do excesso de sólidos grosseiros floculados mediante a

adição de CaO, evitando assim a rápida saturação dos filtros. Após essa remoção dos particulados orgânicos floculados utilizando a peneira, procederam-se a filtragem nas colunas.



**Figura 3.** Curva para ajuste do pH da água residuária da cafeicultura (ARC) coletada no desmucilador durante o processamento pós-colheita dos frutos do cafeeiro em função da adição de óxido de cálcio (CaO, g L<sup>-1</sup>) para utilização na etapa de pré-tratamento químico antes da filtragem nas colunas contendo o subproduto da indústria cerâmica (SIC).

Os procedimentos de filtragem das ARC nas colunas A, B e C contendo o SIC seguiram os mesmos cuidados descritos no experimento anterior. Adicionaram-se, aproximadamente, de 200 mL de ARC a cada 30 minutos, pois o tempo variou em função da capacidade de infiltração da coluna. As adições das ARC foram realizadas com o auxílio de um bastão, o qual teve a finalidade de direcionar o fluxo das ARC para o centro da coluna e evitar o salpicamento do SIC pelo impacto da água. O volume total da adição das ARC foi de 1000 mL (relação SIC:ARC de 1:2) sendo realizadas as coletas na medida em que os coletores atingiam sua capacidade máxima para evitar o vazamento. A aplicação lenta da água residuária teve como objetivo permitir uma maior interação da água com o adsorvente na coluna na tentativa de evitar a formação de fluxos preferenciais que pudessem reduzir a eficiência de remoção dos compostos orgânicos e inorgânicos solúveis. Após a adição dos 1000 mL de ARC e cessada a percolação da solução, mediram-se o volume, sendo as amostras da ARC após a filtragem, armazenadas em câmara fria para posterior caracterização. A eficiência das colunas utilizando o SIC foi realizada pela comparação das características das ARC sem

e com tratamento químico mediante a adição de 0 (sem tratamento = controle), 3 e 6 g L<sup>-1</sup> de CaO, antes e após filtragem pelas colunas.

Dessa forma, os tratamentos constituíram-se de três colunas identificadas como A, B e C, contendo o SIC em diferentes proporções quanto a sua granulometria e ARC do desmucilador pré-tratada quimicamente com duas doses de CaO (0 – sem tratamento = controle, 3 e 6 g L<sup>-1</sup>). O delineamento utilizado foi inteiramente casualizado, com três repetições. Na figura 4 tem-se uma fotografia das colunas de filtragem dispostas nas bancadas.



**Figura 4.** Colunas contendo um volume total de 500 cm<sup>3</sup> do subproduto da indústria cerâmica (SIC) nas diferentes proporções (volume, cm<sup>3</sup>) de granulometrias (diâmetro médio equivalente, mm), respectivamente. **Coluna A:** 100 cm<sup>3</sup> (4 a 8 mm), 300 cm<sup>3</sup> (< 2 mm) e 100 cm<sup>3</sup> (4 a 8 mm); **Coluna B:** 100 cm<sup>3</sup> (4 a 8 mm), 100 cm<sup>3</sup> (< 1 mm), 200 cm<sup>3</sup> (1 a 2 mm) e 100 cm<sup>3</sup> (4 a 8 mm); **Coluna C:** 100 cm<sup>3</sup> (4 a 8 mm), 300 cm<sup>3</sup> (1 a 2 mm) e 100 cm<sup>3</sup> (4 a 8 mm).

Conforme descrito, o volume de ARC tratada foi igual a 1000 ml e foram utilizados um volume de 500 cm<sup>3</sup> de SIC, relação SIC:ARC de 1:2. As capacidades de retenção de água das colunas foram iguais a 230, 220 e 210 mL, para as colunas A, B e C, respectivamente. Esses valores correspondem a 46, 44 e 42 % do volume de SIC (500 cm<sup>3</sup>). O volume filtrado foi armazenado em câmara fria para as caracterizações.

Nas caracterizações das ARC foram avaliados os seguintes parâmetros: pH – potencial hidrogeniônico; CE – condutividade eletrolítica; cor aparente; turbidez; ST – sólidos totais; DQO – demanda química de oxigênio; DBO – demanda bioquímica de oxigênio e do P<sub>T</sub> – fósforo total, de acordo com *Standard Methods for the Examination*

*of Water and Wastewater* com algumas adaptações (APHA, 2011). Ressalta-se que essas análises não foram realizadas para classificação das ARC quanto às condições e padrões de lançamento de efluentes em corpos d'água, visto que objetiva a sua disposição no solo, a qual não está sujeita aos parâmetros e padrões de lançamento dispostos na legislação vigente (COPAM/CERH, 2008; CONAMA, 2011). Para a reutilização das ARC na fertilização das culturas cafeeiras é necessário atender os padrões de qualidade das águas subterrâneas, propostos na Resolução CONAMA nº 396 de 2008.

Os valores de  $SDT_{(calc)}$  – sólidos dissolvidos totais calculado foram estimados indiretamente por meio das seguintes relações com a CE: i) quando  $CE < 1000 \mu S cm^{-1}$ ,  $SDT (mg L^{-1}) = CE \times 0,64$ ; ii) quando  $CE 1000 - 4000 \mu S cm^{-1}$ ,  $SDT (mg L^{-1}) = CE \times 0,75$  e iii) quando  $CE 4000 - 10000 \mu S cm^{-1}$ ,  $SDT (mg L^{-1}) = CE \times 0,82$  (OLIVEIRA, 2009; MACÊDO, 2013). As quantificações de cor aparente, de turbidez, de pH e de condutividade eletrolítica foram realizadas em colorímetro, turbidímetro, pHmetro e condutivímetro, respectivamente.

As análises de P, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Cu e Zn foram realizadas em um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) da marca Spectro, modelo Blue (Alemanha). As concentrações de P, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Cu e Zn foram determinados utilizando os comprimentos de onda 177,495; 766,491; 317,933; 285,213; 373,486; 285,213; 324,754 e 213,856 nm, respectivamente. Para os elementos P, K e Ca, as curvas de calibração foram de 1 a 100  $mg L^{-1}$ , para os elementos Mg, Fe, Mn, Cu e Zn as curvas de calibração variam de 0,5 a 50  $mg L^{-1}$ . Os limites de quantificação para esses elementos foram: 0,019  $mg L^{-1}$  para P; 0,787  $mg L^{-1}$  para K; 0,049  $mg L^{-1}$  para Ca; 0,019  $mg L^{-1}$  para Mg; 0,113  $mg L^{-1}$  para Fe; 0,007  $mg L^{-1}$  para Mn, 0,009  $mg L^{-1}$  para Cu e 0,008  $mg L^{-1}$  para Zn.

Também foram realizadas quantificações dos cátions, amônio ( $NH_4^+$ ) e sódio ( $Na^+$ ), e dos ânions, nitrato ( $NO_3^-$ ), cloreto (Cl) e sulfato ( $SO_4^{2-}$ ). Para possibilitar essa quantificação, um volume de 5 mL das amostras foi filtrado em membrana de teflon (PTFE - politetrafluoretileno) de 0,45  $\mu m$  de abertura de malha. Após a filtragem as amostras foram diluídas em água utrapura (Mili-Q) para redução da condutividade ( $< 1,0 dS m^{-1}$ ), para posterior análise por Cromatografia Iônica (CI). O equipamento utilizado foi o “Dionex ICS1100”, com detecção eletroquímica e análise simultânea de cátions e ânions, com amostrador automático modelo AS-DV. A análise estatística foi realizada no programa SISVAR (FERREIRA, 2011) e as médias comparadas pelo teste de Tukey, com nível de significância de 5% de probabilidade.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Experimento 1

A caracterização físico-química das amostras das ARC oriundas do processamento pós-colheita dos frutos do cafeeiro, coletadas no lavador, descascador, desmucilador e na barragem antes de passarem pela filtragem nas colunas contendo SIC, se encontram descritos na tabela 1. Observa-se que o pH dessas ARC é ácido tendendo a reduzir a acidez na seguinte sequência: descascador (3,51) < desmucilador (3,52) < lavador (4,63) < barragem (6,35). Com exceção da água da barragem, o valor de pH das ARC do lavador, descascador e desmucilador é indesejável para disposição no solo para fertilização.

De maneira geral, a ARC do desmucilador comparada às demais (lavador, descascador e barragem) apresentou os maiores valores dos seguintes parâmetros: CE, ST, SDT<sub>(calc)</sub>, turbidez; DQO, P<sub>T</sub>, P<sub>S</sub> e K<sub>S</sub>. Os valores encontrados para os parâmetros medidos nas ARC foram semelhantes àqueles reportados na literatura (CAMPOS et al., 2010). Cabe ressaltar que os atributos das ARC podem sofrer grandes variações em função do tipo de manejo da cultura (adubação, controle de pragas e doenças, época e forma da colheita e entre outros), da qualidade inicial da água a ser utilizada no processamento pós-colheita dos frutos do cafeeiro e o tipo de processamento pós-colheita dos frutos do cafeeiro, da tecnologia utilizada e do manejo com relação à recirculação de água e período de troca durante o processamento dos frutos e outros (BORÉM, 2008).

**Tabela 1.** Caracterização físico-química das águas residuárias da cafeicultura (ARC) oriundas do processamento pós-colheita dos frutos do cafeeiro e coletadas no lavador, descascador, desmucilador e na barragem

Parâmetros	Unidade	ARC*			
		Lavador	Descascador	Desmucilador	Barragem
pH	-	4,63	3,51	3,52	6,35
CE	dS m <sup>-1</sup>	1,98	2,53	3,58	2,01
ST	mg L <sup>-1</sup>	7.787	9.490	15.537	3.093
SDT <sub>(calc)</sub>	mg L <sup>-1</sup>	2.046	2.829	3.600	1.640
Turbidez	UNT	1.390	930	2.360	348
Cor aparente	UH	1.270	3.460	1.996	1.520
DQO	mg L <sup>-1</sup>	15.894	25.006	39.950	3.894
DBO <sub>5</sub>	mg L <sup>-1</sup>	5.550	6.530	6.120	2.010
P <sub>T</sub>	mg L <sup>-1</sup>	33,38	25,09	47,94	12,06
P <sub>S</sub>	mg L <sup>-1</sup>	17,90	13,27	20,84	1,59
K <sub>S</sub>	mg L <sup>-1</sup>	508,5	632,5	984,5	555,5

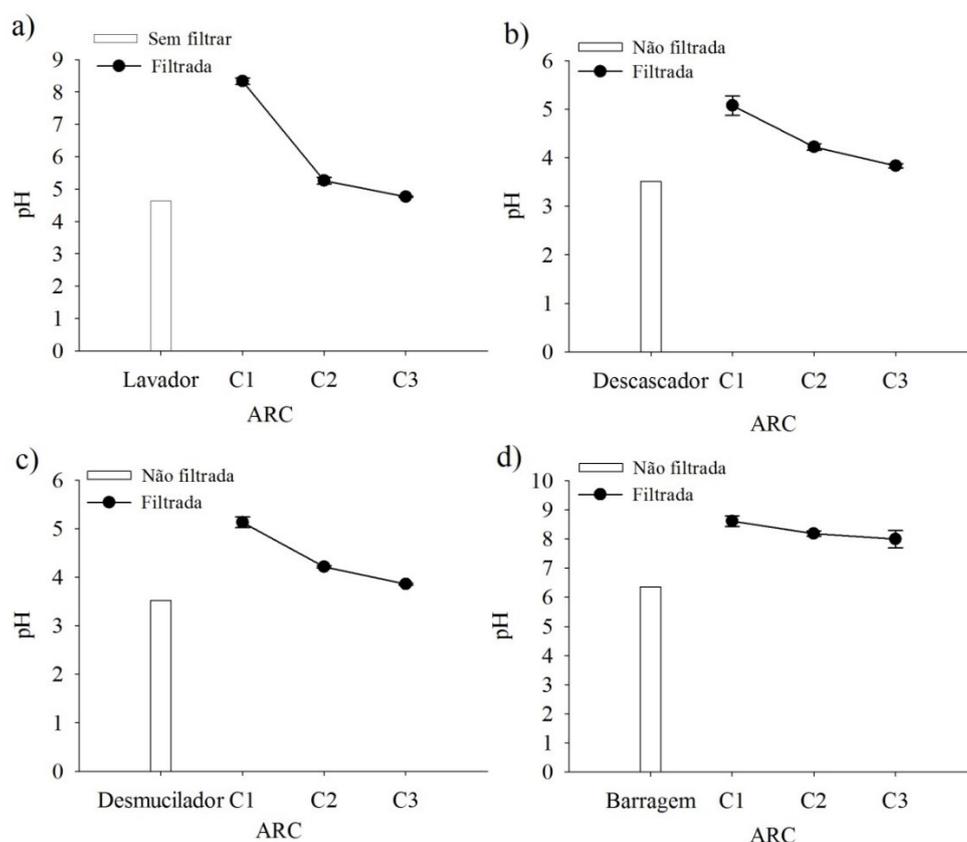
\*Os valores representam a média de três repetições. pH – potencial hidrogeniônico; CE – condutividade eletrolítica; ST – sólidos totais; SDT(calc) – sólidos dissolvidos totais calculado [Quando CE < 1000 µS cm<sup>-1</sup>, SDT (mg L<sup>-1</sup>) = CE x 0,64; quando CE 1000 - 4000 µS cm<sup>-1</sup>, SDT (mg L<sup>-1</sup>) = CE x 0,75 e quando CE 4000 - 10000 µS cm<sup>-1</sup>, calcula-se o SDT (mg L<sup>-1</sup>) = CE x 0,82]; cor aparente; turbidez; DQO – demanda química de oxigênio; da DBO<sub>5</sub> – demanda bioquímica de oxigênio e P<sub>T</sub> – fósforo total; P<sub>S</sub> – fósforo solúvel; K<sub>S</sub> – potássio solúvel.

