

**UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA – UDESC
CENTRO DE CIÊNCIAS AGROVETERINÁRIAS – CAV
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AGRÁRIAS
MESTRADO EM CIÊNCIA DO SOLO**

MARCOS ROBERTO GOULART

**METODOLOGIAS PARA REUTILIZAÇÃO DO RESÍDUO
INDUSTRIAL, TERRA DE DIATOMÁCEA, PROVENIENTE DA
FILTRAÇÃO E CLARIFICAÇÃO DA CERVEJA**

Dissertação apresentada como requisito parcial
para obtenção do título de mestre no Curso de
Pós-Graduação em Ciência do Solo da
Universidade do Estado de Santa Catarina –
UDESC.

Orientador: Prof. Dr. Cristian Berto da Silveira
Co-orientadora: Profª. Dra. Mari Lucia Campos

LAGES-SC

2010

MARCOS ROBERTO GOULART

Biólogo

**METODOLOGIAS PARA REUTILIZAÇÃO DO RESÍDUO INDUSTRIAL, TERRA
DE DIATOMÁCEA, PROVENIENTE DA FILTRAÇÃO E CLARIFICAÇÃO DA
CERVEJA**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do Grau de Mestre no Curso de Mestrado em Ciência do Solo da Universidade do Estado de Santa Catarina - UDESC.

Aprovado em: 29/10/2010
Banca Examinadora

Homologado em: / /

Dr. Cristian Berto da Silveira
Orientador – UDESC/Lages – SC

Dr. Luciano Colpo Gatiboni
Coordenador Técnico do Curso de Mestrado em Manejo do Solo e Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciências Agrárias – UDESC/Lages – SC

Dra. Mari Lucia Campos
UDESC/Lages -SC

Dr. Cleimon Dias Do Amaral
Diretor Geral do Centro de Ciências Agroveterinárias – UDESC/Lages – SC

Dr. Marcelo Alves Moreira
UDESC/Lages – SC
(Suplente)

Dr. Ricardo Vinícius Bof de Oliveira
UFRGS/ Porto Alegre – RS

LAGES-SC

2010

*A minha esposa e ao meu filho pelo
seu carinho, atenção, incentivo e
conselhos, com todo meu amor.*

Ofereço

*Aos meus pais Hildo e Lucia pelo
incentivo e apoio.*

Dedico

AGRADECIMENTOS

A Deus por todos os bons momentos proporcionados em minha vida.

Aos meus pais Hildo e Lucia, pelos incentivos, conselhos e preocupações.

Aos meus irmãos Marcio e Fabio pelo apoio em minhas decisões.

A minha esposa Patricia e meu filho Marco pelo apoio, compreensão, conselhos, incentivo e por todo amor despendido inclusive nos momentos mais difíceis.

Aos meus orientadores Cristian e Mari Lucia, por toda a atenção, profissionalismo e amizade fatores determinantes para a conclusão deste trabalho.

A empresa AMBEV pela permissão da realização em suas instalações de vários testes de suma importância ao trabalho.

Ao Gerente de Qualidade da AMBEV Marcelo Ricard, que esteve presente em diversos momentos da pesquisa suprindo dúvidas.

A Mestranda Karine Carsten pela colaboração dos resultados obtidos nesta pesquisa.

Aos professores Luciano Gatiboni, Silvana Manfredi-Coimbra e Aline Fernandes de Oliveira, que contribuíram diretamente neste trabalho, aos demais professores do Curso de Pós-Graduação Manejo do Solo, pelos conhecimentos adquiridos em sala de aula.

A toda equipe do Laboratório de Levantamento de Solos e Análise Ambiental, em especial aos bolsistas e voluntários que auxiliaram nas análises, Vitor e João.

A laboratorista Fátima pelo auxílio no decorrer do experimento.

E principalmente a professora Silvana Manfredi-Coimbra do departamento de Ciências Biológicas e da Saúde, da Universidade do Planalto Catarinense que acreditou na pesquisa e foi fundamental para todas as conquistas realizadas no decorrer do curso

A todos que de alguma forma contribuíram para o meu crescimento profissional.

RESUMO

A terra diatomácea é um mineral amplamente utilizado, pelas indústrias cervejeiras, no processo de filtração e clarificação da cerveja. Por atuar apenas como barreira física este material apresenta uma vida útil bastante reduzida, devido aos entupimentos dos seus poros durante o processo de filtração. Neste trabalho objetivou-se reativar as propriedades filtrantes da terra diatomácea, saturada com matéria orgânica durante a etapa de filtração e clarificação da cerveja, a partir de um tratamento térmico controlado, visando a sua reutilização no processo de produção da cerveja. Objetivou-se também verificar a capacidade que a terra diatomácea, nova recuperada e saturada, apresenta de remover Cu em diferentes valores de pH. O resíduo, terra diatomácea, coletado em uma indústria cervejeira, foi submetido a dois tratamentos térmicos, o primeiro com o intuído de eliminar a umidade do resíduo e o segundo, com a finalidade de eliminar a matéria orgânica adsorvida durante a etapa de filtração. Para determinar a temperatura ideal de degradação da matéria orgânica foi utilizada a Técnica de Análise Termogravimétrica. O efeito do tratamento térmico sobre a morfologia do mineral foi avaliado através da Técnica de Difração de raios-X e a eficiência do tratamento térmico, na eliminação do material aderido ao sistema de filtração, foi avaliado com auxílio da Microscopia Eletrônica de Varredura. Os atributos físico-químicos como pH, densidade aparente, densidade úmida, teor de umidade na base seca, sedimentação e paladar da água e da cerveja, ambas filtradas com terra diatomácea nova e recuperada também foram avaliados. Para avaliar a capacidade máxima de remoção de Cu a relação material adsorvente/solução foi de 1:10 seguindo o protocolo de Kocaoba. As concentrações iniciais de cada metal foi de 10 e 30, 60, 90 e 180 mg L⁻¹ e as soluções foram ajustadas em pH 3,0; 4,0 e 5,0. O tempo de contato foi de 2 horas sendo 1 hora de agitação e 1 hora de repouso, após o tempo de contato o material foi centrifugado e o sobrenadante foi retirado para leitura. A análise estatística utilizada no experimento do metal na remoção foi por análise de variância. Os resultados obtidos mostraram que a terra diatomácea recuperada removeu de 98 a 100% do Cu independente da concentração inicial e do valor de pH. A terra diatomácea saturada tem grande capacidade de remoção de Cu com pH mais elevado. O tratamento térmico da terra diatomácea poderá ser uma alternativa para a reutilização deste resíduo na linha de produção nas indústrias cervejeiras.

Palavras-chave: Terra diatomácea. Resíduo. Tratamento térmico. Remoção e Cobre.

ABSTRACT

Diatomaceous earth is a natural and mineral compound used by beer industries in the process of filtration and clarification of beer. How it just performs as a physical barrier, this compound shows a much reduced lifetime due to its pores clogging during filtration process. This study had as objective to reactivate filtering process of diatomaceous earth saturated with organic material during filtration and clarification of beer, from a controlled thermal treatment in order to reuse it in beer production process. As well, it was aimed to verify the capacity of a new, a recovered and a saturated diatomaceous earth shows to remove Cu in different pH values. The residue, diatomaceous earth collected in a beer industry, was submitted to two thermal treatments: first, in order to eliminate residue humidity, and second, in order to eliminate organic material adsorbed during filtration. It was used the Thermogravimetric Analysis Technique to determine the ideal temperature of organic material degradation. The effect of thermal treatment on mineral morphology was evaluated through X-ray Diffraction Technique, and the thermal treatment efficiency in eliminating material adhered to filtration system was evaluated using Scanning Electron Microscopy. Physical-chemical characteristics as pH, bulk density, wet density, dry-basis moisture content, sedimentation and the taste of water and beer, both filtered with new and recovered diatomaceous earth were evaluated as well. In order to evaluate the Cu maximal removal capacity, the relation adsorbed material/solution was: 1:10 according to Kocaoba protocol. Initial concentrations of each metal were 10 and 30, 60, 90 and 180 mg L¹ and solutions were adjusted in pH 3,0; 4,0 and 5,0. Contact time was 2 hours, 1 hour for agitation and 1 hour for repose; after that, the material was centrifuged and the supernatant material was removed for analysis. Statistical analysis of metal removal was by analysis of variance. Results showed that recovered diatomaceous earth removed from 98 to 100% of Cu in despite of initial concentration and pH value. Saturated diatomaceous earth has great removal capacity of Cu with a more elevated pH. Thermal treatment of diatomaceous earth can be an alternative to the reutilization of this residue in beer production industries.

Key Words: Diatomaceous earth. Residue. Thermal treatment. Removal. Copper (Cu).

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Médias dos atributos físico-químicos para terra diatomácea nova (T1), terra recuperada (T2) e terra saturada (T3)	32
Tabela 2- Médias dos atributos físico-químicos para a água e cerveja, antes da filtração (T4), após filtração com terra nova (T5) e com terra recuperada (T6)	33
Tabela 3- Valor médio de Capacidade de Troca Catiônica (CTC) em meq NH ₄ ⁺ / 100 g determinado pelo método de saturação para os materiais estudados	34
Tabela 4- Capacidade de troca catiônica (CTC) de aluminossilicatos determinada pelo método direto de saturação com cátion amônio. Modificado de Gomes (1986apud Aguiar,et al., 2002)	35
Tabela 5- Porcentagem média de Cu removido pelas terras diatomáceas em três valores de pH (3,0; 4,0 e 5,0)	36

LISTA DE FIGURAS

Figura 01- Carapaças de diatomita in natura da Mina Ponte - formato navicular	17
Figura 02- Microscopia Eletrônica de Varredura da Perlita.....	19
Figura 03- Filtro de cerveja em placa	21
Figura 04- Curva termogravimétrica referente ao resíduo gerado pela indústria cervejeira (terra de diatomácea saturada com matéria orgânica)	29
Figura 05- (a) Resíduo, Terra Diatomácea úmida e saturada com matéria orgânica; (b) Resíduo, Terra Diatomácea saturada com matéria orgânica seca a temperatura de 105 °C; (c) Resíduo, Terra Diatomácea tratada termicamente a 700 °C por 6 horas e (d) Terra de Diatomácea nova	30
Figura 06- (a) Micrografia referente a terra de diatomácea nova; (b) Micrografia que representa a terra de diatomácea saturada com matéria orgânica; (c) Micrografia que indica a terra de diatomácea tratada termicamente a 700 °C 31	
Figura 07- Difratogramas de raios-X para: (a) amostras de terra de diatomácea tratada termicamente e (b) terra de diatomácea nova	32
Figura 8- Capacidade de remoção de Cu (mg kg ⁻¹)em valor de pH 3,0; 4,0 e 5,0, pelos materiais T1, T2 e T3. Sendo, Ce a concentração do Cu no equilíbrio; T1 - Terra diatomácea antes de sua utilização na filtragem da cerveja; T2 - Terra diatomácea após a filtragem da cerveja e submetida a um tratamento térmico para a desobstrução de seus poros saturados pela matéria orgânica; T3 - Terra diatomácea saturada com material da filtragem da cerveja	37

