

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

AMANDA COSTA PORTES

**PRÉ-TRATAMENTO DE EFLUENTE DE
MICROCERVEJARIA POR ADSORÇÃO EMPREGANDO
ADSORVENTES ALTERNATIVOS**

DISSERTAÇÃO

CURITIBA

2016

AMANDA COSTA PORTES

**PRÉ-TRATAMENTO DE EFLUENTE DE
MICROCERVEJARIA POR ADSORÇÃO EMPREGANDO
ADSORVENTES ALTERNATIVOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil (Área de concentração: Meio Ambiente. Linha de Pesquisa: Saneamento e Recursos Hídricos).

Orientador: Prof. Dr. Flavio Bentes Freire.

Co-orientador: Prof^ª. Dra. Sheila Regina Oro.

CURITIBA

2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

P849p Portes, Amanda Costa
2016 Pré-tratamento de efluente de microcervejaria por
adsorção empregando adsorventes alternativos / Amanda
Costa Portes.-- 2016.
87 f.: il.; 30 cm

Texto em português, com resumo em inglês.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica
Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Civil. Área de concentração: Meio Ambiente. Linha
de Pesquisa: Saneamento e Recursos Hídricos, Curitiba,
2016.
Bibliografia: p. 81-88.

1. Engenharia civil - Dissertações. 2. Análise fatorial.
3. Cerâmica. 4. Materiais de construção - Resíduos.
5. Adsorção. I. Freire, Flávio Bentes. II. Oro, Sheila
Regina. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná
- Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil. IV.
Título.

CDD: Ed. 22 -- 624

Biblioteca Ecoville da UTFPR, Câmpus Curitiba



TERMO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO N.º 092

PRÉ-TRATAMENTO DE EFLUENTE DE MICROERVEJARIA ATRAVÉS DE ADSORÇÃO EMPREGANDO ADSORVENTES ALTERNATIVOS

POR

AMANDA COSTA PORTES

Esta dissertação foi apresentada às 14:00 do dia 11 de julho de 2016, como requisito parcial para a obtenção do título de **MESTRE EM ENGENHARIA CIVIL**, área de Meio Ambiente, Linha de pesquisa Saneamento e Recursos Hídricos, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR. O Candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho APROVADO.
(aprovado / reprovado)

Prof. Dr. Flávio Bentes Freire
(Orientador - UTFPR)

Profa. Dra. Sheila Regina Oro
(Coorientadora - UTFPR)

Prof. Dr. Karina Querne de Carvalho Passig
(UTFPR)

Profa. Dra. Cristina Benincá
(FURG)

Visto da Coordenação:

Prof. Dr. Ronaldo Luis dos Santos Izzo
Coordenador do PPGEC

Dedico este trabalho à minha mãe, Débora, mulher forte e vencedora, que me ensinou a acreditar em mim mesma e seguir em frente com a cabeça erguida sempre.

AGRADECIMENTOS

Desafio ainda maior do que escrever essa dissertação, foi saber agradecer através de palavras às pessoas que fizeram parte dessa trajetória.

Em primeiro lugar, agradeço a minha mãe por sempre me guiar com tanto amor e dedicação, por iluminar a minha vida em tempos difíceis, me apoiar incondicionalmente e por nunca deixar de acreditar em mim, mesmo quando nem eu mesma acreditava.

Ao meu querido tio Frederico, que é meu grande mentor, agradeço por acreditar tanto no meu potencial, pelo carinho, amor e cuidado que sempre teve comigo, e por me instruir com tanto discernimento.

À Larissa Fernandes por todo apoio e incentivo na vida acadêmica e profissional e pela amizade que aprendemos a cultivar ao longo do tempo.

À família Ichikawa por me acolherem com tanto carinho como parte da família. Agradeço por todos os momentos inestimáveis que passamos juntos, por todo apoio que sempre me deram e pelos valores aprendidos.

Ao meu namorado Nei, agradeço por estar ao meu lado me dando força nos momentos difíceis e por tantos momentos da mais pura felicidade que vivemos e ainda viveremos.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Flavio Freire, por quem cultivo muito carinho, agradeço pela parceria, pela paciência e por todo conhecimento adquirido.

À minha co-orientadora, Prof. Dra. Sheila Oro, por ter aceitado fazer parte deste trabalho. Agradeço pela boa vontade e por todo conhecimento adquirido.

À Prof. Dra. Karina Carvalho, um dos maiores corações que eu tive o prazer de conhecer, pelas importantes sugestões e conselhos dados neste trabalho e por ter se importado tanto comigo ao longo da minha passagem pela UTFPR.

À minha amiga e grande companheira Nayara Romano, agradeço pela amizade tão espontânea e pela energia sempre boa que compartilhamos.

Ao técnico do Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais da UTFPR, Alexandre José Gonçalves, pelo auxílio nas análises de MEV e EDS realizadas com tanta solicitude.

À querida colega Fernanda Feltrim por ter me auxiliado com tanta atenção e boa vontade.

Aos colegas do Laboratório de Saneamento da UTFPR pela parceria, companhia e pelo auxílio na parte prática do trabalho.

A todos os professores e colaboradores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da UTFPR.

E por fim, agradeço a Deus, à vida, a algo maior, a mim mesma ou ao universo que conspira, depende do ponto de vista, que eu mesma ainda não sei.

*“Não há virtude nem vitória mais bela
do que comandar e vencer a si mesmo”*

(Bantôme)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Localização geográfica das microcervejarias no Brasil	22
Figura 2: Etapas genéricas da produção de cerveja	23
Figura 3: Fluxograma genérico do processo de produção de cerveja	31
Figura 4: Momento da coleta do efluente de cervejaria	44
Figura 5: Efluente depois de 24h de repouso para decantação de sólidos.....	45
Figura 6: Obtenção da cerâmica	47
Figura 7: Maceração da cerâmica para obtenção da granulometria desejada.....	48
Figura 8: Processo de britagem dos RCCR	49
Figura 9: Coleta dos RCCR.....	50
Figura 10: Materiais adsorventes analisados	51
Figura 11: Procedimentos e aparatos das análises de MEV e EDS.....	56
Figura 12: Fotomicrografias dos materiais adsorventes obtidas por MEV	62
Figura 13: Análise composicional do CA obtida através de EDS.....	63
Figura 14: Análise composicional da cerâmica obtida através de EDS	64
Figura 15: Análise composicional dos resíduos de construção civil reciclados obtida através de EDS	64
Figura 16: a) Gráfico de Pareto para os efeitos padronizados para adsorção de DQO em carvão ativado. b) Probabilidade normal dos efeitos padronizados para adsorção de DQO em carvão ativado.....	68
Figura 17: a) Gráfico de Pareto para os efeitos padronizados para adsorção de DQO em cerâmica. b) Probabilidade normal dos efeitos padronizados para adsorção de DQO em cerâmica.....	70
Figura 18: Gráficos de efeitos principais para concentração inicial (C_0)	71
Figura 19: Gráficos de efeitos principais para concentração inicial (C_0)	73
Figura 20: Gráficos de efeitos principais para concentração inicial (C_0)	75
Figura 21: a) Gráfico de interação dos fatores m e C_0 para CA. b) Gráfico de interação dos fatores m e C_0 para CE. c) Gráfico de interação dos fatores m e C_0 para RCCR.....	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Maiores produtores globais de cerveja em 2014	20
Tabela 2: Maiores consumidores globais de cerveja em 2014	21
Tabela 3: Características físico-químicas de efluentes de cervejaria	31
Tabela 4: Valores de DQO em efluentes de cervejaria segundo alguns autores	32
Tabela 5: Características físico-químicas dos adsorventes.....	51
Tabela 6: Granulometria do CAG	54
Tabela 7: Granulometria dos RCCR.....	54
Tabela 8: Planejamento fatorial completo 2^4 com dois pontos centrais	58
Tabela 9: Características do efluente de microcervejaria bruto	59
Tabela 10: Diluições utilizadas e seus respectivos valores para DQO.....	60
Tabela 11: Ajustes fatoriais para CA, CE e RCCR: efeitos e coeficientes estimados para a resposta q.....	66
Tabela 12: Eficiências dos adsorventes em relação a remoção de DQO do efluente.....	78

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Principais diferenças entre adsorção física e adsorção química.....	36
Quadro 2: Parâmetros do efluente a serem analisados e seus respectivos métodos de caracterização.....	46

LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS, ABREVIATURAS

- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas;
- APHA - *American Public Health Association*;
- Co - Concentração inicial de matéria orgânica no efluente em termos de DQO (mg.L^{-1});
- CA - Carvão ativado;
- CAG - Carvão ativado granular;
- CE - Cerâmica;
- CERVBRASIL - Associação Brasileira da Indústria da Cerveja;
- Cf - Valor de DQO final após o ensaio de adsorção em batelada (mg.L^{-1});
- CO₂ - Dióxido de carbono;
- DBO - Demanda Bioquímica de Oxigênio (mg.L^{-1});
- DQO - Demanda Química de Oxigênio (mg.L^{-1});
- EDS - Espectroscopia de Energia Dispersiva;
- m - Massa de adsorvente (g);
- MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura;
- Mintel - Agência de Inteligência de Mercado;
- NBR - Norma Brasileira;
- pH - Potencial Hidrogeniônico;
- PIB - Produto Interno Bruto;
- q - Quantidade de DQO adsorvida por unidade de adsorvente (mg.g^{-1});
- RCCR - Resíduos de construção civil reciclados;
- rpm - Rotações por minuto;
- ST - Sólidos Totais (mg.L^{-1});
- STF - Sólidos Totais Fixos (mg.L^{-1});
- STV - Sólidos Totais Voláteis (mg.L^{-1});
- SST - Sólidos Suspensos Totais (mg.L^{-1});
- SDT - Sólidos Dissolvidos Totais (mg.L^{-1});
- t - Tempo de contato entre adsorvato e adsorvente, (h);
- T - Temperatura, (°C);
- UTFPR - Universidade Tecnológica Federal do Paraná;
- V - Volume de efluente colocado em contato com o adsorvente (mL).

RESUMO

PORTES, Amanda C. **Pré-tratamento de efluente de microcervejaria por adsorção empregando adsorventes alternativos**. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba. 2016.

A concentração de matéria orgânica em efluentes de microcervejarias varia entre 2000 e 200.000 mg.L⁻¹ de demanda química de oxigênio (DQO). O objetivo deste trabalho foi avaliar o uso de resíduos de olaria (restos de cerâmica) (CE) e de resíduos sólidos da construção civil reciclados (RCCR) como adsorventes alternativos no pré-tratamento de efluente de uma microcervejaria localizada na região de Curitiba. O carvão ativado (CA) foi utilizado como referência para avaliar o potencial de remoção de matéria orgânica dos adsorventes alternativos. A fim de reduzir o número de ensaios e se descobrir quais são os fatores e suas interações que influenciam no processo de adsorção, um planejamento fatorial 2⁴ com dois pontos centrais foi realizado, considerando como fatores independentes a massa de adsorvente (m), tempo de contato entre adsorvato e adsorvente (t), concentração inicial de adsorvato (Co) e o pH. Os níveis estudados foram de 5g e 10g para m, 1h e 3h para t, 1100 mg.L⁻¹ e 3500 mg.L⁻¹ para Co e 3 e 7 para pH. A variável resposta analisada foi a quantidade de matéria orgânica adsorvida, em termos de DQO, por unidade de adsorvente. Com base nos resultados obtidos, foi possível concluir que o fator que mais interferiu no processo de adsorção para os três adsorventes analisados foi Co, apresentando um efeito de 21,0375 (em média) sobre a resposta utilizando CA, 16,5563 utilizando CE e 10,956 utilizando RCCR. O segundo fator mais importante foi m, que apresentou efeito de -8,1250 utilizando CA, -7,7188 utilizando CE e 4,919 utilizando RCCR. O terceiro fator mais relevante foi a interação dos fatores Co e m, apresentando efeitos de -9,9125, -7,2187 e -3,644 em média utilizando CA, CE e RCCR, respectivamente. A adsorção foi favorecida em níveis altos (+) de Co, e em níveis baixos (-) de m. Os fatores pH e t não mostraram efeitos de grande magnitude. Os valores de R² encontrados para foram de 100%, 99,99% e 88,49% respectivamente, para CA, CE e RCCR, indicando que os modelos quadráticos representam muito bem a relação dos fatores e a variável resposta. O comportamento da CE como adsorvente no pré-tratamento do efluente de microcervejaria foi bastante similar ao do CA, apresentando até 63% de remoção de DQO nas condições operacionais estudadas, enquanto que os RCCR alcançaram eficiência de até 40%. Pôde-se concluir que ambos os adsorventes alternativos analisados têm potencial de utilização no pré-tratamento do efluente de microcervejaria.

Palavras-chave: planejamento fatorial, cerâmica, resíduos de construção civil reciclados, adsorção em batelada.

ABSTRACT

PORTES, Amanda C. **Pretreatment of craft brewery wastewater through adsorption using alternative adsorbents.** 2016. Dissertation (Master in Civil Engineering). Graduate Program in Civil Engineering. Federal Technological University of Paraná. Curitiba. 2016.

The organic matter present on craft brewery wastewater goes from 2000 mg.L⁻¹ to 200.000 mg.L⁻¹ of chemical oxygen demand (COD). The main goal of this study was to evaluate the use of pottery residues (clay ceramic) (CE) and recycled building construction wastes as alternative adsorbents in the pretreatment of craft beer wastewater based in Curitiba. Activated charcoal (CA) was used as reference for evaluating the potential of alternative adsorbents. In order to reduce the total number of experiments to achieve the best conditions of the batch adsorption and to figure out which factors and their interactions influence on adsorption process, a full 2⁴ factorial design with two central point was carried out, considering as independent factors mass of adsorbent (m), time of contact (t), the initial COD concentration (Co) and pH. The levels analyzed were 5g and 10g to m, 1h and 3h to t, 1100 mg.L⁻¹ and 3500 mg.L⁻¹ to Co and 3 and 7 to pH. The response considered was the amount of organic matter adsorbed in terms of COD per unit of adsorbent. The results indicated that the factor that has more interference on the adsorption process for the three adsorbents was Co, presenting an average effect of 21.0375 on the response applying CA; 16.5563 applying CE and 10.956 applying RCCR. The second most important factor was m, which had an effect of -8.1250 applying CA, -7.7188 applying CE and 4,919 applying RCCR. The third most important factor was the interaction of the factors Co and m, presenting an average effect of -9.9125, -7.2187 and -3.644 on average using CA, CE and RCCR respectively. Adsorption of organic matter was favored at high levels (+) of Co, and low levels (-) of m. The pH and t factors have not shown great porpotion effects. The R² values found were 100%, 99.99% and 88.49% respectively for CA, CE and RCCR, indicating that the aquared models are good representatives of the relation between the factors and the response. The CE behavior as an adsorbent on the craft beer wastewater pretreatment was very similar to the CA, showing up to 63% of COD removal on the studied operacional conditions, while the RCCR reached 40%. The conclusion is that both alternative adsorbents analyzed are able to be used on the craft beer wastewater pretreatment process.

Keywords: factorial design, pottery residues, recycled building construction wastes, batch adsorption.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	16
1.1	Objetivos.....	19
1.1.1	Objetivo Geral.....	19
1.1.2	Objetivos Específicos.....	19
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
2.1	Panorama da produção de cerveja.....	20
2.2	Processo de produção de cerveja.....	23
2.2	Efluentes gerados.....	30
2.3	Tratamento usual dos efluentes.....	32
2.4	Processos de adsorção.....	34
2.4.1	Adsorção por Carvão Ativado.....	38
2.4.2	Adsorção por Cerâmica.....	39
2.4.3	Adsorção por resíduos sólidos da construção civil reciclados.....	40
2.5	Planejamento Fatorial.....	41
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	44
3.1	Coleta e caracterização do efluente de cervejaria.....	44
3.2	Obtenção e caracterização dos materiais adsorventes.....	46
3.3	Análises de MEV e EDS.....	55
3.4	Planejamento fatorial dos ensaios de adsorção.....	56
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	59
4.1	Caracterização do efluente.....	59
4.2	Análises de MEV e EDS dos materiais adsorventes.....	61
4.3	Ensaio de adsorção.....	65
4.3.1	Efeitos da concentração inicial (Co).....	72

4.3.2	Efeitos da massa de adsorvente (m)	74
4.3.3	Efeitos da interação m x Co	76
4.3.4	Eficiências.....	78
5	CONCLUSÕES.....	79
6	REFERÊNCIAS	81

1. INTRODUÇÃO

O Brasil está entre os três maiores fabricantes de cerveja do mundo, com 53 fábricas de grande e médio porte distribuídas em todo o território. O setor representa 2% do PIB brasileiro e gera 2,7 milhões de empregos por ano, chegando a recolher mais de R\$ 21 bilhões em tributos no país. Além disso, a indústria cervejeira realizou investimentos em todo o Brasil, chegando a aproximadamente R\$ 17 bilhões de aportes no biênio 2010-2013. Dentro do país, a cerveja é um produto popular de grande tradição, sendo o tipo de bebida alcoólica mais consumida (CERVBRASIL, 2014).

Em termos de consumo mundial, China, Estados Unidos e Brasil lideram o *ranking*. Entretanto, no que se refere ao consumo mundial per capita, os primeiros países são a República Tcheca, Alemanha e Áustria. Isto mostra a possibilidade de crescimento do cenário cervejeiro, visto que os países com maior número de habitantes apresentam consumo per capita significativamente menor do que a República Tcheca, que lidera o ranking com consumo per capita de 144 litros. Ou seja, no caso de incrementos no consumo per capita destes países cujas populações são mais expressivas, há tendências de um aumento apreciável da demanda interna (BARTH HAAS GROUP, 2013).

Diante deste quadro de crescimento, tem sentido a preocupação sobre o impacto que esse setor pode causar em relação ao ambiente e ao consumo de recursos naturais. É uma forte característica da indústria cervejeira o consumo de grande quantidade de água, que deve apresentar qualidade. Estima-se que para a produção de 1 litro de cerveja são gerados de 3 a 10 litros de efluentes em função dos tipos de processos usados. Além de incorporarem altas vazões, os efluentes apresentam valores consideráveis de matéria orgânica, podendo chegar a valores da ordem de 150.000 mg.L⁻¹ de DQO, e faixas de pH extremas, em função da natureza das operações empregadas. Assim sendo, pode-se dizer que os principais aspectos ambientais da produção de cerveja são oriundos do alto consumo de água, geração de resíduos sólidos úmidos, geração de efluentes com elevada carga orgânica, entre outros. (KANAGACHANDRAN & JAYERANTENE, 2006; SELUY & ISLA, 2014).

Desta forma, entende-se que os efluentes de cervejarias em geral se caracterizam pelo elevado potencial poluidor, ao passo que os padrões de descarte de efluentes no Brasil apresentam-se cada vez mais restritivos, evidenciando a necessidade de eficiente processo de tratamento do efluente antes do descarte. Tais padrões estão

previstos na resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) n° 357 de 17 de março de 2005, complementada pela CONAMA 430 (BRASIL, 2011).

De modo geral, a forma de tratamento do efluente depende diretamente de suas características particulares tanto qualitativas quanto quantitativas, as quais variam de acordo com o tipo de cerveja produzido, a tecnologia aplicada, o processo de fabricação, entre outros fatores. Diferentes formas de tratamento podem ser utilizadas na indústria cervejeira, porém, dentre as usuais formas de tratamento destacam-se os processos biológicos, sendo que em alguns casos utiliza-se a combinação com processos físico-químicos. Contudo, algumas características da geração e do próprio efluente podem impor algumas dificuldades ao tratamento biológico, como por exemplo, a intermitência na produção e geração de uma vazão que não seja capaz de alimentar continuamente um reator biológico (mesmo em reatores de batelada, a biomassa pode ficar inativa acima do tempo recomendado) ou até mesmo o efluente apresentar características particulares que não sejam favoráveis ao tratamento biológico (SIMATE *et al.*, 2011).

Evidentemente, as indústrias tentam manter os custos de minimização de resíduos tão baixos quanto possível, ao passo que a legislação pertinente se mantém restritiva. Um grande aspecto das cervejarias artesanais ou microcervejarias é que na grande maioria dos casos não possuem sistema de tratamento de efluentes adequado ou apenas descartam seus efluentes na rede pública de esgotos causando sobrecarga no sistema de tratamento ou poluindo os corpos hídricos. A fim de minimizar a poluição do meio ambiente, preservar o destino final do efluente e atender à legislação, faz-se necessário tratamento eficaz e seguro dos efluentes de microcervejarias, de modo a minimizar seus possíveis impactos. Portanto, essas particularidades de cervejarias, principalmente de pequeno porte, demandam estudos que englobem tratamento de efluentes além do biológico.

Dentre os processos de tratamento de efluentes industriais, o processo de adsorção, dentre outras técnicas, se destaca em função de sua eficiência no que diz respeito a remoção de compostos orgânicos e inorgânicos persistentes como surfactantes, pesticidas e moléculas aromáticas e também da remoção de cor, característica presente em inúmeros efluentes industriais. O carvão ativado é o mineral que mais se destaca para este fim. Esse fato está relacionado com suas características, tais como, elevada área superficial, estrutura de microporos, elevada capacidade de adsorção e alto grau de reatividade superficial. No entanto, seu emprego é limitado em

função do elevado custo. Surge então a demanda por estudos de adsorventes alternativos que unam uma boa capacidade de adsorção e disponibilidade com custos menores em relação aos adsorventes convencionais (BRASIL *et al.*, 2007).

