

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

Marcos Roberto Goulart, Cristian Berto da Silveira*, Mari Lúcia Campos e Jaime Antonio de Almeida

Departamento de Solos e Recursos Naturais, Centro de Ciências Agroveterinárias, Universidade do Estado de Santa Catarina, Av. Luís de Camões, s/n, 88509-900 Lages-SC, Brasil

Silvana Manfredi-Coimbra

Departamento de Ciências Biológicas e da Saúde, Universidade do Planalto Catarinense, Av. Castelo Branco, 170, 88509-900 Lages - SC, Brasil

Aline Fernandes de Oliveira

Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, CP 476, 88040-900 Florianópolis - SC, Brasil

Recebido em 5/7/10; aceito em 18/11/10; publicado na web em 14/3/11

METHODOLOGY FOR THE REUSED OF THE DIATOMITE EARTH RESIDUE, ORIGINATING FROM THE FILTRATION AND CLARIFICATION OF THE BEER. The earth diatomite is a material used by the industries in the filtration process and clarification of the beer. This material presents a reduced useful life due to the blockages of their pores during the filtration process. The objective of this work was to reactivate the properties of filtration of the earth diatomite, saturated with organic matter during the filtration stage, starting from a controlled thermal treatment. The obtained results demonstrated that the earth diatomite saturated with organic matter submitted to a controlled thermal treatment has their filtration properties reactivated, could be reused in the beer production process.

Keywords: earth diatomite; properties of filtration; thermal treatment.

INTRODUÇÃO

Os problemas de poluição ambiental causados por resíduos de indústrias têm despertado grande interesse no Brasil nos últimos anos. As leis de controle ambiental 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,¹ especialmente para os resíduos sólidos, os quais, segundo Almeida,² podem apresentar reatividade e ocupam grande espaço físico, como é o caso das terras diatomáceas utilizadas pela indústria cervejeira no processo de filtração e clarificação da cerveja.

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.^{3,4}

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 .³⁻⁵ Dentre os constituintes que compõem a terra diatomácea destaca-se a sílica opalina, mas outros componentes podem estar presentes em menor proporção,⁶ tais como alumínio, ferro, cálcio, magnésio, sódio, potássio. Minerais codepositados, denominados de minerais secundários, também são encontrados, destacando-se os argilominerais, areias quartzosas, gipsita, mica, calcita, feldspato e carbonatos de cálcio e magnésio, além de impurezas como matéria orgânica.^{3,6} Estes minerais podem se apresentar na forma de cilindros muito pequenos eocos que atuam

como uma esponja, absorvendo grandes quantidades de líquidos, que podem equivaler ao seu próprio peso.^{7,8}

Possuem ainda como características elevada área superficial específica, baixa densidade e estrutura semelhante a um favo de mel, o que explica a utilização da terra diatomácea em diferentes áreas, como na etapa de filtração e clarificação da cerveja, isolamento térmico e acústico, na adsorção de metais pesados, bem como na produção de capacitor cerâmico.^{3,9-11}

Quando aplicada na etapa de filtração e clarificação da cerveja a terra diatomácea apresenta uma vida útil muito curta, pois fica saturada com material orgânico, derivado do processo fermentação da cerveja, inviabilizando a sua reutilização como material filtrante. Uma empresa cervejeira de grande porte pode gerar aproximadamente 30.000 kg/mês deste resíduo.^{6,12} A ABNT, através da norma 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 e Pawlowsky incluíram a terra diatomácea na Classe II.⁶ Para a 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 teve como objetivo principal desenvolver metodologia para recuperar o resíduo produzido na indústria cervejeira, terra de diatomácea, com vistas à sua reutilização dentro do próprio processo de produção da cerveja, o que resultaria na redução de custos para a indústria cervejeira.

PARTE EXPERIMENTAL

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

*e-mail: cristian.silveira@udesc.br

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

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/min sob fluxo de nitrogênio de 50 mL/min. Foi utilizado um aparelho Shimadzu TGA 50A.

Tratamento térmico

Os tratamentos térmicos foram realizados em um forno elétrico Quimis (Mufla-Q318M21). As amostras foram submetidas a dois tratamentos térmicos, o primeiro à temperatura de 105 °C por 4 h para eliminar os resíduos líquidos provenientes da filtração da cerveja e o segundo, à 700 °C por 6 h, para eliminar a matéria orgânica retida pela terra de diatomácea. A cada intervalo de 1 h o material foi retirado do forno e homogeneizado.

Difração de Raios-X (DRX)

Para a avaliação de mudanças mineralógicas na estrutura da terra de diatomácea, antes e depois do tratamento térmico, foi utilizada a 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*).

