

NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS ASSOCIADAS A COAGULANTES ORGÂNICOS NO TRATAMENTO DE EFLUENTE CERVEJEIRO PREVIAMENTE TRATADO

MARCELO HIDEMASSA ANAMI¹, THAIS RIBEIRO², EDILAINÉ REGINA
PEREIRA³, DANDLEY VIZIBELLI⁴, FELLIPE JHORDA LADEIA JANZ⁵

¹ Eng^o Agrônomo, Prof Doutor, Depto. Acadêmico de Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, UTFPR, Londrina – PR, Fone: (0XX43) 33769343, mhanami@utfpr.edu.br.

² Discente do curso de Eng. Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Londrina, (43) 3315-6100, thaisribeiro@alunos.utfpr.edu.br.

³ Eng^a Agrícola, Profa. Doutora Adjunto, Depto. Acadêmico de Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, UTFPR, Londrina – PR, edilainepereira@utfpr.edu.br.

⁴ Discente de do curso de Eng. Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Londrina, (43) 3315-6100, dandley.22@hotmail.com.

⁵ Discente de do curso de Eng. Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Londrina, (43) 3315-6100, fellipejanz@hotmail.com.

Apresentado no
XLVII Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola - CONBEA 2018
06, 07 e 08 de agosto de 2018 - Brasília - DF, Brasil

RESUMO: A indústria cervejeira consome em média 4 litros de água para produzir 1 litro de cerveja. Além do elevado consumo de água, a utilização de cereais na produção gera um efluente rico em matéria orgânica, sendo assim caracterizado como um efluente de alto potencial poluidor. Logo, o estudo objetivou analisar a eficiência dos coagulantes naturais *Moringa oleifera* e tanino associados às nanopartículas magnéticas magnetita e maghemita no tratamento de efluente cervejeiro. O ensaio foi realizado utilizando o equipamento jar-test juntamente com filtros de areia simulando, assim, os processos de coagulação, floculação, sedimentação e filtração. A fim de otimizar o processo de sedimentação foram acrescentados ímãs abaixo dos jarros do equipamento para reter os coágulos formados que se juntaram às nanopartículas. As amostras foram coletadas nos tempos de 3, 13, 23 e 33 minutos após o início da sedimentação além da coleta no fim do processo de filtração. Os parâmetros analisados foram pH, cor aparente, turbidez e condutividade elétrica. Ao final, o uso dos coagulantes associados às nanopartículas magnéticas obtiveram resultados satisfatórios, tornando tal procedimento uma possível alternativa para o tratamento do efluente em questão.

PALAVRAS-CHAVE: Coagulante natural. Nanopartícula Magnética. Efluente cervejeiro

NATURAL COAGULANTS ASSOCIATED WITH MAGNETIC NANOPARTICLES IN THE TREATMENT OF PREVIOUSLY TREATED BREWERY EFFLUENT

ABSTRACT: The brewing industry consumes an average of 4 liters of water to produce 1 liter of beer. In addition to the high water consumption, the use of cereals in production generates an effluent rich in organic matter, and is thus characterized as a highly polluting potential effluent. Therefore, the study aimed to analyze the efficiency of the natural coagulants *Moringa oleifera* and tannin associated to the magnetic nanoparticles magnetite and maghemite in the treatment of brewer's effluent. The assay was performed using jar-test equipment together with sand filters simulating the coagulation, flocculation, sedimentation and filtration processes. In order to optimize the sedimentation process, magnets were added beneath the jars of the equipment to retain the formed clots that have joined the nanoparticles. The samples were collected at the time of 3, 13, 23 and 33 minutes after the beginning of

sedimentation and the end of the filtration proces. The analyzed parameters were pH, apparent color, turbidity and electrical conductivity. In the end, both natural coagulants associated with magnetic nanoparticles get good results, making this procedure a possible alternative for the treatment of the effluent in question

KEYWORDS: Natural coagulant. Magnetic Nanoparticle. Brewery effluent

INTRODUÇÃO

De acordo com a Associação Brasileira da Indústria Cervejeira (CERVBRASIL, 2018), a produção de cerveja é um dos setores mais relevantes para a economia nacional, tendo de 2011 a 2014 investido anualmente R\$17 bilhões de reais e obtendo um retorno também anual de R\$70 bilhões de reais, assim contribuindo com 1,6% do PIB nacional. Também segundo a CERVBRASIL, o país fabrica cerca de 14,1 bilhões de litros de cerveja anualmente.