Neste contexto, no presente trabalho foi avaliado o desempenho da cerâmica de argila e de resíduos sólidos da construção civil como adsorventes alternativos na redução de matéria orgânica em efluente de microcervejaria.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho foi avaliar a viabilidade do uso da cerâmica de argila (CE) e de resíduos da construção civil reciclados (RCCR) como adsorventes alternativos no pré-tratamento de efluente de microcervejaria, tendo como referência o carvão ativado (CA).

1.1.2 Objetivos Específicos

Para alcance do objetivo geral, foram propostos os seguintes objetivos específicos:

- Através de um planejamento fatorial dos experimentos, avaliar e comparar os desempenhos da CE e dos RCCR como adsorventes alternativos em relação ao desempenho do CA, tendo como resposta remoção de matéria orgânica do efluente de microcervejaria, em termos de DQO;
- Analisar as principais características dos materiais adsorventes através de análises físico-químicas, MEV e EDS;
- Verificar os fatores intervenientes e suas interações no processo adsorativo para os três materiais adsorventes;
- Verificar e estimar quantitativamente a magnitude dos efeitos de cada fator e suas interações na variável resposta e;
- Obter um modelo que represente a variável resposta analisada (q) para cada um dos adsorventes em estudo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Panorama da produção de cerveja

Nos últimos 10 anos, a produção mundial de cerveja cresceu cerca de 36% em volume. Em 2013, a produção ultrapassou 192 milhões de litros, 0,7% a mais do que no ano anterior, atingindo o recorde de 29 anos consecutivos de crescimento. A lista dos maiores produtores do mundo é atualmente liderada pela China, seguida pelos Estados Unidos e pelo Brasil, que ocupa o terceiro lugar no ranking, conforme indicado na Tabela 1. A China, como maior produtor do mundo pelo 13º ano consecutivo, apresentou uma queda de 3,1% na produção em relação ao ano anterior. Por outro lado, os Estados Unidos e o Brasil apresentaram incrementos de 0,2% e 5,0%, respectivamente, na produção anual em relação ao ano anterior.

Segundo a *Brewers Association* dos Estados Unidos, a produção aumentou ligeiramente no país devido ao crescimento da popularidade da indústria de cerveja artesanal, principalmente entre gerações mais jovens. A proporção de volume de cerveja artesanal do mercado deste setor nos Estados Unidos em 2014 foi de 11%, atingindo dois dígitos pela primeira vez. Já no Brasil, o significativo incremento na produção se deve à realização da Copa do Mundo de Futebol (KIRIN HOLDINGS, 2014).

Tabela 1- Maiores produtores globais de cerveja em 2014

Ranking	País	Volume de produção (m³)
1º	China	44.933.300
2º	Estados Unidos	22.547.400
3º	Brasil	14.147.000
4º	Alemanha	9.560.000
5º	México	8.200.000
6º	Rússia	7.636.100
7º	Japão	5.468.600

Fonte: Kirin Holdings (2015)

A produção global de cerveja atingiu a marca de 191 milhões de m³ em 2014, uma redução de 0,5% em relação ao ano anterior, registrando um declínio na produção pela primeira vez em 30 anos. Contudo, em relação a uma década atrás, a produção de cerveja mundial em 2014 aumentou em cerca de 37,26 milhões de m³

(crescimento de 24,2%). Em termos de diferença do volume de produção, a China apresentou um aumento de cerca de 17.180 mil m³, seguido pelo Brasil (cerca de 5,42 milhões de m³).

Os sete países que mais consumiram cerveja no ano de 2014 estão listados na Tabela 2. O consumo mundial de cerveja em 2014 foi de aproximadamente 189.060 milhões de m³, um aumento de 0,4% em relação ao ano anterior, marcando o 29º ano consecutivo de aumento. Impulsionada pelo crescimento populacional e por sua economia em constante expansão, a China permaneceu como o maior país consumidor de cerveja do mundo pelo 12º ano consecutivo desde 2003, levando a Ásia a ter uma participação de 33,2% no mercado mundial.

De acordo com uma pesquisa realizada pela *Canadean Ltd Research Reports*, o incremento de 0,5% no consumo de cerveja que ocorreu nos Estados Unidos foi devido a um aumento no consumo de cerveja artesanal, que chegou a 15% em relação ao ano anterior. Já no Brasil, o consumo anual de cerveja em 2014 aumentou 5,0% em relação ao ano anterior, como resultado da Copa do Mundo de Futebol e do Carnaval (KIRIN HOLDINGS, 2015). Além disso, o mercado brasileiro de cervejas vem passando por uma grande mudança nos últimos anos: a expansão das microcervejarias.

Tabela 2 - Maiores consumidores globais de cerveja em 2014

Ranking	País	Consumo (em milhares de m ³)
1º	China	44.853
2º	Estados Unidos	24.172
3º	Brasil	13.143
4º	Rússia	10.012
5º	Alemanha	8.441
6º	México	6.908
7º	Japão	4.407

Fonte: Kirin Holdings (2015)

Apesar de a estrutura do mercado brasileiro de cerveja ser concentrada majoritariamente em grandes cervejarias, nota-se o crescimento cada vez maior do número de microcervejarias, acompanhando a tendência já existente em outros países. Estas microcervejarias, que representam as pequenas unidades de produção, com apelo artesanal e gastronômico, apresentam processos de produção tradicionais e vêm sendo

Devido à necessidade de profissionais treinados e ao custo inerente, muitas microcervejarias brasileiras não possuem suporte próprio para pesquisa e tratamento de seus rejeitos e têm dificuldades de se enquadrar às regulamentações. No entanto, com o constante crescimento do setor e rigorosa fiscalização, se intensifica a necessidade de adequação dessas microempresas à legislação.

2.2 Processo de produção de cerveja

Segundo o artigo 36 do Decreto n° 6.871, de 4 de junho de 2009, que regulamenta a Lei n° 8.918 de 14 de julho de 1994, a cerveja é a bebida obtida pela fermentação alcoólica do mosto cervejeiro oriundo do malte de cevada e água potável, por ação da levedura, com adição de lúpulo. Embora existam variações de aromas e sabores entre as cervejas fabricadas pelas grandes indústrias e aquelas produzidas por microcervejarias, ou mesmo por cervejarias artesanais, elas são produzidas seguindo basicamente o mesmo processo de fabricação (CERVIERI JR *et al.*, 2014).

A fermentação é a principal etapa do processo de produção e consiste na conversão dos açúcares presentes nos grãos da cevada em álcool. Posteriormente, são realizadas etapas de tratamento da cerveja de acordo com os objetivos finais para cada tipo de bebida, que irão conferir as características de sabor, odor e textura desejadas no produto final. A descrição de um processo genérico pode ser sintetizada pelas etapas de: obtenção do malte, preparo do mosto, fermentação, processamento da cerveja e envase (SANTOS & RIBEIRO, 2005), apresentadas na Figura 2. Entretanto, em função das particularidades de cada cervejaria e de seus produtos finais, podem existir diferenças em plantas reais.



Figura 2 - Etapas genéricas da produção de cerveja.

FONTE: Santos & Ribeiro, 2005.

3.2.1. Obtenção do Malte

A cerveja é produzida a partir do malte, produto resultante da germinação parcial dos grãos da cevada. No entanto, a legislação brasileira, citada no item anterior, permite que parte do malte seja substituída por outras fontes de carboidratos fermentáveis, denominadas adjuntos cervejeiros, em uma proporção de até 45% em peso. Os adjuntos cervejeiros são cereais não maltados, amidos e açúcares de origem vegetal, aptos ao consumo humano, sendo o milho, o trigo e o arroz os mais empregados pelas cervejarias brasileiras, em função de diferentes características organolépticas ou até mesmo do custo de cada tipo de cerveja (CERVIERI JR *et al.*, 2014; SEBRAE, 2014).

De acordo com Santos & Ribeiro (2005), as principais fases da obtenção do malte são: limpeza e seleção de grãos de cevada, embebição e geminação, e secagem do malte.

Na primeira fase, os grãos de cevada, principal matéria-prima, são recebidos e submetidos a um processo de limpeza em instalações dedicadas a este propósito, conhecidas com maltarias, que podem ou não ser anexas à fábrica. Depois de limpos, estes grãos passam por uma seleção, de acordo com seu tamanho, a fim da obtenção de um malte homogêneo. Uma vez selecionados, os grãos são enviados a tanques de embebição, onde recebem água e adjuntos para que atinjam um teor de umidade de 45% em relação ao seu peso, sob condições controladas de temperatura e teor de oxigênio – este é o princípio do processo de geminação do grão de cevada (SANTOS & RIBEIRO, 2005).

Depois de iniciado o processo de geminação, os grãos são dispostos em estufas e mantidos em condições controladas de temperatura e umidade até que brotem as radículas (processo que leva entre 5 e 8 dias). Posteriormente, a cevada geminada é enviada a fornos de secagem com temperaturas entre 45 e 50°C para que se interrompa o processo de geminação. Então ocorre a caramelização dos grãos, em temperaturas entre 80°C e 120°C transformando-os finalmente em malte (SANTOS e RIBEIRO, 2005).

3.2.2 Preparo do Mosto

Uma vez obtido o malte, inicia-se a etapa de preparo do mosto, que se compõe basicamente pelas seguintes fases: moagem e maceração do malte e adjuntos, filtração do mosto, fervura do mosto, clarificação e resfriamento. O mosto pode ser definido como uma solução de açúcares fundamentais para que aconteça a posterior fermentação, que dá origem ao álcool. Portanto, o correto preparo do mosto é de fundamental importância para que se obtenha um produto final de qualidade (SEBRAE, 2014).

A primeira fase do preparo do mosto ocorre com a moagem do malte e adjuntos, de modo a romper a casca dos grãos e expor seu conteúdo, o amido e as proteínas do grão. Como a maior parte dessas substâncias é insolúvel em água, faz-se necessário um preparo químico do malte, fase denominada maceração. Nesta fase, os grãos são umedecidos em água a uma temperatura em torno de 65°C para que haja ativação de enzimas que promovam a quebra de substâncias complexas e insolúveis em outras mais simples, solúveis em água. Assim, as proteínas são posteriormente convertidas em aminoácidos e os amidos em moléculas de glicose, assimiláveis pelas leveduras, que realizarão a fermentação na etapa subsequente. Nesta fase, é dada origem ao mosto, propriamente dito (OLAJIRE, 2012).

Uma vez preparado o mosto, o mesmo é submetido a um resfriamento de 80°C-100°C até aproximadamente 75°C-85°C e filtração para remoção dos resíduos dos grãos de malte e adjunto. Estes resíduos são denominados bagaço de malte ou dreche. O mosto, então, é fervido até a ebulição (100°C) e estabilizado, concentrado e esterilizado, inativando as enzimas, coagulando e precipitando as proteínas. É nesta fase que se adicionam os aditivos como o lúpulo, caramelo, açúcar, extratos vegetais, que agregam características organolépticas de cada tipo e marca de cerveja. Subsequentemente, o mosto passa por um processo de clarificação, que consiste na decantação de partículas indesejáveis oriundas da coagulação e precipitação de proteínas e resíduos remanescentes de bagaço. Essas partículas indesejáveis formam o resíduo sólido denominado trub grosso. Finalmente, após ser clarificado, o mosto é resfriado até uma temperatura entre 6°C e 12°C e aerado com ar estéril (SANTOS & RIBEIRO, 2005).

3.2.3. Fermentação

Uma vez que o mosto já tenha sido preparado, clarificado e resfriado, pode-se dar início ao processo de fermentação, que ocorre nos chamados tanques fermentadores. Este é o processo central da fabricação de cerveja e é essencialmente dividido em duas etapas: uma aeróbia, na qual há a reprodução das leveduras, que aumentam de 2 a 6 vezes a sua quantidade; e outra anaeróbia, onde as leveduras realizam a conversão dos açúcares presentes no mosto em CO₂ e álcool (a fermentação propriamente dita). Como se trata de um processo exotérmico, as dornas de fermentação necessitam de resfriamento para que as temperaturas se mantenham entre 8°C e 15°C, de modo a garantir a eficiência do processo. Ao final da etapa de fermentação, tem-se como produtos finais o mosto fermentado, um excesso de levedos (que se multiplicam durante o processo) e uma grande quantidade de CO₂, que após ser purificado é enviado para a etapa de carbonatação da cerveja. O excesso de levedos é então levado para tratamento e estocagem, sendo uma parte reutilizada em novas bateladas de fermentação e outra parte vendida para indústria de alimentos (SANTOS & RIBEIRO, 2005; OLAJIRE, 2012).

É importante enfatizar a relevância da etapa de fermentação para as características de aroma e sabor do produto final, visto que paralelamente à transformação de açúcares em álcool e CO₂, nesta fase são produzidas substâncias também responsáveis por tais características organolépticas.

3.2.4. Processamento da cerveja

Após o processo de fermentação, o mosto fermentado já possui diversas características da cerveja a ser produzida. Entretanto, ainda são necessárias algumas etapas para garantir sua qualidade e fornecer características organolépticas adicionais. São elas: maturação, filtração e carbonatação (OLAJIRE, 2012).

No processo de maturação, a cerveja é mantida por alguns dias em dornas para descanso a uma temperatura próxima de 0°C. Durante esse período, que varia entre 15 e 60 dias, há a remoção de microrganismos e substâncias indesejáveis e dos levedos que ainda se encontram misturados a cerveja. Também ocorrem algumas reações

químicas que colaboram para o processo de estabilização do produto final em relação a saturação de CO₂ (SEBRAE, 2014).

Depois de maturada, a cerveja é filtrada para remover eventuais impurezas ou partículas em suspensão que não se decantaram, a fim de proporcionar ao produto final maior limpidez. O resíduo sólido gerado nesta etapa de filtração é denominado trub fino, e possui alto conteúdo nitrogenado. Ainda são incorporados ao produto alguns aditivos como agentes estabilizantes, corantes ou açúcar, para o acerto final do paladar do produto (SANTOS & RIBEIRO, 2005; OLAJIRE, 2012).

Finalmente, realiza-se a etapa de carbonatação por meio da injeção de CO₂ gerado na etapa de fermentação. Algumas indústrias eventualmente injetam também gás nitrogênio, com o intuito de induzir características para a formação da espuma. Após a carbonatação, a cerveja pronta é estocada em dornas específicas e mantida sob condições controladas de pressão e temperatura, de modo a garantir as características organolépticas e o teor de CO₂ até o envase (SANTOS & RIBEIRO, 2005).

3.2.5. Envase

O envase é a fase final do processo de produção, sendo composto por diversas operações relacionadas ao enchimento de vasilhames. Estes vasilhames podem ser representados por latas, garrafas retornáveis, garrafas descartáveis, barris, dentre outros. Para os casos de envase em garrafas de cerveja retornáveis faz-se necessária sua adequada limpeza em solução alcalina (soda) com detergente e água quente, para promover sua desinfecção. Os equipamentos de lavagem de garrafas geralmente apresentam um grande consumo de água e energia e geram grande quantidade de resíduos, tais como: pasta celulósica (formada pela cola e pelo papel dos rótulos), vidros de garrafas danificadas e efluente da própria lavagem (SEBRAE, 2014; CERVIERI JR *et al.*, 2014).

No processo de envase da cerveja já pronta, é necessário muito cuidado com alguns fatores que podem comprometer a qualidade do produto final, como possíveis fontes de contaminação e contato com o oxigênio (SANTOS & RIBEIRO, 2005).

Cabe mencionar que a bebida envasada em seu respectivo vasilhame passa então por um processo de pasteurização, para que adquira estabilidade microbiológica durante os meses que poderá ficar armazenada. Aquelas envasadas em barris não

passam por este processo e são denominadas *chope*, um produto de menor vida de prateleira, devido à ausência desse processo (SEBRAE, 2014).

Como explicado anteriormente, algumas fases do processo de fabricação requerem processos de aquecimento e de refrigeração. Processos de aquecimento se dão através do uso de água quente ou vapor de processo, que são produzidos em caldeiras alimentadas com lenha, óleo ou gás natural, como por exemplo na fervura do mosto e lavagem de garrafas. A alimentação dessas caldeiras também pode ser feita através do reaproveitamento do biogás gerado na unidade de tratamento anaeróbio da estação de tratamento de efluentes. Já nos casos de refrigeração, são utilizados trocadores de calor ou sistemas centralizados de resfriamento, que atuam sobre um fluido de trabalho (geralmente água) (SANTOS & RIBEIRO, 2005; CERVIERI JR *et al.*, 2014).

Em uma unidade de grande escala, o processo produtivo descrito pode ser concluído em até dez dias. Já em uma microcervejaria, ou na produção artesanal, em que se buscam características bastante particulares de aroma e sabor, o tempo de produção pode ultrapassar os vinte dias (CERVIERI JR *et al.*, 2014) O fluxograma do processo de produção de cerveja é representado na Figura 3.

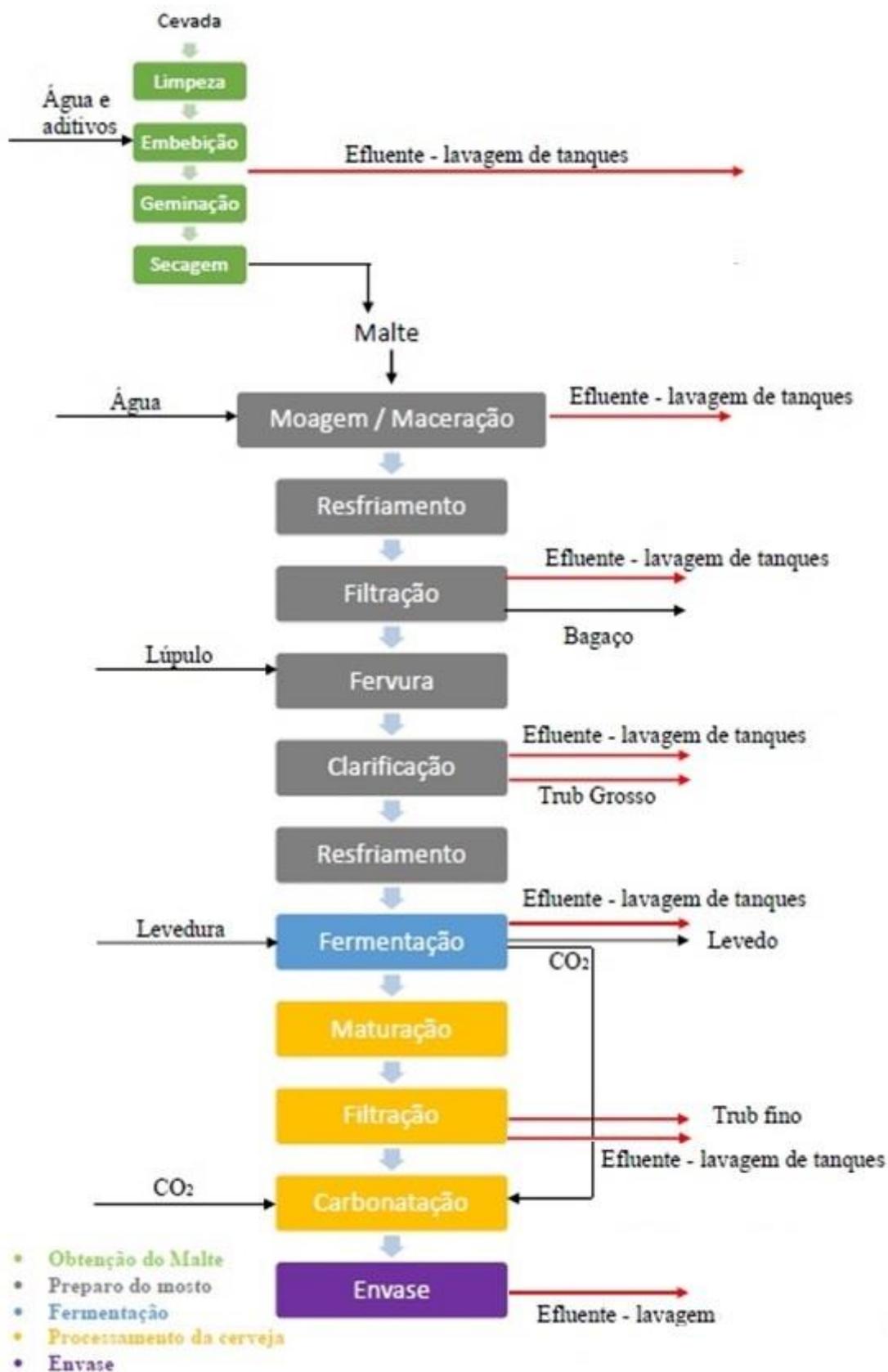


Figura 3 – Fluxograma do processo de produção de cerveja.
 FONTE: Adaptado de SANTOS & RIBEIRO (2005).

2.2 Efluentes gerados

A gestão da água e dos efluentes gerados na produção de cerveja ainda constitui um aspecto crítico. A indústria cervejeira apresenta uma ampla gama de capacidade de produção, o que induz a uma diferença considerável nas características tanto dos resíduos gerados quanto da água consumida. O consumo de água não é apenas um aspecto econômico, mas também uma ferramenta determinante do desempenho do processo e da geração de efluentes (FILLAUDEAU, BLANPAIN-AVET e DAUFIN, 2006).

Conforme relatado por Simate *et al.* (2001), Rao *et al.* (2006) e Seluy e Isla (2014), é de conhecimento que as características desses efluentes variam bastante, principalmente por consequência das diferentes condições operacionais e processos de fabricação, tecnologia utilizada, tipo de cerveja e da região de produção.