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). As amostras foram recobertas com ouro e as imagens micrográficas 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.

Determinação dos atributos químicos do resíduo e análise estatística

Os atributos físico-químicos avaliados seguiram os procedimentos adotados pela empresa cervejeira para avaliar a qualidade do lote de terra de diatomácea, ou seja, antes de ser submetida ao processo de filtração. A qualidade da água e da cerveja que passam pelo sistema de filtração também foram avaliadas.

Atributos físico-químicos aplicados à terra nova, recuperada e saturada

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 foram adicionados $4,00 \pm 0,10$ g de terra diatomácea em 100 mL de água. As amostras foram mantidas em suspensão, por agitação mecânica, por 5 min 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.

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.

Determinação da densidade úmida

Foram pesados $2,00 \pm 0,50$ g da amostra em um tubo de centrífuga de 15 mL contendo, aproximadamente, 2 mL 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 min.

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 2 h. Terminado o tempo de permanência na estufa o material foi transferido para um dessecador e pesado.

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, sendo o volume completado para 400 mL com água destilada. Após 2 min, o material foi vertido, sem se 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 1 h. Terminado o processo de secagem o material foi transferido para um dessecador e, após esfriar, foi realizada a pesagem.

Atributos físico-químicos aplicados à água e cerveja, filtradas com a terra nova, recuperada e saturada

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.

Medida de turbidez

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.

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.

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%. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

Análise sensorial

Foram adicionados 500 mL de água deionada e gelada em um béquer de 1000 mL, em seguida adicionaram-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 contraprova de água deionada, sem adição da terra. Os béqueres foram mantidos na geladeira a 5,0 °C por 24 h. A água foi transferida para os copos, sem permitir a contaminação com a terra diatomácea, e oferecida para um especialista degustar e avaliar.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1S (material suplementar) mostra a curva termogravimétrica da terra diatomácea saturada com matéria orgânica, resíduo gerado no processo de filtração e clarificação da cerveja. Observa-se a presença de dois estágios de perda de massa, um primeiro com 3,32% de perda ocorre entre 36,05 e 370,19 °C, está relacionado à eliminação de água e produtos orgânicos de baixo peso molecular aderidos na terra diatomácea. O segundo estágio com 2,84% de perda de massa ocorre entre 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 de 700 °C para o tratamento térmico. Levando em consideração que esta temperatura está acima do segundo estágio de perda de massa, poderá garantir a eliminação da matéria orgânica aderida à terra diatomácea utilizada no processo de filtração.

O tratamento térmico a 700 °C utilizado para eliminação da matéria orgânica retida na terra diatomácea durante a etapa de filtração e clarificação da cerveja, foi realizado durante um período de 6 h. Na Figura 1 encontram-se as imagens do resíduo, úmido e saturado com matéria orgânica (a), após secagem a 105 °C (b), tratado termicamente a 700 °C (c) e a terra diatomácea nova (d), sem ter sido submetida ao processo de filtração.

Comparando a imagem da Figura 1b, que representa o resíduo (terra de diatomácea saturada com matéria orgânica) com a da Figura

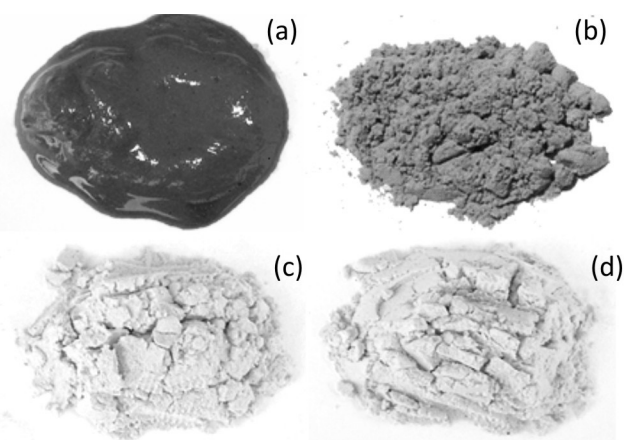


Figura 1. a) Resíduo úmido e saturado com matéria orgânica; b) resíduo saturado com matéria orgânica, seco a 105 °C; c) resíduo tratado termicamente a 700 °C por 6 h e d) terra de diatomácea nova

1c 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 1 d.

A Figura 2 mostra três micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura referente à terra de diatomácea nova (a), antes de ser submetida à etapa de filtração e clarificação da cerveja, a terra de diatomácea saturada com matéria orgânica (b), resíduo gerado pela indústria cervejeira e a terra de diatomácea tratada termicamente a 700 °C (c).