LISTA DE ABREVIACÕES

CTC:	Capacidade de Troca Catiônica
CMR:	Capacidade máxima de remoção
Cuads	Cu adsorvido, em $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ de material;
Cuadc:	Cu adicionado, em $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de terra diatomácea;
CE:	Concentração no equilíbrio após de 2 horas de contato, em $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$;
CI:	Concentração inicial de Cu, em $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;
DA:	Densidade aparente
DU:	Densidade Úmida
DRX:	Difração de Raio-X
M	Massa de material, em g;
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
S:	Sedimentação
TGA:	Análise Termogravimétrica
TUS:	Teor de umidade na base seca

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
1.1 OBJETIVO	14
1.1.1 Objetivo Geral	14
1.1.2 Objetivos Específicos	15
1.1.3 Hipóteses	15
2 REFERENCIAL TEÓRICO	16
2.1 A UTILIZAÇÃO DA DIATOMITA E PERLITA	16
2.1.1. Diatomita	16
2.1.2. Perlita.....	18
2.2 PROCESSO DE FILTRAÇÃO	19
2.2.1 Processo de Filtração e Clarificação da Cerveja	19
2.2.2 Principais Equipamentos	20
2.2.3 Auxiliares Filtrantes	21
2.2.4 Tipos de Filtração	22
2.2.5 Filtração de Superfície.....	22
2.2.6 Filtração por Profundidade	22
3 MATERIAIS E MÉTODOS	23
3.1 EXPERIMENTO I	23
3.1.1 Análise Termogravimétrica (TGA)	23
3.1.2 Tratamento Térmico	23
3.1.3 Difração de Raios-X (DRX)	24
3.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	24
3.2 DETERMINAÇÃO DOS ATRIBUTOS FÍSICO-QUÍMICOS APLICADOS À TERRA NOVA, TERRA RECUPERADA E TERRA SATURADA (RESÍDUO)	24
3.2.1 Medidas de pH.....	25

3.2.2 Determinação da Densidade Aparente	25
3.2.3 Determinação da Densidade Úmida	25
3.2.4 Teor de Umidade Base Seca.....	25
3.2.5 Teste de Sedimentação	26
3.3 ATRIBUTOS FÍSICO-QUÍMICOS APLICADOS À ÁGUA E A CERVEJA, FILTRADAS COM A TERRA NOVA, RECUPERADA E SATURADA .	26
3.3.1 Medida de pH	26
3.3.2 Medida de Tubidez	26
3.3.3 Medida de Cor	27
3.3.4 Análise Sensorial	27
3.4 EXPERIMENTO II	27
3.4.1 Determinação da CTC	27
3.4.2 Efeito de pH e Capacidade Máxima de Remoção	27
3.4.3 Análise Estatística	28
4RESULTADOS E DISCUSSÕES	29
4.1 TRATAMENTO TÉRMICO.....	29
5 CONCLUSÕES.....	38
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	39

INTRODUÇÃO

A problemática ambiental tem despertado nos últimos anos grande interesse no Brasil. As leis de controles ambientais tornaram-se mais severas e os órgãos de fiscalizações ambientais mais eficientes. Por outro lado, os custos de disposição de resíduos de forma ecologicamente correta são elevados. Isto tem motivado a busca por alternativas tecnológicas viáveis para a disposição de resíduos industriais (Moreira, et al., 2005). Podemos destacar os resíduos sólidos, os quais podem apresentar reatividade e ocupam grande espaço físico, como é o caso das terras diatomáceas, utilizadas pela indústria cervejeira durante o processo de filtragem e clarificação da cerveja (Almeida, et al., 2007).

A terra diatomácea é um sedimento amorfo, de natureza silicosa, que pode ser originado a partir de frústulas ou carapaças de organismos unicelulares vegetais. Dentre estes organismos, destacam-se as algas microscópicas aquáticas, marinhas ou lacustres, encontradas nas camadas geológicas da crosta terrestre (Souza, et al., 2003 e <http://www.ciemil.com.br>).

As diatomáceas são minerais leves, de baixa massa específica e coloração que pode variar entre cinza e branco, e seu tamanho está distribuído entre 4 e 500 µm (Souza, et al., 2003; França, et al., 2001). Dentre os constituintes que compõe a terra diatomácea destacam-se a sílica opalina e outros componentes que podem estar presentes, tais como o alumínio, ferro, cálcio, magnésio, sódio, potássio, dentre outros em menor proporção (França et al., 2008). Minerais co-depositados, denominados de minerais secundários, também são encontrados, destacam-se os argilominerais, areia quartzosa, gipsita, mica, calcita, feldspato e carbonatos de cálcio e magnésio, além de impurezas como matéria orgânica (Souza, et al., 2003; França, et al., 2008).

Atualmente são encontradas aproximadamente 1200 espécies diferentes de diatomáceas. Estes minerais podem se apresentar na forma de cilindros muito pequenos e ocos que atuam como uma esponja, adsorvendo grandes quantidades de líquidos, que podem corresponder ao seu próprio peso em líquidos (Mello, et al., 2003; Brito, et al., 2007).

A terra diatomácea por apresentar características específicas tem sido empregada em diferentes áreas, como na etapa de filtragem e clarificação da cerveja, isolamento térmico e acústico, na adsorção de metais

pesados, bem como na produção de capacitor cerâmico (Souza, et al., 2003; Pedro, et al.; 2002; Tavares, et al., 1997; Hosono, et al.; 1992).

Quando aplicada na etapa de filtração e clarificação da cerveja, a terra diatomácea apresenta vida útil muito curta, pois a mesma fica saturada com material orgânico, derivado do processo fermentação da cerveja, inviabilizando a sua utilização como material filtrante. Uma empresa cervejeira de grande porte pode gerar aproximadamente 30.000 Kg/mês deste resíduo (França,et al., 2008; Pimentel, et al., 2007).

A ABNT, através da NBR 10.004, classifica resíduos sólidos quanto aos seus riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública, para que estes resíduos possam ter manuseio e destinação adequados. Estudando resíduos de uma indústria de bebidas, Mello & Pawlowsky incluíram a terra diatomácea na Classe II (França,et al.; 2008). Para NBR 10.004, nesta classe estão os resíduos que podem apresentar características de combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade com possibilidade de acarretar riscos à saúde ou ao meio ambiente.

Com base no exposto acima, este trabalho tem como objetivo principal desenvolver uma metodologia para recuperar o resíduo produzido na indústria cervejeira, terra de diatomácea, com vistas à reutilização do mesmo dentro do próprio processo de produção da cerveja, o que resultaria na redução de custos para a indústria cervejeira, bem como, no desenvolvimento de metodologias para o reaproveitamento de resíduos sólidos.

1.1 OBJETIVO

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho é propor uma metodologia para recuperar e/ou reaproveitar o resíduo gerado pela indústria cervejeira, terra diatomácea, proveniente da etapa de filtração e clarificação da cerveja.

Avaliar a capacidade de remoção do cobre em solução aquosa, aplicando a terra diatomácea antes de sua utilização na filtragem da cerveja (T1); a terra diatomácea após a filtragem da cerveja, porém submetida a um tratamento térmico para a desobstrução de seus poros saturados pela matéria orgânica (T2); e a terra diatomácea saturada com material da filtragem da cerveja (T3).

1.1.2 Objetivos Específicos

Recuperar as propriedades filtrantes da terra diatomácea, através do tratamento térmico, reutilizando-a na etapa de filtração e clarificação da cerveja.

Avaliar a capacidade de remoção do metal cobre em solução aquosa pelos materiais adsorventes terra diatomácea nova, terra diatomácea recuperada e terra diatomácea saturada;

Avaliar o efeito do pH na capacidade de remoção do metal cobre solução aquosa pelos materiais adsorventes terra diatomácea nova, terra diatomácea recuperada e terra diatomácea saturada;

1.1.3 Hipóteses

Os tratamentos térmicos podem eliminar a matéria orgânica adsorvida na terra diatomácea re-estabelecendo suas propriedades de filtração.

A terra diatomácea, que é um material fossilizado, pode apresentar uma elevada capacidade de remoção de cobre em soluções aquosas;

Aumentando o valor do pH das soluções, pode ocorrer um considerável aumento na porcentagem de cobre removido das soluções aquosas contaminadas por este metal.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 A UTILIZAÇÃO DA DIATOMITA E PERLITA

2.1.1 Diatomita

A diatomita tem origem sedimentar e biogênica, por acúmulo de carapaças de algas diatomáceas que no período pré-cambriano fossilizaram, devido à grande quantidade de sílica sobre sua estrutura. A fixação desta sílica, pelas algas diatomáceas, está relacionada com o ciclo geoquímico de decomposição das argilas servindo como parte do material da estrutura para estas algas (Breese, 1994 *apud* França,et al., 2005).

Existem também outros minerais presentes na estrutura da diatomita tais como ferro, alumina, cálcio, magnésio, potássio, sódio, titânio e outros em menor proporção. Estes minerais secundários que estão associados à diatomita são: argila, quartzo, gipsita, mica, calcita e feldspato. Pode ser encontrado também com a diatomita, porém em menor freqüência: o enxofre, pirita e manganês. Estes contaminantes afetam, as propriedades da diatomita e seu valor comercial sendo em alguns casos processada para remoção (Breese, 1994 *apud* França,et al., 2005).

As propriedades da diatomita permitem sua utilização em diversos campos de aplicação: como isolante térmico e acústico; na produção da indústria farmacêutica; como absorvente em inseticidas, fungicidas, pilhas, dinamite etc.; como catalisador em reações químicas; na agricultura como inseticida, pois absorve a película protetora dos insetos deixando-os desidratados causando sua morte e ainda, auxiliando na aeração do solo; na construção civil através dos tijolos diatomitos; dentre outros como tintas, plásticos, cimentos etc. Mas sua principal utilização é como filtro devido sua formação semelhante a um favo de mel, sendo por isso empregada como agente filtrante de águas de piscinas, na clarificação e classificação de açúcar, produção de sucos de frutas, bebidas (alcoólicas, como vinho e cerveja), ácidos, compostos de petróleo, vernizes, ceras, graxas, resinas, tintas, medicamentos, óleos vegetais, minerais e animais, xaropes, processamento de óleos lubrificantes, etc (CPRM, 2009).