Segundo Seluy e Isla (2014), no que diz respeito à geração de efluentes no segmento industrial de cervejas, pode-se dizer que são produzidos em duas correntes:

- Efluentes resultantes de operações de limpeza (de instalações, equipamentos, pisos e vasilhames) e das águas de sistemas de resfriamento; ou
- Efluentes gerados no processo de produção da cerveja propriamente dito, chamados “trub”, os quais são compostos principalmente por excesso de levedura e outros aditivos, resíduos sólidos de bagaço, e cerveja oriunda de perdas na linha de produção.

Seluy e Isla (2014) descrevem ainda que os trubs apresentam uma carga orgânica bastante alta, da ordem de $170.000 \text{ mg.L}^{-1}$ em termos de DQO. Isso por causa da presença de etanol, glicerol e carboidratos remanescentes do processo de produção. Os autores mencionam, ainda, que o etanol pode ser responsável por até 60% da fração de DQO presente nesse efluente.

Dessa forma, o tipo de cerveja fabricada, o tipo de matéria-prima utilizada, a natureza dos processos utilizados e aditivos químicos eventualmente incorporados são fatores que influenciam fortemente nas características físico-químicas desses efluentes (SANTOS & RIBEIRO, 2005).

Segundo SERENO FILHO *et al.* (2013), os efluentes gerados na indústria de bebidas apresentam elevados valores de DQO e DBO devido a alguns componentes como açúcares, amido, etanol e ácidos graxos. Além disso, o pH e as concentrações de sólidos podem variar bastante. Os sólidos em suspensão no efluente contém matéria

orgânica tais como grãos, trub e levedura, bem como materiais inorgânicos oriundos de aditivos químicos. Sólidos dissolvidos são principalmente provenientes do mosto, limpeza e desinfecção de equipamentos (GOLDAMMER, 2008).

Na tabela 3 são apresentadas as faixas de valores geralmente encontradas para determinadas características de efluentes de cervejaria.

Tabela 3 – Características físico-químicas de efluentes de cervejaria

Parâmetro	Valor
pH	3 – 12
Temperatura	18 – 40 °C
DQO	2000 – 6000 mg/L
DBO	1200 – 3600 mg/L
Ácidos graxos voláteis	1000 – 2500 mg/L
Fosfatos	10 – 50 mg/L
Nitrogênio total	25 – 80 mg/L
Sólidos totais	5100 – 8750 mg/L
Sólidos suspensos	2901 – 3000 mg/L
Sólidos totais dissolvidos	2020 – 5940 mg/L

Fonte: RAO *et al.* (2007).

Observando a Tabela 3 é possível notar que as características dos efluentes de cervejaria apresentam grande variação, uma vez que estão vinculadas às peculiaridades de cada processo produtivo, como por exemplo, a tecnologia empregada durante as etapas de produção e a quantidade de água envolvida nas operações de limpeza de equipamentos, que agrega maior diluição ao efluente. Outro fator de muita importância é a segregação ou não dos efluentes advindos do processo de produção de cerveja propriamente dito e das águas oriundas de processos de limpeza e sistemas de resfriamento. Em cervejarias onde há a incorporação dos dois seguimentos de efluentes, certamente o efluente final apresenta maior diluição.

Na Tabela 4 são apresentados alguns dados das características de efluentes de cervejaria quanto à DQO segundo alguns autores. Cabe ressaltar que a Resolução CEMA 70/2009, que dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes líquidos industriais no estado do Paraná, institui que o valor máximo de descarte permitido para o segmento de bebidas é de 200 mg.L⁻¹ para DQO e 50 mg.L⁻¹ para DBO.

Tabela 4 – Valores de DQO em efluentes de cervejaria segundo alguns autores

Autor	DQO
Seluy & Isla (2014)	120.920 mg/L
Wen <i>et al.</i> (2010)	1.250 mg/L
Fiho <i>et al.</i> (2013)	1.265 – 1.702 mg/L
Xiangwen (2007)	5.000 mg/L
Simate <i>et al.</i> (2011)	2.000 – 6.000 mg/L
Olajire (2012)	1.250 mg/L
Choi (2015)	5.200 mg/L

FONTE: autoria própria, 2016.

Pode-se observar, a partir da Tabela 4, que Seluy & Isla (2014) encontraram em seu efluente de cervejaria um valor de DQO bastante superior em relação aos outros autores apresentados na mesma tabela. Isso se deve majoritariamente ao fato de o efluente de Seluy & Isla ser composto apenas pelos rejeitos líquidos derivados do processo de fabricação de cerveja em si, não englobando águas residuárias resultantes de operações de limpeza de tanques e instalações ou alguma outra fonte cujo teor orgânico seja menos expressivo. Estes efluentes advêm normalmente dos processos de clarificação e de filtração, e são usualmente denominados trub grosso e trub fino, conforme ilustrado no esquema da Figura 3.

2.3 Tratamento usual dos efluentes

O gerenciamento de águas residuárias em cervejarias representa um problema crítico e prático. Os diferentes processos industriais e a grande variedade de produtos que o setor cervejeiro vem desenvolvendo resultam num quadro de geração de diferentes tipos de efluentes. Evidentemente, todas as cervejarias, sejam elas de pequeno ou de grande porte, tentam manter baixos os custos de tratamento e eliminação de resíduos, enquanto a legislação pertinente e a fiscalização tornam-se cada vez mais rígidas (FILLAUDEAU *et al.*, 2006).

Desta maneira, uma estação de tratamento de águas residuárias que maximize a eficiência e minimize o investimento e os custos de operação é um fator chave. Em função da elevada carga orgânica e elevado grau de complexidade da composição dos efluentes gerados neste seguimento industrial, faz-se necessário um

tratamento eficiente, demandando uma combinação de processos para que a remoção dos poluentes seja efetiva e atenda aos padrões de descarte pertinentes (SERENO FILHO *et al.*, 2013), como os citados no item anterior.

De modo geral, o porte das instalações de tratamento de efluentes de uma cervejaria é função das características físicas, químicas e biológicas de seus efluentes e também de sua vazão. O pré-tratamento, comumente se dá através de processos físicos e/ou químicos, podendo envolver ajuste de pH, coagulação e floculação, adsorção, entre outros processos (SIMATE *et al.*, 2011).

De acordo com Simate *et al.* (2001), como os efluentes resultantes do processo de produção de cerveja são caracterizados por grandes variações dos parâmetros citados na Tabela 3, estes geralmente requerem algum grau de pré-tratamento. Em casos de cervejarias que não utilizam a rede pública coletora de esgoto como destino para seus rejeitos líquidos, estas presumivelmente empregam os tratamentos primário e secundário. Contudo, se a cervejaria possui autorização para despejo na rede pública coletora, o pré-tratamento pode ser necessário para que se cumpram os estatutos vigentes e/ou para não sobrecarregar o sistema de tratamento público de esgoto.

O pré-tratamento destina-se a alterar as propriedades físicas, químicas e biológicas do efluente, favorecendo assim o desempenho dos processos a jusante.

Mesmo que alguns processos físicos e químicos sejam frequentemente utilizados nas indústrias de bebidas e alimentos, atualmente, os efluentes de cervejaria são majoritariamente tratados através de processos biológicos, que podem ser aeróbios ou anaeróbios. A opção pelo tratamento biológico aeróbio demanda uma quantidade de energia maior em relação ao tratamento biológico anaeróbio, além de resultar na geração de lodo de biomassa, o qual necessita de adequado tratamento e disposição final, tornando-se uma alternativa menos interessante (KANAGACHANDRAN & JAYARATNE, 2006). Além disso, alguns sistemas biológicos de tratamento de efluentes demandam longo período de tempo para reinício após parada, sendo necessária alimentação contínua, fator que pode impor objeções ao tratamento em cervejarias cuja produção de efluentes é intermitente (CRUZ, 2007).

Choi (2015) investigou a remoção de matéria orgânica de efluente de cervejaria utilizando sericita modificada com magnésio (Mg-sericita) como floculante, cuja superfície forneceu também sítios ativos capazes de adsorver substâncias orgânicas e inorgânicas a partir de soluções aquosas. O resultado foi a remoção de 98-100% de

matéria orgânica do efluente de cervejaria, indicando remoção de 12,3 mg.L⁻¹ de DQO e 11,0 mg.L⁻¹ de DBO a cada 1 mg.L⁻¹ de Mg-sericita.

Embora haja uma grande variedade de pesquisas envolvendo o tratamento de efluentes de cervejaria, ainda há escassez de informações sobre o tratamento deste efluente através de processos físico-químicos, especialmente sobre adsorção.

2.4 Processos de adsorção

A adsorção envolve a separação de uma substância de uma fase, acompanhada pelo seu acúmulo ou concentração na superfície de outra. Esse processo se dá pela transferência de determinada substância (adsorvato) que está em solução em uma fase fluida para a interface de uma fase sólida (adsorvente), formando uma interação entre adsorvato e adsorvente. Essa interação, que consiste em possibilitar a fixação de substâncias em um meio adsorvente, tem como variável de eficiência a área de contato entre os meios envolvidos (METCALF & EDDY, 2003 e FERRAZ, 2011).

De acordo com Ruthven (1984), o processo de adsorção envolve elevada seletividade para separação de componentes, sendo uma operação unitária altamente utilizada na indústria especialmente pelo seu baixo consumo energético.

Esta tendência natural de componentes de um líquido ou gás saírem da corrente que os contém e aderirem ao adsorvente, frequentemente ocorre numa camada monomolecular e em algumas vezes em camadas multimoleculares, sobre a superfície do sólido adsorvente. Então, pode-se que o adsorvente é um exemplo de um agente de separação de massa, usado para facilitar operações de separação (HUMPHREY & KELLER, 1997).

A adsorção pode acontecer, segundo Ribeiro & Bresaola (2001), de três formas:

- Adsorção física, na qual o composto fica aderido sobre a superfície do adsorvente, como resultado de interações eletrostáticas moleculares e da condensação molecular nos microporos do adsorvente pelas forças de *Van Der Waals*;

- Adsorção química, na qual moléculas do adsorbato ficam aderidas sobre a superfície do adsorvente por meio de uma reação química, havendo a formação de ligações químicas;
- Adsorção eletrostática, influenciada por forças elétricas atrativas que reduzem as barreiras para a difusão e aumentam a eficiência da adsorção.

A reversibilidade da adsorção física depende das forças atrativas entre o adsorbato e o adsorvente. Se estas forem fracas, a dessorção ocorre com certa facilidade, pois o material adsorvido tende a deixar a superfície sob a ação de outra força maior que a força atuante. Então a regeneração do adsorvente é realizada por um, ou pela combinação entre os três mecanismos denominados, variação da temperatura, pressão e concentração (HUMPHREY e KELLER, 1997).

Existem alguns parâmetros que podem melhorar os resultados obtidos através da adsorção física, tais como aumentar a quantidade do adsorvente ou sua área superficial, selecionar o adsorvente mais adequado para aquele sistema a ser tratado, remover os contaminantes particulados de fácil filtração antes de se fazer a adsorção, reduzir a temperatura de adsorção, diminuir a viscosidade de modo a aumentar a velocidade de difusão, aumentar o tempo de contato, regenerar ou trocar o adsorvente com frequência (FIGUEIREDO, BOA VENTURA & LOUREIRO, 2000).

No caso de adsorção química, há troca ou compartilhamento de elétrons entre o adsorvente e o adsorbato, formando ligações mais fortes em relação à adsorção física. Portanto, a reversibilidade da adsorção química é mais dificultosa, pois a energia necessária para a dessorção seria da ordem de energia de reação (DABROWSKI, 2001).

Segundo Ruthven (1984), apesar da distinção conceitual, em muitos casos, o processo de adsorção pode se dar simultaneamente de forma física e química. No Quadro 1 são apresentadas as principais diferenças entre a adsorção física e da adsorção química.

Adsorção física	Adsorção química
Baixo calor de adsorção	Elevado calor de adsorção
Não há transferência de elétrons, mesmo que ocorra a polarização do soluto	Há transferência de elétrons, levando a formação de ligação química entre soluto e superfície
Fenômeno não específico	Fenômeno específico e seletivo
Não há dissociação das espécies Adsorvidas	Pode envolver dissociação
Significativa apenas a temperaturas relativamente baixas	É possível em uma ampla gama de temperaturas
Monocamada ou multicamada molecular	Somente monocamada molecular
Rápida, não ativada, reversível	Ativada, pode ser lenta e reversível
Não há modificação expressiva do adsorvente	Adsorvente é bastante modificado

Quadro 1 - Principais diferenças entre adsorção física e adsorção química
FONTE: Adaptado de Porras (2002) e Ruthven (1984)

Quando é difícil identificar se ocorre adsorção química ou física, o termo sorção é frequentemente usado para descrever a aderência do material sobre a superfície do adsorvente.

Dentre os fatores que interferem na adsorção, levando-se em consideração o adsorvato, destacam-se: concentração, massa molecular, tamanho molecular, estrutura molecular, polaridade molecular, forma ou configuração espacial, natureza e competitividade dos adsorvatos. Para os materiais adsorventes, os fatores determinantes da capacidade no equilíbrio e da velocidade de se chegar a esta capacidade, incluem quantidade de adsorvente, área superficial, natureza físico-química da superfície, polaridade, estrutura e distribuição porosa, disponibilidade da superfície para as moléculas ou íons do adsorvato, tamanho e forma das partículas do adsorvente (HUMPHREY e KELLER,1997).

Segundo Porras (2002), algumas condições operacionais que influenciam na capacidade de adsorção do sistema são: concentração da matéria orgânica em solução, dos parâmetros de mistura (tempo de contato e gradiente de velocidade, pH), da afinidade das superfícies em contato, do pH e de mecanismos físicos e químicos associados. Leal (2003) e Immich (2006) em seus trabalhos verificaram que a adsorção não é somente influenciada pela escolha do adsorvente, mas também pela influência de diferentes parâmetros, tais como: pH da solução aquosa, agitação, temperatura e granulometria do adsorvente.

Os processos de adsorção ainda não são extensivamente usados no tratamento de efluentes, mas a crescente necessidade de melhorar a qualidade do efluente tratado, incluindo redução de compostos tóxicos e recalcitrantes, tem levado aos estudos do processo de adsorção em carvão ativado e outros adsorventes. É importante que cada vez mais sejam realizados tais estudos com adsorventes que apresentem melhor relação custo/benefício e que além disso estejam disponíveis em quantidades suficientes (pelo menos nas proximidades do local a ser aplicado).

Os adsorventes podem ser naturais que, em geral, apresentam de 50 a 200 m²/g de área superficial, ou sintéticos, apresentando pelo menos 300 m²/g. Entre os sintéticos, tem-se o carvão ativado, cuja área superficial se encontra na faixa de 1000 a 1500 m²/g (PORRAS, 2002).

O carvão ativado é considerado o adsorvente mais popular e é largamente utilizado em processos adsorptivos, porém o carvão de alta qualidade permanece dispendioso. Além desta desvantagem, esse adsorvente requer uso de agentes complexantes para remoção de espécies inorgânicas, tornando o procedimento ainda mais oneroso (BRASIL *et al.*, 2007).

Na literatura, é possível encontrar estudos que englobam o uso de adsorventes alternativos na remoção de poluentes em águas residuárias.

Immich (2006) realizou um estudo da remoção dos corantes Azul Remazol RR, Azul Lanaset 2R e Azul Maxilon GRL de um efluente, através do processo de adsorção utilizando as folhas de Neem como adsorvente para a remoção do corante Azul de Remazol RR.

Leal (2003) utilizou como adsorvente o pó do mesocarpo do coco verde no tratamento de efluente têxtil, por ser um produto de baixo custo e existe em abundância na região Nordeste do Brasil.

Brasil *et al.* (2007) cita alguns materiais que têm se destacado como adsorventes alternativos. São eles: quitosana; argilas; zeólitas; certos subprodutos industriais, tais como cinzas, óxidos metálicos e lã de aço; resíduos manufaturados de óleos comestíveis; carvão vegetal e mineral; solos contendo grandes quantidades de matéria orgânica oriundas da decomposição de vegetais; resíduos agrícolas, tais como casca de arroz, casca de coco, resíduos de café e chá, farelo e casca de trigo, sementes mucilaginosas; como também serragem de madeira; cascas e copas de árvore; materiais ricos em taninos; cortiça, gramíneas; musgos; algas marinhas e seus derivados. Cada um

desses adsorventes possui determinadas aplicabilidades de acordo com o processo em questão.

2.4.1 Adsorção por Carvão Ativado

O carvão ativado (CA) é um dos adsorventes mais usados na indústria para remoção de cor, odor, cheiro, matéria orgânica, como catalisador, no tratamento de poluentes atmosféricos, adsorção de compostos orgânicos, removedor de pesticidas, metais pesados, compostos orgânicos dissolvidos dentre outros (LEGROURI *et al.*, 2005).

De acordo com Muranaka (2010), dentre as diversas aplicações do carvão ativado, pode-se ressaltar: o tratamento de envenenamentos e overdoses, prevenindo a absorção do veneno pelo sistema gastrointestinal; purificação de gases através da remoção de vapores de óleo, odores e hidrocarbonetos; descoloração de soluções; extração de metais; remoção de compostos orgânicos voláteis; tratamento de águas para fins potáveis; remediação de solos, entre alguns outros.

A obtenção do carvão ativado pode se dar a partir de ossos, materiais como madeira, endocarpo de coco, endocarpo de nozes, sementes, polímeros sintéticos e outros. É amplamente utilizado em processos de tratamento de efluentes, especialmente na remoção de poluentes orgânicos de difícil degradação por causa de características como excelente superfície específica e porosidade. As formas em pó (CAP – Carvão Ativado em Pó) e em grânulos (CAG – Carvão Ativado Granular) são as mais utilizadas por apresentarem vantagens econômicas e operacionais (DABROWSKI *et al.*, 2005).

O tipo de carvão ativado pode ser definido de acordo com suas características como forma, tamanho de partícula, volume de poro, área superficial, estrutura do micro poro, distribuição de tamanho de poro e características físicas e químicas da superfície. Todos esses parâmetros podem ser modificados, obtendo-se diferentes variações de carvão com características melhoradas, o que lhes confere maior capacidade de absorção e adsorção - tanto em fase líquida quanto gasosa (BANSAL, 2005).

Segundo relatos de Porras (2002), para altas dosagens de CAP obtêm-se valores altos de remoção da cor e DQO, contudo, o processo de adsorção é dependente das características dos corantes e produtos químicos usados na indústria. Além disso, a

eficiência no tratamento com CAP está associada com a granulometria do material adsorvente; valores de eficiência próximos de 100% na remoção de cor foram alcançados com granulometria abaixo de 0,150 mm.

Dabrowski (2001) relata que o processo de adsorção utilizando carvão ativado granular (CAG) é uma técnica altamente utilizada para o tratamento de efluentes, sendo esse material considerado um adsorvente efetivo principalmente para efluentes que apresentam compostos orgânicos que resistem à biodegradação.

A maioria das formas de carvão ativado são de natureza não polar, o que confere maior afinidade com compostos não polares como contaminantes orgânicos, trihalometanos, pesticidas e herbicidas, hidrocarbonetos aromáticos, cádmio e chumbo. Por outro lado, este material não remove eficazmente contaminantes de alta solubilidade, ou sais inorgânicos como nitratos (RIBEIRO & BRESAOLA, 2001).

2.4.2 Adsorção por Cerâmica

A Cerâmica é um material produzido a partir da argila com elevado teor de ferro, o qual produz cor vermelha no produto final. Esse material, amplamente utilizado na construção civil, possui boa resistência mecânica e química e seus usos são diversos, incluindo fabricação de tijolos, telhas e lajotas. A produção da cerâmica pode ser realizada a partir de processos de baixa tecnologia e capital, sendo um material de fácil aquisição (SANTOS, 1989).

Khalaf e Devenny (2004) afirmaram que a cerâmica possui elevada porosidade, mas isto depende da argila utilizada na confecção do artefato cerâmico e da temperatura e duração da queima do mesmo.

Nas olarias, diariamente, são produzidas toneladas de resíduos de cerâmicas devido a quebras ou queima inadequada da argila, este resíduo também pode ter potencial para servir como possível adsorvente (LECHINHOSKI, 2015).

Para Zanin (2011), a argila não é apenas um aglomerante, mas participa também do fenômeno de adsorção. Em seus experimentos, a cerâmica de argila foi utilizada como adsorvente de metais e pelos resultados obtidos constatou-se a viabilidade na aplicação.

Foram localizados alguns estudos sobre adsorção utilizando cerâmicas. Pode-se citar o trabalho de Chen *et al.* (2010) o qual avaliou a adsorção de arsênio em cerâmica produzida com argila “akadama”; o estudo de Conceição *et al.* (2013), que utilizou a cerâmica de argila como material adsorvente alternativo para remoção de cor de uma solução com corante têxtil e a pesquisa de Lechinhoski (2015), que realizou o tratamento de efluente de uma vinícola através de adsorção em cerâmica seguida por processo oxidativo Fenton.

Os resultados desses trabalhos foram significativos e promissores, constatando o potencial desse material como adsorvente alternativo.