Devido à possibilidade de acidificação e salinização do solo, parâmetros como o pH (Figura 5) e a CE (Figura 6) são parâmetros importantes que devem ser avaliados nas ARC para aplicação no solo. A disponibilidade de nutrientes e sua absorção pelas plantas são afetados direta ou indiretamente pela atividade do hidrogênio no solo, medida pelo valor de pH. Nesse sentido, a CE também é muito importante, pois representa a medida de resistência da passagem da corrente elétrica em uma solução, a qual correlaciona com a sua concentração de íons. Por isso, ela está intimamente relacionada com a quantidade de sais dissolvidos na solução e no solo e sofre influência direta da adição de fertilizantes (MOTA et al., 2007). Por meio desse atributo é possível estimar a quantidade de sais existentes na solução, representando uma medida indireta da concentração de poluentes. Em geral, níveis superiores a 100 µS cm<sup>-1</sup> (0,1 mS cm<sup>-1</sup> = 0,1 dS m<sup>-1</sup>) indicam ambientes impactados e maiores valores também podem indicar características corrosivas da água (MACÊDO, 2013).

Conforme já descrito, com exceção da ARC da barragem, o valor de pH das ARC do lavador, do descascador e do desmucilador apresentam pH ácido, mas com a passagem pelos filtros contendo SIC tenderam a aumentar o seu valor. No início da

filtragem, quando foi realizada a primeira coleta, o pH foi mais elevado e tendeu a reduzir o valor na medida que um maior volume de ARC foi filtrado pela coluna (Figura 5).

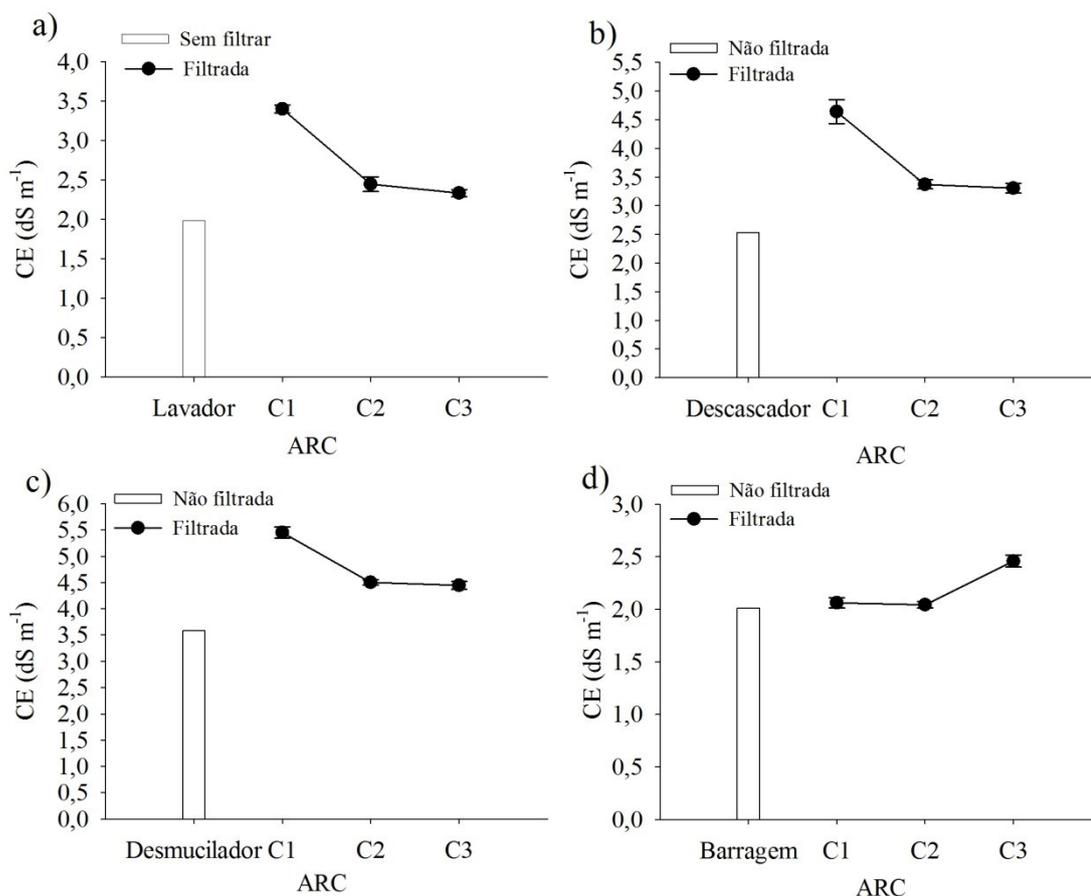
Constatou-se que inicialmente houve um aumento do pH considerável das ARC pelo SIC presente na coluna, o qual apresenta pH 6,6, mas, na medida que um maior volume de água passou pela coluna, o pH foi reduzindo tendendo a equilibrar com o valor inicial da ARC antes da filtragem. Essa tendência foi menos evidente para a ARC coletada na barragem devido ao seu valor inicial de pH ser um pouco mais elevado (6,35).



**Figura 5.** Potencial hidrogeniônico (pH) das águas residuárias da cafeicultura (ARC) coletadas em diferentes etapas do processamento pós-colheita dos frutos do cafeeiro: (a) lavador, (b) descascador, (c) desmucilador e (d) barragem. A coluna representa a ARC *in natura*, antes da filtragem e os pontos interligados a linha representa a respectiva ARC após a filtragem em colunas contendo 200 cm<sup>3</sup> do subproduto da indústria cerâmica (SIC), com diâmetro médio equivalente entre 0 a 2 mm. Foram realizadas três coletas (C1, C2 e C3) após o término da adição de 200 mL de ARC para filtragem, completando um volume total de 600 mL (relação adsorvente:ARC de 1:3). Os valores representam a média de 5 repetições e as barras o desvio padrão da média.

Com relação a CE (Figura 6), as ARC após a filtragem, com exceção da ARC da barragem, tenderam a aumentar o valor inicialmente na primeira coleta e reduzir

posteriormente, na medida em que um maior volume de ARC foi sendo filtrado. Essa tendência não foi observada para a ARC coletada na barragem, a qual teve valores de CE das ARC coletada na primeira e segunda filtragem, próximos ao da respectiva ARC antes da filtragem. Na terceira coleta, o valor de CE da ARC da barragem aumentou provavelmente devido ao carreamento de elementos presentes no SIC, como o K.



**Figura 6.** Condutividade eletrolítica (CE,  $\text{dS m}^{-1}$ ) das águas residuárias da cafeicultura (ARC) coletadas em diferentes etapas do processamento pós-colheita dos frutos do cafeeiro: (a) lavador, (b) descascador, (c) desmucilador e (d) barragem. A coluna representa a ARC *in natura*, antes da filtragem e os pontos interligados a linha representa a respectiva ARC após a filtragem em colunas contendo  $200 \text{ cm}^3$  do subproduto da indústria cerâmica (SIC), com diâmetro médio equivalente entre 0 a 2 mm. Foram realizadas três coletas (C1, C2 e C3) após o término da adição de 200 mL de ARC para filtragem, completando um volume total de 600 mL (relação adsorvente:ARC de 1:3). Os valores representam a média de 5 repetições e as barras o desvio padrão da média.

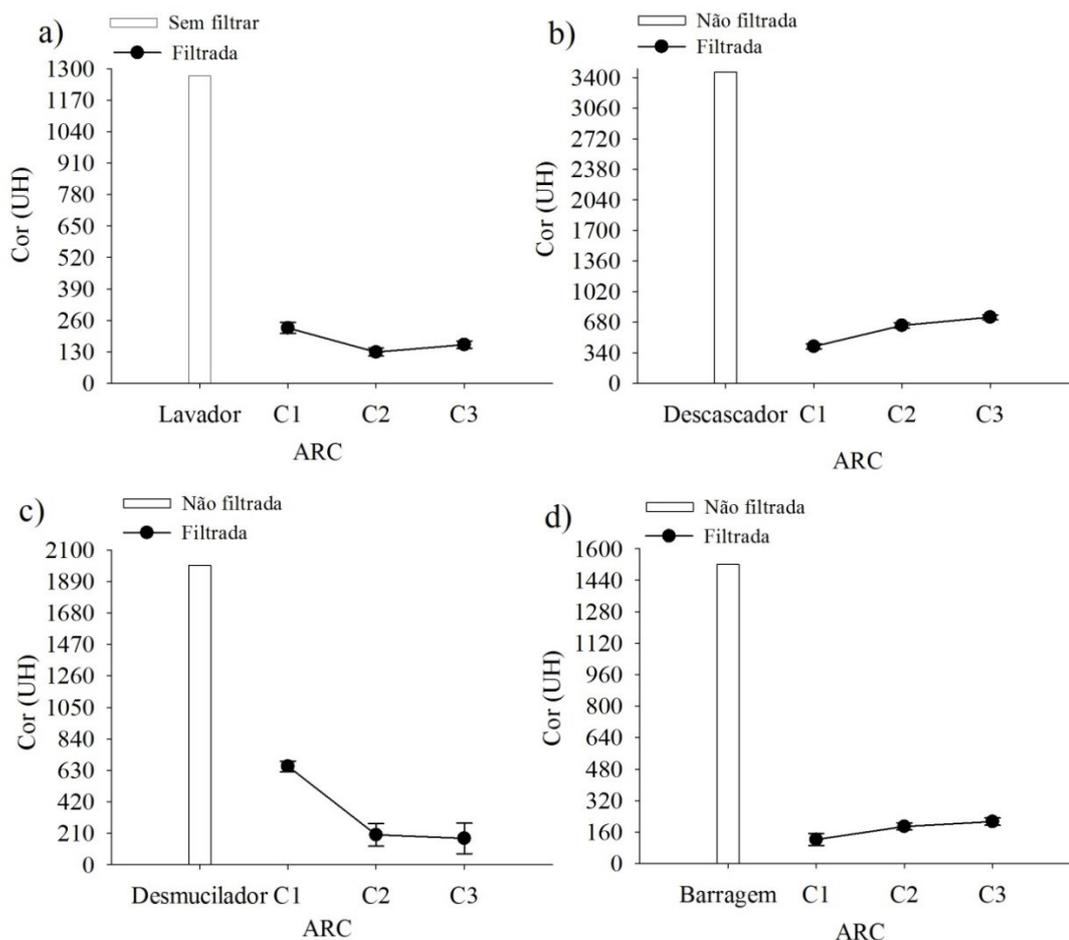
Outros parâmetros importantes a serem analisados são a cor e a turbidez. Com relação a cor aparente, expressa por unidade Hazen, é medida por meio da redução da intensidade luminosa, ao atravessar a amostra devido à absorção de parte da radiação

magnética. Observa-se, que as ARC do lavador, do descascador, do desmucilador e da barragem ao serem filtradas, reduziram a unidade de cor (Figura 7). Essa redução ocorreu em função da remoção de íons e materiais orgânicos e inorgânicos dissolvidos. Deve-se considerar que os íons dissolvidos apresentam uma capacidade bem menor de impedir a passagem de luz comparada ao material coloidal.

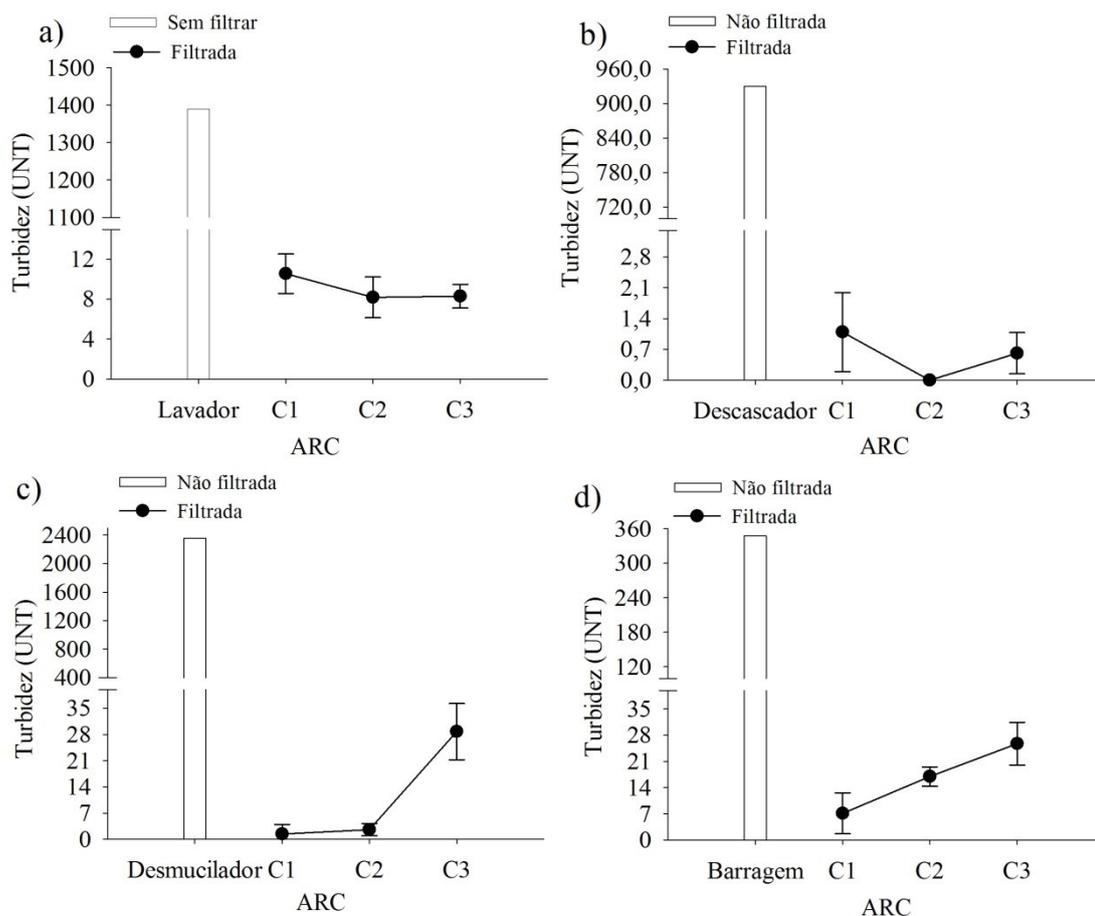
A presença de materiais inorgânicos está associada principalmente aos íons livres em solução e a fração coloidal de óxidos de ferro, de alumínio e aluminossilicatos mal cristalizados. Os materiais orgânicos estão associados principalmente aos compostos solúveis que extravasam com o rompimento do exocarpo dos frutos e alguns compostos resultantes do processo de decomposição (ácido fúlvico e ácido húmico), sobretudo na ARC coletada na barragem. Essa ARC, ao ficar armazenada, propicia o desenvolvimento de micro-organismos decompositores, podendo apresentar tanto materiais orgânicos decompostos quanto os produtos intermediários de sua decomposição.