Aplicações pela indústria requerem que a diatomita tenha um elevado grau de pureza e inércia para que não haja interferência nas propriedades dos produtos como cor e sabor (França, et al., 2005).

A produção de diatomita no Brasil não é suficiente para atender o mercado interno, precisando ser importada do México, dos Estados Unidos e da Argentina (França, et al., 2005). Os Estados Unidos é o líder do mercado produzindo, aproximadamente 32% da produção mundial de diatomita (Klein, 2008).

No Brasil, a produção de diatomita iniciou em 1937, no estado de Pernambuco. Os depósitos são encontrados a uma profundidade média de 2 metros em toda a orla marítima e terrenos de formação lacustres de água doce. Os principais estados com depósitos de diatomita são o Ceará, Rio Grande do Norte, Bahia, Rio de Janeiro, Minas Gerais, São Paulo e Santa Catarina (Silva, 2009.; França, et al., 2005). É também encontrada em áreas alagadiças, e as margens de pequenos afluentes do Rio Paraguaçu no município de Mucugê- BA. A diatomita desta mina ocorre em carapaças de formato navicular (França e Luz, 2002), (Figura 1).

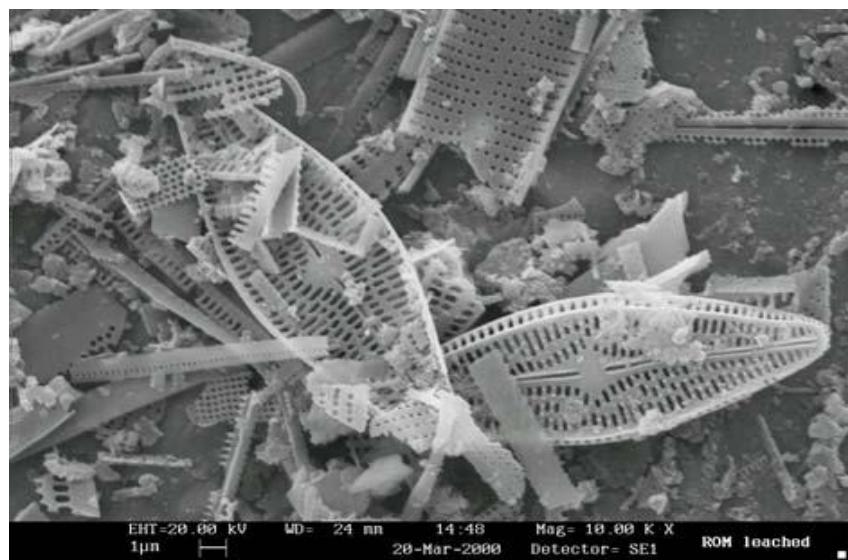


Figura 1 - Carapaças de diatomita com formato navicular (França e Luz, 2002).

A retirada da lavra da diatomita, por se tratar de sedimento de fácil remoção, se dá com uso de uma pá escavadeira, não precisando do uso de explosivos. No Brasil os depósitos

localizados em lagos, são retirados por dragagens e os localizados em áreas alagadiças a partir do rebaixamento do lençol freático (Breese, 1994 *apud* França, et al., 2005).

Inicialmente se separa a argila da diatomita. O processo acontece em tanques nos quais são colocados a diatomita retirada das jazidas junto com água em agitação controlada até formar uma pasta, após este período é deixada decantar por 24 a 72 horas, neste processo o material orgânico fica sobrenadante sendo retirado posteriormente o material decantado, que é constituído principalmente de diatomita. Por se tratar de um sedimento com umidade relativamente elevada (30 a 60%) em alguns casos, onde o clima é favorável, este passa por uma secagem ao sol antes de ser submetido ao processo de beneficiamento. Após a secagem, acontece a etapa de queima das impurezas como a matéria orgânica aderidas na diatomita, nesta queima a diatomita é submetida à fase de calcinação. Na calcinação ocorre o processo onde as substâncias presentes são oxidadas por meio do calor. Nesta fase a barrilha que é o Na_2CO_3 é adicionado juntamente com a diatomita numa relação 10 a 20% de diatomita e 2% de barrilha. Esta desempenha o papel de fundente, auxiliando na aglomeração das partículas devido à eliminação das impurezas presentes na diatomita. A temperatura no processo de calcinação varia de 800 a 1000 °C (França, et al., 2008; França, et al., 2005; França e Luz, 2001; Horn Filho e Veiga, 1980; Sobrinho e Luz, 1979).

Existem outros materiais e minerais que podem substituir a diatomita em suas diversas aplicações, porém, as suas peculiaridades ainda asseguram sua aplicação. A perlita é um exemplo utilizado na filtração e indústria farmacêutica, assim como a argila nas indústrias de tintas (Meisinger, 1985 *apud* França, 2005, p.409).

2.1.2 Perlita

A perlita é uma rocha vulcânica vítreia, que quando exposta à temperatura controlada, expande formando um material esponjoso de baixa e peso. Sua composição é baseada em alumínio e silício, encontrando-se perlitas com uma composição base de 70-75% SiO_2 , 12-18% Al_2O_3 e 4-6% K_2O (Diekman, 1985 *apud* França, 2005, p.409). Inicialmente a perlita era aplicada apenas na indústria da construção civil, na fabricação de tijolos e placas isolantes. Sua baixa condutividade térmica, baixa densidade, alta absorção de som e resistência ao fogo possibilitaram a fabricação de rebocos mais vantajosos e eficientes que os fabricados com areia convencional. Como a maioria das perlitas possue, teores de sílica superiores de 70% e

com alta capacidade de absorção, tornou-se um excelente material para auxiliar a filtração e a carga industrial (Dogan,et al., 1997 *apud* França 2005, p.409).

Um dos maiores produtores mundiais da perlita expandida é os Estados Unidos. Assim como a diatomita, esta é utilizada em diversos ramos da indústria, como por exemplo: agregados para retenção de água na horticultura, isolante térmico contra baixas temperaturas, agregados de reboco e de enchimento de estruturas de alvenaria, agregados de concreto, auxiliar de filtração e carga industrial. Porém, dentre todas as utilizações a de maior uso é na fabricação de pré-moldados (Harben, 2002 *apud* França,et al., 2005, p. 409).

O Brasil não produz perlita, sendo esta importada da Argentina e da Turquia. Os ramos de aplicação no Brasil são praticamente, os mesmos dos citados acima. São comercializados produtos com três especificações: grosso: granulometria de 3 a 10 mm e densidade de 0,08 a 0,1 g/cm³ ; fino: granulometria abaixo de 10 mm e densidade de 0,09 a 0,12 g/cm³ e extrafino: granulometria abaixo de 0,149 mm. Ainda pertencente à família das micas possuindo propriedades semelhantes à diatomita há a vermiculita (França,et al., 2005).

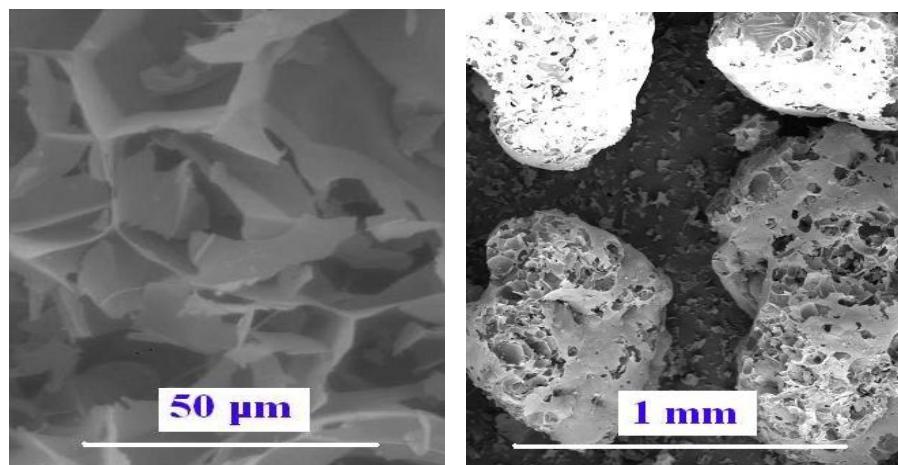


Figura 2 - Micrografia referente à Perlita (França e Luz, 2002).

2.2 PROCESSO DE FILTRAÇÃO

2.2.1 Processo de Filtração e Clarificação da Cerveja

Na etapa de fabricação da cerveja, após a maturação, mesmo estando escura e turva a cerveja está pronta para consumo, durante muito tempo foi consumida desta forma, sem ser filtrada (Galvão,et al., 2004).

Com a evolução GabrilSedlmayr e Anton Dreher começaram o aperfeiçoamento da técnica de fabricação de cerveja e com a utilização de máquinas a vapor foi possível uma produção em grande quantidade com uma característica inovadora: uma cerveja límpida e clara a partir do processo de filtração que conquistou rapidamente o paladar dos consumidores da bebida no mundo (Plínio, 2003). A filtração é o processo no qual realiza a separação do líquido de uma mistura sólido-líquido, contidos em uma suspensão, os quais geralmente são separados pela passagem do líquido por um meio filtrante contendo algum tipo de material poroso, esta filtração nas indústrias cervejeiras é realizada por filtro com pressão controlada, neste procedimento as partículas resultantes do processo de fabricação de cerveja como levedura, células e outras substâncias causadoras da turbidez ficam retidas nos poros dos auxiliares filtrantes por filtração de absorção e tamisação. A filtração por se tratar da última etapa do processo produtivo, envolve um sistema complexo e de controle rígido, para se obter um produto de qualidade dentro do padrão desejado (Cancellara, 2004).

2.2.2 Principais Equipamentos

Existem vários modelos de filtro utilizado para filtrar a cerveja, os mais comuns são os filtros de vela e filtro de placas horizontal e filtro vertical (Galvão,et al., 2004).

Os elementos filtrantes (Diatomitas) são dispostos uns sobre os outros e tendo como base uma peneira de aço, com 1 metro de circunferência, contendo uma malha menor que a diatomita, geralmente existe 30 peneiras formando assim, a área ou o leito filtrante definida como a local sobre a qual se formará o bolo filtrante.

Os filtros indústrias cervejeiros possuem um eixo horizontal aos elementos filtrantes que servem para fazer a distribuição do produto filtrado e não filtrado. A cerveja não filtrada passa pelos auxiliares filtrante sendo direcionada ao eixo central por onde segue as outras etapas do processo (Cancellara, 2004).