2.4.3 Adsorção por resíduos sólidos da construção civil reciclados

Os resíduos sólidos da construção civil reciclados são relativamente novos no mercado brasileiro e ainda pouco utilizados. As construtoras encaminham os resíduos classe A (restos cimentícios, argamassas, concretos, cal, cerâmicas, entre outros) conforme Resolução do CONAMA 307 (BRASIL, 2002) gerados em suas obras para unidades de britagem, onde são separados os plásticos, papéis, metais e matéria orgânica dos demais resíduos, e o material restante é triturado em britadeiras, fornecendo um material triturado com diversas granulometrias.

Os resíduos sólidos da construção civil reciclados (RCCR), designação também utilizada por Lechinhoski (2015), apresentam uma parcela expressiva de material cimentício de elevada porosidade e grandes quantidades de aglomerantes, sendo seus principais constituintes óxidos de sílica, alumina e óxido de cálcio. A presença de fases mais porosas e de menor resistência mecânica, como argamassas e produtos de cerâmica vermelha e de revestimento, provoca uma redução da resistência dos agregados e um aumento da absorção de água (ULSEN, 2006; LEITE, 2001).

Os RCCR possuem forma mais irregular e alongada e uma textura superficial mais áspera e porosa que a areia, por exemplo, além de geralmente apresentarem superfície fissurada (CARNEIRO *et al.*, 2001). Ensaio realizado por ZAKARIA & CABRERA (1996) encontraram porosidade 41 vezes maior nos agregados reciclados (RCCR) que nos agregados naturais (areia). Essa porosidade é atribuída à argamassa aderida aos agregados naturais do concreto que foi reciclado (CABRAL, 2007).

As vantagens na utilização dos RCCR incluem o custo relativamente baixo, disponibilidade no mercado e a economia de recursos naturais, já que evita a extração do minério nas jazidas e fornece mais uma possibilidade para reutilização deste resíduo, que geralmente dispostos em aterro. Nesse contexto, o presente trabalho engloba o estudo da utilização dos resíduos de construção civil reciclados como material adsorvente alternativo em comparação com o carvão ativado, material convencional frequentemente utilizado na indústria e a cerâmica de argila, material já utilizado em pesquisas de adsorção, conforme mencionado no item anterior.

Como o entulho da construção civil configura-se atualmente em grande problema ambiental, sua utilização no tratamento de efluentes pode se tornar uma alternativa para um destino adequado desse resíduo (CONCEIÇÃO *et al.*, 2013).

2.5 Planejamento Fatorial

O planejamento fatorial é uma técnica de delineamento de experimentos que permite que as variáveis de interesse, que apresentam influências significativas na resposta do fenômeno estudado, sejam avaliadas conjunta e simultaneamente. A execução desse planejamento tem por finalidade suprir informações sobre o relacionamento de diferentes fatores, ou seja, explicitar quais são os efeitos de cada fator na resposta analisada e como eles se relacionam em nível de interação entre os fatores. Sendo assim, o planejamento fatorial de experimentos é uma abordagem utilizada para montar e organizar um experimento, definindo a priori quais são os fatores e os níveis de regulagens a fim de avaliar como estes fatores influenciam nas respostas do processo (BUTTON, 2016).

Para executar um planejamento fatorial é necessário determinar quantos fatores ou variáveis são de interesse, e quantos níveis de cada fator serão estudados. Ao ser definido um experimento fatorial onde os k fatores são representados por n níveis (isto é, valores de referência para teste e análise), o mesmo é conhecido como planejamento fatorial n^k . Os níveis de um fator são comumente denotados pelos sinais (+) alto e (-) baixo (MONTGOMERY & RUNGER, 2003). Na literatura são facilmente encontrados casos de aplicação desse modelo com três ou mais fatores. A organização destes dados e das respostas de um experimento é conhecida como matriz experimental

ou matriz de experimentos, geralmente concebida na forma de tabelas utilizadas para organizar as informações relacionadas ao desenvolvimento de um planejamento fatorial.

Os efeitos são definidos como a alteração ocorrida na resposta quando se move de um nível mais baixo para um nível mais alto e podem ser classificados em duas categorias: efeitos principais e efeitos de interação. O efeito principal é o efeito causado no sistema por um dos fatores quando seus níveis passam de um valor para outro e o efeito de interação é o efeito causado no sistema em estudo pela interação de fatores (BUTTON, 2016).

Dentre as vantagens do uso de planejamento fatorial destacam-se: redução do número de ensaios sem prejuízo da qualidade de informação; estudo simultâneo de diversas variáveis que influenciam em um processo com número reduzido de ensaios e elaboração de conclusões através de resultados qualitativos (BUTTON, 2016).

Existem atualmente alguns *softwares* estatísticos nos quais são calculados os efeitos principais e de interação entre as variáveis e elaborados os gráficos demonstrativos destes resultados. Para se verificar através se um fator ou sua interação é significativo, usa-se a análise de variância, onde compara-se o valor F calculado com o valor F tabelado. Se $F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$, o efeito é significativo ao nível de significância selecionado. Outra maneira de avaliar a significância da estatística é usando o valor P, calculado com base na distribuição de probabilidade normal, por meio de um *software* estatístico. Se este valor é menor que o valor da significância, o efeito é significativo.

Na literatura é possível encontrar muitos estudos de adsorção utilizando planejamento fatorial. São alguns exemplos:

- Lima *et al.* (2006) utilizou planejamento estatístico fatorial completo 2^4 para determinar as condições ótimas na adsorção de Cu (II) em cascas de pinhão;
- Brasil *et al.* (2007) utilizou planejamento estatístico fatorial completo 2^4 para otimizar as condições de biossorção de Cu (II) utilizando casca de nozes peça como biossorvente;
- Araujo *et al.* (2015) avaliou o potencial do bagaço de cevada como adsorvente para remover de íons Pb (II) em sistemas aquosos utilizando planejamento fatorial completo 2^3 ;

- Da Silva, Oliveira e Rochal (2012) estudaram a capacidade de remoção de íons Cromo (IV) em uma solução aquosa sintética por meio de adsorção em cascas de jabuticaba através de planejamento estatístico fatorial 2^3 .

No presente estudo foi utilizado um planejamento fatorial 2^4 com dois pontos centrais.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para cumprimento dos objetivos propostos foram estabelecidas as seguintes etapas para a execução da pesquisa: coleta e caracterização do efluente, análises de MEV e EDS dos materiais adsorventes e ensaios de adsorção.

3.1 Coleta e caracterização do efluente de cervejaria

O efluente para estudo do presente trabalho foi coletado em uma microcervejaria localizada na cidade de Curitiba, estado do Paraná, na fase final do processo de produção da cerveja (Figura 4). O destino final deste efluente no processo é a rede pública de coleta de esgoto. A coleta e amostragem do efluente obedeceram aos procedimentos estabelecidos na NBR 9898/1987 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1987). Foram coletados manualmente aproximadamente 4 L de amostra do efluente, que foram devidamente acondicionados em recipientes plásticos inertes e vedados. Posteriormente, as amostras foram identificadas e dispostas em caixas térmicas para oferecer segurança no transporte e garantir a integridade e preservação das mesmas.

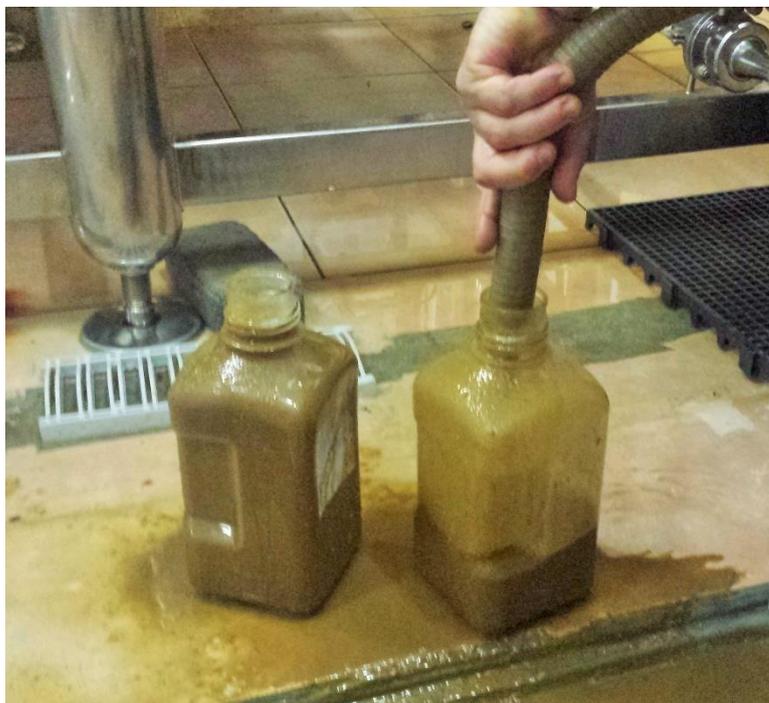


Figura 4 - Momento da coleta do efluente de cervejaria.
Fonte: Autoria própria, 2016.

Na Figura 5 é possível observar que após 24 h de repouso ocorreu sedimentação de uma fração do efluente coletado. O sobrenadante foi então cuidadosamente coletado e em seguida, as amostras foram encaminhadas ao Laboratório de Saneamento da UTFPR, campus Curitiba, sede Ecoville, onde foram mantidas em refrigerador a 4°C para serem posteriormente analisadas e caracterizadas em de acordo com os parâmetros e métodos demonstrados no Quadro 2.



**Figura 5 - Efluente depois de 24h de repouso para decantação de sólidos.
Fonte: Aatoria própria, 2016.**

Este efluente é resultante principalmente de rejeitos das fases de filtração e clarificação, as quais resultam em um efluente com alto teor de sólidos (trub fino e trub grosso) e conteúdo de matéria orgânica. Desta maneira, tanto para sua análise quanto para o estudo do tratamento, foi feita diluição do efluente em água destilada, de maneira a “simular” efluentes menos concentrados, de acordo com as necessidades da pesquisa. Os parâmetros para caracterização do efluente bruto e dos efluentes produzidos a partir do bruto foram analisados em duplicata e se encontram no Quadro 2.

Parâmetro	Método de Análise	Método N°	Referência
Temperatura	-	-	-
pH	Potenciométrico	4500_H ⁺	APHA (2012)
DBO	Titulométrico	5210_B	APHA (2012)
DQO	Espectrofotométrico		APHA (2012)
Sólidos totais	Gravimétrico	2540_B	APHA (2012)
Sólidos totais fixos	Gravimétrico	2540_G	APHA (2012)
Sólidos totais voláteis	Gravimétrico	2540_G	APHA (2012)
Sólidos suspensos totais	Gravimétrico	2540_D	APHA (2012)
Sólidos dissolvidos totais	Gravimétrico	2540_B	APHA (2012)

Quadro 2 – Parâmetros do efluente analisados e seus respectivos métodos de caracterização

O critério estabelecido para definir as diluições do efluente foi o de manter os valores de DQO de acordo com os valores usualmente reportados na literatura, como indicado na Tabela 4 (item 3.3). As diluições são informadas nos respectivos tópicos de descrição dos experimentos.

3.2 Obtenção e caracterização dos materiais adsorventes

O CAG utilizado na pesquisa foi fabricado pela NORIT (modelo GAC 1240W), e obtido através de doação da empresa *Veolia Water Solutions*. Foi escolhido por ser um material de aplicação consolidada no tratamento de água e efluentes, devido sua alta porosidade que eleva sua capacidade de adsorção. O carvão foi utilizado como referência na comparação com os adsorventes alternativos: a cerâmica de argila (CE) e os resíduos da construção civil reciclados (RCCR).

A CE utilizada foi obtida por Lechinowski (2015) na Olaria Nalepa, localizada no distrito de Guajuvira em Araucária – PR. A cerâmica em questão é o resíduo da produção das telhas e tijolos cerâmicos, que acabava quebrando na produção ou que não passava no controle de qualidade era depositado em pilhas para posterior transporte para aterros, sem utilidade alguma para o processo produtivo da olaria. Na Figura 6 é possível observar o momento da coleta do material cerâmico, disposto em montes que seriam posteriormente descartados pela olaria.

A cerâmica, em geral, possui boas características de porosidade e apresenta menor custo quando comparada ao carvão ativado, por se tratar de um resíduo de produção. A decisão de utilizar este material foi baseada no experimento de Lechinhoski (2015), que utilizou a cerâmica como adsorvente no tratamento de efluente de vinícola; na pesquisa de Conceição *et al.* (2013), que realizaram estudos de remoção de cor em solução com corante têxtil através da adsorção em cerâmica e de Dominguini *et al.* (2014), que utilizaram resíduos de materiais cerâmicos na adsorção de corante azul metileno.



Figura 6 – Coleta do material cerâmico na Olaria.
Fonte: LECHINHOSKI, 2015.

Após a coleta, a CE foi encaminhada ao Laboratório de Concreto e Solos da UTFPR, Sede Ecoville em Curitiba. Este material foi então macerado manualmente com auxílio de graal e pistilo até atingir a granulometria desejada (Figura 7). Para análise granulométrica foi utilizada série de peneiras graduadas de 2360 μm a 4750 μm , conforme descrito na NBR NM ISO 3310-1 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2010), mesma granulometria utilizada por Lechinhoski (2015) em seus ensaios de adsorção com este material. Após a análise granulométrica, o material foi mantido em estufa a uma temperatura de 105°C, onde permaneceu por 24 h

para remoção de umidade, posteriormente, foi transferido para um dessecador para atingir temperatura ambiente e ali permaneceu até o momento de sua utilização.



Figura 7 - Maceração da cerâmica para obtenção da granulometria desejada. Fonte: Autoria própria, 2016.

Os RCCR foram coletados por Lechinhoski (2015) nas dependências da empresa USIPAR, em Almirante Tamandaré. No processo da USIPAR são recolhidos resíduos classe A, que incluem a caliça das obras de construção (restos de material cerâmico, concreto, argamassa) e tritura, transformando-os em areia, brita, pedrisco, “rachão” e “bica corrida” e são comercializados com o preço 25% inferior que os produtos não reciclados.

Todo material a ser reciclado é depositado em área de triagem onde são selecionados os materiais que não poderão ser processados na usina, tais como: papel, ferro, madeira, vidro, dentre outros (Figura 8 (a)). Após esta separação prévia, o material resultante é reciclado. Materiais recicláveis como: pedras, restos de concreto, tijolos e telhas são levados por caminhão ou pás carregadeiras até um equipamento vibratório que alimenta mecanicamente um britador com função de reduzir estes materiais a tamanhos compatíveis a sua reutilização, conforme Figura 8 (b). O produto resultante desta britagem é recolhido por um transportador de correia que o leva até uma peneira vibratória onde se realiza a separação dos materiais (Lechinhoski, 2015).

Os resíduos processados foram coletados em sacos plásticos de 100 L contendo aproximadamente 20 L do material reciclado (Figura 9). Posteriormente este

material foi acondicionado e encaminhado para o laboratório de Saneamento da UTFPR, Campus Curitiba, Sede Ecoville.

A opção pela utilização de resíduos da construção civil reciclados foi baseada na pesquisa de Lechinhoski (2015), que comprovou que os mesmos podem exercer a função de adsorventes no tratamento de efluentes de vinícola. Esse material apresenta custo inferior se comparado à materiais adsorventes convencionais, por se tratar de um resíduo. Além disso, trata-se de um passivo ambiental, portanto, é importante encontrar uma solução adequada em relação a destinação final dos mesmos.



Figura 8 - Processo de reciclagem dos RCCR. a) Separação dos materiais recicláveis. b) Alimentação do britador.
Fonte: Lechinhoski (2015).



Figura 9 - Coleta dos RCCR.
FONTE: Lechinhoski, 2015.

Na Figura 10 se encontram os três materiais na forma em que foram avaliados como adsorventes. Lechinhoski (2015) e Baettker (2015) realizaram a caracterização físico-química desses materiais com determinação dos parâmetros: pH, massa específica aparente, densidade, teor de umidade, teor de material volátil, teor de cinzas e porosidade. Estes dados são de grande importância para que se possa relacionar as características de cada material com o seu desempenho como adsorvente (Tabela 5).

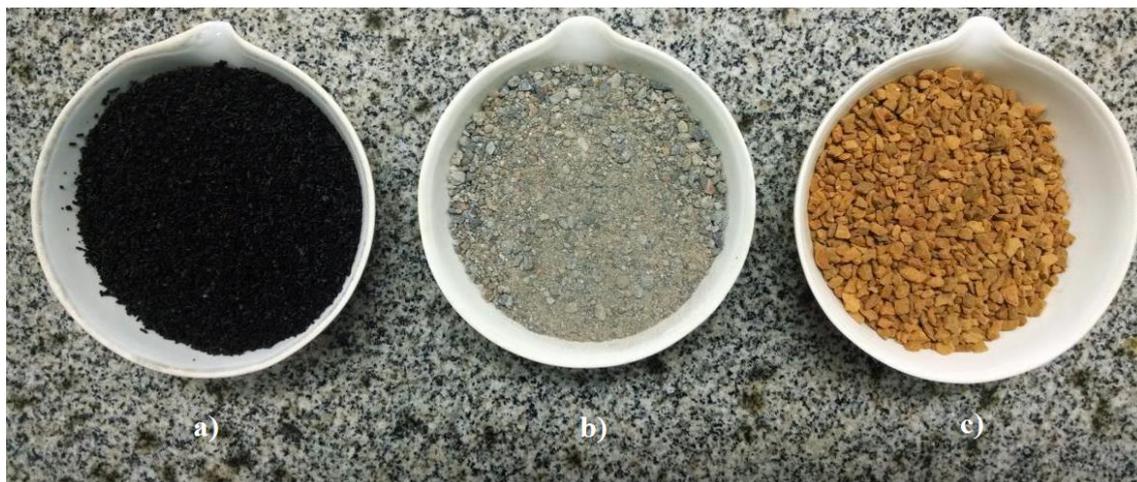


Figura 10 – Materiais adsorventes analisados. a) Carvão ativado granular; b) Resíduos da construção civil reciclados; c) Cerâmica.
Fonte: Autoria própria, 2016.

Tabela 5 - Características físico-químicas dos adsorventes

Parâmetro	CAG	CE	RCCR
pH	$6,7 \pm 0,08$	$7,52 \pm 0,62$	$11,11 \pm 0,79$
Massa específica aparente (g/cm ³)	$0,63 \pm 0,01$	$0,87 \pm 0,01$	$1,32 \pm 0,02$
Densidade (g/cm ³)	$1,27 \pm 0,01$	$\frac{2,6}{5} \pm 0,21$	$2,42 \pm 0,18$
Teor de umidade (%)	$49 \pm 0,01$	$3,6 \pm 0,02$	$8,3 \pm 0,01$
Teor de material volátil (%)	$5,1 \pm 0,03$	$3,4 \pm 0,08$	$7,86 \pm 0,07$
Teor de cinzas (%)	$5,89 \pm 0,27$	$1,53 \pm 0,13$	$0,79 \pm 0,26$
Porosidade (%)	86	78	-

FONTE: Adaptado de Baettker (2015) e Lechinowski (2015).

Os valores de pH do CAG indicados na Tabela 5 foram similares aos verificados por Garg *et al.* (2004), que obtiveram pH na faixa de 6,5 a 7,5 com carvão vegetal de casca de coco. Valix *et al.* (2004) também apresentaram valores de pH similares para carvão ativado do bagaço de cana – entre 6,4 e 7,4. Estes autores afirmaram que a natureza química das superfícies de carbono é inferida a partir da acidez ou do pH do carbono e que as propriedades mais básicas tornam estes adsorventes altamente adequados na adsorção de efluentes em fase líquida.

Os valores do pH da cerâmica de argila ($6,7 \pm 0,07$) foram diferentes dos obtidos por Dos Santos *et al.* (2002) que variaram de 9,0 a 9,8 na adsorção de solução

contendo cobre (II); e de Dabare e Svinka (2014) que verificaram variação de pH de 6,2 a 10,2 em quatro tipos de cerâmica de argilas porosas.

Os RCCR são classificados de acordo com a NBR 10004 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2004) como inertes, embora se submetidos à análise, provavelmente seriam classificados como não inertes, principalmente devido ao pH elevado - 11,11 (LECHINHOSKI, 2015).

De acordo com a NBR 12076 (ABNT, 1991), massa específica aparente é definida como a relação entre a massa do material no recipiente e o volume deste recipiente, considerando, portanto, os vazios entre os grãos. Sendo assim, valor da massa específica aparente do material pode auxiliar na determinação da quantidade de material adsorvente necessária. Portanto, o valor da massa específica aparente é um importante subsídio para determinação da quantidade de material necessário para preenchimento de colunas de adsorção. Além disso, produtos compreendidos entre as faixas de menor massa específica são mais porosos (ULSEN, 2006).

A densidade, ou massa específica real, é definida pela NBR NM 23 (ABNT, 2001) como massa da unidade de volume do material, considerando, portanto, a massa e volume dos grãos incluindo os poros. Este valor também pode auxiliar determinação da quantidade de material necessária para preencher as colunas adsorventes.

De acordo com Ulsen (2006), os resíduos sólidos da construção civil possuem massa específica aparente que varia de 1,79 a 2,05 g.cm⁻³ e massa específica relativa que varia de 2,62 a 2,72 g.cm⁻³. Ele especifica que os produtos compreendidos entre as faixas de menor massa específica são os mais porosos. Os valores médios apresentados na Tabela 5 estão um pouco abaixo desta faixa, sendo a massa específica aparente 1,32 g.cm⁻³ e a densidade relativa de 2,42 g.cm⁻³.