Quanto a turbidez, observa-se que as ARC também houve uma redução com a filtragem (Figura 8). Essa redução está relacionada ao menor grau de atenuação de intensidade que um feixe de luz sofre ao passar pela amostra. Na ARC antes da filtragem, os materiais sólidos presentes em suspensão aumentam a absorção e o espalhamento da luz branca, sobretudo quando esses materiais apresentam tamanho superior ao comprimento de onda da luz emitida. Esses sólidos em suspensão são constituídos por partículas inorgânicas e orgânicas no tamanho areia, silte e argila, além de micro-organismos em geral, tais como as algas, bactérias e fungos.

A redução da cor e turbidez apresentada nas figuras 7 e 8, respectivamente, podem ser confirmadas pelo aspecto visual das ARC coletadas no lavador, descascador, desmucilador e na barragem antes (Figura 9a) e após de passarem pela filtragem nas colunas contendo SIC (Figura 9b). Observa-se que as ARC coletadas no descascador e desmucilador ainda apresentam materiais suspensão, provavelmente devido aos ácidos orgânicos e materiais inorgânicos solúveis. Essas reduções da cor e turbidez das ARC são indicativas da potencialidade do SIC em remover materiais orgânicos e inorgânicos particulados e dissolvidos. Pensando na disposição das ARC no solo para fins de fertilização da lavoura cafeeira, essas reduções podem contribuir no manejo da aplicação na lavoura devido a menor possibilidade de entupimento do sistema de aplicação.



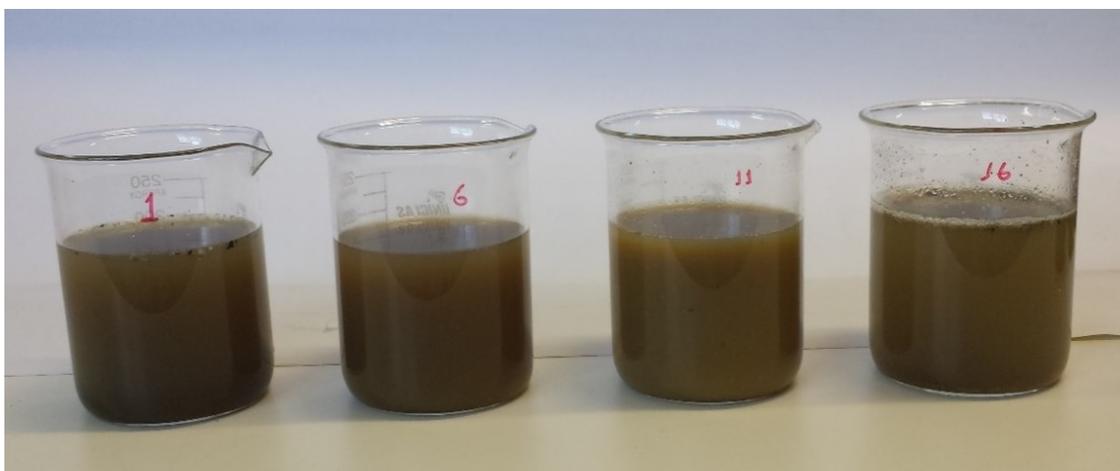
**Figura 7.** Cor aparente (UH) das águas residuárias da cafeicultura (ARC) coletadas em diferentes etapas do processamento pós-colheita dos frutos do cafeeiro: (a) lavador, (b) descascador, (c) desmucilador e (d) barragem. A coluna representa a ARC *in natura*, antes da filtragem e os pontos interligados a linha representa a respectiva ARC após a filtragem em colunas contendo 200 cm<sup>3</sup> do subproduto da indústria cerâmica (SIC), com diâmetro médio equivalente entre 0 a 2 mm. Foram realizadas três coletas (C1, C2 e C3) após o término da adição de 200 mL de ARC para filtragem, completando um volume total de 600 mL (relação adsorvente:ARC de 1:3). Os valores representam a média de 5 repetições e as barras o desvio padrão da média.



**Figura 8.** Turbidez (UNT) das águas residuárias da cafeicultura (ARC) coletadas em diferentes etapas do processamento pós-colheita dos frutos do cafeeiro: (a) lavador, (b) descascador, (c) desmucilador e (d) barragem. A coluna representa a ARC *in natura*, antes da filtragem e os pontos interligados a linha representa a respectiva ARC após a filtragem em colunas contendo 200 cm<sup>3</sup> do subproduto da indústria cerâmica (SIC), com diâmetro médio equivalente entre 0 a 2 mm. Foram realizadas três coletas (C1, C2 e C3) após o término da adição de 200 mL de ARC para filtragem, completando um volume total de 600 mL (relação adsorvente:ARC de 1:3). Os valores representam a média de 5 repetições e as barras o desvio padrão da média.

As concentrações de P (Figura 10) e K (Figura 11) solúveis nas ARC, por serem considerados macronutrientes de plantas, são de grande relevância para reutilização pelas plantas. Entre esses dois nutrientes, o K apresenta maior relevância por encontrar em maior concentração, o qual poderá nortear no cálculo da quantidade a aplicar. Com relação às concentrações de P (Figura 10), quando se compara os valores de todas as ARC antes da filtragem e após passagem pela coluna, constata-se que os valores reduziram drasticamente. Isso comprova a afinidade que o SIC possui em adsorver esse elemento. Esses resultados corroboram com as reduções nas

concentrações desse elemento nos experimentos descritos no capítulo 2, nos quais o SIC foi utilizado com adsorvente.



A

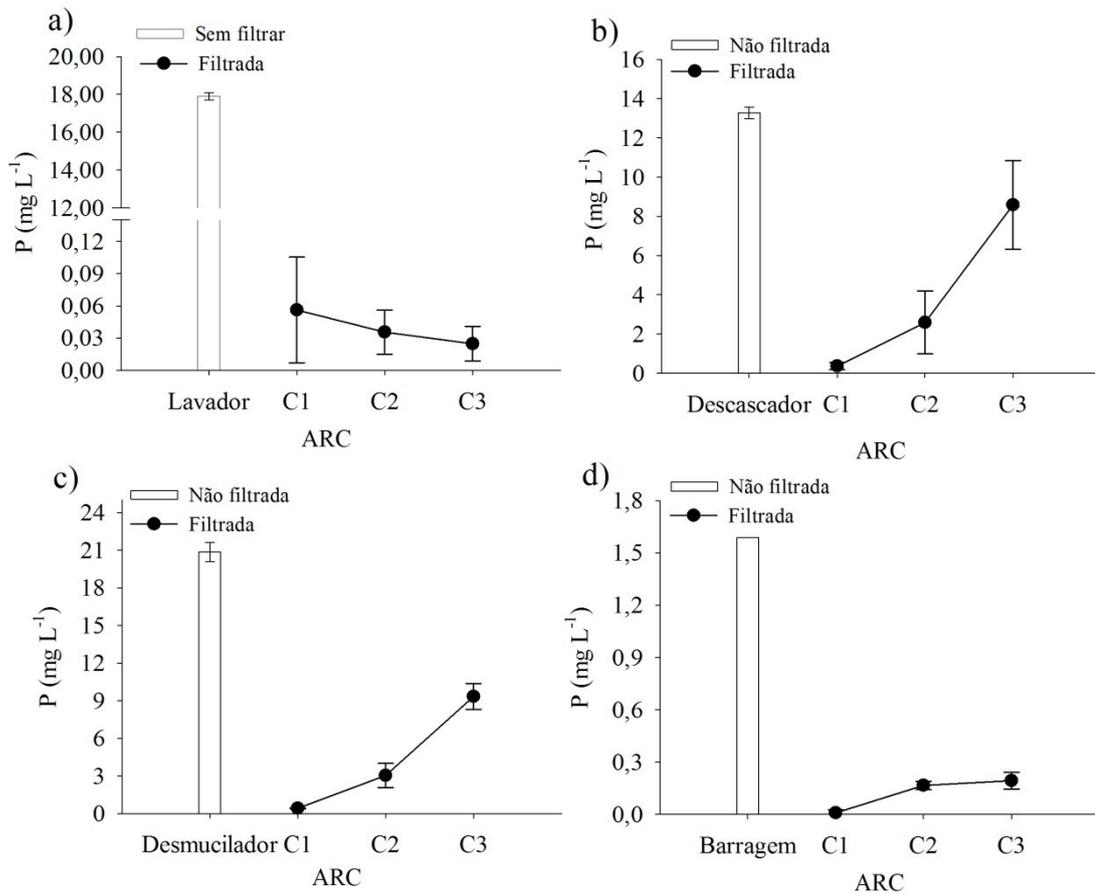


B

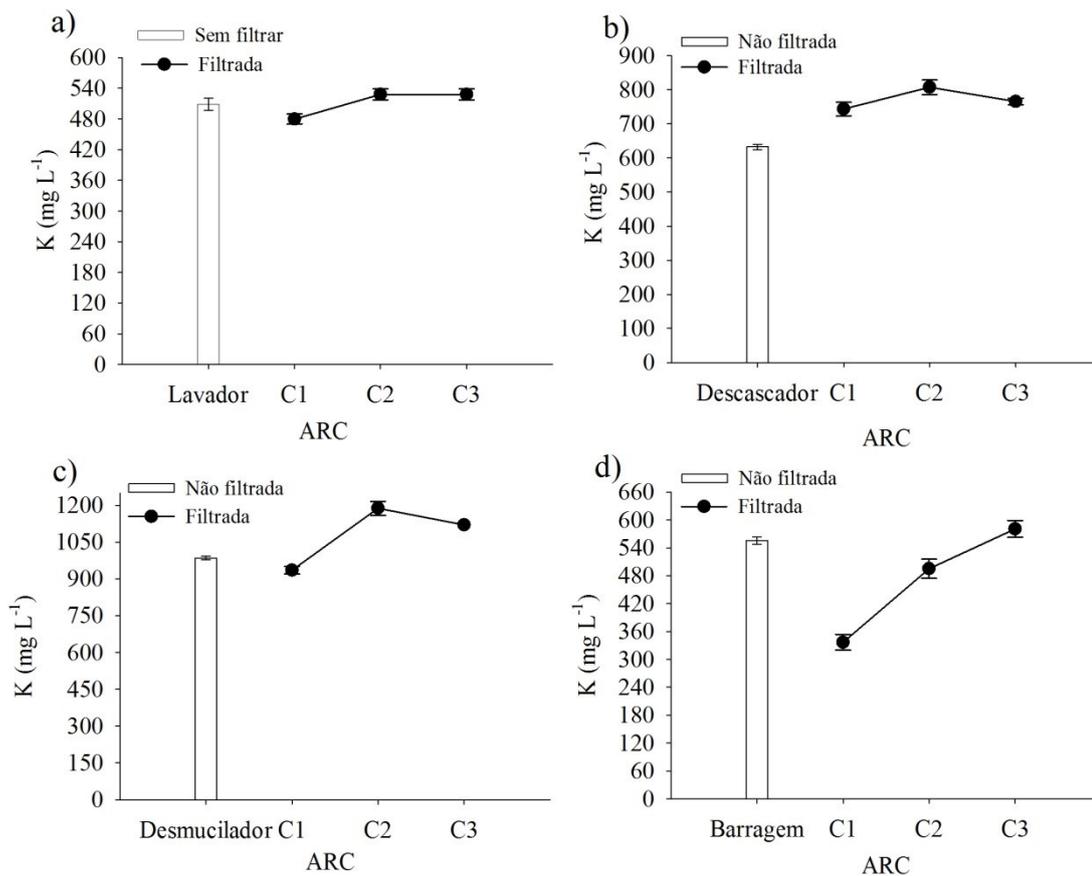
**Figura 9.** As águas residuárias da cafeicultura (ARC) coletadas em diferentes etapas do processamento pós-colheita dos frutos do cafeeiro: da esquerda para a direita tem-se a ARC do lavador, do descascador, do desmucilador e da barragem. **A)** As respectivas ARC antes da filtragem e **B)** após a filtragem nas colunas contendo 200 cm<sup>3</sup> do subproduto da indústria cerâmica (SIC), com diâmetro médio equivalente entre 0 a 2 mm (relação adsorvente:ARC de 1:3).

Na medida em que um maior volume de ARC passou pela coluna, a concentração de P tendeu a aumentar para as ARC coletadas no descascador, desmucilador e menos pronunciado na barragem. Esse aumento está associado provavelmente a saturação dos sítios de adsorção de P e ao acúmulo de material orgânico revestindo as partículas e reduzindo a retenção desse nutriente.

Esse comportamento não foi observado para a ARC coletada no lavador, pois durante essa etapa do processamento pós-colheita dos frutos do cafeeiro não ocorre rompimento do exocarpo (casca), logo esse efluente possui menor carga de materiais orgânicos solúveis.



**Figura 10.** Concentração de fósforo solúvel ( $P_s$ ,  $\text{mg L}^{-1}$ ) nas águas residuárias da cafeicultura (ARC) coletadas em diferentes etapas do processamento pós-colheita dos frutos do cafeeiro: (a) lavador, (b) descascador, (c) desmucilador e (d) barragem. A coluna representa a ARC *in natura*, antes da filtragem e os pontos interligados a linha representa a respectiva ARC após a filtragem em colunas contendo  $200 \text{ cm}^3$  do subproduto da indústria cerâmica (SIC), com diâmetro médio equivalente entre 0 a 2 mm. Foram realizadas três coletas (C1, C2 e C3) após o término da adição de 200 mL de ARC para filtragem, completando um volume total de 600 mL (relação adsorvente:ARC de 1:3). Os valores representam a média de 5 repetições e as barras o desvio padrão da média.