Porém, aliado a grande produção de cerveja está a grande geração de efluente, uma vez que para se produzir 1L de cerveja gera-se de 3L a 6L de efluente. Tal geração provém de várias fontes, como, por exemplo, do processo de envase, do uso doméstico e principalmente da frequente operação de limpeza (CETESB, 2005).

O processo de lavagem é responsável pela maior parte do efluente gerado, porém contém pouca carga orgânica. Já os processos de fermentação e filtragem são responsáveis por cerca de 3% de todo o efluente gerado na produção, mas concomitantemente responsáveis por 97% da carga orgânica total de efluente final (SÃO PAULO/CETESB, 2005).

Tal efluente pode conter em sua composição cola, lubrificantes, produtos de limpeza, sólidos em suspensão, grande quantidade de nitrogênio e fósforo e principalmente carga orgânica proveniente do bagaço de malte e cevada. Devido à alta carga orgânica tal efluente é considerado de grande potencial poluidor (BERENHAUSER, 1999).

Como consequência as indústrias do setor geralmente possuem um local para o tratamento prévio desse efluente a fim de diminuir tamanha quantidade de matéria orgânica. Após ser previamente tratado o efluente passa por um pós-tratamento que consiste na aplicação de coagulantes, nesse pós-tratamento geralmente são utilizados coagulantes químicos como sulfato de alumínio e cloreto férrico, porém tais coagulantes costumam deixar alta quantidade de metais pesados no lodo gerado, necessitando esse de um futuro tratamento. Visando a diminuição no uso de coagulantes inorgânicos propõe-se a utilização de coagulantes orgânicos como a *Moringa oleifera* e o tanino (BONGIOVANI, 2010; PIANTÀ, 2008).

A fim de otimizar o processo de pós-tratamento propõe-se também a utilização de nanopartículas magnéticas, uma vez que estudos afirmam que durante os processos de coagulação e floculação tais partículas se ligam aos colóides formados e ao se aproximarem de ímãs, tais colóides, juntamente com as nanopartículas, sedimentam mais rapidamente acelerando o processo (SANTOS, 2015; OKOLI, 2012).

Logo, o presente trabalho tem como objetivo testar o comportamento dos coagulantes naturais *Moringa oleifera* e tanino em associação às nanopartículas magnéticas magnetita e maghemita a fim de determinar qual nanopartícula mais otimiza o processo de sedimentação da matéria orgânica de efluente de cervejaria e se apresentam eficiência na aplicação.

MATERIAL E MÉTODOS

Os ensaios foram realizados na Universidade Tecnológica Federal do Paraná Câmpus Londrina e o efluente escolhido para ser testado foi o efluente de uma indústria cervejaria localizada no norte do Paraná.

A solução coagulante de Tanino foi realizada homogeneizando 1mL do coagulante com 1L de água destilada. Desta solução foram usados 3mgL^{-1} para aplicação no ensaio. A solução coagulante de *Moringa oleifera* foi realizada a partir da mistura em liquidificador de 1L de água destilada, 1M de NaCl e 50g de semente sem casca. Posteriormente a mistura obtida foi coada em peneira de pano a fim de que fosse retirada a maior parte da matéria orgânica. A concentração utilizada desta solução foi a mesma que o tanino. A magnetita e a maghemita foram sintetizadas seguindo a metodologia descrita por Schwertmann e Cornell (2000). A concentração utilizada de ambas as nanopartículas foi de $0,10\text{ mgL}^{-1}$.

Para a realização do ensaio foram estipulados quatro diferentes tratamentos a fim de visualizar com qual nanopartícula magnética os coagulantes naturais atingem o melhor resultado. Os tratamentos definidos foram: T1: Tanino com magnetita; T2: Tanino com maghemita; T3: *Moringa oleifera* com magnetita; e T4: *Moringa oleifera* com maghemita.