Os valores de massa específica aparente da cerâmica de argila e do carvão ativado foram inferiores aos valores encontrados nos resíduos sólidos da construção civil, como se pode observar na Tabela 5. O carvão ativado foi o material que apresentou menor densidade aparente de 0,63 g.cm⁻³. Para cerâmica de argila, obteve-se o valor de 0,87 g.cm⁻³. Alcântara *et al.* (2007) verificaram valores de densidade variando de 1,8 a 3,5 g.cm⁻³ para diferentes cerâmicas de argila, valores superiores ao verificado por Lechinhoski (2015).

Ulsen (2006) relacionou as propriedades de massa específica aparente, massa específica real e absorção de água e concluiu que os produtos de menor

densidade apresentam maiores quantidades de aglomerantes (pasta de cimento endurecido e cal) e estão, da mesma forma, relacionados à porosidade.

É importante a remoção da umidade dos materiais adsorventes devido as moléculas de água ocuparem a superfície ativa do sólido, reduzindo o potencial de adsorção. É possível observar na Tabela 5 que os valores de teor de umidade para CE e RCCR foram de 3,6% e 8,3% respectivamente. Em comparação com o CA o teor de umidade é de 49%. Estes valores podem variar também conforme o acondicionamento do material e o clima local (Garg *et al.*, 2004). Loreiro (2012) verificou 14,5% de umidade na amostra de carvão vegetal granular de casca de coco. Dos Santos *et al.* (2002), observaram teor de umidade 4,4 a 8,5% em CE e Leite (2001) relatou de 6% de umidade para RCCR.

De acordo com Gontijo (1996), os parâmetros físicos que afetam diretamente o teor de material volátil são área superficial específica e distribuição de porosidade. Maiores valores de teor de material volátil geralmente significam menores valores de área superficial específica. Foi possível observar que no CA há maiores proporções de material volátil que nos outros adsorventes, 51%, sendo que a CE apresentou 3,4% e os RCCR apresentaram 7,86 (LECHINHOSKI, 2015).

Os valores obtidos para o teor de cinzas foram de $5,89 \pm 0,27\%$, $1,53 \pm 1,69\%$ e $0,79\%$ para carvão ativado, cerâmica de argila e resíduos sólidos da construção civil, respectivamente. De acordo com Brandão (2006) nessa análise há uma indicação do teor de matéria orgânica, pois por meio do aquecimento, as substâncias voláteis que se decompõem pelo calor são eliminadas e a matéria orgânica transformada em CO_2 , H_2O , dentre outros compostos. Esta análise fornece uma indicação da riqueza da amostra em elementos minerais.

Loreiro (2012) obteve 11,03% de teor de cinzas em amostras de carvão ativado, o que indica maior teor de matéria orgânica presente na amostra do que no carvão ativado utilizado neste trabalho. Valix *et al.* (2004) verificaram valores de teor de cinzas variando de 10,4 a 61,1% para carvão vegetal com diferentes tipos de ativação. De acordo com Jaguaribe *et al.* (2005), o valor admissível para comercialização de carvões ativados comerciais deve ser de até 15% do teor de cinzas.

Na Tabela 6 está representada a análise granulométrica do CA, que é um método utilizado para se efetuar a medida do tamanho de partículas simples ou sistemas de partículas, uma vez que quanto menores forem, maior será a sua área superficial, facilitando a adsorção. Observa-se que 96,84% da massa ficou retida nas peneiras com

malhas de dimensões maiores de 500 μm . Sendo assim, pode se dizer que o carvão ativado possui distribuição granulométrica densa, isto é, partículas com mesma granulometria (BAETTKER, 2015).

Tabela 6 – Granulometria do CA

Granulometria	CA
Diâmetro da partícula (μm)	% em massa
>500	96,84
300-150	3,04
<150	0,12

Fonte: adaptado de Baettker (2015).

Como já mencionado, a cerâmica foi preparada homogeneamente para granulometria variar em diâmetros de 2360 μm a 4750 μm , mesma configuração utilizada por Lechinhoski (2015) em seus ensaios de adsorção.

Tabela 7 – Granulometria dos RCCR

Granulometria	RCCR
Diâmetro da partícula	% em massa
4800	0
2400	21,94
1200	24,29
600	18,78
300	16,47
150	12,39
Fundo	6,13

Fonte: Adaptado de Lechinhoski (2015).

Com relação à granulometria dos RCCR, os tamanhos das partículas variam entre 4800 a 150 μm . Segundo a Tabela 7 os resultados dos testes indicaram que a maior parte 24,29% possuem diâmetro de 1200 μm , entretanto 21,94 de 2400 e 18,78% de 600 μm . Segundo ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS NBR 6502 (1995) este material é classificado como areia (entre 2000 e 600 μm).

3.3 Análises de MEV e EDS

A caracterização físico-química dos materiais adsorventes é uma ferramenta importante para se correlacionar as características de cada material com a sua capacidade de adsorção. Para complementar a caracterização físico-química dos materiais adsorventes, realizada por Lechinhoski (2015) e Baettker (2015), foram conduzidas análises utilizando de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e EDS (Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X).

De acordo com Duarte *et al.* (2003), o princípio do MEV consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica, cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. A incidência do feixe de elétrons no material promove emissão de elétrons secundários retroespalhados e absorvidos. A imagem eletrônica de varredura representa em tons de cinza o mapeamento e a contagem de elétrons secundários e retroespalhados emitidos pelo material analisado.

Ao MEV pode ser acoplado o sistema EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva), o qual possibilita a determinação da composição qualitativa e semi quantitativa de regiões com até 1 μm de diâmetro, a partir da emissão de raios X característicos das amostras. O EDS é uma técnica não destrutiva, como o MEV, podendo determinar quantidades de até 1-2% dos elementos presentes na amostra. Uma das vantagens da utilização do MEV/EDS é a rapidez e facilidade na preparação das amostras (DUARTE *et al.*, 2003).

As amostras foram fixadas nos *stubs* com fitas adesivas de dupla face de carbono (Figura 11 (a)) e em seguidas foram metalizadas no metalizador Quorum, modelo Q150RES (Figura 11 (b)). O processo de metalização é necessário para materiais não condutores de corrente elétrica, como é o caso dos materiais estudados. As amostras foram então levadas ao microscópio Zeiss modelo EVO/MAI 15 (Figura 9c), onde foram obtidas imagens com aproximação de 1.000 vezes (1kx), 5.000 vezes (5kx) e 10.000 vezes (10kx).

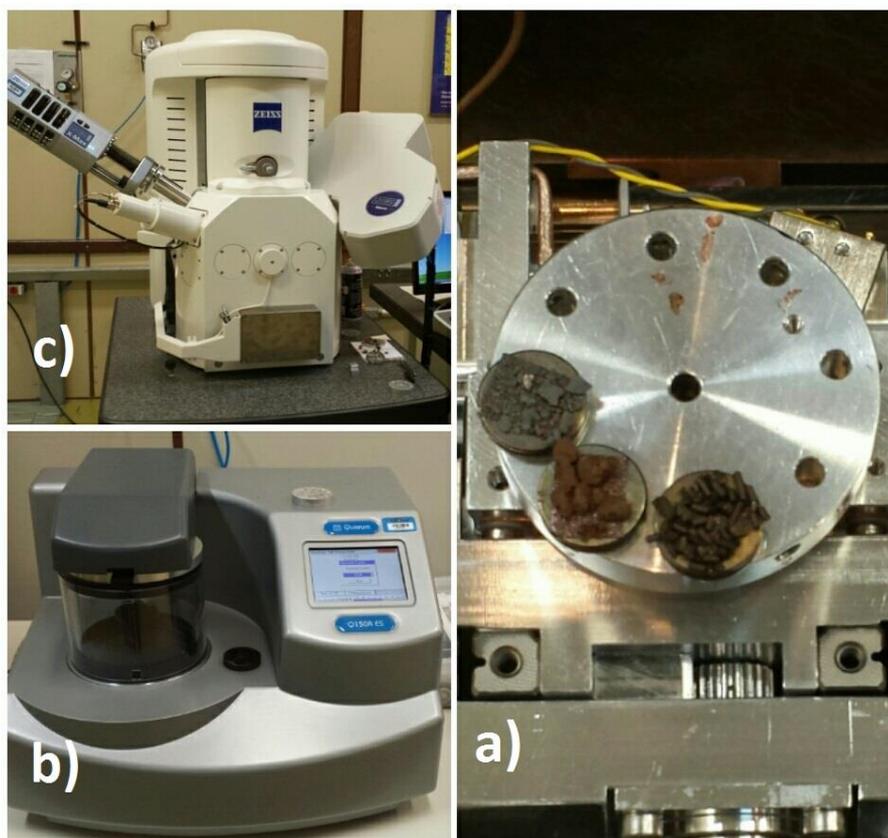


Figura 11 – Procedimentos e aparatos das análises de MEV e EDS: a) Amostras fixadas na fita de carbono (stub); b) Metalização das amostras no metalizador; c) Microscópio Zeiss modelo EVO/MAI 15 com EDS acoplado.
Fonte: Autoria própria, 2016.

As amostras para a realização da MEV foram coletadas e preparadas na véspera das análises, que foram realizadas no Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais da UTFPR, Campus Curitiba, Sede Centro.

3.4 Planejamento fatorial dos ensaios de adsorção

O planejamento dos ensaios foi feito através de um planejamento fatorial completo (2^4) com dois pontos centrais para cada um dos três adsorventes em estudo, cuja estratégia é a alteração simultânea de todas as variáveis. O carvão ativado (CA) foi utilizado como parâmetro de comparação para os demais adsorventes, possibilitando avaliar a eficácia e a aplicabilidade dos adsorventes alternativos – cerâmica de argila (CE) e resíduos da construção civil reciclados (RCCR).

Foram consideradas como variáveis independentes o tempo de contato entre o adsorvato e adsorvente (t), massa de adsorvente (m), concentração inicial de

adsorvato (DQO) no efluente (C_o), e pH da solução. A escolha dos fatores foi baseada nas pesquisas de Garg *et al.* (2004), Lima *et al.* (2006) e de Brasil *et al.* (2007).

Para que a temperatura não se tornasse uma variável relevante no processo, foi realizado monitoramento da temperatura ambiente do laboratório, que permaneceu em $26,5 \pm 1,0^\circ\text{C}$, garantindo assim a estabilidade térmica das amostras. A velocidade de agitação foi mantida constante a 150 rpm.

A variável dependente ou resposta analisada foi quantidade de DQO adsorvida por unidade de massa de adsorvente (q).

A variável resposta é dada pela Equação 1:

$$q = \frac{(C_o - C_f) * V}{m} \quad (1)$$

Na qual:

q é a quantidade de DQO no efluente adsorvida pelo adsorvente (mg.g^{-1});

C_o é o valor inicial de DQO colocada em contato com o adsorvente (mg.L^{-1});

C_f é o valor de DQO final após o ensaio de adsorção em batelada (mg.L^{-1});

m é a massa de adsorvente (g); e

V é o volume de solução do efluente colocado em contato com o adsorvente (mL).

Os níveis dos fatores foram codificados como -1 (baixo), 0 (ponto central) e 1 (alto). A atribuição dos sinais aos níveis superiores (+) ou inferiores (-) foi feita de forma arbitrária e não interfere na realização dos experimentos ou interpretação dos resultados, além de permitir esquematizar o planejamento na forma de matriz de contraste, a qual está apresentada na Tabela 8.

Os efluentes utilizados nos ensaios foram produzidos a partir da diluição do sobrenadante coletado a partir do efluente bruto de microcervejaria em água destilada, obedecendo o critério de sempre adequar a DQO final da mistura aos valores usualmente reportados na literatura, conforme o item 3.3. Para estes ensaios as diluições se deram nas proporções de 1:30 para DQO de 3500 mg/L, 1:50 para DQO de 2300mg/L e 1:100 para DQO de 1100 mg/L. Para o ajuste do pH do efluente às necessidades da pesquisa, utilizou-se HCl para diminuir o pH e NaOH para incrementar o pH.

Os ensaios em batelada foram conduzidos na mesa agitadora Shaker, marca Solab, modelo SL222, sendo retiradas alíquotas a cada 1h para determinação de DQO. Foram preparados *erlenmeyers* de 125ml contendo 100 ml de efluente com quantidades de material adsorvente que variaram entre 5g a 15g de carvão ativado, resíduos de cerâmica e resíduos da construção civil reciclados, como indicado na Tabela 8.

Tabela 8 – Planejamento fatorial completo 2⁴ com dois pontos centrais

Experimento	m	pH	T	Co
1	-1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1	-1
3	-1	1	-1	-1
4	1	1	-1	-1
5	-1	-1	1	1
6	1	-1	1	-1
7	-1	1	1	-1
8	1	1	1	-1
9	-1	-1	-1	1
10	1	-1	-1	1
11	-1	1	-1	1
12	1	1	-1	1
13	-1	-1	1	1
14	1	-1	1	1
15	-1	1	1	1
16	1	1	1	1
17	0	0	0	0
18	0	0	0	0
			Níveis	
Fatores		-1	0	1
m (g)		5	10	15
pH		3	5	7
t (h)		1	2	3
Co (mg.L⁻¹)		1100	2300	3500

FONTE: autoria própria, 2016.

Para todos os ensaios, os adsorventes foram previamente secos em estufa a 100 °C por 24 h e resfriados até temperatura ambiente em dessecador contendo sílica-gel, onde ficaram armazenados até o uso.

Para o tratamento dos dados, o programa estatístico *Minitab Statistical* versão 17 foi empregado para a obtenção dos efeitos, coeficientes, gráficos dos efeitos padronizados, gráfico de Pareto e outros parâmetros estatísticos dos modelos ajustados.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização do efluente

Na Tabela 9 são apresentadas algumas características físico-químicas do efluente bruto de cervejaria.

Tabela 9 - Características do efluente de microcervejaria bruto

Parâmetro	Unidade	Valor
pH	-	5,5 (0,2)
Temperatura	°C	60 (1)
DQO	mg.L ⁻¹	160.895
DBO	mg.L ⁻¹	85.271
Sólidos totais	mg.L ⁻¹	15.349 (15)
Sólidos fixos	mg.L ⁻¹	13.564 (10)
Sólidos voláteis	mg.L ⁻¹	1.780 (15)
Sólidos suspensos	mg.L ⁻¹	10.135 (12)
Sólidos dissolvidos	mg.L ⁻¹	5301 (12)

FONTE: autoria própria, 2016.

O pH do efluente estudado apresentou características ácidas com valores próximos a 5,5, similar ao observado por Choi (2015) de 5,1 em efluente de uma cervejaria localizada na Coreia. Xiagwen *et al.* (2007) reportaram valores inferiores de pH, na faixa de 3,2 a 3,9; assim como Parawira *et al.* (2007), 3,3 e 6,3. Kanagachandran & Jayaratne (2006) reportaram um pH próximo a neutralidade, de 6,9. Os diferentes valores de pH encontrados por diversos autores citados, reforça o caráter volátil dos efluentes de cervejaria, como mencionado no item 3.3.

A temperatura de cerca de 60 °C, medida no momento da coleta do efluente na saída do processo de produção, pode ser explicada pela natureza dos processos utilizados na produção da cerveja, como a fermentação que se caracteriza por ser um processo exotérmico.

Os valores obtidos para DQO, DBO e sólidos são consideravelmente superiores aos valores reportados na literatura (item 3.3). Esse fato se deve à uma característica peculiar da microcervejaria em questão: o efluente resultante do processo cervejeiro não é misturado com os efluentes de processos de limpeza de equipamentos e de águas de resfriamento. Ou seja, o efluente em estudo é derivado exclusivamente do processo de produção de cerveja, não havendo diluição em outros efluentes cujas cargas

orgânicas são menos expressivas, como normalmente ocorre em outras cervejarias. Isso explica a expressiva concentração de sólidos, de DQO e de DBO.

Xiangwen *et al.* (2008), em seu estudo de tratamento anaeróbio de efluente de uma cervejaria situada na China, também relataram valores de DQO bastante superiores aos encontrados na literatura, na faixa de 22.500 a 32.500 mg.L⁻¹, também pelo fato de não haver diluição do efluente do processo de produção em efluentes resultantes de lavagem de estruturas e equipamentos.

Seluy e Isla (2014) relataram DQO de 154.150 mg.L⁻¹ para efluente de uma cervejaria na Argentina, composto unicamente por águas residuárias resultantes do processo de produção, e atribuem este elevado valor à presença de etanol e carboidratos remanescentes do processo de fermentação.

Para adequar o efluente às necessidades deste estudo e aproximar os valores aos reportados o item 3.3, foram aplicados diferentes fatores de diluição, que estão indicados na Tabela 10, com seus respectivos valores de DQO.

Tabela 10 – Diluições utilizadas e seus respectivos valores para DQO

Parâmetro	Efluente produzido (1:30)	Efluente produzido (1:50)	Efluente produzido (1:100)
DQO (mg.L ⁻¹)	1100	2300	3500

FONTE: autoria própria, 2016.

Para a diluição de 1:30, a DQO apresentou valor de 1100 mg.L⁻¹ relativamente próximo ao valor obtido por Wen *et al.* (2010) de 1250 mg.L⁻¹.

A fração de sólidos totais no efluente foi de 15.349, valor bastante superior à faixa reportada por Rao *et al.* (2006) de 5.100 mg.L⁻¹ a 8.750 13.564 mg.L⁻¹.

A concentração de sólidos voláteis encontrada no efluente em estudo foi de 1780 mg.L⁻¹ enquanto a de sólidos fixos foi de 13.564 mg.L⁻¹, indicando que para partículas maiores que 1,2 µm a fração de compostos orgânicos é mais expressiva. A fração de sólidos voláteis observada encontra-se dentro da faixa reportada por Xiangwen *et al.* (2008) de 1400 a 4800 mg.L⁻¹.

A fração de sólidos suspensos de 10.135 mg.L⁻¹, foi próxima a relatada por Choi (2015) de 997,5 mg.L⁻¹, em seu efluente de cervejaria, o qual também apresentou

valores de pH bastante próximos ao efluente do presente estudo, como mencionado anteriormente.

É possível notar que os valores encontrados para os parâmetros analisados variam bastante de acordo com a diluição do efluente, e essa diluição está relacionada às condições operacionais de cada cervejaria. Essa situação justifica a diversidade de valores apresentados na literatura.

4.2 Análises de MEV e EDS dos materiais adsorventes

As análises de MEV e EDS foram realizadas com o intuito de conhecer as características morfológicas da superfície dos adsorventes seus gradientes de composição química. Na Figura 12 estão apresentadas as imagens obtidas através da microscopia eletrônica de varredura dos adsorventes estudados.

As fotomicrografias das partículas de CA e de CE Figura 12 (a, b) e (c, d), realizadas na mesma escala, indicam que a partícula de carvão apresenta mais poros e de maior tamanho quando comparada a de cerâmica, confirmando o que foi constatado na caracterização física. Ademais, os RCCR parecem apresentar ausência de poros visíveis a essa escala de aproximação. Pode-se dizer que há diferenças consideráveis entre as porosidades dos três materiais.

É possível notar também que a estrutura da cerâmica é mais heterogênea do que as demais, podendo este fato ser atribuído à presença de componentes inorgânicos que podem ser observados a partir da análise de EDS, e com pequenos vazios (pontos mais escuros) que caracterizam porosidade ao material. Além disso, a morfologia irregular da partícula da CE pode estar relacionada não só com a mineralogia, mas também com a moagem do material.

A estrutura mostrada na Figura 12 (e, f) indica que a partícula de RCCR é maciça, motivo pelo qual uma elevada densidade foi obtida na caracterização física. Além disso, a partícula é aparentemente plana e sem poros visíveis, apresentando superfície homogênea, salvo pelos visíveis pontos mais claros.