**Figura 11.** Concentração de potássio (K, mg L<sup>-1</sup>) nas águas residuárias da cafeicultura (ARC) coletadas em diferentes etapas do processamento pós-colheita dos frutos do cafeeiro: (a) lavador, (b) descascador, (c) desmucilador e (d) barragem. A coluna representa a ARC *in natura*, antes da filtração e os pontos interligados a linha representa a respectiva ARC após a filtração em colunas contendo 200 cm<sup>3</sup> do subproduto da indústria cerâmica (SIC), com diâmetro médio equivalente entre 0 a 2 mm. Foram realizadas três coletas (C1, C2 e C3) após o término da adição de 200 mL de ARC para filtração, completando um volume total de 600 mL (relação adsorvente:ARC de 1:3). Os valores representam a média de 5 repetições e as barras o desvio padrão da média.

Quanto às concentrações de K, constatou-se que os valores das ARC coletadas nas diferentes etapas do processamento pós-colheita dos frutos do cafeeiro, lavador, descascador, desmucilador e na barragem, foram elevados (Figura 11). Observa-se que houve aumento na concentração de K na medida em que um maior volume de ARC foi sendo filtrado. O aporte de K para as ARC pode ser o grande responsável pelo aumento da CE, conforme constatado na figura 6. Essa liberação de K para as ARC está associada à composição mineralógica do SIC, herdada da matéria-prima utilizada na produção de telhas e tijolos, e ao tratamento térmico pelo qual esse material passou durante o processo de produção dos materiais da indústria cerâmica. Embora o tratamento térmico das telhas

e tijolos que transformaram no SIC tenha outra finalidade, conforme já discutido no capítulo 2, ele contribui no aumento da solubilidade de K, conforme comprovado em outros materiais (SILVA et al., 2012; MARTINS et al., 2015).

Os resultados das análises físico-químicas das amostras das ARC antes e após a filtração nas colunas contendo SIC estão descritos na tabela 2. Observa-se de modo geral que o tratamento foi eficiente para todos os parâmetros quantificados mediante a redução de seus valores, exceto para ST e  $SDT_{(calc)}$ .

Com a passagem de todo o volume de ARC pelas colunas de filtração observa-se que o pH e a CE do volume final de ARC filtrada aumentaram, exceto para a CE da ARC da barragem. Observa-se um aumento mais marcante do pH, principalmente para as ARC do lavador e da barragem. Para aplicação das ARC no solo para fins de fertilização da lavoura cafeeira, esse aumento do pH é desejável, pois evita a acidificação do solo, que ocorre mediante a remoção de cátions básicos e decomposição da matéria orgânica. Por outro lado, deve-se avaliar a possibilidade de entupimento do sistema de irrigação pela formação de algum precipitado que se torna mais propício quando o pH se encontra acima de 6,0 (BERNERT et al., 2015). Segundo Bernert et al. (2015), é adequado que o pH da água esteja próximo à neutralidade ou ligeiramente ácido e de preferência com poucos sais para evitar a formação de precipitados e reduzir o risco de salinização do solo.

Todas as ARC caracterizadas neste estudo apresentaram elevada CE e, após o tratamento, seu valor aumentou, exceto para ARC da barragem, conforme já descrito. Deve-se considerar que os valores elevados de CE estão relacionados com teores elevados de sólidos dissolvidos e cor. Conforme constatado, como a cor reduziu e os  $SDT_{(calc)}$  aumentaram quando a ARC percolou pela coluna, provavelmente esse aumento da CE está sendo influenciado pelo desprendimento de elementos da fase mineral do SIC, sobretudo de K, conforme demonstrado no capítulo 2 deste estudo. Deve-se, portanto, avaliar o risco de salinização do solo e fitotoxicidade para as plantas mediante a aplicação da ARC para fins de fertilização da lavoura após a filtração nas colunas contendo SIC. De acordo com Bernert et al. (2015), para fertirrigação, a CE da água de irrigação após a adição da solução de fertilizantes, não deve ultrapassar  $2.000 \mu S cm^{-1}$  ( $2 mS cm^{-1} = 2 dS m^{-1}$ ) com pressão osmótica entre 70 kPa e 100 kPa. Por outro lado, foi observado em cafeeiro adubado via fertirrigação e adubação convencional que a aplicação de adubo via água de irrigação reduz a CE do solo quando comparada com a aplicação manual (REZENDE et al., 2011).

**Tabela 2.** Caracterização físico-química das ARC do lavador, do descascador, do desmucilador e da barragem antes (NF – não filtrada) e após a filtragem (F) em colunas preenchida com o subproduto da indústria cerâmica (SIC)

Parâmetros**	Lavador			Descascador			Desmucilador			Baragem		
	NF	F***	E.R.*	NF	F***	E.R.*	NF	F***	E.R.*	NF	F***	E.R.*
<b>pH</b>	4,63	5,67±0,05 b	-	3,51	4,23±0,07 a	-	3,52	4,24±0,02 a	-	6,35	8,19±0,16 c	-
<b>CE (dS m<sup>-1</sup>)</b>	1,98	2,59±0,46 b	-	2,53	3,60±0,69 c	-	3,58	4,67±0,57 d	-	2,01	2,21±0,16 a	-
<b>Cor aparente (UH)</b>	1270	161±11 a	87	3460	635±12 c	82	1996	281±64 b	86	1520	185±19 a	88
<b>Turbidez (UNT)</b>	1390	8,70±1,09 b	99	930	0,46±0,96 a	100	2360	13,23±2,77 b	99	348	18,5±4,1 c	95
<b>ST (mg L<sup>-1</sup>)</b>	7787	3751±274 b	52	9490	10583±286 c	-12	15.537	13495±619 d	13	3093	2285±73 a	26
<b>SDT<sub>(calc)</sub> (mg L<sup>-1</sup>)</b>	1263	2046±27 b	-82	1520	2.829±71 c	-86	2157	3600±38 d	-67	1763	1640±12 a	7
<b>DQO (mg L<sup>-1</sup>)</b>	15894	1189±270 a	93	25006	10194±1649 b	59	39950	9523±642 b	76	3894	1885±731 a	52
<b>DBO<sub>5</sub> (mg L<sup>-1</sup>)</b>	5550	276±146 a	95	6530	591±56 b	91	6120	616±9 b	90	2010	300±44 a	85
<b>Pr (mg L<sup>-1</sup>)</b>	33,38	1,52±0,23 a	95	25,1	3,28±0,52 b	87	47,9	3,66±0,84 b	92	12,1	1,19±0,32 a	90

\*\*\* Valores representam as médias de cinco repetições com seus respectivos desvios-padrão da média entre parênteses. Médias seguidas pela mesma letra na linha, não se diferenciam entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância; \*\* pH – potencial hidrogeniônico; CE – condutividade eletrolítica; cor aparente, turbidez, ST – sólidos totais; SDT<sub>(calc)</sub> – sólidos dissolvidos totais calculado [Quando CE < 1000 μS cm<sup>-1</sup>, SDT (mg L<sup>-1</sup>) = CE x 0,64; quando CE 1000 - 4000 μS cm<sup>-1</sup>, SDT (mg L<sup>-1</sup>) = CE x 0,75 e quando CE 4000 - 10000 μS cm<sup>-1</sup>, calcula-se o SDT (mg L<sup>-1</sup>) = CE x 0,82]; DQO – demanda química de oxigênio; da DBO<sub>5</sub> – demanda bioquímica de oxigênio e P<sub>T</sub> – fósforo total. Para o cálculo dos parâmetros pH e CE foi realizada a média ponderada das três coletas realizadas (C1, C2 e C3). Para se obter uma maior volume para realização das demais análises físico-químicas, os volumes coletados em cada adição de ARC (C1, C2 e C3) foram misturados. Metodologia adaptada do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2011); \* E.R. (%) - Eficiência de redução em porcentagem, calculada pela diferença dos valores do atributo medido na ARC antes (A<sub>NF</sub>) e após filtragem (A<sub>F</sub>) dividida pelo respectivo valor do atributo da ARC antes da filtragem (A<sub>NF</sub>) multiplicado por 100, conforme equação [ER (%) = (A<sub>NF</sub> - A<sub>F</sub>) \* 100 / A<sub>NF</sub>].

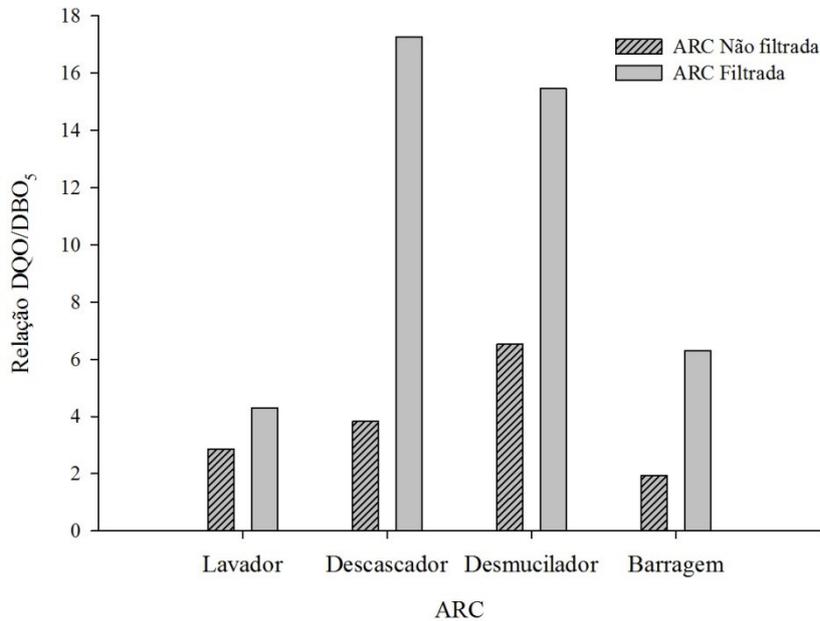
A elevada turbidez encontrada nas ARC sem filtragem se deve à presença de sólidos em suspensão, conforme já discutido. O parâmetro turbidez foi o que houve maior eficiência de redução após o tratamento com as colunas de filtragem, apresentando eficiência maior que 95% no volume final do filtrado. Já a cor aparente, as colunas apresentaram uma eficiência de redução acima de 80%. Essas ARC não podem ser lançadas indiscriminadamente no solo e muito menos nos corpos d'água, pois se atingirem os mananciais hídricos, essa elevada turbidez reduz a fotossíntese, suprime a quantidade e diversidade de peixes, podendo causar grande dano ao ambiente (MACÊDO, 2013).

Neste estudo constataram elevadas concentrações medidas de ST e estimadas de forma indireta de  $SDT_{(calc)}$  nas ARC. Essas ARC após a passagem pelas colunas de filtragem houve redução de ST, exceto para a ARC do descascador, e um aumento na concentração de SDT, exceto para a ARC da barragem. Campos et al. (2010) descrevem com base nas análises de CE e ST sobre a classificação das águas para uso na irrigação e recomendam que sua reutilização na fertirrigação deve ser estudada. Nesse sentido a expressiva retenção de partículas pelo SIC torna seu uso promissor no tratamento das ARC vislumbrando sua possibilidade de reutilização para fertilização das lavouras cafeeiras.

Os valores de DQO e  $DBO_5$  determinados nas ARC foram elevados e se encontram acima dos valores permitidos para lançamento em corpos d'água classe 2 pela legislação COPAM/CERH 01/2008, que é de  $180 \text{ mg L}^{-1}$  e  $60 \text{ mg L}^{-1}$  respectivamente. Isto demonstra que as ARC possuem altos teores de matéria orgânica e não podem ser lançadas em corpos hídricos, devido aos problemas de poluição e desequilíbrio ambiental. Esse desequilíbrio ocorre em parte devido ao consumo do oxigênio dissolvido da água, o que pode provocar a mortalidade de peixes e causar eutrofização pelo excesso de nutrientes presentes na ARC. A eficiência de redução de  $DBO_5$  foi acima de 85% e de DQO acima de 50%. É importante reforçar que o tratamento pelas colunas de filtragem proposto neste estudo não pretende tratar as ARC para que elas sejam lançadas em corpos hídricos. A proposta é tratar as ARC para reduzir seu potencial fitotóxico, melhorar as características desejáveis para nutrição de plantas e para facilitar o manejo de sua reutilização na lavoura cafeeira.

Conforme demonstrado na figura 12, a relação  $DQO/DBO_5$  obteve valores médios  $\geq 2$ , considerados bastante elevados. Isso provavelmente está relacionado à

grande quantidade de materiais recalcitrantes presentes nas ARC, indicando que possuem uma maior fração de materiais de baixa biodegradabilidade.



**Figura 12.** Relação demanda química de oxigênio/demanda bioquímica de oxigênio (DQO/DBO<sub>5</sub>) das ARC do lavador, do descascador, do desmucilador e da barragem antes (não filtrada) e após a filtração (filtrada) em colunas preenchida com o subproduto da indústria cerâmica (SIC).

Com relação ao P<sub>T</sub>, suas concentrações ficaram entre 12,06 a 47,94 mg L<sup>-1</sup>. Após o tratamento, o P<sub>T</sub> diminuiu consideravelmente em todos os tipos de ARC, com eficiência de redução maior que 87%. Neste caso, obteve-se alta remoção de P, o que para aplicação no torna-se irrelevante uma vez que os solos apresentam elevada capacidade de retenção desse nutriente. No entanto, deve-se atentar para as consequências do excesso de P nos corpos d'água devido aos riscos potenciais de eutrofização (EUSTÁQUIO-JUNIOR et al., 2014).