Formação da pré-capa: Este procedimento é fundamental para obter uma filtração com qualidade por todo o ciclo, uma falha neste processo pode comprometer a qualidade do produto e a eficiência da produção, para esta etapa o filtro depois de cheio com água dosa os auxiliares filtrantes em circuito fechado entre a alimentação da câmara filtrante, forçando os elementos filtrantes a se depositarem sobre as placas de aço inox, formando, desta forma, a pré-capa (Tavares,et al., 2008).

A entrada da cerveja turva dentro do filtro e a dosagem dos auxiliares filtrantes são constantes, e podem durar em média 20 horas para os filtros modernos. Com o decorrer do tempo o diferencial de pressão do filtro aumenta devido à saturação dos auxiliares filtrantes (diatomita) interrompendo o ciclo de filtração, sendo necessário descartar os elementos filtrantes, limpar as peneiras, formar uma nova pré-camada para iniciar outro ciclo. Em média cada ciclo filtra e clarifica 1.000,000 de litros de cerveja, usando 800kg de auxiliares filtrantes (Goulart, 2008 dados não publicados).



Figura 3 - Filtro de Cerveja em Placa.

2.2.3 Auxiliares Filtrantes

A indústria cervejeira, dependendo da sua necessidade e do produto a ser filtrado, pode escolher o tipo dos auxiliares filtrantes para proporcionar um melhor resultado. Existem diversas indústrias comercializando estes materiais, cada jazida tem uma característica específica que depende da origem e homogeneidade dos produtos retirados. A indústria cervejeira pode usar uma combinação destes auxiliares filtrantes para garantir uma melhor qualidade dos produtos e eficiência do filtro (Cancellara, 2004).

2.2.4 Tipos de Filtração

Dependerá da capacidade do leito filtrante o rendimento da filtração de um líquido. Existem dois tipos de filtração: A filtração de superfície e a filtração por profundidade (Cancellara, 2004).

2.2.5 Filtração de Superfície

Na filtração de superfície as partículas sólidas são maiores que as galerias sinuosos formadas para captar as partículas por filtração de profundidade, as partículas ficam bloqueadas na superfície do leito filtrante acontecendo neste momento o bloqueio físico das partículas (Tavares, et al., 2008).

2.2.6 Filtração por Profundidade

Neste tipo de filtração as partículas menores ficam presas no interior do meio filtrante devido às galerias sinuosas formadas pela aproximação de uma partícula a outra e também pela própria estrutura porosa do elemento filtrante (Tavares,et al., 2008).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente estudo de tratamento térmico e remoção de cobre por terra diatomácea em diferentes valores de pH foi realizado no Departamento de Solos e Recursos Naturais do Centro de Ciências Agroveterinárias, UDESC, Lages-SC.

A amostra de terra diatomácea utilizada no processo de filtração e clarificação da cerveja foi coletada no reservatório de descarte de uma indústria cervejeira.

Todas as análises foram realizadas em triplicatas, tanto para a (terra diatomácea nova) T1, como para a (terra de diatomácea recuperada) T2 com tratamento térmico e para o resíduo (terra de diatomácea saturada) T3 com matéria orgânica. Além do procedimento de caracterização e recuperação do resíduo, foram realizados testes físico-químicos, seguindo a metodologia da indústria Ambev, para avaliar a recuperação do resíduo pela metodologia proposta.

3.1 EXPERIMENTO I

3.1.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

O resíduo gerado pela indústria cervejeira, na etapa de filtração e clarificação da cerveja, foi submetido à análise termogravimétrica (TGA) com o objetivo de determinar a temperatura de degradação dos compostos orgânicos remanescentes da etapa de filtração e clarificação da cerveja. A análise foi realizada utilizando uma massa de aproximadamente 30 mg de terra diatomácea e uma taxa de aquecimento de 10 °C por minuto sob fluxo de nitrogênio de 50 mL por minuto. Foi utilizado um aparelho Shimadzu TGA 50A.

3.1.2 Tratamento Térmico

O tratamento térmico foi realizado com o objetivo de eliminar a matéria orgânica retida pelo filtro durante o processo de filtração e clarificação da cerveja.

Os tratamentos térmicos foram realizados em um forno elétrico Quimis (Mufla-Q318M21). As amostras foram submetidas a dois tratamentos, o primeiro a temperatura 105 °C por quatro horas para eliminar os resíduos líquidos provenientes da filtração da cerveja e o segundo a temperatura de 700 °C por seis horas, para eliminar a matéria orgânica retida pela terra de diatomácea. A cada intervalo de uma hora o material foi retirado do forno e homogeneizado.

3.1.3 Difração de Raios-X (DRX)

Para avaliar possíveis mudanças mineralógicas na estrutura da terra de diatomácea, antes e depois do tratamento térmico foi utilizada à técnica de difração de raios-X (DRX). As análises de DRX das amostras pulverizadas foram conduzidas utilizando radiação monocromática Co-K α , com compensação da velocidade angular $\theta/2\theta$. O equipamento utilizado nas análises foi Philips, PW 3710, usando-se o software APD (Automatic Powder Diffraction).

3.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A avaliação da morfologia da terra diatomácea, antes e após o processo de filtragem da cerveja e após a realização do tratamento térmico foi realizada com auxílio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Todas as amostras foram recobertas com ouro e as imagens micrográficas foram adquiridas com o mesmo formato, 4000x de ampliação e geradas por elétrons secundários. Para estas análises foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Varredura Philips XL-30.

3.2 DETERMINAÇÃO DOS ATRIBUTOS FÍSICO-QUÍMICOS APLICADOS À TERRA NOVA, TERRA RECUPERADA E TERRA SATURADA (RESÍDUO)

Os atributos físico-químicos aplicados a terra nova, terra recuperada e terra saturada, foram realizados como o objetivo avaliar a eficiência do tratamento térmico na recuperação do resíduo gerado pela indústria cervejeira. A metodologia utilizada seguiu os procedimentos adotados pela empresa cervejeira para avaliar a qualidade do novo lote de terra de diatomácea, ou seja, antes de serem submetidas ao processo de filtração.

3.2.1 Medidas de pH

Foram determinados os valores de pH para a terra de diatomácea nova, recuperada e para o resíduo (terra de diatomácea saturada com matéria orgânica). Para estas determinações a temperatura da água destilada, recentemente fervida, foi ajustada para $24,0 \pm 2,0$ °C. Para cada teste foi adicionado $4,00 \pm 0,10$ g de terra diatomácea em 100 mL de água. As amostras foram mantidas em suspensão, por agitação mecânica, por 5 minutos e em seguida o material foi filtrado com papel de filtro qualitativo e os valores de pH determinados através de um pH-metro Oxilab - pH 210 7.0.

3.2.2 Determinação da Densidade Aparente

Para realizar estas determinações foram utilizadas provetas de 50 mL. As provetas foram preenchidas com a amostra de terra diatomácea (nova, recuperada e saturada), sem compactar, até o nível de 50 mL, em seguida foram feitas as medidas da massa.

3.2.3 Determinação da Densidade Úmida

Foram pesados $2,00 \pm 0,50$ g da amostra em um tubo de centrífuga de 15 mL, contendo, aproximadamente 2mL de água destilada. Adicionou-se água destilada ao tubo até a marca de 10 mL e o material foi submetido à agitação até não sobrar nenhum pó seco. O volume foi completado com água até a marca de 15 mL e o material centrifugado a 2500 RPM, por 3 minutos. Determinou-se o volume ocupado pela terra.

3.2.4 Teor de Umidade Base Seca

Para avaliar o teor de umidade na base seca foi pesada em uma cápsula de porcelana, limpa e seca, $10,00 \pm 0,10$ g da amostra de terra (nova, recuperada e saturada). O conjunto cápsula mais amostra foi levada para uma estufa à temperatura de $106,0 \pm 1,0$ °C por duas horas. Terminado o tempo de permanência na estufa o material foi transferido para um dessecador e pesado.

3.2.5 Teste de Sedimentação

No teste de sedimentação foram pesadas $5,00 \pm 0,10$ g de terra diatomácea (nova, recuperada e saturada). A amostra foi transferida para uma proveta graduada de 500 mL, onde o volume foi completado para 400 mL com água destilada. Após dois minutos o material foi vertido, sem revolver o leito, até 50 mL, esta operação foi repetida por mais quatro vezes. Os 50 mL remanescentes foram transferidos para uma cápsula de porcelana previamente tarada, o excesso da solução foi evaporado em banho-maria e deixado na estufa a temperatura de 106,0 $\pm 1,0$ °C por uma hora. Terminado o processo de secagem o material foi transferido para um dessecador e após esfriar foi realizada a pesagem.

3.3 ATRIBUTOS FÍSICO-QUÍMICOS APLICADOS À ÁGUA E A CERVEJA, FILTRADAS COM A TERRA NOVA, RECUPERADA E SATURADA

Os atributos físico-químicos aplicados a água e a cerveja, filtradas com a terra nova, recuperada e saturada, foram realizados como o objetivo de avaliar a eficiência do tratamento térmico na recuperação do resíduo gerado pela indústria cervejeira.

3.3.1 Medida de pH

Foram realizadas medidas de pH para a água e a cerveja, antes da filtração, após serem filtradas com a terra nova e com a terra recuperada. Para estas medidas foi utilizado um pH-metro Oxilab - pH 210 7.0, a temperatura das amostras foram ajustada para 20 °C.

3.3.2 Medida de Tubidez

Foram realizadas medidas de turbidez para a água e a cerveja antes da filtração, após filtragem em terra nova e terra recuperada. Para tanto foi utilizado um Turbidímetro HACH 2100 AN IS.

3.3.3 Medida de Cor

A medida de cor é uma análise adotada pela empresa que tem com objetivo avaliar a coloração da água e da cerveja antes e após os processos de filtração. Para esta análise foi utilizado um colorímetro HACH DR 5000.

3.3.4 Análise Sensorial

Foi adicionado 500 mL de água declorada e gelada em um bêquer de 1000 mL, em seguida adicionou-se $2,50 \pm 0,04$ g da amostra, terra diatomácea (nova, recuperada e saturada), e o material foi homogeneizado. Para uma maior confiabilidade desta análise foi utilizada uma contra prova de água declorada, sem a adição da terra. Os bêqueres foram mantidos na geladeira a 5,0 °C por 24,0 horas. A água foi transferida para os copos, sem permitir a contaminação com a terra diatomácea, e oferecida para um especialista degustar e avaliar.