Para a realização do ensaio foi utilizado o equipamento Jar-Test a fim de simular os processos de coagulação/floculação/sedimentação de uma estação de tratamento e ao final do processo foram construídos filtros de areia para simular o processo de filtração. A princípio, o equipamento foi programado para realizar uma mistura rápida a uma rotação de 150rpm por 3 minutos (processo de coagulação), posteriormente programou-se para agitação lenta a qual correspondeu a uma rotação de 15rpm durante 10 minutos (processo de floculação), por fim o equipamento foi desligado a fim de que ocorresse a sedimentação (THEODORO, 2012).

As coletas foram realizadas nos tempos de 3, 13, 23 e 33 minutos após o desligamento do Jar-Test. No tempo de 33 minutos também foram coletadas amostras que passaram por filtros de areia de fluxo descendente constituídos por granulometria $<0,425\text{mm}$ seguida da granulometria $0,425\text{mm}$ a $0,8\text{mm}$ (VIZIBELLI, 2017). Os parâmetros analisados foram pH, condutividade elétrica, turbidez e cor aparente. Visando eliminar possíveis erros, o ensaio foi realizado em duplicata e os dados foram submetidos a análise estatística ANOVA utilizando o software BioEstat 5.0

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A fim de posterior comparação, foram realizadas medições dos parâmetros estipulados do efluente bruto. Os dados estão dispostos na Tabela 1.

TABELA 1. Valores de pH, condutividade elétrica, turbidez e cor aparente do efluente bruto.

Parâmetro	Valor
pH	4,7
Condutividade elétrica (mS m^{-1})	0,84
Turbidez (NTU)	258
Cor Aparente (mgPtCo L^{-1})	4220

Após análise dos dados de pH foram realizadas médias entre os mesmos tratamentos e os valores obtidos são apresentados na Figura 1.

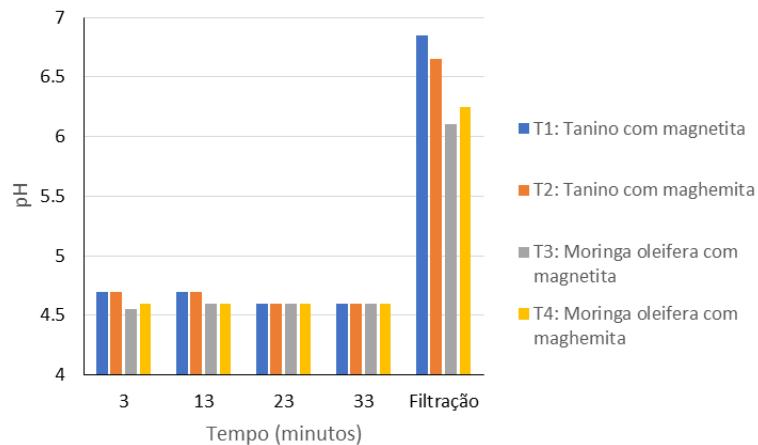


FIGURA 1. Valores médios de pH de todos os tempos e tratamentos.

Como pode ser observado, nas amostras analisadas em todos os tempos exceto na filtração, o pH das amostras esteve sempre abaixo de 5, assim como o valor analisado do efluente bruto. Quando as amostras foram coletadas após a passagem pelo filtro os valores de pH das amostras ficaram entre 6 e 7 encerrando o ensaio com valores condizentes com a Resolução CONAMA 430/2011 a qual estipula pH entre 5 e 9 para lançamento em corpos hídricos. Assim, nota-se que as nanopartículas não influenciaram nos valores de pH do efluente em questão.