De maneira geral, os tratamentos realizados nas ARC pela filtração em colunas contendo o SIC proporcionaram uma alta eficiência na melhoria de alguns parâmetros analisados pensando sua aplicação no solo para fertilização da lavoura. No entanto, deve-se buscar maior eficiência nos tratamentos, principalmente com relação a razão entre a quantidade de ARC tratada e de SIC utilizado nas colunas (ARC:SIC de 1:3). Além disso,

necessita-se de estudos adicionais avaliando outros tipos de tratamentos e o efeito de sua aplicação no solo, sobretudo envolvendo a própria cultura cafeeira.

### 3.2. Experimento 2

O valor de pH da ARC coletada no desmucilador sem tratamento foi igual a  $4,02 \pm 0,52$ , classificado como ácido. Esse valor de pH das ARC sem tratamento se elevou ao passar pela filtragem nas colunas. Esse comportamento foi semelhante para as colunas A, B e C (Tabela 3). Consta-se que de maneira geral, a coluna A alterou mais o pH comparada as colunas B e C. Essa alteração provocou maior elevação do pH na ARC sem tratamento, conforme já descrito, e maior redução do pH das ARC tratadas com CaO (CaO pH 7,0 e 12).

Pensando no uso para fertilização da lavoura cafeeira, observa-se que as ARC tratadas com CaO pH 7 e CaO pH 12 podem ter efeito corretivo da acidez do solo, mesmo tendo o valor de pH aumentado ao passar pela filtragem nas colunas. No entanto, deve-se avaliar o manejo da aplicação dessas águas, sobretudo se realizada via fertirrigação, devido a possibilidade de entupimento do sistema pela formação de algum precipitado. Essa possibilidade de formação de precipitado torna-se mais propícia quando o valor de pH está acima de 6,0 (BERNERT et al., 2015). Deve-se considerar também a existência de materiais orgânicos solúveis nessas águas, os quais contribuem para manter maiores concentrações de cátions em solução pela formação de quelatos. Segundo Bernert et al. (2015), um valor de pH entre 6,0 e 8,0 é mais propício para maior estabilidade de quelatos formados pelos ácidos orgânicos presentes nas ARC com nutrientes na forma inorgânica e solúvel.

Com relação a CE, seu valor para a ARC do desmucilador sem tratamento foi igual a  $2,74 \pm 0,84$  dS  $m^{-1}$ . Ao passar por qualquer uma das colunas A, B ou C, os valores de CE se elevaram. Contudo, a coluna A contribuiu para maior incremento desse valor, comparado as colunas B e C. Com relação a CE das ARC tratadas quimicamente, a adição de CaO na ARC seguida da filtragem contribuiu para elevar seu valor, não tendo diferido os tratamentos referentes as quantidades adicionadas de CaO para elevar o pH para 7 e para 12. Neste sentido, observa-se o efeito das colunas contendo SIC em manter o valor

de CE mais baixo, mesmo perante a adição de maior quantidade de CaO. Esse incremento no valor de CE de maneira geral está relacionado a liberação de K pelas colunas e, nas águas tratadas quimicamente, inclui-se a essa liberação de K, o aporte de Ca.

**Tabela 3.** Potencial hidrogeniônico (pH) e condutividade eletrolítica (CE) das ARC do desmucilador sem tratar (ST), tratada com óxido de cálcio para elevar o pH para 7 (CaO pH 7) e para 12 (CaO pH 12) seguida da filtração em colunas preenchida com o subproduto da indústria cerâmica (SIC) com diferentes proporções quanto a granulometria. Parâmetros da ARC do desmucilador antes do tratamento químico e da filtração: pH = 4,02±0,52 e CE = 2,74±0,84 dS m<sup>-1</sup>

ARC Filtrada	Coluna		
	A	B	C
	----- pH * -----		
ST	5,65 (±0,12) Ac	4,51 (±0,03) Bc	4,50 (±0,03) Bc
CaO pH 7	7,05 (±0,31) Bb	7,04 (±0,56) Bb	8,01 (±0,17) Ab
CaO pH 12	8,37 (±0,37) Ba	8,75 (±0,36) Ba	9,58 (±0,22) Aa
	----- Ce (dS m <sup>-1</sup> ) * -----		
ST	5,40 (±0,08) Ab	3,36 (±0,03) Bb	3,36 (±0,01) Bc
CaO pH 7	5,65 (±0,04) Aa	5,26 (±0,09) Ba	5,30 (±0,04) Ba
CaO pH 12	5,59 (±0,02) Aa	5,19 (±0,08) Ba	5,09 (±0,04) Cb

\* Valores representam as médias de três repetições com seus respectivos desvios-padrão da média entre parênteses. Médias seguidas pela mesma letra maiúscula na linha e minúscula na coluna, não se diferenciam entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade. Coluna A: 100 cm<sup>3</sup> (4 a 8 mm), 300 cm<sup>3</sup> (< 2 mm) e 100 cm<sup>3</sup> (4 a 8 mm); Coluna B: 100 cm<sup>3</sup> (4 a 8 mm), 100 cm<sup>3</sup> (< 1 mm), 200 cm<sup>3</sup> (1 a 2 mm) e 100 cm<sup>3</sup> (4 a 8 mm); Coluna C: 100 cm<sup>3</sup> (4 a 8 mm), 300 cm<sup>3</sup> (1 a 2 mm) e 100 cm<sup>3</sup> (4 a 8 mm).

Conforme já ressaltado, a CE da água de irrigação, após a adição da solução de fertilizantes, não deve ultrapassar a 2,0 dS m<sup>-1</sup> com pressão osmótica entre 70 kPa e 100 kPa (BERNERT et al., 2015). No entanto, deve-se considerar também que foi observado em cafeeiro adubado via fertirrigação e adubação convencional que a aplicação de adubo via água de irrigação reduz a CE do solo quando comparada com a aplicação manual (REZENDE et al., 2011). Esses autores observaram que a partir do momento em que se inicia a injeção do fertilizante na água, o valor da CE pode chegar até 4,66 dS m<sup>-1</sup> sem causar salinização do solo.

Com relação à concentração de P, observa-se que houve redução na sua quantidade mediante a filtração da ARC sem tratamento e tratada com CaO para elevar

o pH para 7 e 12 (Tabela 4). A coluna A apresentou maior efeito na redução do valor de P quando comparada as colunas B e C. A adição de CaO seguida da filtração nas colunas B e C contribuiu para reduzir o valor de P, não tendo o tratamento CaO pH 7 e 12, diferidos entre si. Essa maior redução do P mediante a adição de CaO pode estar relacionada a precipitação desse elemento com o Ca potencializada pelo incremento do pH e também a sua maior fixação nas colunas pela possível formação de complexos ternários com o Ca. Esse cátion ao ser adsorvido pode neutralizar parte das cargas negativas de superfície das partículas orgânicas e inorgânicas possibilitando a ligação de P (SPARKS, 1995).

Com relação à concentração de K, observa-se que houve uma redução na sua concentração na ARC do desmucilador após a filtração nas colunas A, B e C, as quais não diferiram entre si. A adição de CaO na maior concentração (Ca pH 12) contribuiu para reduzir ainda mais o valor de K na ARC após a filtração. Essa redução de K na filtração da ARC sem e com tratamento químico pode estar relacionada com a maior granulometria de parte do SIC utilizado nas colunas. Essa maior granulometria diminui sua área superficial específica e, conseqüentemente, reduz sua reatividade com a ARC. Com relação às ARC tratadas quimicamente pela adição de CaO (Ca pH 7 e 12), a redução na concentração de K pode estar relacionada ao maior valor de pH contribuindo para aumentar sua retenção, devido ao aumento da CTC, além da possibilidade de precipitação. Essa última possibilidade pode ser menos provável devido à elevada solubilidade que o elemento possui.

Quanto à concentração de Ca na ARC do desmucilador sem tratamento químico, observa-se maiores valores nas ARC filtradas na coluna A, seguida das colunas B e C, não tendo estas duas últimas, diferidas entre si. Com relação às ARC do desmucilador tratadas quimicamente com CaO para elevar o pH para 7 e 12, a coluna A manteve as maiores concentrações desse nutriente, seguidas das colunas C e B. Esse menor valor de Ca nas ARC tratada CaO pH 7 e 12 filtradas na coluna B, indica uma maior capacidade de retenção desse elemento pela respectiva coluna ou a ocorrência de precipitação com o P. Quando se compara as ARC com relação ao tratamento químico, observa-se que o incremento de Ca aumentou com as quantidades de CaO utilizadas no tratamento (CaO pH 12 > CaO pH 7). Observa-se que esse incremento não dobra o valor, sendo, portanto menor. O aumento das concentrações de Ca não é proporcional ao aumento da dose de CaO, provavelmente devido a complexação com o material orgânico.

**Tabela 4.** Concentrações de fósforo (P), potássio (K) e cálcio (Ca) das ARC do desmucilador sem tratar (ST), tratada com óxido de cálcio para elevar o pH para 7 (CaO pH 7) e para 12 (CaO pH 12) seguida da filtração em colunas preenchida com o subproduto da indústria cerâmica (SIC) com diferentes proporções quanto a granulometria. Parâmetros da ARC do desmucilador antes do tratamento químico e da filtração: P = 38±0,3; K = 631±4; Ca = 45±3 e Mg = 28±0,2 mg L<sup>-1</sup>

ARC Filtrada	Coluna		
	A	B	C
----- <b>P (mg L<sup>-1</sup>)</b> * -----			
ST	1,85 (±0,37) Ba	4,13 (±0,24) Aa	4,43 (±0,34) Aa
CaO pH 7	1,48 (±0,27) Ba	2,29 (±1,40) ABb	3,13 (±1,49) Aab
CaO pH 12	1,31 (±0,39) Aa	1,78 (±0,54) Ab	2,44 (±0,12) Ab
----- <b>K (mg L<sup>-1</sup>)</b> * -----			
ST	571 (±10) Aa	573 (±23) Aa	599 (±7) Aa
CaO pH 7	537 (±13) Aab	572 (±4) Aa	563 (±17) Aa
CaO pH 12	514 (±33) Ab	513 (±13) Ab	510 (±19) Ab
----- <b>Ca (mg L<sup>-1</sup>)</b> * -----			
ST	830 (±19) Ac	105 (±7) Bc	110 (±5) Bc
CaO pH 7	1122 (±6) Ab	950 (±31) Cb	1012 (±10) Bb
CaO pH 12	1207 (±13) Aa	1076 (±14) Ca	1165 (±26) Ba
----- <b>Mg (mg L<sup>-1</sup>)</b> * -----			
ST	203 (±5) Aa	120 (±6) Ba	118 (±2) Ba
CaO pH 7	131 (±10) Ab	105 (±5) Ba	110 (±7) Ba
CaO pH 12	103 (±13) Ac	66 (±7) Bb	25 (±5) Bb

\* Valores representam as médias de três repetições com seus respectivos desvios-padrão da média entre parênteses. Médias seguidas pela mesma letra maiúscula na linha e minúscula na coluna, não se diferenciam entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade. Coluna A: 100 cm<sup>3</sup> (4 a 8 mm), 300 cm<sup>3</sup> (< 2 mm) e 100 cm<sup>3</sup> (4 a 8 mm); Coluna B: 100 cm<sup>3</sup> (4 a 8 mm), 100 cm<sup>3</sup> (< 1 mm), 200 cm<sup>3</sup> (1 a 2 mm) e 100 cm<sup>3</sup> (4 a 8 mm); Coluna C: 100 cm<sup>3</sup> (4 a 8 mm), 300 cm<sup>3</sup> (1 a 2 mm) e 100 cm<sup>3</sup> (4 a 8 mm). Os limites de quantificação para esses elementos foram: 0,019 mg L<sup>-1</sup> para P; 0,787 mg L<sup>-1</sup> para K; 0,049 mg L<sup>-1</sup> para Ca e 0,019 mg L<sup>-1</sup> para Mg.

A concentração de Mg nas ARC do desmucilador sem tratamento e tratadas quimicamente com CaO pH 7 e 12, após a filtração na coluna A foi maior quando comparadas as colunas B e C. As concentrações desse nutriente nas colunas B e C não diferiram entre si, independente do tratamento que as ARC receberam antes da filtração. Com relação ao tratamento químico que as ARC receberam, após sua filtração na coluna

A, a concentração de Mg aumentou com a quantidade utilizada de CaO, somente na maior dose (CaO pH 12). Para as colunas B e C, a concentração de Mg foi semelhante para a ARC sem tratamento e tratada com CaO para elevar o pH para 7.

Cabe destacar que as concentrações de K, assim como de Ca e Mg nas ARC, são interessantes quando se pensa estrategicamente na reutilização desses efluentes para fertilização da lavoura cafeeira. Esses elementos são macronutrientes, conseqüentemente exigidos e aplicados em maiores concentrações na lavoura. Quando se reutiliza as ARC tratadas tem-se o aporte desses nutrientes no solo com substancial redução na economia com a compra e aplicação de fertilizantes potássicos na lavoura. Além do efeito benéfico do K, deve se avaliar também o efeito benéfico do Ca e do Mg no desenvolvimento radicular e na maior eficiência no processo de absorção pelas raízes. É amplamente difundido o efeito do Ca no desenvolvimento radicular, na estabilidade da membrana plasmática, na formação da parede celular, entre outros. Além disso, tem-se a contribuição do Mg no metabolismo da planta por fazer parte da clorofila e desempenhar importantes funções na ativação enzimática (EPSTEIN; BLOOM, 2006; MALAVOLTA, 2006).

Constata-se também que as ARC apresentam em sua composição diversos elementos encontrados no solo e na planta. Alguns são nutrientes, tais como o nitrogênio, enxofre e cloro (Tabela 5). Deve-se ressaltar que a concentração de N e S analisada no experimento corresponde a formas inorgânicas (amônio e nitrato para N e sulfato para o S) e não a forma orgânica. Embora não tenha sido analisado o N e S total, esses nutrientes estão sendo aportados no solo via aplicação das ARC. A adicional vantagem corresponde ao fato de serem disponibilizados para as plantas na medida em que os compostos orgânicos vão sendo mineralizados pela decomposição microbiológica.