3.4 EXPERIMENTO II

3.4.1 Determinação da CTC

A Capacidade de Troca Catiônica (CTC) foi determinada pelo método de saturação de amônio Chapman (1965) modificada por Kitsopoulos (1999). Para esta análise foram pesados 20g dos materiais e adicionados 125 mL de uma solução de NH_4OAc 1 mol.L⁻¹ a pH 7. O tempo de contato entre os materiais e o acetato de amônio foi de 12 dias. Após o tempo de contato o amônio foi destilado em semi-micro Kjeldahl e quantificado por titulação. A CTC foi determinada pela quantidade de NH_4^+ adsorvido eletrostaticamente no complexo de troca dos materiais.

3.4.2 Efeito de pH e Capacidade Máxima de Remoção

Para avaliar o efeito do pH e a capacidade máxima de remoção (CMR) utilizou-se o protocolo descrito por Kocaoba et al. (2007). A relação material:solução utilizada foi de 1:10. As concentrações iniciais de cobre foram 10, 30, 60, 90 e 180 mg L⁻¹. O sal utilizado neste

experimento foi $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ PA. Os valores de pH foram ajustados para 3,0; 4,0 e 5,0 utilizando HNO_3 a 0,1 mol L^{-1} . O tempo de contato do material foi de 2 horas, sendo 1 hora de agitação e 1 hora de repouso. Após o tempo de contato, as suspensões foram centrifugadas e o sobrenadante retirado para leitura. A quantificação do teor de cobre foi realizada por espectrofotometria de absorção atômica, o equipamento empregado foi um Perkin Elmer AA 100, com sistema de atomização por chama do tipo ar-acetileno.

Para obtenção da CMR_{Cu} foram construídas isotermas. A quantidade adsorvida foi calculada, aplicando-se as seguintes equações:

$$\text{Equação 1. } \text{Cu}_{\text{ads}} = \{(\text{Ci} - \text{Ce}) * (\text{V}/\text{m})\};$$

$$\text{Equação 2. } \text{Cu}_{\text{adc}} = \{\text{Ci} * (\text{V}/\text{m})\};$$

$$\text{Equação 3. } \% \text{Cu} = (\text{Cu}_{\text{ads}}/\text{Cu}_{\text{adc}}) * 100$$

em que:

- Cu_{ads} é o Cu adsorvido, em $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ de material;
- Ce é a concentração no equilíbrio após de 2 horas de contato, em $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$;
- m é a massa de material, em g;
- Cu_{adc} é o Cu adicionado, em $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de terra diatomácea;
- Ci é a concentração inicial de Cu, em $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;
- V é o volume, em mL, da solução padrão de Cu para se atingir as concentrações de 10, 30, 60, 90, 180 e 270 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ a pH 3,0, 4,0 e 5,0;
- % Cu é a porcentagem de Cu adsorvido pelos materiais.

Para construção das isotermas foi utilizado regressão polinomial e a análise de variância foi feita, utilizando-se o software SISVAR 4.3 (Ferreira, 2000). Para comparação entre médias utilizou-se o teste de Scott-Knott a 5%.

3.4.3 Análise Estatística

A análise de variância foi conduzida usando-se os procedimentos GLM e MIXED do software SAS® (Statistical Analysis System, 2003). Para comparação entre médias utilizou-se o teste de Tukey a 5%.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 TRATAMENTO TÉRMICO

A análise termogravimétrica da terra diatomácea saturada com matéria orgânica, ou seja, resíduo gerado no processo de filtração e clarificação da cerveja encontra-se representada na figura 5. Avaliando o resultado obtido observa-se a presença de dois estágios de perda de massa. No primeiro estágio de perda de massa, com 3,32%, que ocorre entre as temperaturas de 36,05 e 370,19 °C, está relacionada à eliminação de água e produtos orgânicos de baixo peso molecular aderidos na terra diatomácea. O estágio com 2,84% de perda de massa ocorre entre as temperaturas de 409,07 a 660,49 °C, está relacionado à eliminação da matéria orgânica mais densa retida pelo filtro durante o processo de filtração e clarificação da cerveja.

Através do resultado de TGA foi definida a temperatura para o tratamento térmico de 700 °C. Levando em consideração que esta temperatura está acima do segundo estágio de perda de massa, o que poderá garantir à eliminação de grande parte da matéria orgânica aderida a terra diatomácea utilizada no processo de filtração.

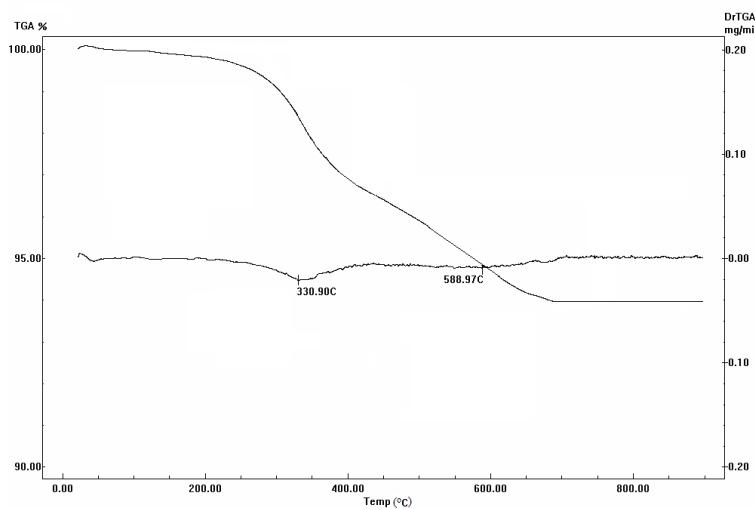


Figura 4 - Curva termogravimétrica referente ao resíduo gerado pela indústria cervejeira (terra de diatomácea saturada com matéria orgânica).

O tratamento térmico a 700 °C utilizado para eliminação da matéria orgânica retida na terra de diatomácea durante a etapa de filtração e clarificação da cerveja, foi realizado durante um período de seis horas. Na figura 5 encontram-se as imagens do resíduo, úmido e saturado com matéria orgânica (a), após secagem a temperatura de 105 °C (b), tratado termicamente a 700 °C (c) e a terra de diatomácea nova (d), sem ter sido submetida ao processo de filtração.

Comparando a imagem da figura 5b, que representa o resíduo (terra de diatomácea saturada com matéria orgânica) com a imagem da figura 5c é visualmente notória a mudança na coloração entre as duas imagens. Isto sugere que parte da matéria orgânica que estava adsorvida na estrutura da terra diatomácea foi eliminada durante o tratamento térmico empregado. Desta forma, o tratamento térmico restabelece a coloração do resíduo quando comparada com a terra de diatomácea nova, figura 5d.

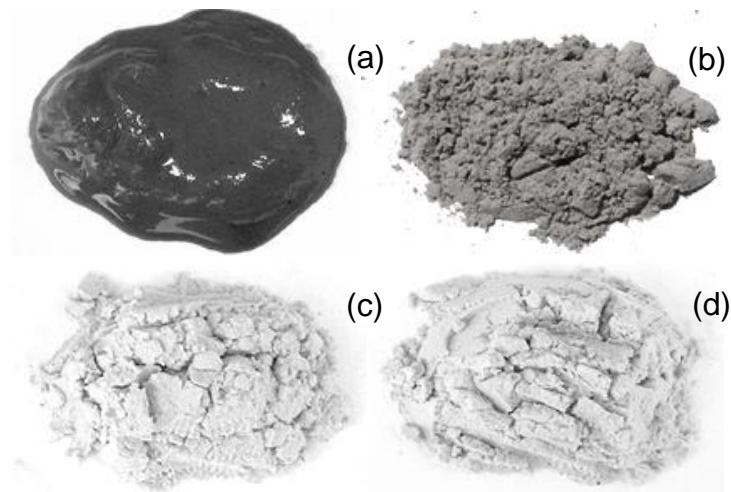


Figura 5 - (a) Resíduo, Terra Diatomácea úmida e saturada com matéria orgânica; (b) Resíduo, Terra Diatomácea saturada com matéria orgânica seca a temperatura de 105 °C; (c) Resíduo, Terra Diatomácea tratada termicamente a 700 °C por 6 horas e (d) Terra de Diatomácea nova.

A figura 6 mostra as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura referente à terra de diatomácea nova (a), sem matéria orgânica da etapa de filtração e clarificação da cerveja, à terra de diatomácea saturada (b) com matéria orgânica, (c) mostra a terra de diatomácea tratada termicamente a 700 °C.

Pode ser observado na micrografia referente à terra diatomácea nova, figura 6a, a presença de uma estrutura morfológica bem definida, com poros anatômicos, o que proporciona uma elevada capacidade de filtração. Na figura 7b nota-se grande quantidade de

resíduo adsorvido na terra diatomácea, provocando o entupimento dos poros e diminuindo a capacidade de filtração do sistema. Já na micrografia do resíduo tratado a 700 °C por seis horas, figura 7c, confirma-se a hipótese descrita acima, onde o tratamento térmico elimina grande parte da matéria orgânica e promove a limpeza dos poros, podendo, desta forma, restabelecer a capacidade de filtração da terra diatomácea.