Os dados médios de condutividade elétrica obtidos ao decorrer do ensaio para todos os tratamentos são apresentados na Figura 2

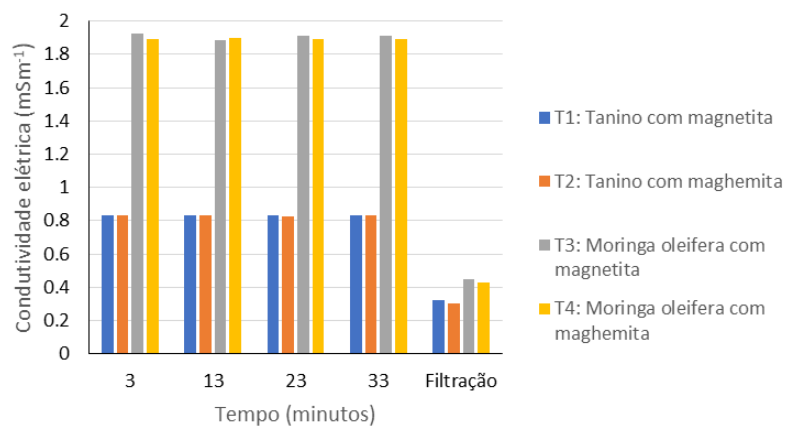


FIGURA 2. Valores médio de pH para todos os tempos e tratamentos

Pode-se observar ao decorrer dos 4 primeiros tempos de coleta que as amostras que continham Tanino mantiveram a condutividade elétrica próxima a do efluente bruto, porém as amostras que continham a *Moringa oleifera* tiveram sua condutividade elétrica próxima a 2 mS m⁻¹, tal efeito é devido a presença de Cloreto de Sódio na solução coagulante da semente. Porém, nas amostras coletadas após a passagem pelo filtro, nota-se que a condutividade elétrica para todos os tratamentos caiu significativamente, tendo os tratamentos com maghemita atingido valores ligeiramente menores (T2: 0,3 mSm⁻¹ e T4:0,42 mSm⁻¹) quando comparados aos valores dos tratamentos que continham o mesmo coagulante porém associado à magnetita (T1:0,32 mSm⁻¹ e T3: 0,45 mSm⁻¹).

Os dados de turbidez foram submetidos ao cálculo de porcentagem de eficiência de remoção em relação ao valor analisado (Figura 3).

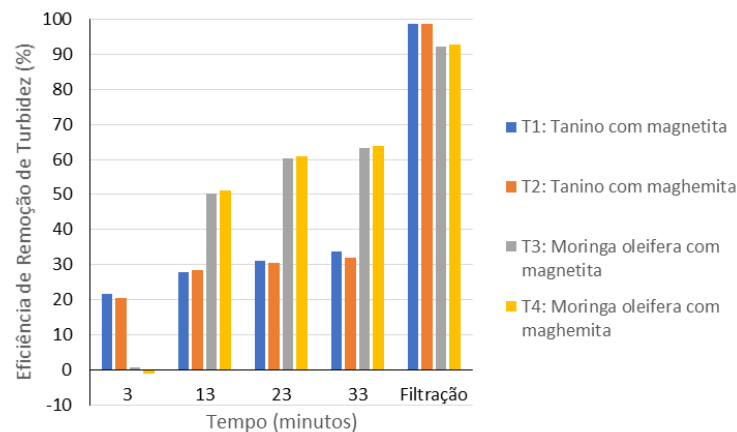


FIGURA 3. Eficiência de remoção (%) de turbidez para todos os tempos e tratamentos

É possível observar logo no primeiro tempo de coleta que os tratamentos com tanino associado às duas nanopartículas obtiveram uma remoção superior a 20%, em contrapartida os tratamentos com a *Moringa oleifera* tiveram remoções negativas, resultado da matéria orgânica do coagulante que é liberado já no início do processo. Porém já nos 13 minutos de ensaio, nota-se um crescente aumento na remoção para os 4 tratamentos, em especial para os tratamentos onde as nanopartículas foram associadas à *Moringa oleifera*, alcançando resultados de 50,39% e 51,16% nas associações com magnetita e maghemita, respectivamente. Nos tempos de 23 e 33 minutos as remoções tiveram um ligeiro aumento, porém após a filtração tal aumento tornou-se significativo quanto comparado com os tempos anteriores. Assim, os tratamentos encerraram o ensaio com porcentagens de remoção de 98,80% (T1), 98,73% (T2), 92,21% (T3) e 92,70% (T4), tendo, mesmo que não estatisticamente significativa (Tabela 2 e Tabela 3), a magnetita uma eficiência maior quando associada ao Tanino e a maghemita uma eficiência maior quando associada à *Moringa oleifera*.