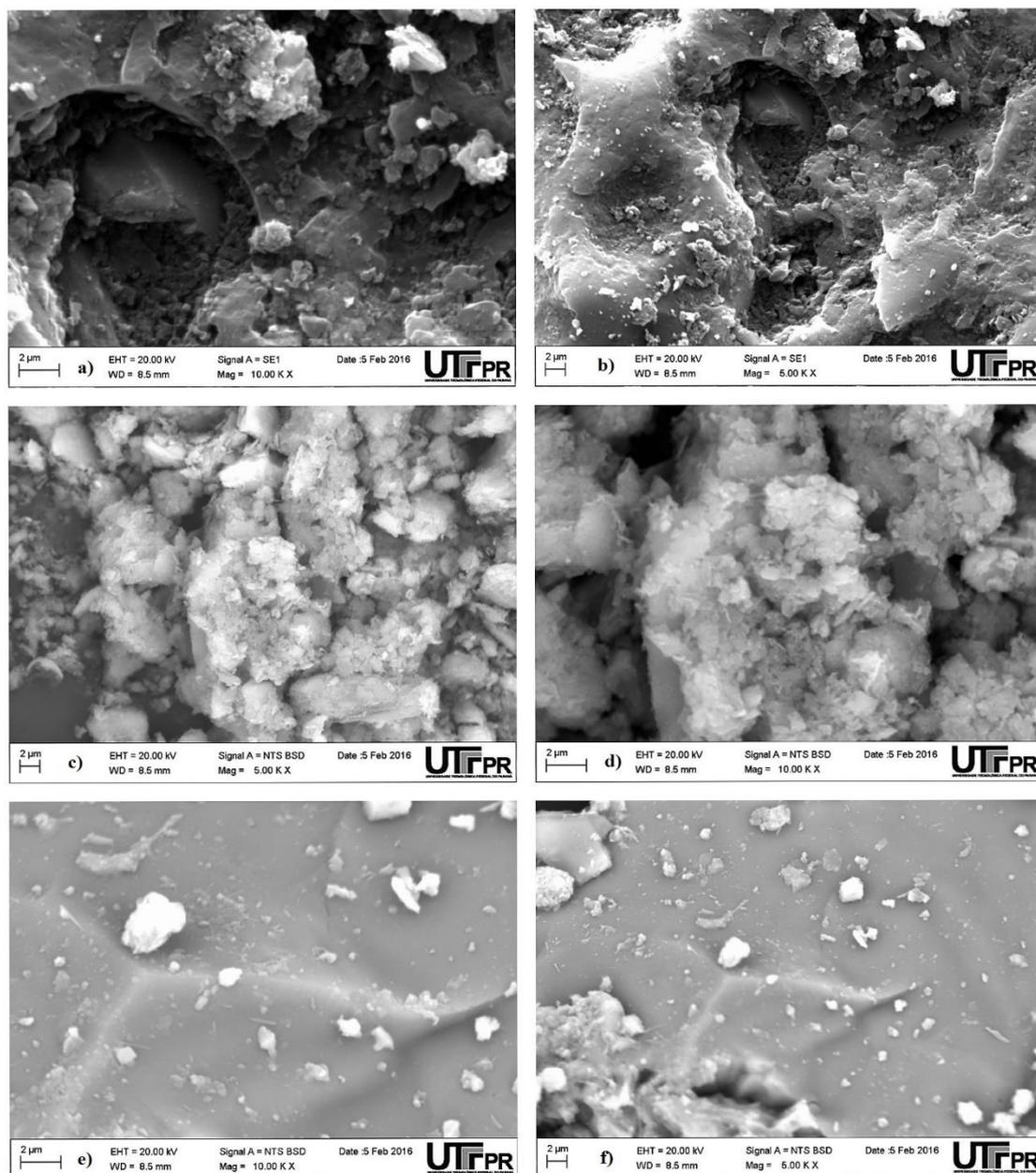


Figura 12 – Fotomicrografias dos materiais adsorventes obtidas por MEV. a) Carvão ativado com aproximação de 5.000 vezes; b) Carvão ativado com aproximação de 10.000 vezes; c) Cerâmica com aproximação de 5.000 vezes; d) Cerâmica com aproximação de 10.000 vezes; e) Resíduos de construção civil reciclados com aproximação de 5.000 vezes; f) Resíduos de construção civil reciclados com aproximação de 10.000 vezes.

FONTE: autoria própria, 2016.

A análise composicional por EDS é uma análise química elementar geral, semiquantitativa, realizada na parte lisa da superfície da amostra. Na Figura 13 é possível verificar que o CA é basicamente composto pelo elemento carbono. Também são encontradas frações ínfimas de oxigênio e enxofre.

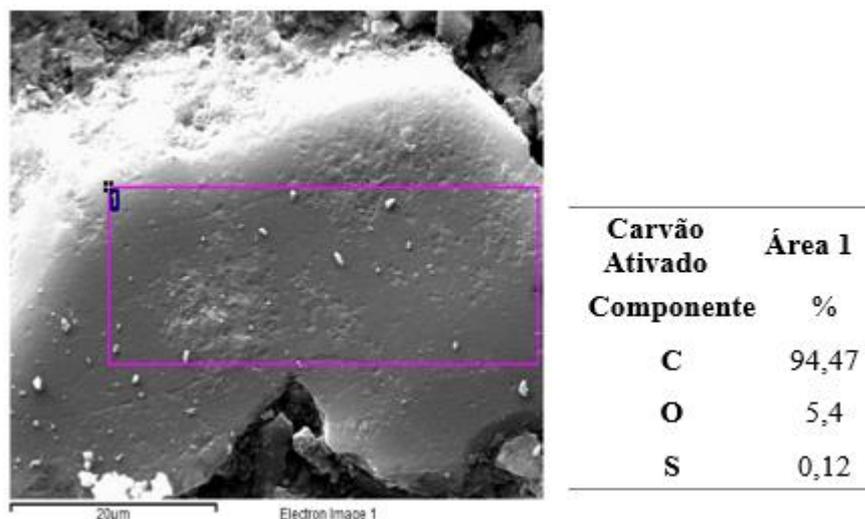


Figura 13 - Análise composicional do carvão ativado obtida através de EDS.

FONTE: autoria própria, 2016.

Na Figura 14, pode-se observar a análise composicional obtida através de EDS para a CE. A região analisada é composta precipuamente pelos elementos oxigênio, silício, carbono e alumínio, além de quantidades diminutas dos elementos ferro, titânio, potássio, magnésio e ouro. A presença do ouro muito provavelmente se deve ao preparo do material para análise, que envolve a metalização do mesmo através desse elemento. O alto teor do oxigênio pode ser explicado pela sua presença na estrutura cristalina dos óxidos e silicatos que compõem o material argiloso.

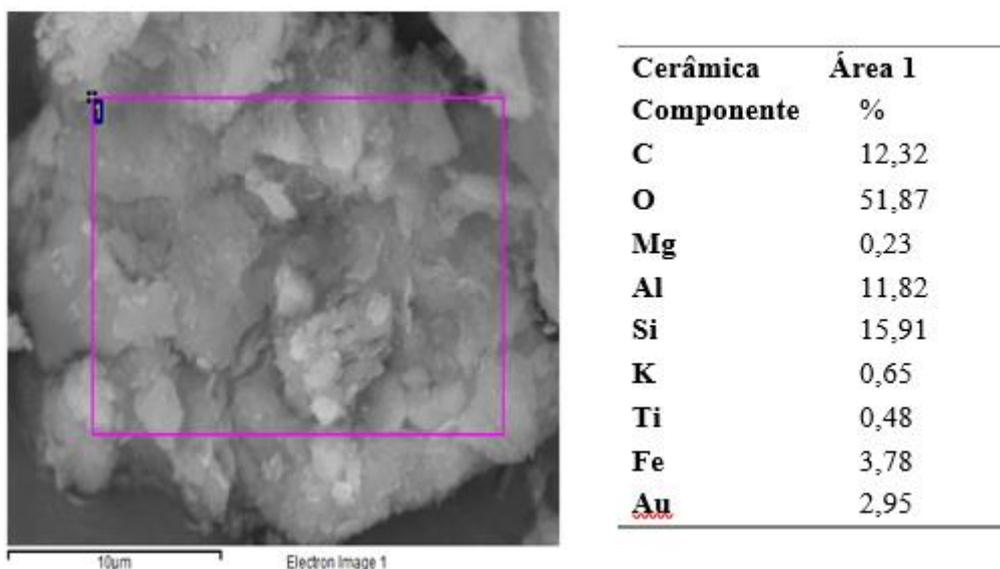


Figura 14 - Análise composicional da cerâmica obtida através de EDS

FONTE: autoria própria, 2016.

A análise de EDS para os RCCR foi feita em quatro regiões diferentes da partícula analisada, conforme ilustrado na Figura 15.

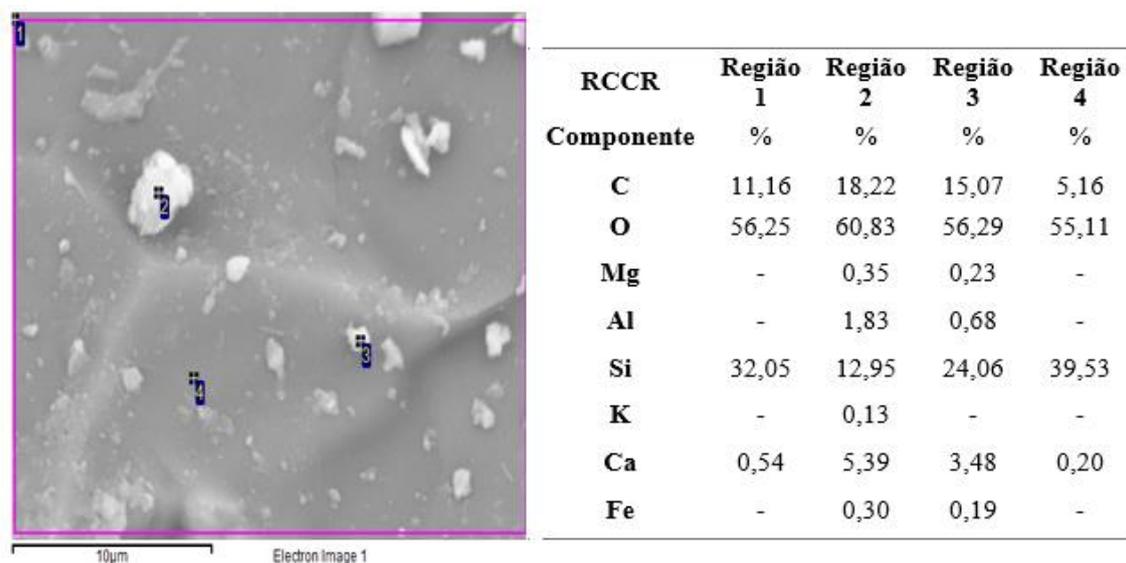


Figura 15 - Análise composicional dos resíduos de construção civil reciclados obtida através de EDS.

FONTE: autoria própria, 2016.

A região 1, indicada na Figura 15, engloba toda a fotomicrografia, onde se fazem presentes mais expressivamente os elementos oxigênio, silício e carbono. Já as regiões 2 e a 3 representam os pontos mais claros que se destacam sobre a superfície homogênea da partícula, e apresentam em sua composição quantidades próximas dos mesmos elementos que a região 1, além de frações ínfimas de cálcio, ferro, magnésio e alumínio.

A presença expressiva do elemento oxigênio pode indicar um grande potencial de formação de subprodutos como óxidos, devido à alta reatividade que o elemento apresenta.

4.3 Ensaios de adsorção

Os dados obtidos a partir do planejamento fatorial dos ensaios de remoção de DQO do efluente de cervejaria através do processo de adsorção empregando carvão ativado, cerâmica e resíduos da construção civil reciclados foram processados através software Minitab 17. Obteve-se a partir de então a análise de variância, estimativa dos efeitos e coeficientes, gráficos normais dos efeitos padronizados, gráficos de Pareto e outros parâmetros estatísticos dos modelos ajustados para os três adsorventes em estudo.

Os efeitos de cada fator e suas respectivas interações são definidos como a mudança que ocorre na resposta quando se move do nível baixo (-) para o nível alto (+) e podem ser classificados em duas categorias: efeito principal (efeito relativo à alteração de nível de um único fator) e efeito de interação (efeito relativo à alteração de nível entre dois ou mais fatores ao mesmo tempo).

Na Tabela 11 estão apresentadas as estimativas dos efeitos principais e de interação das variáveis independentes tendo como resposta a variável q (mg.g^{-1}), e alguns parâmetros estatísticos referentes a remoção de DQO do efluente de microcervejaria através de adsorção para os três adsorventes em estudo: carvão ativado (CA), cerâmica (CE) e resíduos de construção civil reciclados (RCCR).

Tabela 11 – Ajustes fatoriais para CA, CE e RCCR: efeitos e coeficientes estimados para a resposta q (mg.g⁻¹)

Fator	CA			CE			RCCR		
	Efeito	Coeficiente	Valor-p	Efeito	Coeficiente	Valor-p	Efeito	Coeficiente	Valor-p
m	-8,1250	-4,0625	0,000*	-7,7188	-3,8594	0,000*	-4,919	-2,459	0,001*
pH	-0,0375	-0,0187	0,214	-0,1438	-0,0719	0,001*	1,519	0,759	0,209
t	1,8625	0,9312	0,000*	0,2562	0,1281	0,000*	2,069	1,034	0,093
Co	21,0375	10,5188	0,000*	16,5563	8,2781	0,000*	10,956	5,478	0,000*
m x pH	0,3375	0,1687	0,000*	0,1562	0,0781	0,000*	-0,531	-0,266	0,654
m x t	-1,0125	-0,5063	0,000*	-0,1938	-0,0969	0,000*	-0,856	-0,428	0,472
m x Co	-9,9125	-4,9562	0,000*	-7,2187	-3,6094	0,000*	-3,644	-1,822	0,006*
pH x t	-0,1000	-0,0500	0,003*	-0,0937	-0,0469	0,017*	1,631	0,816	0,179
pH x Co	-0,1750	-0,0875	0,000*	0,1062	0,0531	0,008*	1,656	-0,828	0,173
t x Co	1,2000	0,6000	0,000*	-0,0187	-0,0094	0,603	-1,281	-0,641	0,286
m x pH x t	0,1750	0,0875	0,000*	0,0813	0,0406	0,035*	-0,444	-0,222	0,708
m x pH x Co	0,1250	0,0625	0,000*	-0,0438	-0,0219	0,233	0,544	0,272	0,646
m x t x Co	-1,5000	-0,7500	0,000*	0,0813	0,0406	0,035*	0,294	0,147	0,804
pH x t x Co	-0,2875	-0,1437	0,000*	0,1313	0,0656	0,002*	-1,569	-0,784	0,195
m x pH x t x Co	0,0125	0,0063	0,673	-0,1437	-0,0719	0,001*	0,656	0,328	0,580
Ponto Central	-	-1,9500	0,000*	-	-0,3531	0,000*	-	-2,47	0,318
Erro padrão		0,0822478			0,1			3,29157	
R ²		100,00%			99,99%			88,49%	

Notas: Os efeitos e coeficientes estão em unidades codificadas. Coeficiente: Coeficiente do modelo de aproximação.

R²: coeficiente de correlação ao quadrado. Valor-p: Probabilidade (os valores que levam * apresentaram significância).

FONTE: autoria própria, 2016.

Ao nível de significância estabelecido de 95% ($\alpha = 0,05$), os efeitos principais dos fatores massa (m), tempo de contato (t) e concentração inicial (Co) foram significativos para os três adsorventes analisados. Já o fator pH, não se mostrou significativo no caso da adsorção em CA e nos RCCR, apenas para a CE, sendo o menor dos efeitos principais para todos os adsorventes em estudo.

Para os três adsorventes analisados, a qualidade do ajuste do modelo quadrático, indicada pelos valores do coeficiente de correlação ao quadrado (R^2) – 100% para CA, 99,99% para CE e 88,49% para RCCR - foi muito boa, ou seja, o modelo representa muito bem a relação entre os efeitos e a resposta.

Em planejamentos fatoriais de experimentos que englobam mais de três fatores, a análise do gráfico normal é fundamental para a interpretação dos efeitos, e o gráfico de Pareto para se entender a magnitude e a importância desses efeitos e suas interações.

Na Figura 16 (a) é apresentado o gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para $\alpha = 0,05$. Todos os efeitos padronizados estão em valores absolutos (para verificar quais são positivos e quais são negativos basta localizá-los na Figura 16 (b)). Para a remoção de DQO por processo adsorção em CA, todos os efeitos que apresentaram valores maiores que 2,1, que se localizam a direita da linha tracejada, foram significativos. Ou seja, apenas fator pH e a interação dos quatro fatores (m, pH, t e Co) não se mostraram significativos.

Na Figura 16 (b) é apresentada a curva de distribuição de probabilidade normalizada para os efeitos padronizados, para se avaliar cada fator e suas interações no processo de remoção de DQO por adsorção em carvão ativado. Este gráfico pode ser subdividido em duas regiões, a com porcentagem inferior a 50%, onde os fatores e interações apresentam coeficientes negativos e a região com porcentagem acima de 50%, onde os fatores e as interações apresentam coeficientes positivos.

Todos os fatores e interações que são representados por um quadrado foram significativos e esses se localizam fora da linha central que cruza o valor zero na abcissa em probabilidade de 50%. Na prática, os efeitos mais expressivos se distanciarão do centro em proporção de distribuição normal, enquanto que os menos expressivos tenderão ao centro, que tem efeito “zero” num formato linear, ou seja, o gráfico normal dos efeitos padronizados evidencia os valores extremos para separá-los dos valores que não têm importância para a resposta em questão, por se confundirem com o “ruído”. A linha ajustada indica onde se esperaria que os pontos estivessem

posicionados caso os efeitos fossem zero. Os efeitos posicionados nessa linha são representados por um círculo e correspondem à estimativa dos erros dos efeitos, não sendo significativos.

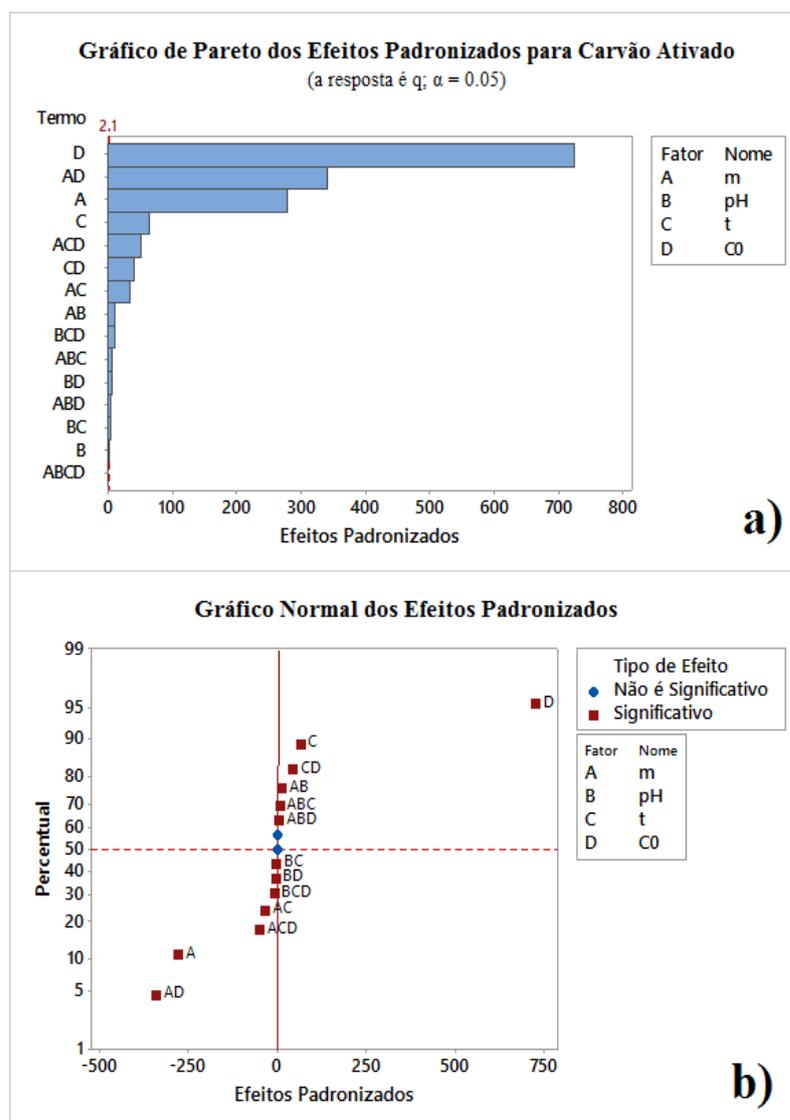


Figura 16 – a) Gráfico de Pareto para os efeitos padronizados para adsorção de DQO em carvão ativado. b) Probabilidade normal dos efeitos padronizados para adsorção de DQO em carvão ativado.

FONTE: autoria própria, 2016.

No processo de adsorção empregando carvão ativado, a probabilidade para os pontos centrais também se mostrou significativa, indicando que há uma inflexão dos

fatores quando os níveis passam do baixo (-) para o alto (+) passando pelo ponto central (0).

A remoção de DQO do efluente de cervejaria através de adsorção utilizando o carvão ativado como adsorvente poder expressa pela seguinte equação:

$$q = -13,228 + 0,7659m - 2,267t + 0,013318Co - 0,01021m * pH + 0,1485m * t - 0,000597m * Co + 0,0372pH * t + 0,00042pH * Co + 0,002076t * Co + 0,00755m * pH * t + 0,000004m * pH * Co - 0,000128m * t * Co - 0,000065pH * t * Co - 1,9500PtCt \quad (2)$$

Já para a CE, a partir dos valores de p indicados na Tabela 11, é possível verificar que para o nível de confiança estabelecido de 95% ($\alpha = 0,05$), linearmente, ou seja, em relação aos efeitos principais, os quatro fatores se mostraram significativos, sendo que o pH e o tempo de contato apresentaram efeitos bastante inferiores em relação aos outros fatores.

Assim como no caso da adsorção em CA, a probabilidade para os pontos centrais também se mostrou significativa para adsorção em CE, indicando que há uma inflexão dos fatores quando os níveis passam do baixo (-) para o alto (+) passando pelo ponto central (0).

Na Figura 18 encontram-se os gráficos de Pareto e gráfico normal dos efeitos padronizados para a cerâmica.

Pode-se constatar, a partir dos dados da Tabela 11 e das Figuras 16 e 17 que, de maneira geral, o comportamento da cerâmica como adsorvente foi similar ao do carvão ativado nos ensaios realizados. Houve uma similaridade muito grande entre os gráficos de Pareto e também entre os gráficos normais dos efeitos padronizados desses dois adsorventes. Alguma similaridade foi encontrada também na caracterização física dos dois materiais. Enquanto o carvão apresentou uma porosidade de 86%, a cerâmica apresentou 78%. Para massa específica aparente, os valores foram de 0,63 g.cm³ para o carvão e 0,87 g.cm³ para a cerâmica.