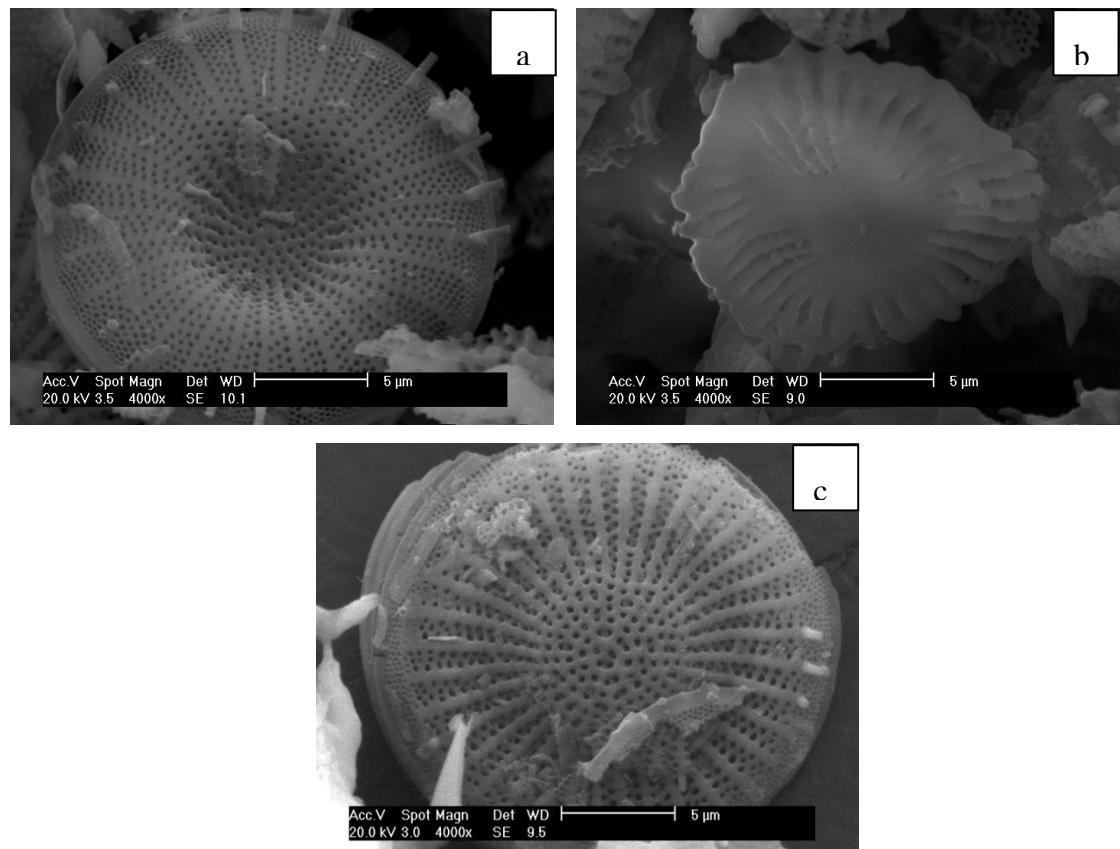


Figura 6 - (a) Micrografia referente a terra de diatomácea nova; (b) Micrografia que representa a terra de diatomácea saturada com matéria orgânica; (c) Micrografia que indica a terra de diatomácea tratada termicamente a 700 °C.

Na Figura 7 encontram-se os difratogramas de raios X referentes aos dois sistemas, terra diatomácea nova e terra tratada termicamente. Observa-se que não houve alterações na posição e intensidade relativa dos picos de difração, sugerindo que o tratamento térmico não alterou a estrutura do mineral. Este resultado está de acordo com o observado por Souza e colaboradores que observaram alterações na estrutura cristalinas em um tipo de terra diatomácea, encontrada na região de Campos dos Goytacazes-RJ, somente temperatura próxima a 950 °C (Souza, et al., 2003).

Os picos de difração encontrados para a terra de diatomácea utilizada neste experimento são muito similares ao da cristobalita de baixa temperatura (Brindley, 1980) indicando que o material original composto principalmente de sílica opalina, sofreu processo industrial antes da comercialização.

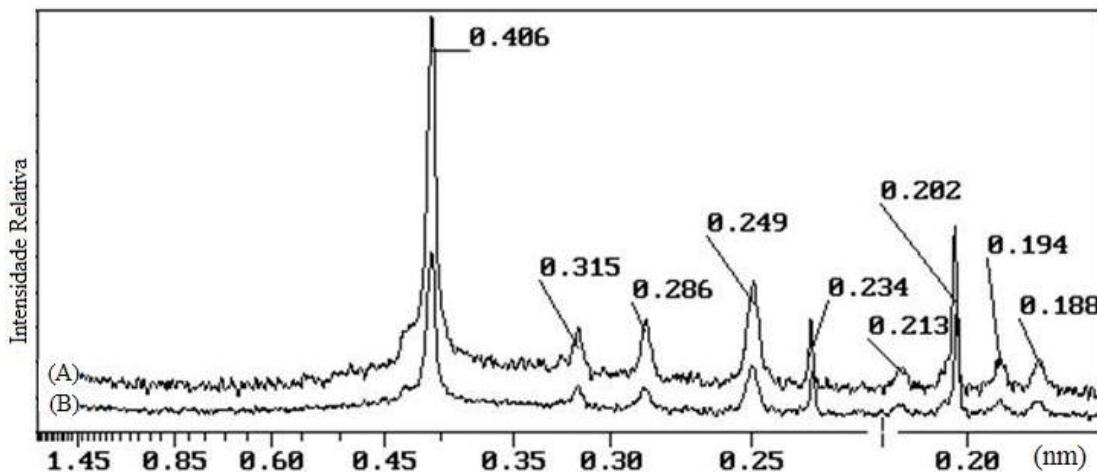


Figura 7 - Difratogramas de raios-X para: (A) amostras de terra de diatomácea tratada termicamente e (B) terra de diatomácea nova.

Na tabela 1, encontram-se descritas as comparações entre os resultados de médias para os atributos físico-químicos, pH, densidade aparente (DA), densidade úmida (DU), teor de umidade na base seca (TUS) e sedimentação (S), avaliados nos diferentes tratamentos.

Tabela 1 - Médias dos atributos físico-químicos para terra diatomácea nova (T1), terra diatomácea recuperada (T2) e terra diatomácea saturada (T3).

Tratamento	pH	DA	DU	TUS	S
T1	8,59b	204,8c	402,0a	0,16b	1,63a
T2	9,43 a	248,5b	406,6a	0,00b	1,71a
T3	5,92 c	276,7a	399,6a	2,34a	0,82a

Tukey a 5% de significância.

Percebe-se maior similaridade entre os valores determinados para os atributos físico-químicos da terra diatomácea nova (T1), e a terra diatomácea recuperada com o tratamento térmico (T2) quando comparados a terra saturada (tratamento T3). O pH dos tratamentos T1,

T2 e T3 foi estatisticamente diferente, porém, com o tratamento térmico a terra recuperada apresenta um valor de pH de 9,43, valor ainda permitido pelos padrões da empresa, que permite uma variação no valor do pH entre 8 a 10,5.

As medidas de densidade aparente (DA) para os tratamentos T1, T2 e T3, também apresentaram diferença estatística. No entanto, observa-se uma aproximação entre os valores encontrados para a terra recuperada (T2) e para terra nova (T1), sendo este mais um indicativo de que o tratamento térmico atuou na recuperação do resíduo.

A medida de densidade úmida (DU) não apresentou diferença estatística entre os tratamentos, bem como os valores de sedimentação. Porém, para a medida de teor de umidade na base seca (TUS) a terra nova (T1) e a terra recuperada com tratamento térmico a 700 °C (T2) não apresentaram diferenças, o que reforça o efeito positivo do tratamento térmico na recuperação da terra diatomácea saturada com resíduo da filtração da cerveja.

Na tabela 2, encontram-se descritos os valores de pH, cor e turbidez para a água e a cerveja, antes da filtração (T4), filtradas com a terra nova (T5) e filtrada com a terra recuperada (T6).

Tabela 2 - Média s dos atributos físico-químicos para a água e cerveja, antes da filtração (T4), após filtração com terra nova (T5) e com terra recuperada (T6).

Tratamentos	Água			Cerveja		
	pH	Turbidez	Cor	pH	Turbidez	Cor
T4	5,17 c	0,00 c	0,00 c	4,14 c	21,93 a	13,72 a
T5	7,90 b	6,53 a	1,77 a	4,33 b	09,63 c	8,55 c
T6	9,34 a	3,28 b	0,58 b	4,69 a	11,16 b	9,02 b

Teste a 5% de significância.

Avaliando os atributos físico-químicos para a água percebe-se que o valor de pH para a terra recuperada é maior do que o da terra nova. Este efeito ocorre, pois o tratamento térmico empregado na terra diatomácea saturada com matéria orgânica pode ativar a superfície dos silicatos promovendo, desta forma, o restabelecimento dos grupos silanois por troca iônica quando a terra entra em contato com a água. Já para os valores encontrados nas medidas de turbidez e cor da água filtrada com a terra recuperada são mais eficientes do que os valores

encontrados para a água filtrada com a terra nova. Este fato pode ter ocorrido, pois a terra nova empregada neste experimento não foi lavada previamente e a presença de alguns resíduos, como poeira, pode ter mascarado estes resultados. Como a terra recuperada já foi empregada na linha de produção da cerveja este efeito pode ter sido minimizado.

Quando se avalia o efeito dos atributos físico-químicos para a cerveja filtrada com a terra nova e com a terra recuperada nota-se uma aproximação entre os valores de pH. E em relação aos parâmetros de turbidez e cor verifica-se uma maior eficiência por parte da terra diatomácea nova, promovendo uma menor turbidez e um menor efeito na coloração.

Os resultados qualitativos da Análise Sensorial, realizada por um Mestre Cervejeiro, indicaram que as amostras de água filtradas com a terra recuperada não apresentaram alterações quanto à turbidez, cor, cheiro, aspecto e ao paladar, quando comparadas com as amostras filtradas com a terra de diatomácea nova.

Na tabela 3 encontram-se descritos os valores médios de capacidade de troca catiônica (CTC) dos materiais. Analisando a tabela 3 observa-se que não houve diferença estatística entre as diferentes formas de terra diatomácea empregada neste experimento. Os materiais T1, T2 e T3 apresentaram CTC semelhante aos minerais, haloisita e clorita, descritos na tabela 4.

Tabela 3 - Valor médio de Capacidade de Troca Catiônica (CTC) em meq NH_4^+ / 100 g determinado pelo método de saturação para os materiais estudados.

Materiais	CTC meq NH_4^+ / 100 g
T1	24,34 a
T2	28,49 a
T3	28,36 a

T1 - Terra diatomácea antes de sua utilização na filtragem da cerveja; T2 - Terra diatomácea após a filtragem da cerveja e submetida a um tratamento térmico para a desobstrução de seus poros saturados pela matéria orgânica; T3 - Terra diatomácea saturada com material da filtragem da cerveja.

A baixa CTC da terra diatomácea pode ser atribuída principalmente à alta relação Si/Al, o que confere a esse material poucas cargas negativas (Souza, 2003). Outra questão reside no tratamento térmico pelo qual a terra diatomácea avaliada neste estudo foi submetida antes de ser comercializada. A terra diatomácea utilizada na filtragem da cerveja passa por processo de calcinação, esse tratamento térmico resulta na transformação das faces amorfas da diatomita

natural em uma estrutura cristalina identificada, por difratometria de raio-X, como cristobalita. O mineral cristobalita é considerado inerte.

Tabela 4 - Capacidade de troca catiônica (CTC) de aluminossilicatos determinada pelo método direto de saturação com cátion amônio. Modificado de Gomes (1986 *apud* Aguiar, et al., 2002).