**Tabela 5.** Concentrações do cátion amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) e sódio ( $\text{Na}^+$ ) e dos ânions nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) e cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) das ARC do desmucilador sem tratar (ST) e tratada com óxido de cálcio para elevar o pH para 7 (CaO pH 7) e para 12 (CaO pH 12) seguida da filtragem em colunas preenchida com o subproduto da indústria cerâmica (SIC) com diferentes proporções quanto a granulometria. Atributos da ARC do desmucilador antes do tratamento químico e da filtragem  $\text{NH}_4^+ = 57 \pm 1$ ;  $\text{Na}^+ = 10 \pm 1$ ,  $\text{NO}_3^- = 4,4 \pm 0,8$  e  $\text{Cl}^- = 50 \pm 1 \text{ mg L}^{-1}$

ARC Filtrada	Coluna		
	A	B	C
	----- $\text{NH}_4^+$ (mg L <sup>-1</sup> ) * -----		
ST	41,1 (±5,2) Bb	54,3 (±8,4) Aa	64,2 (±3,20) Aa
CaO pH 7	59,7 (±3,4) Aa	54,0 (±5,1) Aa	53,8 (±4,67) Aa
CaO pH 12	63,3 (±3,4) Aa	60,3 (±8,4) Aa	60,5 (±2,29) Aa
	----- $\text{Na}^+$ (mg L <sup>-1</sup> ) * -----		
ST	20,5 (±1,4) Aa	17,0 (±2,7) Aa	20,8 (±0,57) Aa
CaO pH 7	13,0 (±0,7) Ab	14,3 (±1,4) Aa	13,3 (±1,41) Ab
CaO pH 12	9,95 (±1,7) Ab	14,2 (±6,1) Aa	9,60 (±3,44) Ab
	----- $\text{NO}_3^-$ (mg L <sup>-1</sup> ) * -----		
ST	5,59 (±0,93) Aa	1,45 (±0,25) Ba	4,49 (±0,98) Aa
CaO pH 7	2,75 (±0,86) Ab	2,00 (±0,24) Aa	2,20 (±1,00) Aa
CaO pH 12	1,70 (±0,43) Ab	3,35 (±1,40) Aa	2,17 (±0,60) Aa
	----- $\text{Cl}^-$ (mg L <sup>-1</sup> ) * -----		
ST	99,6 (±6,2) Aa	69,4 (±5,5) Bb	80,4 (±1,0) ABa
CaO pH 7	90,2 (±2,0) Aa	75,6 (±7,7) Ab	75,7 (±7,7) Aa
CaO pH 12	93,5 (±6,1) ABa	115 (±35) Aa	78,7 (±3,1) Ba

\* Valores representam as médias de três repetições com seus respectivos desvios-padrão da média entre parênteses. Médias seguidas pela mesma letra maiúscula na linha e minúscula na coluna, não se diferenciam entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade. Coluna A: 100 cm<sup>3</sup> (4 a 8 mm), 300 cm<sup>3</sup> (< 2 mm) e 100 cm<sup>3</sup> (4 a 8 mm); Coluna B: 100 cm<sup>3</sup> (4 a 8 mm), 100 cm<sup>3</sup> (< 1 mm), 200 cm<sup>3</sup> (1 a 2 mm) e 100 cm<sup>3</sup> (4 a 8 mm); Coluna C: 100 cm<sup>3</sup> (4 a 8 mm), 300 cm<sup>3</sup> (1 a 2 mm) e 100 cm<sup>3</sup> (4 a 8 mm).

Deve-se também atentar para o  $\text{Cl}^-$ . Esse micronutriente é adicionado no solo principalmente via fertilizante potássicos. O cloreto de potássio (KCl) constitui a principal fonte de K utilizada na agricultura. Nesse sentido, a utilização das ARC pode suprir o K sem aportar concentrações equivalentes de Cl, como ocorre na fertilização convencional. Isso pode constituir uma adicional vantagem do uso das ARC, por aportar o K sem adicionar quantidades equivalentes de  $\text{Cl}^-$ . Embora seja muito dinâmico no sistema, o  $\text{Cl}^-$  contribui para o aumento da CE do solo e da lixiviação de cátions para a subsuperfície. Além do  $\text{Cl}^-$ , as ARC também apresentam  $\text{Na}^+$  em sua composição. Embora considerado como elemento benéfico, a concentração de Na nas ARC deve ser

considerara pelo potencial de salinização que esse cátion. Deve-se destacar que sua concentração na ARC não vem da adição de nenhum sal contendo Na no processamento pós-colheita dos frutos do cafeeiro, mas da própria lavoura e da própria água inserida no processamento.

Observa-se que as ARC do desmucilador sem tratamento e tratadas quimicamente com CaO pH 7 e 12 também apresentam na sua composição micronutrientes como o Fe, Mn, Cu e Zn (Tabela 6). As concentrações desses micronutrientes são baixas e tende a reduzir com a elevação do pH. Isso pode ser observado na ARC após receber o tratamento com CaO, as quais possuem pH mais elevado. Mediante a reutilização das ARC, esses elementos serão aportados no sistema, embora em baixas concentrações.

A vantagem do aporte de micronutrientes via ARC, seja da sua própria composição ou da adição visando o seu enriquecimento para utilizá-la na veiculação desse elementos para a lavoura, decorre da afinidade que o Fe, Mn, Cu e Zn possuem de formar quelatos, sobretudo em valores de pH menos ácidos. Segundo Bernert et al. (2015), esses micronutrientes devem ser aplicados na forma de quelatos via fertirrigação e o pH possui importância fundamental para a estabilidade desses complexos. Ainda segundo esses mesmos autores, o pH entre 6 a 8 é importante para manter a estabilidade dos complexos organo-metálicos, sobretudo para o Zn, o qual pode ser trocado pelo Ca em valores de pH mais baixo. Contudo, esses autores alertam que o pH em torno de 6,0 é o mais indicado para evitar a precipitação de elementos como o Fe, prejudicando as tubulações e entupimento do sistema de irrigação.

Os resultados das análises físico-químicas das amostras das ARC antes e após o tratamento estão descritos na tabela 7. Constata-se o efeito dos tratamentos na redução da cor aparente. Na ARC sem tratamento as colunas A e B foram mais eficientes na redução desse atributo quando comparada a coluna C. Com relação às ARC tratadas quimicamente com CaO para elevar o pH para 7 e para 12, o efeito das colunas A, B e C na redução das cores foram semelhantes. Quanto aos tratamentos químicos realizados na ARC, observou-se que os tratamentos com CaO pH 7 e 12 contribuíram para a redução da cor quando filtradas nas colunas B e C.

**Tabela 6.** Concentrações de ferro (Fe), manganês (Mn), cobre (Cu) e zinco (Zn) das ARC do desmucilador sem tratar (ST) e tratada com óxido de cálcio para elevar o pH para 7 (CaO pH 7) e para 12 (CaO pH 12) seguida da filtragem em colunas preenchida com o subproduto da indústria cerâmica (SIC) com diferentes proporções quanto a granulometria. Atributos da ARC do desmucilador antes do tratamento químico e da filtragem Fe = 14±0,2; Mn = 0,72±0,01 Cu = 0,14±0,01 e Zn = 0,21±0,01 mg L<sup>-1</sup>

ARC Filtrada	Coluna		
	A	B	C
----- Fe (mg L <sup>-1</sup> ) * -----			
ST	10,2 (±0,60) Ba	17,6 (±0,60) Aa	17,4 (±0,12) Aa
CaO pH 7	1,37 (±0,05) Ab	1,85 (±0,30) Ab	1,51 (±0,52) Ab
CaO pH 12	1,00 (±0,02) Ab	0,96 (±0,08) Ac	0,88 (±0,06) Ab
----- Mn (mg L <sup>-1</sup> ) * -----			
ST	3,11 (±0,30) Aa	2,61 (±0,10) Ba	2,41 (±0,05) Ba
CaO pH 7	0,55 (±0,03) Bb	1,14 (±0,20) Ab	0,59 (±0,27) Bb
CaO pH 12	0,43 (±0,08) ABb	0,59 (±0,23) Ac	0,13 (±0,02) Bc
----- Cu (mg L <sup>-1</sup> ) * -----			
ST	0,29 (±0,02) Aa	0,22 (±0,01) Ba	0,19 (±0,01) Ba
CaO pH 7	0,15 (±0,02) Ab	0,19 (±0,04) Aa	0,18 (±0,08) Aa
CaO pH 12	0,14 (±0,03) Bb	0,15 (±0,04) Ba	0,23 (±0,01) Aa
----- Zn (mg L <sup>-1</sup> ) * -----			
ST	0,01 <sup>**(&lt;LQ)</sup> (±0,00) Ca	0,21 (±0,02) Aa	0,11 (±0,01) Ba
CaO pH 7	0,01 <sup>**(&lt;LQ)</sup> (±0,00) Aa	0,01 <sup>**(&lt;LQ)</sup> (±0,01) Aa	0,01 <sup>**(&lt;LQ)</sup> (±0,01) Aa
CaO pH 12	0,01 <sup>**(&lt;LQ)</sup> (±0,01) Aa	0,00 <sup>**(&lt;LQ)</sup> (±0,00) Aa	0,00 <sup>**(&lt;LQ)</sup> (±0,00) Aa

\*Valores representam as médias de três repetições com seus respectivos desvios-padrão da média entre parênteses. Médias seguidas pela mesma letra maiúscula na linha e minúscula na coluna, não se diferenciam entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade. Coluna A: 100 cm<sup>3</sup> (4 a 8 mm), 300 cm<sup>3</sup> (< 2 mm) e 100 cm<sup>3</sup> (4 a 8 mm); Coluna B: 100 cm<sup>3</sup> (4 a 8 mm), 100 cm<sup>3</sup> (< 1 mm), 200 cm<sup>3</sup> (1 a 2 mm) e 100 cm<sup>3</sup> (4 a 8 mm); Coluna C: 100 cm<sup>3</sup> (4 a 8 mm), 300 cm<sup>3</sup> (1 a 2 mm) e 100 cm<sup>3</sup> (4 a 8 mm). \*\*Os limites de quantificação (LQ) para esses elementos foram: 0,113 mg L<sup>-1</sup> para Fe; 0,007 mg L<sup>-1</sup> para Mn, 0,009 mg L<sup>-1</sup> para Cu e 0,008 mg L<sup>-1</sup> para Zn. Considerar os valores maior que 0 e menor que o LQ (<LQ).

**Tabela 7.** Caracterização físico-química das ARC do desmucilador sem tratar (ST) e tratada com óxido de cálcio para elevar o pH para 7 (CaO pH 7) e para 12 (CaO pH 12) seguida da filtragem em colunas preenchida com o subproduto da indústria cerâmica (SIC) com diferentes proporções quanto a granulometria (Coluna A, B e C). Parâmetros da ARC do desmucilador antes do tratamento químico e da filtragem: cor = 6300±126 UH; turbidez = 2480±124 UNT, DQO = 25924±260 mg L<sup>-1</sup>, DBO = 5480±550 mg L<sup>-1</sup>, ST = 13240±3040 mg L<sup>-1</sup>, SDT = 2054±254 mg L<sup>-1</sup> e P<sub>T</sub> = 21±3 mg L<sup>-1</sup>

ARC Filtrada	Coluna		
	A	B	C
----- <b>Cor aparente (UH)</b> * -----			
ST	231 (±12) Ba	262 (±160) Ba	650 (±21) Aa
CaO pH 7	188 (±16) Aa	197 (±41) Aab	225 (±8) Ab
CaO pH 12	128 (±9) Aa	128 (±10) Ab	160 (±11) Ab
----- <b>Turbidez (UNT)</b> * -----			
ST	13,7 (±5,8) Ca	37,2 (±6,85) Ba	69,3 (±3,6) Aa
CaO pH 7	15,6 (±4,6) Ba	21,4 (±11,9) ABb	29,3 (±2,1) Ab
CaO pH 12	9,88 (±2,9) Aa	8,52 (±3,97) Ac	9,36 (±2,82) Ac
----- <b>DQO (mg L<sup>-1</sup>)</b> * -----			
ST	14299 (±1569) Bab	15484 (±1486) Ba	19168 (±1264) Aa
CaO pH 7	16526 (±1016) ABa	15692 (±1152) Ba	18689 (±1655) Aa
CaO pH 12	13150 (±759) Bb	16640 (±1068) Aa	17823 (±1166) Aa
----- <b>DBO<sub>5</sub> (mg L<sup>-1</sup>)</b> * -----			
ST	615 (±66) Aa	605 (±8) Aa	674 (±0) Aa
CaO pH 7	613 (±69) Aa	586 (±114) Aa	696 (±0) Aa
CaO pH 12	620 (±32) Aa	589 (±104) Aa	666 (±0) Aa
----- <b>ST (mg L<sup>-1</sup>)</b> * -----			
ST	7260 (±387) Aa	5616 (±207) Bb	6151 (±155) Ba
CaO pH 7	7516 (±91) Aa	7051 (±156) Aa	6856 (±474) Aa
CaO pH 12	7282 (±276) Aa	7067 (±205) Aa	6958 (±989) Aa
----- <b>SDT(calc) (mg L<sup>-1</sup>)</b> * -----			
ST	4425 (±64) Ab	2521 (±26) Bb	2519 (±10) Bc
CaO pH 7	4579 (±114) Aa	4315 (±74) Ba	4345 (±34) Ba
CaO pH 12	4585 (±18) Aa	4256 (±67) Ba	4178 (±32) Bb
----- <b>Pr (mg L<sup>-1</sup>)</b> * -----			
ST	1,17 (±0,25) Ba	1,34 (±1,56) Ba	3,53 (±0,61) Aa
CaO pH 7	1,53 (±0,15) Aa	1,28 (±1,04) Aa	1,73 (±0,67) Ab
CaO pH 12	1,40 (±0,20) Aa	0,64 (±0,46) Aa	1,50 (±0,56) Ab

\* Valores representam as médias de três repetições com seus respectivos desvios-padrão da média entre parênteses. Médias seguidas pela mesma letra minúscula na linha e minúscula na coluna, não se diferenciam entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade. Coluna A: 100 cm<sup>3</sup> (4 a 8 mm), 300 cm<sup>3</sup> (< 2 mm) e 100 cm<sup>3</sup> (4 a 8 mm); Coluna B: 100 cm<sup>3</sup> (4 a 8 mm), 100 cm<sup>3</sup> (< 1 mm), 200 cm<sup>3</sup> (1 a 2 mm) e 100 cm<sup>3</sup> (4 a 8 mm); Coluna C: 100 cm<sup>3</sup> (4 a 8 mm), 300 cm<sup>3</sup> (1 a 2 mm) e 100 cm<sup>3</sup> (4 a 8 mm).