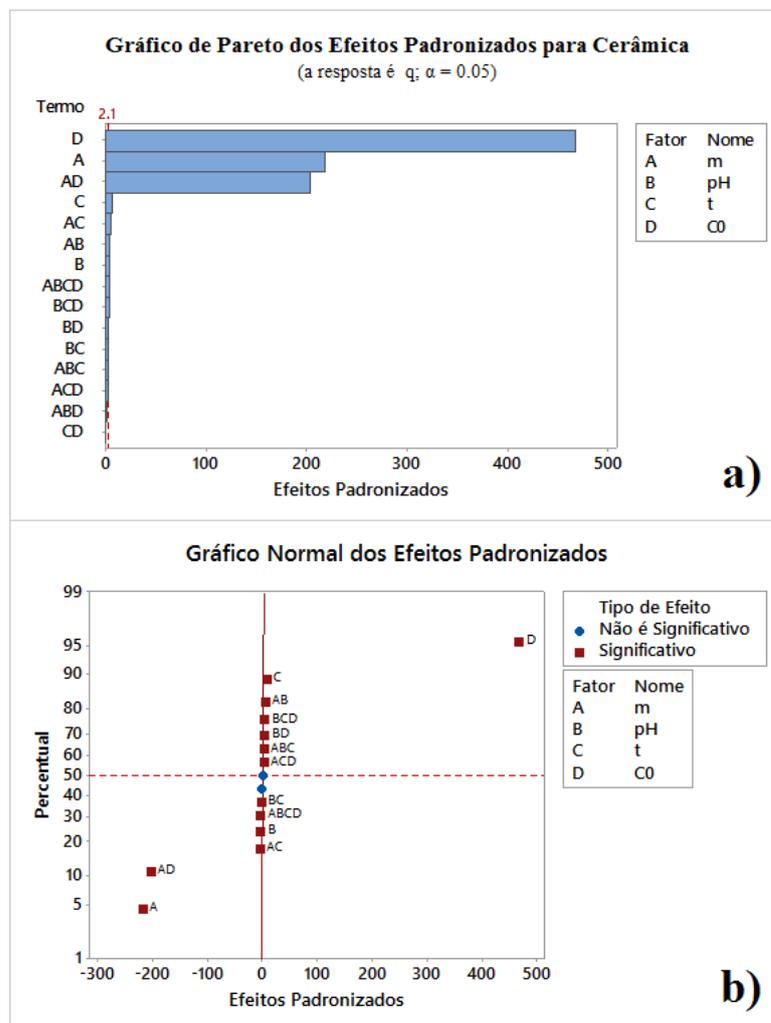


Figura 17 - a) Gráfico de Pareto para os efeitos padronizados para adsorção de DQO em cerâmica. b) Probabilidade normal dos efeitos padronizados para adsorção de DQO em cerâmica.

FONTE: autoria própria, 2016.

Desta forma, a remoção de DQO do efluente de cervejaria através de adsorção utilizando cerâmica como adsorvente pode ser expressa pela seguinte equação:

$$\begin{aligned}
 q = & -15,384 + 0,800m + 1,819t + 0,323pH + 1,819t + 0,037364Co - \\
 & 0,02367m * pH - 0,1241m * t - 0,000666m * Co - 0,2647pH * t - 0,000134pH * \\
 & Co + 0,01784m * pH * Co + 0,000037m * t * Co + 0,000087pH * t * Co - \\
 & 0,3531PtCt
 \end{aligned}
 \tag{3}$$

Na Figura 18 é apresentado o gráfico de Pareto dos efeitos padronizados e o gráfico normal dos efeitos padronizados para remoção de DQO do efluente de

microcervejaria através de adsorção em RCCR. Diferentemente dos outros adsorventes analisados, os resultados dos ensaios de adsorção nos RCCR indicaram que apenas três fatores exercem efeitos significativos sobre o processo. São eles: Co, m e a interação dos fatores Co e m.

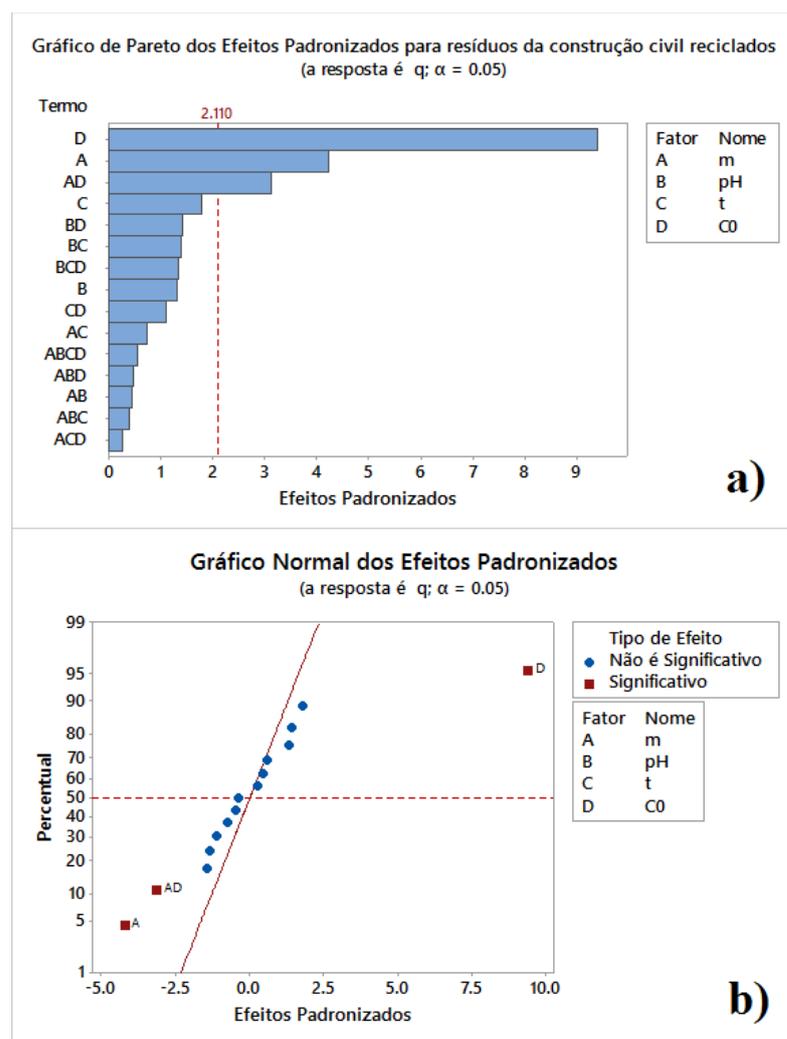


Figura 18 – a) Gráfico de pareto para os efeitos padronizados para adsorção de DQO em resíduos da construção civil reciclados. b) Probabilidade normal dos efeitos padronizados para adsorção de DQO em resíduos da construção civil reciclados.

FONTE: autoria própria, 2016.

Desta forma, a remoção de DQO do efluente de cervejaria através de adsorção utilizando resíduos de construção civil reciclados como adsorvente pode ser expressa pela seguinte equação:

$$q = -1,8 + 0,03m + 0,00601Co - 0,000192m * Co \quad (4)$$

É possível observar a partir da Figura 18 (a) e (b) que, assim como verificado a partir dos resultados da adsorção em CA e CE, o terceiro fator mais importante no processo de adsorção em RCCR foi a interação dos fatores Co e m. A análise do desdobramento dessa interação, para os três adsorventes em estudo, é feita no item 5.3.3.

4.3.1 Efeitos da concentração inicial (Co)

A partir dos dados da Tabela 11 e dos gráficos de Pareto e gráfico normal dos efeitos padronizados apresentados no item anterior, foi possível constatar que o fator que exerce o efeito mais expressivo sobre o processo de remoção de DQO do efluente de microcervejaria através da adsorção foi a concentração inicial de DQO no efluente. Esta circunstância foi verificada tanto para o carvão ativado, quanto para a cerâmica e para os resíduos da construção civil reciclados.

No caso do carvão ativado, o valor estimado do efeito dessa variável, apresentado na Tabela 11, indica que quando se passa de um nível baixo (-) para um nível alto (+), o efeito dessa mudança na resposta é de 21,0375 em média. O valor positivo de seu coeficiente significa que a adsorção é favorecida em valores de DQO próximos do nível alto (+) de 3500 mg.L⁻¹.

Já no caso da cerâmica, o valor do efeito estimado para essa variável, indicado na Tabela 11, expressa que quando se passa de um nível baixo (-) para um nível alto (+) nesse fator, o efeito dessa mudança na resposta é de 16,5563 em média. Ou seja, o valor positivo de seu coeficiente significa que a adsorção é favorecida em valores de DQO próximos do nível alto (+) de 3500 mg.L⁻¹, assim como para a adsorção em carvão ativado.

Para os resíduos de construção civil, a mudança de um nível para outro, causa um efeito de 10,956 na variável resposta. E o valor positivo desse efeito significa que a adsorção foi favorecida próximo ao maior nível do fator, assim como para os outros adsorventes.

Esse resultado mostra que a concentração inicial de DQO no efluente poderia ser aumentada, utilizando fatores menores de diluição, para se obter maiores respostas (q). Isso se deve muito provavelmente ao fato de que os níveis testados de DQO (Tabela 8) não foram suficientes para saturar nenhum dos adsorventes estudados.

A Figura 19 apresenta os gráficos de efeito principal para concentração inicial C_0 em relação à variável resposta q para os três adsorventes estudados.

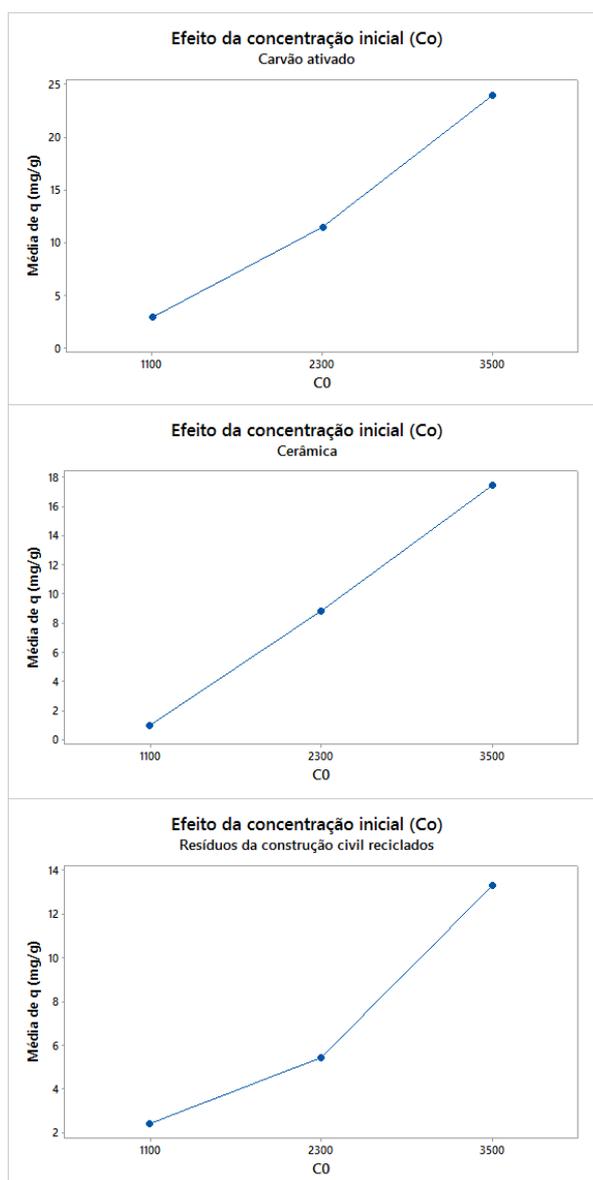


Figura 19 – Gráficos de efeitos principais para concentração inicial (C_0).

FONTE: autoria própria, 2016.

É possível constatar, a partir dos gráficos da Figura 19, que o comportamento das curvas que representam a relação entre C_o e a variável resposta analisada q foi bastante similar entre CA, a CE e os RCCR. Para os três adsorventes, o aumento da variável resposta q foi favorecido em níveis altos (+) da variável independente C_o .

4.3.2 Efeitos da massa de adsorvente (m)

O segundo fator mais relevante no processo de remoção de DQO do efluente de microcervejaria através de adsorção, de acordo com os dados expostos na Tabela 11, foi a massa de adsorvente (m). Esse fato foi verificado para os três adsorventes estudados.

O valor estimado do efeito dessa variável para adsorção em carvão ativado, mostrado na Tabela 11, indica que quando se passa de um nível baixo (-) para um nível alto (+), ocorre uma mudança de -8,1250 na variável resposta, em média. Esse fato pode ser observado também no gráfico da Figura 16 (b), onde o ponto que representa o fator m está situado abaixo da linha abcissa que demarca a probabilidade de 50%, ou seja, melhores respostas foram obtidas com menores valores de massa de adsorvente.

No caso da cerâmica, o valor estimado do efeito da massa de adsorvente foi de -7,7188, ou seja, quando se passa de um nível baixo (-) para um nível alto (+), ocorre uma mudança de -7,7188 na variável resposta, em média.

Já para os resíduos de construção civil, o valor estimado do efeito desse fator foi de -4,919 em média, quando se passa de um nível baixo (-) para um nível alto (+) desse fator.

Na Figura 20 estão apresentados os gráficos de efeito principal do fator massa de adsorvente (m) em relação à variável resposta q para os três adsorventes analisados.

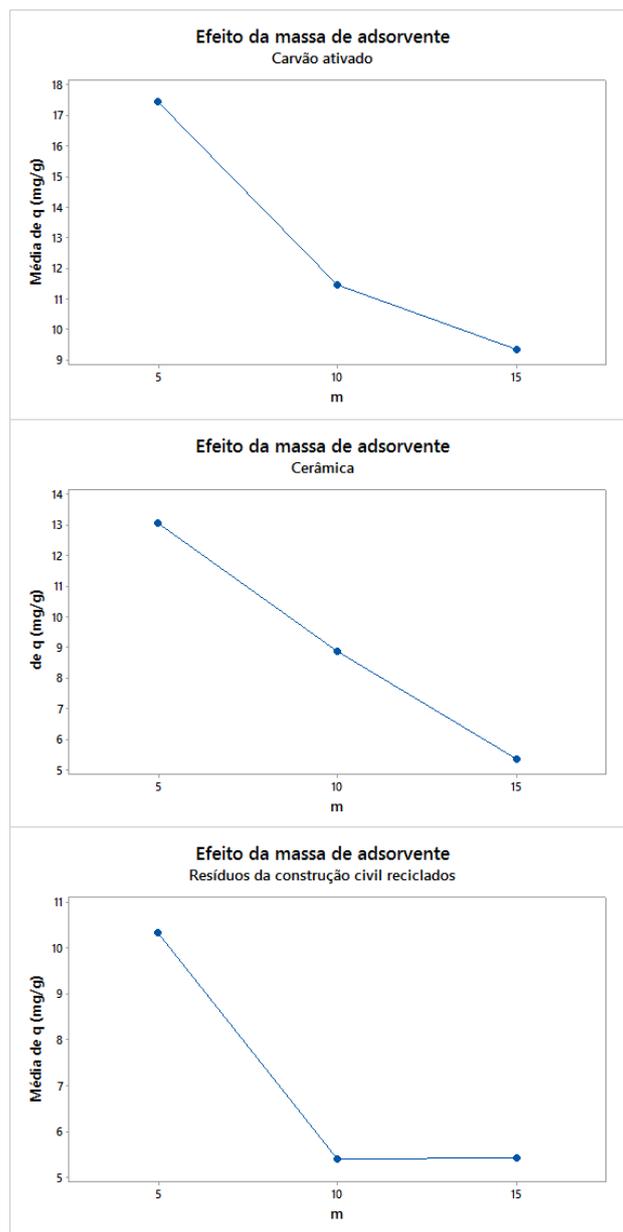


Figura 20 - Gráficos de efeitos principais para massa de adsorvente (m).

FONTE: autoria própria, 2016.

A análise dos gráficos da Figura 20 mostra que, para os três adsorventes analisados, maiores respostas foram obtidas em menores níveis do fator massa. Isso pode ser associado ao fato de os experimentos de adsorção terem sido realizados em sistema em batelada utilizando *erlenmeyers* com capacidade de 125 ml, limitando a quantidade de adsorvente à dimensão do recipiente.

Portanto, os coeficientes negativos dos efeitos estimados para a massa (Tabela 11) indicam que o aumento na massa do adsorvente não favoreceu um aumento

na variável resposta. O mesmo foi relatado por Brasil *et al.* (2007) em seus ensaios de biossorção em batelada.

4.3.3 Efeitos da interação $m \times Co$

O terceiro fator mais importante na ordem de magnitude de efeito para otimização da remoção de DQO de efluente de cervejaria através de adsorção foi a interação dos fatores m e Co . Apenas essa informação já justificaria o uso de planejamento estatístico de experimentos sobre o procedimento convencional de otimização univariado, o qual não seria capaz de inculir essa informação. Se o sistema estivesse sendo analisado através do processo univariado, possivelmente um pequeno aumento da massa de adsorvente poderia levar a uma interpretação errônea dos resultados obtidos.

A existência de um efeito de interação significativo indica a necessidade de se analisar o desdobramento dessa interação, ou seja, analisar o efeito de um dos fatores dentro dos níveis do outro.

Na Figura 21 encontram-se os gráficos de interação AD (m e Co), em função da variável resposta q para os três adsorventes analisados ($mg.g^{-1}$).

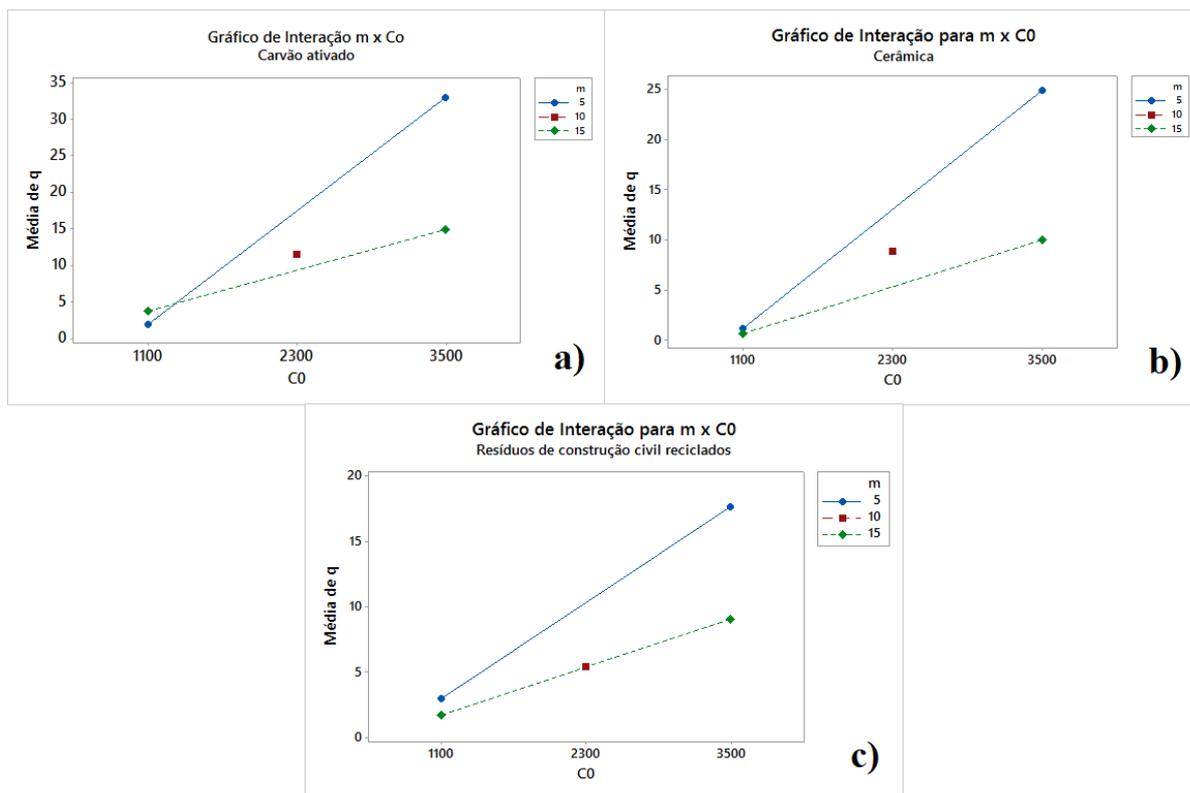


Figura 21 – Gráfico de interação dos fatores m e Co para CA. b) Gráfico de interação dos fatores m e Co para CE. Gráfico de interação dos fatores m e Co para RCCR.

FONTE: autoria própria, 2016.

A análise dos gráficos da Figura 21 nos mostra que na abcissa, a concentração inicial de DQO é variada no nível mais baixo (-) para o nível mais alto (+), enquanto que as duas curvas mostram os níveis estudados do fator massa de adsorvente. O comportamento das curvas para os três adsorventes é bastante similar. Nos três casos, observa-se que maiores respostas (q) são obtidas a partir de maiores Co, porém esse efeito é mais evidenciado para a massa de 5g de adsorvente. Ou seja, infere-se que o nível baixo (-) de massa de adsorvente associado ao nível alto (+) da concentração inicial de DQO resulta em maiores valores de resposta (q).

4.3.4 Eficiências

Na tabela 12 encontram-se os dados obtidos através dos ensaios de adsorção em relação a eficiência de remoção de DQO do efluente de microcerveja.