Os dados estatísticos para este parâmetro estão dispostos na Tabela 2 e Tabela 3.

TABELA 2. Dados estatísticos obtidos através do teste de variância ANOVA.

Fonte da variação	GL	SQ	MQ	F	P
Entre grupos	3	79.97162	26.65721	43.5676	0.0032
Dentro dos grupos	4	2.447434	0.611859		
Total	7	82.4190			

TABELA 3. Dados estatísticos obtidos através do Teste de Tukey.

Tukey	Diferença	Q	(p)
T1 a T2	0.0698	0.1261	n.s.
T1 a T3	6.5911	11.9164	< 0.01
T1 a T4	6.1066	11.0405	< 0.01
T2 a T3	6.5213	11.7903	< 0.01
T2 a T4	6.0368	10.9143	< 0.01
T3 a T4	0.4845	0.876	n.s.

n.s. – não significativo a nível de 5%

Assim como os dados de turbidez, os valores de cor aparente foram submetidos ao cálculo de porcentagem de remoção de acordo com a Figura 4.

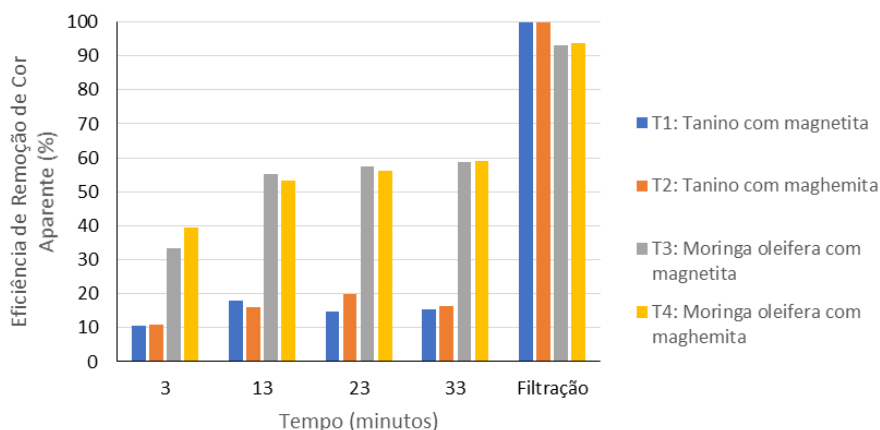


FIGURA 4. Eficiência de remoção de cor aparente para todos os tempos e tratamentos

No primeiro tempo de coleta o coagulante que se destacou em associação com as nanopartículas foi a *Moringa oleifera*, especialmente quando em associação a maghemita, atingindo valor de remoção de 39,45%. Na coleta posterior houve crescente remoção em todos os tratamentos, porém sempre com a *Moringa oleifera* em associação as nanopartículas tendo um desempenho melhor quando comparado ao tanino estando ao final da sedimentação com ambas as nanopartículas agindo de forma similar quando associados ao coagulante *Moringa oleifera* (58,77% de remoção com a magnetita e 59,0% de remoção com a maghemita). Porém, após o processo de filtração, os tratamentos com *Moringa oleifera* que até então possuíam um desempenho melhor, encerraram o ensaio com remoção de 93,25% (T3) e 93,64% (T4) sem diferença estatística significativa (Tabela 4 e Tabela 5) obtendo-se como melhor associação a esse coagulante a nanopartícula maghemita. Já para o coagulante tanino também não houve diferença significativa entre ambas as nanopartículas e os coagulantes em questão, uma vez que ambos os tratamentos encerraram o ensaio com remoção de 100% de cor aparente notando-se, porém, uma melhor associação do tanino com a magnetita.

Os dados estatísticos para a remoção de cor aparente estão dispostos na Tabela 4 e Tabela 5.

TABELA 4. Dados estatísticos obtidos através do teste de variância ANOVA.