Materiais	CTC meq NH ₄ ⁺ / 100 g
Caulinita	3-15
Haloisita 2H ₂ O	5-10
Ilita	10-40
Clorita	10-40
Esmectita	80-150
Montmorilonita	80-200
Vermiculita	100-150

Na tabela 5 apresenta a porcentagem média removida de Cu pelas terras diatomáceas (T1,T2 e T3) em valor de pH 3,0; 4,0 e 5,0. Não houve diferença entre os materiais T1 e T2 para remoção de Cu em diferentes valores de pH, sendo que a porcentagem removida variou de 90,9 a 100%. Para o material T3 houve diferença na porcentagem removida de Cu entre as concentrações iniciais, e aquela variou de 64,3 a 98,5%.

Para a T3 a porcentagem remoção aumentou a com o aumento do pH de 3,0 para 4,0 e 5,0 na menor concentrações de Cu, tabela 5. Nos valores de pH 3,0 e 4,0 pode ter ocorrido competição entre o metal e o íon H₃O⁺ (Mendoza, 2006, Payne & Abdel-Fattah, 2004, Taffarel e Rubio), com aumento do pH para 5,0 houve a diminuição da competição, além de uma possível desprotonação da matéria orgânica da terra diatomácea saturada, gerando cargas negativas onde o Cu⁺² pode ter adsorvido eletrostaticamente.

A alta remoção de Cu⁺² pelos materiais T1, T2 e T3 corrobora com os dados obtidos por Melamed (2002) para diatomita. Esse autor obteve remoção de 95 e 84% para concentrações iniciais de Cu de 212 e 340 mg L⁻¹ respectivamente.

Tabela 5 - Porcentagem média de Cu removido pelas terras diatomáceas em três valores.

Material	pH 3	pH 4	pH5	pH 3	pH 4	pH5
	10 mg.L ⁻¹	10 mg.L ⁻¹	10 mg.L ⁻¹	180 mg.L ⁻¹	180 mg.L ⁻¹	180 mg.L ⁻¹
T1	90,9 b	96,0 a	92,5 b	98,3 a	98,5 a	98,7 a
T2	99,4 a	99,1 a	100,0 a	98,8 a	99,0 a	98,9 a
T3	64,3 c	73,6 b	80,4 c	98,2 a	98,5 a	98,5 a

Letras minúsculas se referem a comparações entre médias de remoção nas concentrações iniciais de Cu (10 e 180 mg L⁻¹) dentro do mesmo valor de pH.

T1 - Terra diatomácea antes de sua utilização na filtragem da cerveja; T2 - Terra diatomácea após a filtragem da cerveja e submetida a um tratamento térmico para a desobstrução de seus poros saturados pela matéria orgânica; T3 - Terra diatomácea saturada com material da filtragem da cerveja.

Na figura 8 encontra-se representada a capacidade máxima de remoção (CMR) de Cu pelos materiais em diferentes valores de pH. A remoção do Cu, para todos os materiais, apresentou comportamento sigmoidal característico de isoterma tipo S, conforme classificação proposta por Sposito (1989).

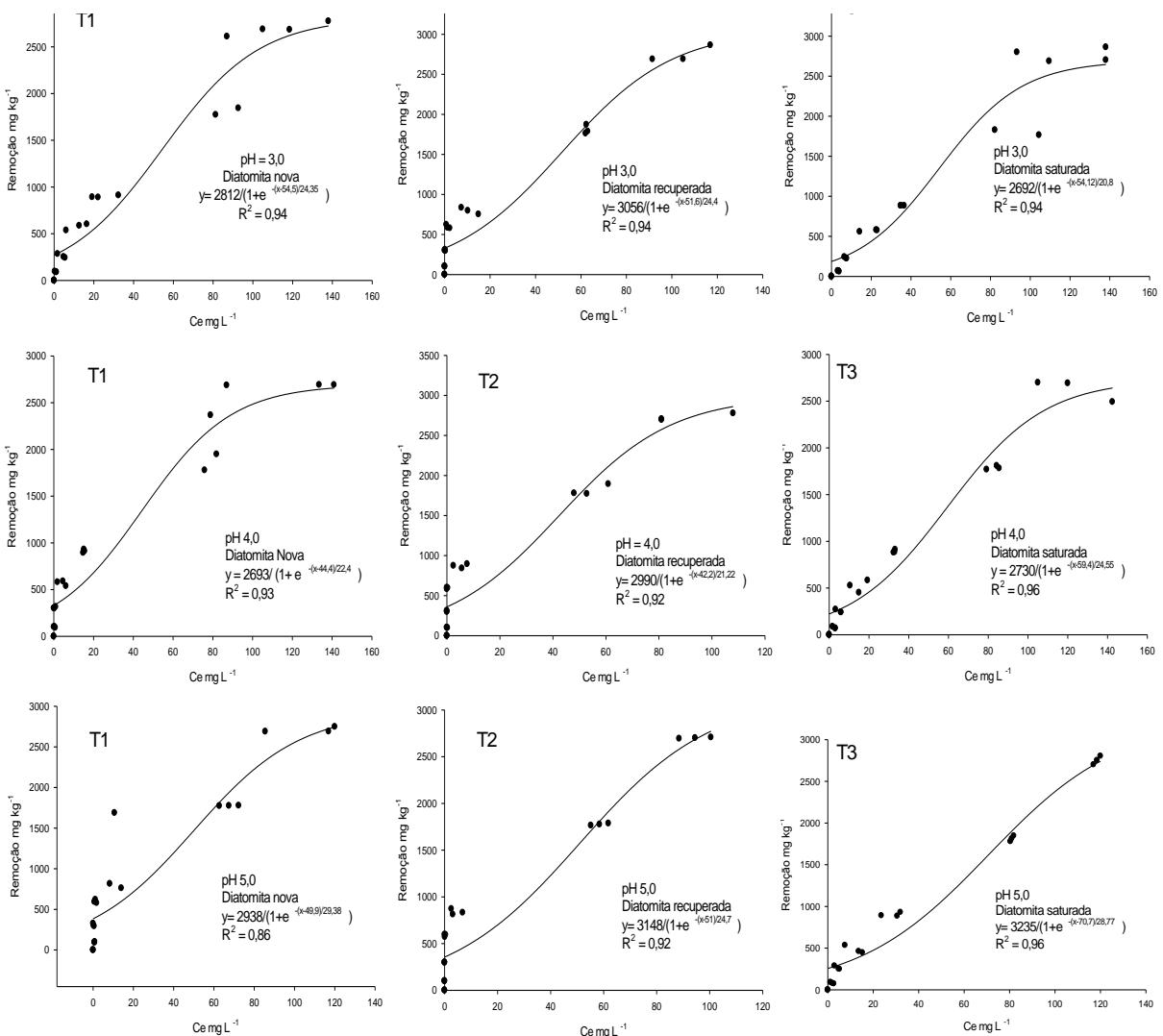
Para isotermas do tipo S ocorre, de maneira geral, aumento da remoção com o aumento da concentração de equilíbrio, porém diminui e torna-se nula à medida que os sítios de adsorção são ocupados. O ponto de inflexão neste tipo de isoterma ocorre devido a duas situações: a) em baixas concentrações a superfície tem uma pequena afinidade pelo elemento e a afinidade aumenta quando há aumento do teor de adsorbato na solução de equilíbrio (Sparks, 1995); e b) pela presença de compostos ligantes solúveis, pois somente após a saturação do ligante solúvel a adsorção passará a ocorrer normalmente nos sítios da adsorvente (Sposito, 1989.;Limousin,et al.,2007). Essas podem ser também a explicação para o aumento da porcentagem removida com o aumento da concentração inicial de Cu.

A capacidade máxima de remoção de Cu aumentou com o aumento do pH para T3, sendo que, a pH 5,0 o material T3 obteve uma CMR de Cu de 3.235 mg.kg⁻¹. Provavelmente, com aumento do pH para 5,0 houve a diminuição da competição pelos sítios entre os Cu⁺² e H₃O⁺, além de uma possível desprotonação da matéria orgânica da terra diatomácea saturada gerando cargas negativas onde o Cu⁺² foi adsorvido.

Souza (2010) avaliou a porcentagem de remoção e dessorção de Cu pelos materiais T1 e T2 em soluções simuladoras de drenagem ácida de mina e obteve uma alta porcentagem removida e também dessorvida. Essa autora concluiu que a adsorção do Cu nos materiais se

deve a processo de fisiossalção, que ocorre quando o adsorvente retém o adsorvado por forças físicas, onde as ligações químicas de força de Van der Walls não ocorrem adsorções específicas. Este fenômeno é rápido e através do processo inverso a adsorção, no qual é conhecido por dessorção, permite a recuperação do adsorvado e regeneração do adsorvente para posterior reutilização (Sposito, 1989). Cabe salientar que no presente estudo não foi avaliado a porcentagem dessorvida de Cu.

Figura 8 - Capacidade de remoção de Cu (mg kg^{-1}) em valor de pH 3,0; 4,0 e 5,0, pelos materiais T1, T2 e T3. Sendo, C_e a concentração do Cu no equilíbrio; T1 - Terra diatomácea antes de sua utilização na filtragem da cerveja; T2 - Terra diatomácea após a filtragem da cerveja e submetida a um tratamento térmico para a desobstrução de seus poros saturados pela matéria orgânica; T3 - Terra diatomácea saturada com material da filtragem da cerveja.



5 CONCLUSÕES

Através das análises de difração de raios-X e MEV ficou evidente que o tratamento térmico empregado ao resíduo, terra de diatomácea saturada com matéria orgânica derivada da etapa de filtração e clarificação da cerveja, não alterou a morfologia e a estrutura do mineral e desobstruiu os poros entupidos, re-estabelecendo a sua anatomia e preservando a sua capacidade de filtração.

Os valores dos atributos físico-químicos da água e da cerveja também foram pouco alterados pelo uso da terra diatomácea recuperada e se aproximaram dos valores encontrados para a terra diatomácea nova.

Desta forma, propõe-se a reutilização da terra diatomácea, após tratamento térmico, na composição do sistema de filtração e clarificação da cerveja. Esta medida diminuiria, consideravelmente, os custos de produção e a quantidade de resíduo gerado pela empresa.

A terra diatomácea recuperada foi capaz de remover de 98 a 100% do Cu independente da concentração inicial e do valor de pH.

A terra diatomácea saturada apresentou a maior capacidade de remoção de Cu em valor de pH 5,0.