Constata-se também que houve redução da turbidez. Entre as colunas de filtragem, menores valores desse atributo foram quantificados pelos filtrados da coluna A. Com relação ao tratamento químico, a adição de CaO para elevar o pH para 7 e para 12 contribuiu na redução dos valores de turbidez, sobretudo nas colunas B e C. Verificase que embora essas colunas foram menos eficientes na redução desse atributo comparadas a coluna A para a ARC sem tratamento, com o tratamento químico das ARC antes da filtragem, essas colunas B e C se igualaram a coluna A quanto a redução dos valores de turbidez.

Com relação ao DQO, houve redução dos valores, sendo também a coluna A considerada a mais eficiente. Já para  $DBO_5$  não constatou diferença nem entre as colunas e nem entre os tratamentos químicos realizados na ARC com CaO para elevar o pH para 7 e 12. Para ST, a coluna A mais uma vez foi a mais eficiente na redução dos seus valores. O mesmo foi também observado para o  $P_T$ , com igual eficiência das outras colunas (B e C) mediante a filtragem das ARC tratadas quimicamente com CaO para elevar o pH para 7 e 12. Quanto aos  $SDT_{(calc)}$ , os valores elevaram na ARC após filtragem não tendo as colunas e o tratamento químico apresentados diferenças nesses aumentos.

Os resultados comprovam elevadas taxas de eficiência de redução na maioria dos parâmetros físico-químicos analisados, comparados aos parâmetros da ARC antes e após o tratamento químico e a passagem pelas colunas de filtragem (Tabela 8). Com relação à turbidez, a eficiência de remoção em todos os tratamentos foi acima de 95%. Para ST e DQO a maior eficiência de remoção foi de 49% e os valores de SDT aumentaram após a passagem da ARC em todas as colunas.

No estudo de Lo Monaco et al. (2011), utilizaram-se como tratamento da ARC um filtro constituído por pergaminho dos frutos do cafeeiro e, assim como neste estudo, não foi eficiente na redução de SDT. Os autores verificaram ainda que a concentração média no efluente esteve muito acima da concentração no afluente, indicando que o próprio material filtrante contribuiu com o aumento de SDT.

A relação DQO/ $DBO_5$  deste estudo foi muito acima de 2, com valor maior que 4 para a ARC sem filtrar e maior que 23 para a ARC após a filtragem. De acordo com Campos et al. (2010), isto indica que as águas residuárias contêm muito material recalcitrante. Com relação ao  $P_T$ , a eficiência de remoção atingiu até 88%, embora esse elemento não apresente nenhum malefício se presente nas ARC para aplicação no solo com a finalidade de fertilização da lavoura. Conforme já comentado, os solos brasileiros são muito intemperizados, ricos em óxidos de Fe e Al e, portanto, baixa disponibilidade

de P e elevada capacidade de retenção desse elemento (LOPES; GUILHERME; RAMOS, 2012).

**Tabela 8.** Eficiências de redução (%) dos parâmetros das ARC do desmucilador sem tratar (ST) e tratada com óxido de cálcio para elevar o pH para 7 (CaO pH 7) e para 12 (CaO pH 12) seguida da filtragem em colunas preenchida com o subproduto da indústria cerâmica (SIC) com diferentes proporções quanto a granulometria (Coluna A, B e C).

Parâmetros*	----- Coluna A** ----			----- Coluna B** ----			----- Coluna C** ----		
	ST	CaO pH 7	CaO pH 12	ST	CaO pH 7	CaO pH 12	ST	CaO pH 7	CaO pH 12
	----- % -----								
Cor aparente	96	97	98	96	97	98	90	96	97
Turbidez	99	99	100	99	99	100	97	99	100
ST	35	32	34	49	36	36	45	38	37
SDT <sub>(calc)</sub>	115	-115	-123	-34	-110	-107	-34	-112	-103
DQO	45	36	49	40	39	36	26	28	31
DBO <sub>5</sub>	89	89	89	89	89	89	88	87	88
P <sub>T</sub>	94	93	93	94	94	97	83	92	93

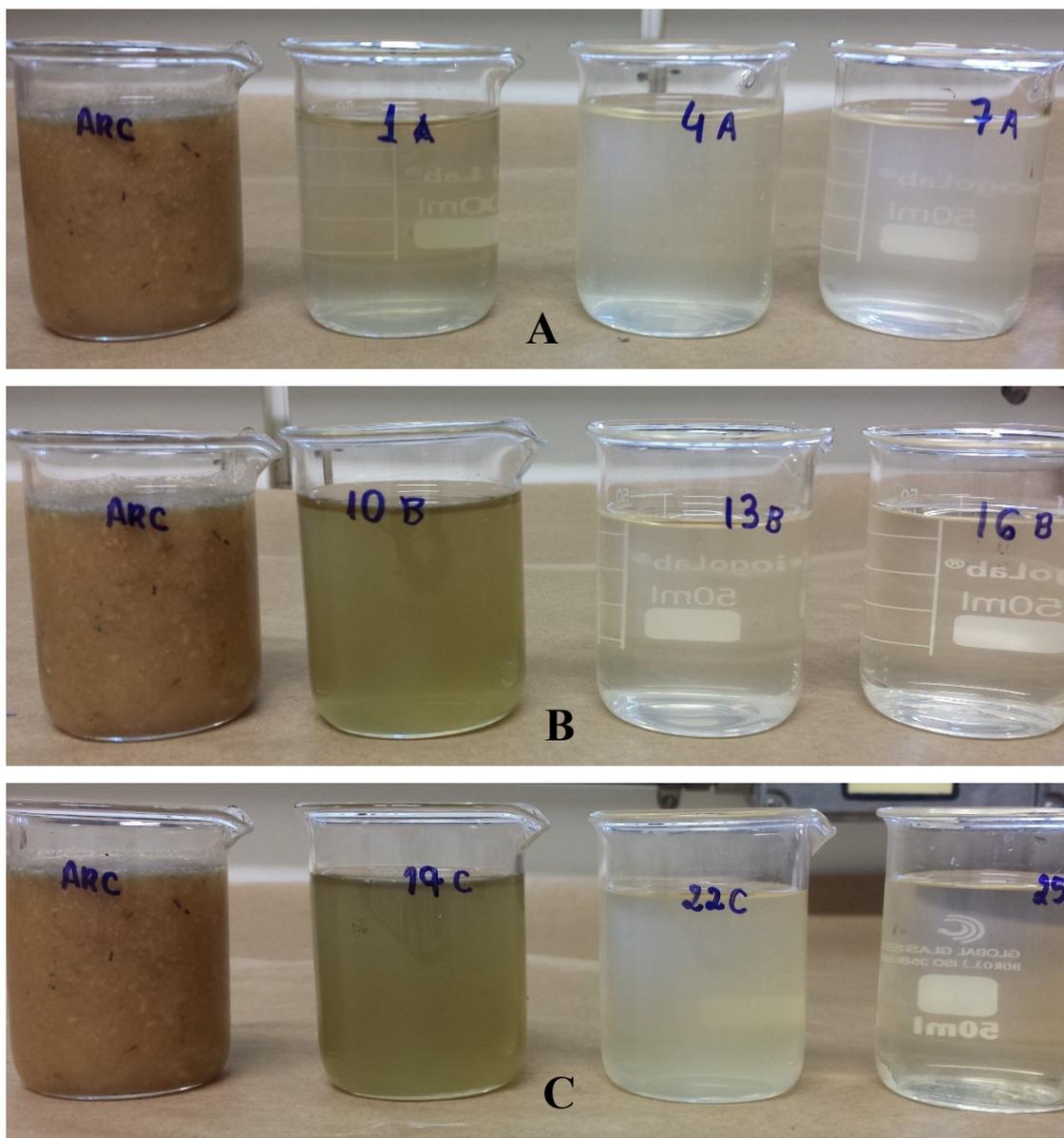
\* ST – sólidos totais; SDT<sub>(calc)</sub> – sólidos dissolvidos totais calculado [Quando CE < 1000  $\mu\text{S cm}^{-1}$ , SDT ( $\text{mg L}^{-1}$ ) = CE x 0,64; quando CE 1000 - 4000  $\mu\text{S cm}^{-1}$ , SDT ( $\text{mg L}^{-1}$ ) = CE x 0,75 e quando CE 4000 - 10000  $\mu\text{S cm}^{-1}$ , calcula-se o SDT ( $\text{mg L}^{-1}$ ) = CE x 0,82]; DQO – demanda química de oxigênio; da DBO<sub>5</sub> – demanda bioquímica de oxigênio e P<sub>T</sub> – fósforo total. Metodologia adaptada do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2011); \*\* Coluna A: 100 cm<sup>3</sup> (4 a 8 mm), 300 cm<sup>3</sup> (< 2 mm) e 100 cm<sup>3</sup> (4 a 8 mm); Coluna B: 100 cm<sup>3</sup> (4 a 8 mm), 100 cm<sup>3</sup> (< 1 mm), 200 cm<sup>3</sup> (1 a 2 mm) e 100 cm<sup>3</sup> (4 a 8 mm); Coluna C: 100 cm<sup>3</sup> (4 a 8 mm), 300 cm<sup>3</sup> (1 a 2 mm) e 100 cm<sup>3</sup> (4 a 8 mm); E.R. (%) - Eficiência de redução em porcentagem, calculada pela diferença dos valores do atributo medido na ARC antes (A<sub>NF</sub>) e após filtragem (A<sub>F</sub>) dividida pelo respectivo valor do atributo da ARC antes da filtragem (A<sub>NF</sub>) multiplicado por 100, conforme equação [ER (%) = (A<sub>NF</sub> - A<sub>F</sub>) \* 100 / A<sub>NF</sub>].

Conforme já enfatizado, a ARC do desmucilador apresenta eleva carga de material orgânico, mas os tratamentos propostos neste estudo tentam a remoção de parte desse material como forma de viabilizar seu uso para aplicação no solo com a finalidade de fertilização da cultura cafeeira. Essa viabilidade aplicação implica em reduzir os particulados para evitar o entupimento dos equipamentos que poderão ser utilizados como forma de tornar mais viável sua reutilização. Batista et al. (2005) também descrevem sobre esse elevado risco de entupimento de emissores.

Além de reduzir os particulados, deve-se atentar também para redução dos riscos potenciais para causar poluição do solo e toxidez nas plantas. Mesmo com essas limitações, estudos demonstram que há a possibilidade de reaproveitamento dos nutrientes contidos na ARC para o cultivo agrícola (FERREIRA et al., 2006). Trabalhos também abordam a utilização de outros efluentes, como aqueles gerados nas estações de tratamentos de esgoto, com ressalvas de que a reutilização deve ser feita de maneira criteriosa, para que não venha ocasionar prejuízos aos solos e provocar contaminação de águas superficiais e subterrâneas (MEDEIROS et al., 2008). Ressalva que também deve ser feita para o presente estudo.

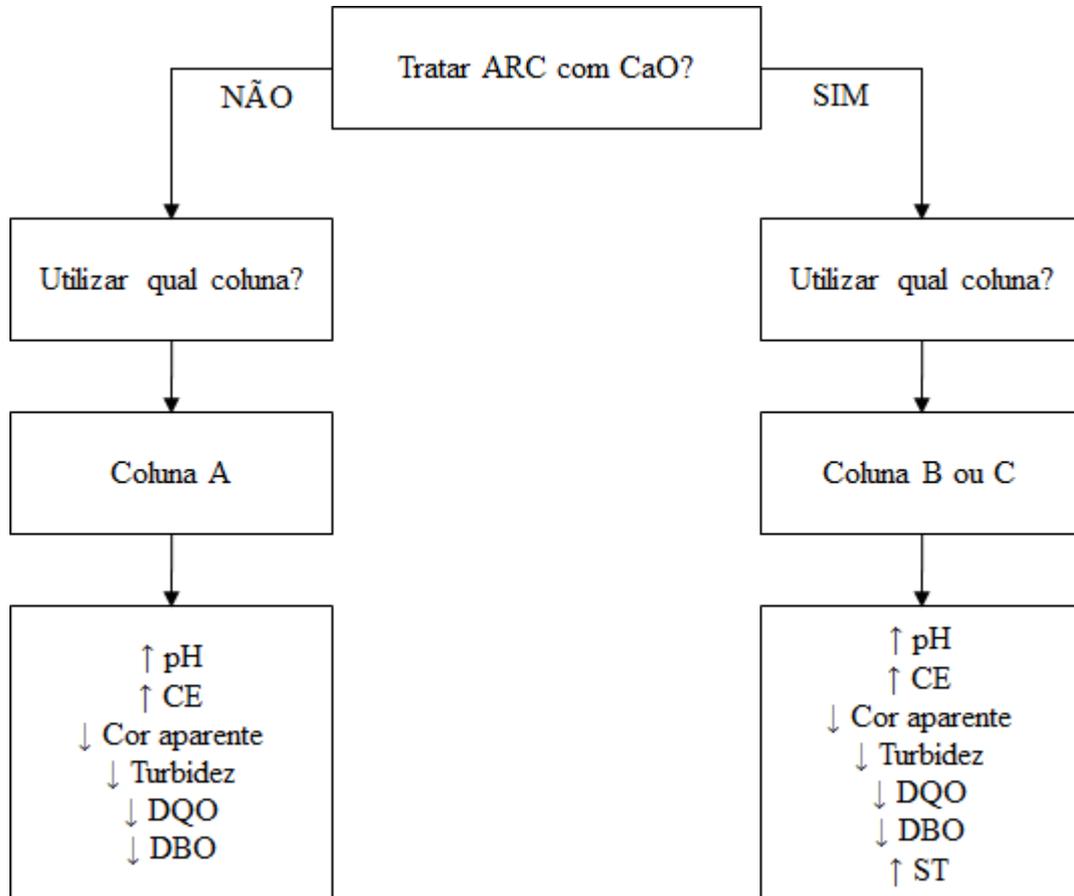
Os resultados encontrados são encorajadores e podem ser visualmente avaliados conforme demonstrado pela figura 13. Tem de se destacar sobre os benefícios de reutilização das ARC com relação ao aporte de material orgânico e nutrientes, com adicional economia na compra de fertilizantes, por meio de uma técnica simples e com custo economicamente viável por envolver a reutilização de outro subproduto (SIC).