Fonte da variação	GL	SQ	MQ	F	P
Entre grupos	3	86.1691	28.72303	217.087	0.0007
Dentro dos grupos	4	0.529245	0.132311		
Total	7	86.69834			

TABELA 5. Dados estatísticos obtidos através do Teste de Tukey.

Tukey	Diferença	Q	(p)
T1 a T2	0	0	n.s.
T1 a T3	6.7536	26.2573	< 0.01
T1 a T4	6.3626	24.7371	< 0.01
T2 a T3	6.7536	26.2573	< 0.01
T2 a T4	6.3626	24.7371	< 0.01
T3 a T4	0.391	1.5202	n.s.

n.s. – não significativo a nível de 5%

CONCLUSÕES

Para a pesquisa em questão ambas as nanopartículas quando associadas aos coagulantes orgânicos não influenciaram nos parâmetros pH e condutividade elétrica. No entanto para o parâmetro cor aparente ambas as nanopartículas tiveram o mesmo efeito sobre os coagulantes atingindo valores de 100% de eficiência de remoção. Para o parâmetro turbidez a nanopartícula que melhor se associou com a *Moringa oleifera* foi a maghemita, já para o coagulante tanino a melhor associação foi com a magnetita. Como as diferenças não foram significativas pode-se recomendar ambas as aplicações da nanopartículas para os coagulantes em questão. Sugere-se novos estudos viabilizando diferentes concentrações para que possa se encontrar um padrão de aplicação das nanopartículas com os respectivos coagulantes.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), do Conselho Nacional Científico e Tecnológico (CNPq), da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), do COMCAP – Complexo de Centrais de Apoio a Pesquisa da Universidade Estadual de Maringá e da Fundação Araucária de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico.

REFERÊNCIAS

BERENHAUSER, A. H. **Fabricação de cervejas e refrigerantes tratamento de efluentes**.1999. 49 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Caracterização e Despejo de Efluentes Industriais, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.

BONGIOVANI, M. C.; KONRADT-MORAES, Leila C.; BERGAMASCO, Rosângela; LOURENÇO, Beatriz. S. S.; TAVARES, Célia R. G. Os benefícios da utilização de coagulantes naturais para a obtenção de água potável. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 32, n.2, p. 167-170, 2010.

CERVEJEIRA, Associação Brasileira da Indústria. **Dados do setor cervejeiro**. Disponível em: <<http://www.cervbrasil.org.br/paginas/index.php?page=dados-do-setor>>.

CETESB. Secretaria do Meio Ambiente. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – CETESB. Cervejas e Refrigerantes. São Paulo: CETESB, 2005. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br>.

KOLI, C. et al. Comparison and Functionalization Study of Microemulsion-Prepared Magnetic Iron Oxide Nanoparticles. **Langmuir**, v. 28, p. 8479-8485, 2012.

THEODORO, J. D. P. **Estudo dos mecanismos de coagulação/floculação para obtenção de água de abastecimento para o consumo humano**. 2012. 185f. Tese de Doutorado (Departamento de Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Set. 2012.

PIANTÁ, C. A. V. **Emprego de coagulantes orgânicos naturais como alternativa ao uso do sulfato de alumínio no tratamento de água.** 2008. 74 f. - Curso de Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

SANTOS, T. T. et al. Tratamento de Água Utilizando Coagulante Magnético Baseado em Extrato de Sementes de *Moringa oleifera* Lam e Nanopartículas de Óxido de Ferro. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE SISTEMAS PARTICULADOS, 2015, São Carlos.

SCHWERTMANN, U. & CORNELL, R.M. **Iron oxides in the laboratory. Preparation and characterization.** New York, VCH Publ, 2000. 156p

VIZIBELLI, D. ; PEREIRA, E.R. ; JANZ, F. J. L. ; RIBEIRO, T. Uso de diferentes tipos de filtros associados aos coagulantes Moringa oleifera e cloreto férrico no tratamento de água. In: XXII Seminário de Iniciação Científica e Tecnológica - SICITE, 2017, Londrina. XII SICITE, 2017.