Tabela 12 - Eficiências

Experimento	Fatores				Eficiência (%)		
	m	pH	t	Co	CA	CE	RCCR
1	-1	-1	-1	-1	8,5	4,5	3,7
2	1	-1	-1	-1	43,5	9,0	8,2
3	-1	1	-1	-1	8,2	5,0	3,6
4	1	1	-1	-1	43,5	9,1	8,6
5	-1	-1	1	1	9,3	9,2	4,7
6	1	-1	1	-1	54,5	9,5	9,1
7	-1	1	1	-1	9,5	5,0	5,0
8	1	1	1	-1	65,0	8,3	8,5
9	-1	-1	-1	1	43,5	38,0	24,5
10	1	-1	-1	1	62,2	43,2	40,0
11	-1	1	-1	1	43,3	35,2	24,3
12	1	1	-1	1	63,4	42,9	37,4
13	-1	-1	1	1	52,0	38,0	26,3
14	1	-1	1	1	65,2	43,0	39,5
15	-1	1	1	1	50,0	36,0	26,0
16	1	1	1	1	66,0	43,4	39,5
17	0	0	0	0	53,9	63	28,3
18	0	0	0	0	54,2	63	27,6

FONTE: autoria própria, 2016.

Pode-se observar que as melhores condições de adsorção em CA resultaram em uma remoção de 63% de DQO do efluente, enquanto que com a CE foi possível obter remoção de 62%. Esses números representam um indicativo de aplicabilidade da CE como adsorvente.

Os RCCR alcançaram uma eficiência de remoção de DQO de até 40% nos ensaios realizados. Esse resultado, inferior aos alcançados pelos outros adsorventes, pode ser explicado pelas características físico-químicas desse material. Sua superfície homogênea e maçica parece não apresentar condições adequadas para que esse material seja considerado um bom adsorvente, como o carvão.

5 CONCLUSÕES

A partir dos ensaios de adsorção em batelada, foi possível comparar o desempenho da cerâmica e dos resíduos da construção civil reciclados como adsorventes alternativos na remoção de DQO de efluente de microcervejaria em relação ao carvão ativado, adsorvente convencional.

Com base na análise do experimento fatorial realizado pôde-se inferir os seguintes aspectos:

- Pode-se dizer que o comportamento da cerâmica como adsorvente alternativo no processo analisado foi bastante similar ao do carvão ativado. A cerâmica, um material de baixo custo em relação ao carvão ativado e altamente disponível, pode ser considerado um potencial adsorvente alternativo para a remoção de DQO no pré-tratamento do efluente de cervejaria, uma vez que sob as condições otimizadas foi possível obter uma remoção de até 63% de DQO.
- Para os três adsorventes analisados, os resultados os ensaios de adsorção indicaram que o fator que mais interfere no processo global de remoção de DQO do efluente de microcervejaria através de processo de adsorção foi a concentração inicial de DQO no efluente (C_0).
- A remoção de DQO do efluente de microcervejaria através de processo de adsorção foi favorecida no maior nível estudado do fator C_0 (3500 mg.L^{-1}), porém, este nível não foi suficiente para saturar os adsorventes estudados. Poderia haver um aumento nos níveis de C_0 , ou seja, empregando fatores menores de diluição do efluente, para alcançar valores maiores da variável resposta q .
- Para os três adsorventes estudados, o fator massa de adsorvente apresentou o segundo efeito mais expressivo no processo. O coeficiente negativo desse efeito indica que o aumento dos níveis de massa de adsorvente não resultou em maiores respostas, conforme seria esperado. Isso pode ser explicado pelo fato de que a quantidade de adsorvente foi limitada ao tamanho dos recipientes utilizado nos ensaios (125 mL).
- O uso do planejamento fatorial foi fundamental na detecção da interação entre m e C_0 . O fato de haver um efeito de interação significativo e de grande magnitude quando comparado aos outros, indica que uma análise univariada não seria

adequada para se otimizar o processo, uma vez que esse tipo de procedimento não oferece informações sobre interações.

- Os fatores pH e tempo, foram os que apresentaram os efeitos principais menos expressivos em cima da variável resposta q , para os três adsorventes analisados.

Desta forma, recomenda-se para trabalhos futuros:

- Testar maiores níveis dentro do fator C_0 , já que os níveis testados não foram suficientes para saturar os adsorventes analisados;
- Caracterização mais abrangente dos efluentes bruto e tratado para a verificação das condições para o tratamento subsequente;
- Análise dos adsorventes após o tratamento para verificação da possibilidade de descarte e destino final desses materiais;
- Testar a diluição do efluente bruto oriundo do processo cervejeiro em efluentes oriundos de lavagem de equipamentos e instalações;
- Análise de superfície de resposta dos dois fatores mais importantes no processo de adsorção estudado (C_0 e m).

6 REFERÊNCIAS

ALCÂNTARA, A.C.S.; BELTRÃO, M.S.S.; OLIVEIRA, H.A.; GIMENEZ, I.F.; BARRETO, L.S. Characterization of ceramic tiles prepared from two clays from Sergipe — Brazil. **Applied Clay Science**, v. 39, n. 3–4, p. 160-165. 2007.

APHA - American Public Health Association; AWWA - American Water Works Association; WEF – Water Environment Federation. **Standard methods of examination of water and wastewater**. 22th ed. Washington, D.C.: APHA/AWWA/WEF, 2012.

ARAÚJO, Cleide S. T.; CUNHA, Ananda Helena N.; REZENDE, Helen Cristine.; OLIVEIRA, Érica L.; MATTOS, Túlio N. Uso de planejamento fatorial na otimização da remoção de íons Pb (II) em soluções aquosas utilizando bagaço de cevada. **Revista Mirante**, v. 8, n. 1. P. 110 – 121. Anápolis (GO), 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM ISO 3310-1**. Peneiras de ensaio - Requisitos técnicos e verificação. Rio de Janeiro. 2010.

_____. **NBR NM 23:2001** - Cimento portland e outros materiais em pó - Determinação da massa específica. Rio de Janeiro. 2001.

_____. **NBR 9898:1987** - Preservação e técnicas de amostragem de afluente líquidos e corpos receptores - Procedimento. Rio de Janeiro. 1987.

_____. **NBR 10004:2004** – Resíduos Sólidos - Classificação. Rio de Janeiro. 2004.

_____. **NBR 12076:1991** - Carvão ativado pulverizado - Determinação do número de iodo - Método de ensaio. Rio de Janeiro. 1991.

_____. **NBR 6502:1995** - Rochas e solos. Rio de Janeiro. 1995.

BAETTKER, Ellen C. **Avaliação do desempenho de filtros anaeróbios preenchidos com diferentes meios suportes no tratamento de água residuária sintética**. 2015. 133 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba. 2015.

BANSAL, Roop C; GOYAL. Meenakshi. **Activated carbon adsorption**. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2005.

BARTH-HAAS GROUP. Disponível em: <
http://www.barthhaasgroup.com/images/pdfs/report2013/Barth_Beilage_2013.pdf>.
Acesso em: 01/12/2014

BRANDÃO, Poliana C. **Avaliação do uso do bagaço de cana como adsorvente para a remoção de contaminantes, derivados do petróleo, de efluentes**. 2006. 160f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2006.

BRASIL. **Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), nº 430**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. 13 de maio de 2011.

_____. **Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), nº 357**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. 17 de março de 2005.

_____. **Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), nº 307**. Estabelece diretrizes, critérios e procedimentos para a gestão dos resíduos da construção civil. 17 de fevereiro de 2002.

BRASIL, Jorge L.; VAGUETTI, Júlio. C. P.; ROYER, Betina.; SANTOS JR, Araci. A.; SIMON, Nathalia M.; PAVAN, Flávio A.; DIAS, Silvio L. P.; LIMA, Eder C. Planejamento Estatístico de Experimentos como uma Ferramenta para Otimização das Condições de Biossorção de Cu(II) em Batelada Utilizando-se Casca de Nozes Pecã Como Biossorvente. **Química Nova**, São Paulo, v.30, p. 548-553, n.3, 2007.

BUTTON, Sérgio T. **Metodologia para planejamento experimental e análise de resultados**. Apostila. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, FEM/UNICAMP - Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2016.

CABRAL, Antônio Eduardo B. **Modelagem de propriedades mecânicas e de durabilidade de concretos produzidos com agregados reciclados, considerando-se a variabilidade da composição do RCD**. Tese (Doutorado em Ciências da Engenharia Ambiental). Escola de Engenharia de São Carlos. 2007.

CARNEIRO, Alex P.; QUADROS, Bárbara Elizabete C.; OLIVEIRA, Ana Maria V.; BRUM, Irineu Antônio S.; SAMPAIO Tais. S.; ALBERTE, Elaine P. V.; COSTA, Dayana B. Características do entulho e do agregado reciclado. In: **Reciclagem de entulho para a produção de materiais de construção**. Salvador. EDUFBA. 2001.

CERVBRASIL - Associação Brasileira da Indústria da Cerveja. **O tratamento de efluentes na cervejaria**. Disponível em: <<http://www.cervesia.com.br/tratamento-de-efluentes/18-o-tratamento-de-efluentes-na-cervejaria.html>>. Acesso em: 02/12/2014.

CERVIERI JR, Osmar; TEIXEIRA JR, Job R.; GALINARI, Rangel; RAWET, Eduardo L.; SILVEIRA, Carlos T. J. **O setor de bebidas no Brasil**. BNDES Setorial. Rio de Janeiro. N. 40. P 93-129. 2014.

CHEN, Rongzhi; ZHANG, Zhezha; FENG, Chuanping; HU, Ke; LI, Miao; LI, Yuan; SHIMIZU, Kazuya; CHEN, Nan; SUGIURA, Norio. Application of simplex-centroid mixture design in developing and optimizing ceramic adsorbent for As(V) removal from water solution. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 131, p. 115-121, 2010.

CHOI, Hee-Jeong. Effect of mg-sericite flocculant for treatment of brewery wastewater. **Applied Clay Science**. v. 115, p. 145-149. 2015.

CONCEICAO, Vinícius M.; FREIRE, Flávio B.; CARVALHO, Karina Q. Treatment of textile effluent containing indigo blue dye by a UASB reactor coupled with pottery clay adsorption. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 35, p. 45-52, 2013.

CRUZ, Juliana Gisele B. D. **Utilização de reatores microbianos com células imobilizadas no tratamento de efluente de uma indústria de bebidas**. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos – Universidade Estadual de Campinas. Campinas, SP. 2007.

DA SILVA, Rafaela C. O.; OLIVEIRA, Rafaela; ROCHAL, Raquel D. C. Utilização de casca de jabuticaba (*Plinia.sp*) como adsorventes na remoção de Cromo (IV): Planejamento fatorial, cinética e estudo de equilíbrio. **Tecno-lógica**, v. 16, p. 19 – 24, 2012.

DABARE, Liga; SKINKA, Ruta. Characterization of porous ceramic pellets from Latvian Clays. **Chemija**, v. 25, n. 2, p. 82-88, 2014.

DABROWSKI A. Adsorption: from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**. v. 93, n. 1-3, p.135-224, 2001.

DOMINGUINI, Lucas; MENEGARO, Diana A.; MIGUEL, Thainá F.; DAL BÓ, Marcelo. Utilização de resíduos de materiais cerâmicos na adsorção de corante azul de metileno. **Cerâmica**, v. 60, n. 354, p. 218-222, 2014.

DOS SANTOS, Claudia. P. F.; MELO, Dulce M. A.; Marcus A. F.; SOBRINHO, Eledir V. Caracterização e usos de argilas bentonitas e vermiculitas para adsorção de cobre (II) em solução. **Cerâmica**, v. 48, n. 308, p. 178-182, 2002.

DUARTE, Lauren C.; JUCHEM, Pedro Luiz; PULZ, Gênova Maria; BRUM, Tânia Mara M.; CHODUR, Nelson; LICCARDO, Antônio; FISHER, Adriane C.; ACAUAN, Roberta B. Aplicações de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e sistema de energia dispersiva (EDS) no estudo de gemas: exemplos brasileiros. **Pesquisas em Geociências**, v. 30, n. 2, p. 3-15, 2003.

FERRAZ, Danielle L. L. **Remoção de fenóis por adsorção de efluente de refinaria de petróleo**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química – Universidade Estadual de Campinas. 2011.

FIGUEIREDO, Sônia A.; BOAVENTURA, Ruy A.; LOUREIRO, José M. Color removal with natural adsorbents: modeling, simulation and experimentation. **Separation and Purification Technology**, v. 20, p. 129-141, 2000.

FILLAUDEAU, Luc.; BLANPAIN-AVET, Pascal., DAUFIN, Georges. Water, wastewater and waste management in brewing industries. **Journal of Cleaner Production**. Vol 14. P 463-471. 2006.

GARG, Vinod K.; AMITA, Moirangthem; KUMAR, Rakesh; GUPTA, Renuka. Basic Dye (Methylene Blue) Removal From Simulated Wastewater By Adsorption Using Indian Rosewood Sawdust: A Timber Industry. Hisar. **Dyes and pigments**, v. 63, n. 2004, p. 243-250, 2004.

GOLDAMMER, Ted. **The Brewers' Handbook**, 2nd Edition. Edition Apex Publishers, Clifton, 2008.

GONTIJO, Leonardo C. **Preparação e caracterização de carvão ativado de endocarpo de coco da Bahia**. 1996. Dissertação (Mestrado Programa de Pós-Graduação em Física) - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, ES, 1996.

HUMPHREY, Jimmy L.; KELLER, George E. Separation Process Technology, Mc Graw Hill, 1997.

IMMICH Ana Paula S.; **Remoção de corantes de efluentes têxteis utilizando folhas de *Azadirachta indica* como adsorvente.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. 2006.

JAGUARIBE, Emerson Freitas; MEDEIROS, Luciana de Lucena; BARRETO, Maria da Conceição Silva; ARAÚJO, Liliane Pequeno de. The Performance of Activated Carbons From Sugarcane Bagasse, Babassu and Coconut Shells. IN: Removing Residual Chlorine. João Pessoa. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. v. 22, n. 01, p. 41-47, 2005.

KANAGACHANDRAN, Kanagasooriyam; JAYARATNE, R. Utilization potential of brewery wastewater sludge as an organic fertilizer. **Journal of the Institute of Brewing**. Vol 112. P 92–96. 2006

KHALAF, Fouad M.; DEVENNY, Allan S. Recycling of demolished masonry rubble as coarse aggregate in concrete: review. **Journal of Materials in Civil Engineering**. Vol. 16, n. 4, p 331-340, 2004.

KIRIN HOLDINGS COMPANY LIMITED. Disponível em: <<http://www.kirinholdings.co.jp>>. Acesso em: 05/12/2014.

LEAL. Carla Cristiane A. **Avaliação da remoção do corante Remazol Black B em efluentes têxteis utilizando como adsorvente o mesocarpo verde.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Pernambuco, 2003.

LECHINHOSKI, Maryelen. **Tratamento físico-químico em efluente de vinícolas de pequeno porte.** Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Tecnológica do Paraná. Curitiba. 110 p. 2015.

LEGROURI, K.; KHOUYA, E.; EZZINE, M.; HANNACHE, H.; DENOYEL, R.; PALLIER, R.; NASLAIN, R. Production of activated carbon from a new precursor molasses by activation with sulphuric acid. **Journal of Hazardous Materials**, p.259–263, 2005.

LEITE, Mônica B. **Avaliação de propriedades mecânicas de concretos produzidos com agregados reciclados de resíduos de construção e demolição.** Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Escola de Engenharia - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2001.

LIMA, Eder C; ROYER, Betina; VAGHETTI, Júlio C. P.; BRASIL, Jorge L.; SIMON, Nathalia M.; DOS SANTOS JR, Araci A.; PAVAN, Flávio A.; DIAS, Sílvio L. P.; BENVENUTTI, Edílson V.; DA SILVA, Edson A. Adsorption of Cu (II) on *Araucaria angustifolia* wastes: Determination of the optimal conditions by statistic design of experiments. **Journal of Hazardous Materials**. V. 140, p. 211-220, 2006.

LOREIRO, Lorena Frasson. **Avaliação do herbicida 2,4D em carvão ativado em pó e granular por meio de análise de isotermas de adsorção utilizando diferentes qualidades de água**. 2012. 120 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal do Espírito Santo, 2012.

METCALF, Leonard; EDDY, Harrison. **Wastewater engineering: treatment, disposal and reuse**. 3. ed. Estados Unidos, McGraw-Hill. 2003.

MONTGOMERY, Douglas C.; RUNGER, George C. **Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros**. 2 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2003.

MURANAKA, Cíntia T. **Combinação de adsorção por carvão ativado com processo oxidativos avançado (POA) para tratamento de efluentes contendo fenol**. Tese (Doutor em Engenharia). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 2010.

OLAJIRE, Abass A. The brewing industry and environmental challenges. **Journal of Cleaner Production**. N. xxx, p 1-21. 2012.

PARANÁ. **Resolução do Conselho Estadual de Meio Ambiente nº 70**. Dispõe sobre o licenciamento ambiental, estabelece condições e critérios e dá outras providências, para Empreendimentos Industriais. 01 de outubro de 2009.

PARAWIRA, Wilson, KUDITA, I., NYANDOROH, Munyaradzi G., ZVAUYA, R. A study of industrial anaerobic treatment of opaque beer brewery wastewater in a tropical climate using a full-scale UASB reactor seeded with activated sludge. **Process Biochemistry**. Vol 40, p 593-599, 2004.

PORRAS, A C. **Tratamento de efluente têxtil e lodo gerado em um sistema de lodos ativados por batelada com adição de carvão ativado em pó**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Estadual de Campinas. Campinas, SP. 2002.

RAO, Gangagni A.; REDDY, Sassi K.; PRAKASH, Surya S.; VANAJAKSHI, J; JOSEPH, Johny; SARMA, P. N. pH regulation of alkaline wastewater with carbono dioxide: a case study of treatment of brewery wastewater in UASB reactor coupled with absorber. **Bioresource Technology**, V.98, p 2131-2136, 2007.

RUTHVEN, Douglas M. Principles of adsorption and adsorption process. New York, John Wiley & Sons, 1984.

RIBEIRO, José T.; BRESAOLA, Ruben. Influência da variação do valor do ph das soluções aquosas de ácidos húmicos sobre sua taxa de remoção em carvão ativado em pó. In: 27º Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental. 2001. São Paulo. **Anais...** ABES – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2001.

SANTOS, M.S.; RIBEIRO, F.M. Cervejas e refrigerantes (Série P + L). São Paulo: CETESB, 2005. 58 p. Disponível em: <http://www.crq4.org.br/downloads/cervejas_refrigerantes.pdf> Acesso em: 30/11/2014.

SEBRAE – Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas. **Potencial de consumo de cervejas no Brasil**. Agronegócio. Resposta Técnica. 2014. Disponível em: <[http://www.bibliotecas.sebrae.com.br/chronus/ARQUIVOS_CHRONUS/bds/bds.nsf/739dd2e75bde95b39d18f41a0158d1de/\\$File/4864.pdf](http://www.bibliotecas.sebrae.com.br/chronus/ARQUIVOS_CHRONUS/bds/bds.nsf/739dd2e75bde95b39d18f41a0158d1de/$File/4864.pdf)>. Acesso em: 10/06/2015.

SELUY, Lisandro G.; ISLA, Miguel A. A process to treat high-strength brewery wastewater via ethanol recovery and vinasse fermentation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, p 17043-17050, 2014.

SERENO FILHO, José. A.; SANTOS, André Felipe M. S.; BAHÉ, Jackeline Maria C. F; GOBBI, Clarice N.; LINS, Gustavo A.; ALMEIDA, Josimar R. Tratamento de efluentes da indústria de bebidas tem reator anaeróbio de circulação interna. **Revista internacional de ciências**. Vol 3. n. 1 2013.

SIMATE, Geoffrey S.; CLUETT, John; IYUKE, Sunny E.; MUSAPATIKA Evans T.; NDLOVU, Sehliselo; WALUBITA, Lubinda F.; ALVAREZ, Alex E. The treatment of brewery wastewater for reuse: state of art. **Desalination**. Vol 273. P 235-437, 2011.

ULSEN. Carina; **Caracterização Tecnológica de Resíduos da Construção e Demolição**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo. 2006.

VALIX, Marjorie; CHEUNG, Alex W. H.; MCKAY, Gordon. Preparation of activated carbon using low temperature carbonisation and physical activation of high ash raw bagasse for acid dye adsorption. **Chemosphere**, v.56, n. 5, p. 493-501, 2004.

ZANIN, Thiago Luiz. **Estudo de adsorção de cátions em cerâmica com zeólita de cinzas de carvão mineral**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná. Curitiba. 2011.

WEN, Qing, WU, Ying, ZHAO, Li-Xin, SUN, Qian, KONG, Fan-Ying. Electricity generation and brewery wastewater treatment from sequential anodecathode microbial fuel cell. **Journal of Zhejiang University – SCIENCE B (Biomedicine & Biotechnology)**. v. 11(2), P 87-93. 2010.

XIANGWEN, Shao; DANGCONG, Peng; ZHAOHUA, Teng; XINGHUA, Ju. Treatment of brewery wastewater using anaerobic sequencing batch reactor (ASBR). **Bioresource Technology**. Vol 99. P 3182-3186. 2007.

ZAKARIA, M.; CABRERA J. G. Performance and durability of concrete made with demolition waste and artificial fly ash-clay aggregates. **Waste Management**. Vol 16. 1996.