Considerando os resultados obtidos neste estudo fica claro a necessidade de estudos mais detalhados que avaliem a estrutura dos materiais adsorventes, densidade de partícula, valores da microporosidade e área superficial específica. No entanto, há um forte indicativo de que este material pode ser empregado em processo de remoção de Cu, principalmente na área de mineração de carvão.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BARNHISEL, R. I., POWELL, J. L., AKIN, G. W. & EBELHAR, M. W. Characteristics and reclamation of acid sulfate mine spoil. In: KITTRICK, J. A., FANNING, D. S. & HOSSNER, L. R. eds. Acid sulfate weathering. Madison, **Soil Science Society America**, p. 37-56, 1982.
- BUSSLER, B.H., BYRNES, W.R., POPE, P.E., CHANEY, W.R. Properties of minesoil reclaimed for forest land use. **Soil Science Society of America Journal.**, Madison. v.48, p.178-184, 1984.
- BRITO, R.R.L., FRANÇA, S. C., LUZ, A. B., Estudo de aplicação a diatomita da Bahia na composição de “Pet Litter”. XV Jornada de Iniciação **CETEM/MCT**. 2007.
- CHAISENA A.; RANGSRIWATANANON, K. Synthesis of sodium zeolites from natural and modified diatomite. **Materials Letters.**, v.59, n.12, 1474-1479p. 2004.
- CHUI, Q.S.H. Uso de vermiculita massapé paulistana como adsorvente de metais. **Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental.**, v.10, n.1, Jan/Mar, p.58-63, 2005.
- CUI, H., LI, L.Y., GRACE, JR. Exploration of remediation of acid rock drainage with clinoptilolite as sorbent in a slurry bubble column for both heavy metal capture and regeneration. **Water Research.**, v. 40, 3359-3366 p. 2006.
- DAL BOSCO, S. M., JIMENEZ, R. S., CARVALHO, W.A. Aplicação da zeolita e escólecita na remoção de metais pesados de efluentes industriais: competição entre cátions e processo de dessorção. **Eclética Química.**, 29, 47, 2004.
- DANIELS, W. L. Manipulating the chemical properties of soil and mining wastes. In: ALVAREZ, V. H., FONTES, L. E. F & FONTES, M. P. F., eds. **O solo nos grandes domínios morfoclimáticos do Brasil e o desenvolvimento sustentado.**, Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Universidade Federal de Viçosa, 1996. 869-897 p.

DAVIDSON, R.L. Trace elements in fly ash-dependence of concentration on particle size. **Environmental Science technology**, v.8, p. 1107-1113, 1996.

DIMIRKOU, A. & DOULA, M.K. Use of clinoptilolite and an Fe-overexchanged clinoptilolite in Zn^{+2} and Mn^{+2} removal from drinking water. **Desalination**, 224: 280-292. 2008

DIXON, J.B; HOSSNER, L.R.; SEKAYI, A.L. & EGASHIRA, K. Mineralogical properties of lignite overburden as they relate to mine spoil reclamation. In : KITTRICK, J. A.; FANNING, D. S. & HOSSNER, L. R., eds. Acid sulfate weathering. Madison, **Soil Science Society America**, p.169-192. 1982.

DOULA, M.K.; IOANNOU, A; DIMIRKOU, A. Copper Adsorption and Si, Al, Ca, Mg, and Na Release from Clinoptilolite. **Journal of Colloid and Interface Science** Vol. 245, 237–250. 2002.

DOULA, M.K. & IOANNOU, A. The effect of electrolyte anion on Cu adsorption–desorption by clinoptilolite. **Microporous and Mesoporous Materials**. Vol. 58, 115–130, 2003.

DOULA, M.K. Removal of Mn^{+2} ions from drinking water by using Clinoptilolite and a Clinoptilolite-Fe oxide system. **Water Research**, vol. 40 n°3. 167- 3176p. 2006.

FRANÇA, S. C. A., LUZ, A. B., INFORÇATI, P. F.. Rocha e Minerais Industriais, **CETEM/MCT**. Rio de Janeiro, 399 - 411p. 2008.

FRANÇA, S. C. A., LUZ, A. B., INFORÇATI, P. F.. Diatomita. **CETEM/MCT**. Rio de Janeiro. 399-411p. 2005.

FRANÇA, S. C. A., LUZ, A. B., SILVA A. O.. Beneficiamento da diatomita da Bahia. Relatório Técnico 14/01, CETEM/MCT, 61, 2001.

FRANÇA, S. C. A.; UGARTE, J.F.O.; SILVA, A. A. S da. Minerais aplicados à tecnologia ambiental: minerais verdes. CETEM/MCT. Rio de Janeiro, 933 - 959p. 2008.

FUNGARO D. A.; IZIDORO, J. C. de. Remediação de Drenagem Ácida de Mina usando Zeólitas sintetizadas a partir de cinzas leves de carvão. **Química Nova**, Vol. 29, nº. 4, 735-740, 2006

GAZEA, B.; ADAM, K.; KONTOPOULOS, A. A review of passive systems for the treatment of acid mine drainage. **Miner.Eng.** p.9- 23, 1996.

HUANG, C.P. E HAO, O.J., Removal of Some Heavy Metals by Mordenite, **Environmental Technology Letters**, v. 10, p. 863-874, 1989.

JIMENEZ, R. S., DAL BOSCO, S. M., CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolecita – influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares . **Química Nova**, vol. 27, n. 5, 734-738, 2004.

KLEINÜBING, S. J. **Remoção de cádmio, chumbo e cobre utilizando zeólita natural clinoptilolita em coluna de leito fixo.** Dissertação (mestrado). Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia, 2006.

KOCAOBA, S.; ORHAN, YUKSEL & AKYUZ, T. Kinetics and equilibrium studies of metal ion removal by use of natural zeolite. **Desalination**. 214: 1-10. 2007.

LITTEL, R.C.; MILLIKEN, G.A.; STROUP, W.W.; WOLFINGER, R.D.; SCHABENBERGER, O. **SAS® for Mixed Models** 2.ed. SAS Institute Inc.: Cary, NC, USA. 834 p. 2006.

LITTEL, R.C.; FREUND, R.J.; SPECTOR, P.C. **SAS System for Linear Models** 3.ed. SAS Institute Inc.: Cary, NC, USA. 329 p. 1991.

MELAMED, R., PEDRO, H.H.; LUZ Y A.B. Eficiência de minerais industriais na sorção de metais pesados. **CETEM**, 2002, 8p. Disponível em www.cetem.gov.br/publicacao/CTs/CT2002-063-00.pdf

MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION. Interim report for the feasibility study on recuperation of mined out areas in south region of Santa Catarina in the Federative Republic Brazil. Japan International Cooperation Agency (JICA), 1997. **FATMA**, Criciúma, SC. 248p.

MOHAN, D.; CHANDER, S. Removal and recovery of metal ions from acid mine drainage using lignite-A low cost sorbent. **Journal of Hazardous Materials** Vol.137, 1545–1553p. 2006.

MOTSI, T; ROWSON, N.A.; SIMMONS, M.J.H. Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite. **Int. J. Miner. Process.**, 92, 42-48, 2009.

NORDSTROM, D.K. Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron mineral. In : KITTRICK, J. A.; FANNING, D. S. & HOSSNER, L. R., eds. **Acid sulfate weathering**. Madison, Soil Science Society America, 1982. p.37-56.

ÖREN, A.H. & KAYA, A. Factors affecting adsorption characteristics of Zn^{2+} on two natural zeolites. **Journal of Hazardous Materials**, n° 131 vol. 59. 2006.

ORTIZ, L. & TEIXEIRA, E.C. Influência das atividades de processamento do carvão sobre a qualidade dos recursos hídricos superficiais. In: TEIXEIRA, E.C. & PIRES, M.J.R. **Meio ambiente e carvão: Impactos da exploração e utilização**. FEPAM, Porto Alegre, RG. 498p.

PINTO, L.F.S. & KAMPF, N. Contaminação dos solos construídos. In: TEIXEIRA, E.C. & PIRES, M.J.R. **Meio ambiente e carvão: Impactos da exploração e utilização**. FEPAM, Porto Alegre, RG. 498p.

REDDY, K.J., WANG, L., GLOSS, S.P. 1995. Solubility and mobility of copper, zinc and lead in acidic environments. **Plant and Soil**, nº.171, p. 53-58. 1995

Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>> Acesso em: 20 out. 2007.

RÍOS, C.A.; WILLIAMS, C.D.; ROBERTS, C.L. Removal of heavy metals from acid mine drainage (AMD) using coal fly ash, natural clinker and synthetic zeolites. **Journal of Hazardous Materials**. 156: 23-35. 2008.

RUBIO, J. TESSELE, F. **Processos para o Tratamento de Efluentes de Mineração**. (Série Tratamento de Minérios) CETEM. 3. ed Rio de Janeiro, 2004.

SANCHEZ, J.C.D. & FORMOSO, M.L.L. Utilização do carvão e meio ambiente. Porto Alegre: CIENTEC, 1990. 34p. SAS Institute Inc.® 2003 **SAS Ver. 9.1 .3** SAS Institute Inc.: Cary, NC, USA. Lic. UDESC.

SOARES, P. S. M.; SANTOS, M. D. C. S.; POSSA, M.V. Carvão Brasileiro: Tecnologia e Meio Ambiente. A lavra de carvão e o meio ambiente em Santa Catarina. **CETEM/MCT**. Rio de Janeiro. 300 p. 2008.

SOUZA, G. P., FILGUEIRA, M., ROSENTHAL, R., HOLANDA, J. N. F.. Caracterização de material compósito diatomáceo natural. **Cerâmica**, 49, 40-43, 2003.

SPINELLI, V.A.; LARANJEIRA, M.C.M.; FÀVERE, V.T.; KIMURA, I.Y.; **Cinética e equilíbrio de adsorção dos oxiâniões Cr (VI), Mo (VI) e Se (VI) pelo sal de amônio quaternário de quitosana.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, São Carlos, julho/setembro, vol. 15, n. 3, p 218-223, 2005.

STEEL, R.G.D.; TORRIE, J.H.; DICKEY, D.A. **Principles and procedures of statistics – a biometrical approach.** 3. Ed. McGraw-Hill :New York, USA. 666 p. 1997.

TAFFAREL, S.R. & RUBIO, J. On the removal of Mn²⁺ ions by adsorption onto natural and activated Chilean zeolites. **MineralsEngineering.** 22, 336-343. 2009.

TRINDADE, R.B.E & SOARES, P.S.M. Tecnologia de sistemas passivos para o tratamento de drenagem ácida de minas. Rio de Janeiro: **CETEM-MCT**, 2004.

van BREEMEN, N. Genesis, morphology, and classification of acid sulfate soil in coast plains. In : KITTRICK, J. A.; FANNING, D. S. & HOSSNER, L. R., eds. **Acid sulfate weathering.** Madison, Soil Science Society America, 1982. p.37-56

WALLACE, A., WALLACE, G. A. Factors influencing oxidation of iron pirite in soil. **Journal of Plant Nutrition.** v.15. p. 1579-1582, 1992.