Há questões ambientais importantes envolvidas com relação a reutilização de um material que seria armazenado em barragens com riscos potenciais de rompimento e contaminação do lençol freático no caso de vazamentos ou rompimento. Além dessas vantagens, o SIC presente nas colunas poderá ser reutilizado posteriormente ou ser processado nas pilhas de compostagens, devido à matéria orgânica acumulada no processo de filtragem. Também se deve considerar seu uso na veiculação de micronutrientes, como da própria ARC em programas de adubação.



**Figura 13.** Água residuária da cafeicultura (ARC) coletada no desmucilador sem tratar (ST), tratada com óxido de cálcio para elevar o pH para 12 (CaO pH 12) seguida da filtragem em colunas preenchida com o subproduto da indústria cerâmica (SIC) com diferentes proporções quanto a granulometria. **Coluna A:** 100 cm<sup>3</sup> (4 a 8 mm), 300 cm<sup>3</sup> (< 2 mm) e 100 cm<sup>3</sup> (4 a 8 mm); **Coluna B:** 100 cm<sup>3</sup> (4 a 8 mm), 100 cm<sup>3</sup> (< 1 mm), 200 cm<sup>3</sup> (1 a 2 mm) e 100 cm<sup>3</sup> (4 a 8 mm) e **Coluna C:** 100 cm<sup>3</sup> (4 a 8 mm), 300 cm<sup>3</sup> (1 a 2 mm) e 100 cm<sup>3</sup> (4 a 8 mm).

Na figura 14 está representado um fluxograma que sugere qual melhor tipo de tratamento de acordo com os parâmetros que se deseja avaliar.



**Figura 14.** Fluxograma demonstrando o tipo de tratamento a ser utilizado na residuária da cafeicultura (ARC) coletada no desmucilador de acordo com os parâmetros desejados em função dos diferentes tipos de colunas preenchidas com o subproduto da indústria cerâmica (SIC) com diferentes proporções quanto a granulometria. **Coluna A:** 100 cm<sup>3</sup> (4 a 8 mm), 300 cm<sup>3</sup> (< 2 mm) e 100 cm<sup>3</sup> (4 a 8 mm); **Coluna B:** 100 cm<sup>3</sup> (4 a 8 mm), 100 cm<sup>3</sup> (< 1 mm), 200 cm<sup>3</sup> (1 a 2 mm) e 100 cm<sup>3</sup> (4 a 8 mm) e **Coluna C:** 100 cm<sup>3</sup> (4 a 8 mm), 300 cm<sup>3</sup> (1 a 2 mm) e 100 cm<sup>3</sup> (4 a 8 mm). A seta posicionada na frente de cada parâmetro, quando apontada para cima (↑) indica aumento e quanto apontada para baixo (↓) indica redução. Parâmetros: pH – pontencial hidrogeniônico; CE – condutividade eletrolítica; ST – sólidos totais; DQO – demanda química de oxigênio e DBO – demanda bioquímica de oxigênio.

#### 4. CONCLUSÕES

O potencial poluente e fitotóxico da ARC, bem como as características inapropriadas para sua aplicação no solo, reduziram mediante o tratamento com CaO e sua filtragem utilizando o SIC, tornando promissor o seu reaproveitamento para fertilização da lavoura cafeeira. A coluna A foi a mais eficiente na alteração dos atributos das ARC favoráveis para sua reutilização para fertilização da lavoura, destacando-se também a adição de CaO para elevar o pH para 12 como forma de torna-la mais alcalina pensando no seu efeito corretivo e condicionador do solo, por enriquecer a ARC com nutrientes e por contribuir no processo de tratamento, aumentando a eficiência das colunas.

#### 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

As colunas necessitam de aperfeiçoamento para elevar a relação ARC:SIC para viabilizar o tratamento de um maior volume de ARC possível utilizando o menor volume de adsorvente (SIC). Além disso, as colunas para tratamento das ARC necessitam de aperfeiçoamento para tratamentos em grande escala. Concomitantemente, deve-se definir a quantidade, a época e a forma de aplicação que confere maior benefício para a produção e para o ambiente, considerando a possibilidade de sua aplicação no solo via sistema de irrigação, avaliando sobretudo, a uniformidade de vazão e riscos de entupimento dos gotejadores ou de outros sistemas de fertirrigação.

#### 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - APHA; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION - AWWA; WATER ENVIRONMENT FEDERATION - WEF. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21. ed. Washington: APHA/AWWA/WEF, 2011. 1268 p.

BATISTA, R. O.; MATOS, A. T.; CUNHA, F. F.; LO MONACO, P. A. Formação de biofilme em gotejadores aplicando água residuária da despolpa dos frutos do cafeeiro. **Acta Scientiarum: Agronomy**. Maringá, v. 29, n. 3, p. 367-371, 2007.

BATISTA, R. O.; MATOS, A. T.; CUNHA, F. F.; LO MONACO, P. A. Obstrução de gotejadores utilizados para a aplicação de água residuária da despolpa dos frutos do cafeeiro. **Irriga**, Botucatu, v. 10, n. 3, p. 288-294, 2005.

BERNERT, M. R.; ESCHEMBAK, V.; JADOSKI, S. O.; LIMA, A. S.; POTT, C. A. Características do pH e condutividade elétrica no manejo de fertirrigação. **Brazilian Journal of Applied Technology for Agricultural Science**, Guarapuava, v. 8, n. 1, p. 80-87, 2015.

BORÉM, F. M. A. Processamento do café. In: BORÉM, F. M. (Ed.) **Pós-colheita do café**, Lavras: Editora UFLA, 2008, p. 129 – 158.

BRANDÃO, V. S.; MATOS, A. T.; FONTES, M. P. F.; MARTINEZ, M. A. Retenção de poluentes em filtros orgânicos operando com águas residuárias da suinocultura. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 7, n. 2, p. 329-334, 2003.

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 Cafeicultura**, Patrocínio, v. 1, n. 4, 2002.

CAMPOS, C. M. M.; PRADO, M. A. C.; PEREIRA, E. L. Caracterização físico-química, bioquímica e energética da água residuária do café processado por via úmida. **Bioscience Journal**, Uberlândia, v. 26, n. 4, p. 514-524, 2010.

CONSELHO ESTADUAL DE POLÍTICA AMBIENTAL – COPAM; CONSELHO ESTADUAL DE RECURSOS HÍDRICOS DO ESTADO DE MINAS GERAIS – CERH-MG. **Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG nº 01, de 05 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. Disponível em: <<http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=8151>>. Acesso em: 14 jul. 2017.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. **Resolução nº 396, de 07 de abril de 2008**. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. Publicação no Diário Oficial da União – DOU nº de 66 de abril de 2008, Brasília, DF, 2008. Disponível em: <<http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=8013>>. Acesso em: 14 jul. 2017.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente -CONAMA. Publicação no Diário Oficial da União – DOU nº 92 de 16 de maio de 2011, Brasília, DF, 2011. Disponível em:

<<http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=17214>>. Acesso em: 14 jul. 2017.

EPSTEIN, E.; BLOOM, A, J. **Nutrição mineral de plantas**: princípios e perspectivas. 2. ed. Tradução de Maria Edna Tenório Nunes. Londrina: Editora Planta, 2006, 403 p. Título original: Mineral Nutrition of Plantas, 2004.

EUSTAQUIO-JUNIOR, V.; MATOS, A.; LO MONACO, P. A. V.; MATOS, M. P. Eficiência de sistemas de aeração em cascatas no tratamento de águas residuárias do café. **Coffee Science**, Lavras, v. 9, n. 4, p. 435-444, 2014.

FERREIRA, D. F. Sisvar: a computer statistical analysis system. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras: Universidade Federal de Lavras (UFLA), v. 35, n. 6, p. 1039-1042, 2011. Disponível em: <<http://www.dex.ufla.br/~danielff/programas/sisvar.html>>. Acesso em: 27 mai. 2017.

FERREIRA, P.; GARCIA, G. O.; MATOS, A. T.; RUIZ, H. A.; BORGES-JUNIOR, J. C. F. Transporte no solo de solutos presentes na água residuária de café conilon. **Acta Scientiarum: Agronomy**, Maringá, v. 28, n. 1, p. 29-35, 2006.

LO MONACO, P. A. V.; MATOS, A. T.; VIEIRA, G. H. S.; EUSTÁQUIO-JÚNIOR, V. Avaliação do efeito da irrigação no estado nutricional do cafeeiro (*Coffea arabica* L.) após fertirrigação com água residuária. **Coffee Science**, Lavras, v. 6, n. 1, p. 75-82, 2011.

LO MONACO, P. A.V; MATOS, A. T.; MARTINEZ, H. E. P.; FERREIRA, P. A.; RAMOS, M. M. Características químicas do solo após a fertirrigação do cafeeiro com águas residuárias da lavagem e descascamento de seus frutos. **Irriga**, Botucatu, v. 14, n. 3, p. 348-364, 2009.

LOPES, A. S.; GUILHERME, L. R. G.; RAMOS, S. J. The saga of agricultural development of the Brazilian Cerrado. **International Potash Institute**, Latin America, v. s/n, n. 32, p. 29-56, nov. 2012.

MACÊDO, J. A. B. **Métodos laboratoriais de análises físico-químicas e microbiológicas**. 4. ed. Belo Horizonte, 2013. 1056 p.

MACHADO, M. C.; SILVA, J. S.; MATOS, A. T.; LO MONACO, P. A. V. Qualidade das águas residuárias do processo de armazenagem prévia, por imersão, de frutos do cafeeiro. **Engenharia na Agricultura**, Viçosa, v. 20, n. 5, p. 443-452, 2012.

MALAVOLTA, E. **Manual de nutrição mineral de plantas**. São Paulo: Editora Agronômica Ceres, 2006. 638 p.

MARTINS, V. et al. Solubilização de potássio em misturas de verdete e calcário tratadas termoquimicamente. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, Goiânia, v. 45, n. 1, p. 66 -72, 2015.

MEDEIROS, S. S.; SOARES, A. A.; FERREIRA, P. A.; NEVES, J. C. L.; SOUZA, J. A. Utilização de água residuária de origem doméstica na agricultura: estudo do estado

- nutricional do cafeeiro. **Revista Brasileira Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.12, n.2, p.109–115, 2008.
- MELO, A. C. P.; SOUSA, A. P.; CARVALHO, J. J.; SALOMÃO, L. C. Utilização de água residuária do processo pós-colheita do café na produção de mudas de cafeeiro. **Irriga**, Botucatu, v. 16, n. 4, p. 413-423, 2011.
- MOTA, P. R. D.; BOAS, R. L. V.; SOUSA, V. F.; RIBEIRO, V. Q. Desenvolvimento de plantas de crisântemo cultivadas em vaso em resposta a níveis de condutividade elétrica. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 27, p. 164-171, 2007.
- PREZOTTI, L. C.; MORELI, A. P.; SOARES, S. F.; ROCHA, A. C. **Teores de nutrientes nas águas residuárias do café e características químicas do solo após sua aplicação**. Vitória: Incaper, 2012. 24 p.
- REZENDE, F. C.; RIBEIRO, V. B.; ÁVILA, L. F.; FARIA, M. A.; MELLO, C. R. Variabilidade espacial da condutividade elétrica em área com cafeeiro (*Coffea Arabica* L.) adubado via fertirrigação e sistema tradicional. **Coffee Science**, Lavras, v. 6, n. 1, p. 55-64, 2011.
- RIBEIRO, M. S.; LIMA, L. A.; FARIA, F. H. S.; REZENDE, F. C.; FARIA, L. A. Efeitos de águas residuárias de café no crescimento vegetativo de cafeeiros em seu primeiro ano. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 29, n. 4, p. 569-577, 2009.
- RIGUEIRA, R. J. A.; LACERDA-FILHO, A. F.; MATOS, A. T.; DONZELES, S. M. L.; PALACIN, J. J. F. Alteração nas características físicas, químicas e bioquímicas da água no processo de lavagem, despulpa e desmucilagem de frutos do cafeeiro. **Engenharia na Agricultura**, Viçosa, v. 18, n. 2, p. 131-139, 2010.
- SANDRI, D.; MATSURA, E. E.; TESTEZLAF, R. Desenvolvimento da alface Elisa em diferentes sistemas de irrigação com água residuária. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola Ambiental**, Campina Grande, v. 11, n. 1, p.17–29, 2007.
- SILVA, J. S.; BERBERT, P. A. **Colheita, secagem e armazenamento de café**. Viçosa: Aprenda Fácil, 1999. 146 p.
- SILVA, A. A. A.; MEDEIROS, M. E.; SAMPAIO, J. A.; GARRIDO, F. M. S. Verdete de cedro do abaeté como fonte de potássio: caracterização, tratamento térmico e reação com CaO. **Revista Matéria**, Rio de Janeiro, v. 17, n. 3, p. 1062–1074, 2012.
- SOARES, S. F.; DONZELES, S. M. L.; MORELI, A. P.; ROCHA, A. C.; SOARES, G. F.; SOARES, V. F. **Água residuária do café: geração e aproveitamento**. Belo Horizonte: Epamig, n. 30, 2008. 4 p.
- SPARKS, D. L. **Environmental soil chemistry**. San Diego: Academic Press, 1995. 267 p.