Podem ser observadas na micrografia referente à terra diatomácea nova, Figura 2a, a presença de uma estrutura morfológica bem definida,

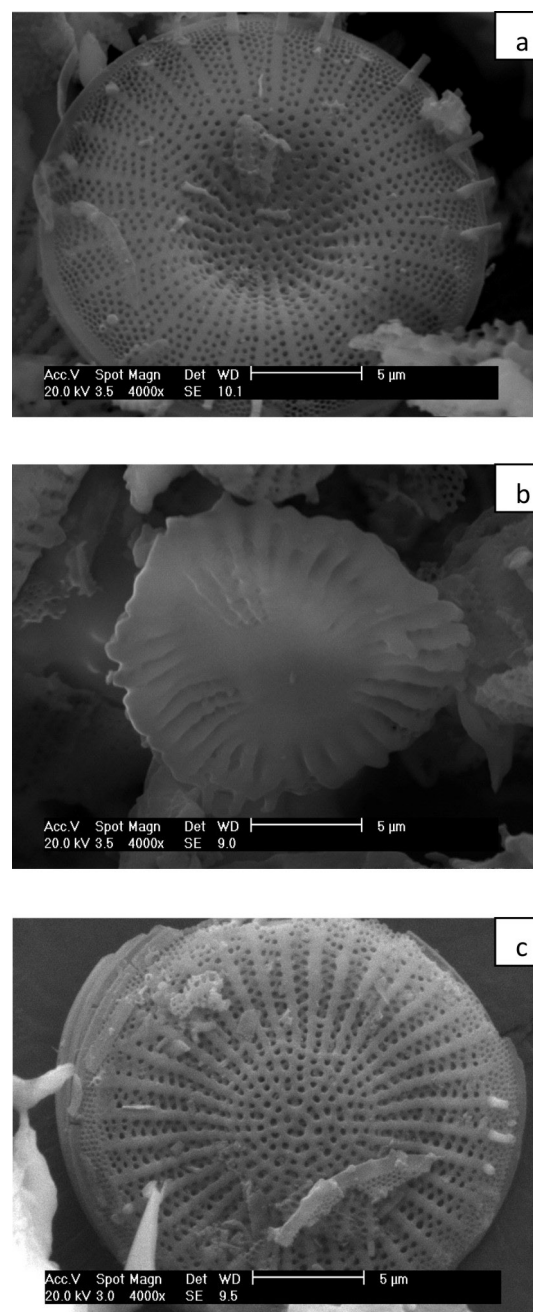


Figura 2. a) Micrografia referente à terra de diatomácea nova; b) micrografia que representa a terra de diatomácea saturada com matéria orgânica; c) micrografia que indica a terra de diatomácea tratada termicamente a 700 °C

com poros bem anatômicos, o que proporciona uma elevada capacidade de filtração. Na Figura 2b 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 6 h, Figura 2c, 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.

Na Figura 3 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 verificaram alterações na estrutura cristalina em um tipo de terra diatomácea, encontrada na região de Campos dos Goytacazes - RJ, somente em temperatura próxima a 950 °C.³

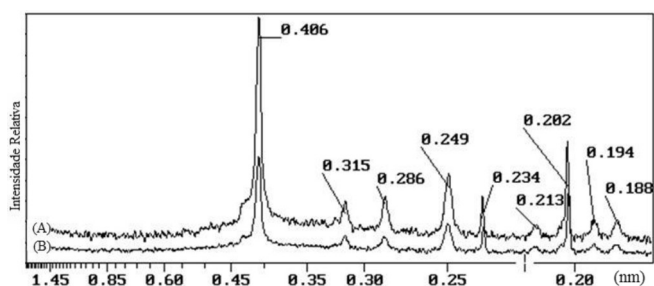


Figura 3. Difratogramas de raios-X para: (A) amostras de terra de diatomácea tratada termicamente e (B) terra de diatomácea nova

Os picos de difração encontrados para a terra de diatomácea utilizada são muito similares ao da cristobalita de baixa temperatura,¹³ indicando que o material original composto principalmente de sílica opalina, sofreu processo industrial antes da comercialização.

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 recuperada (T2) e terra 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. DA – g/L; DU – g/L; TSU – % e S – g.

Percebe-se maior similaridade entre os valores determinados para os atributos físico-químicos da terra recuperada com o tratamento térmico e a terra nova (tratamentos T1 e T2) quando comparados à terra saturada (tratamento T3). Os valores de pH para os tratamentos T1, T2 e T3 foram estatisticamente diferentes, porém, com o tratamento térmico a terra de diatomácea recuperada apresenta um valor de pH igual a 9,43, valor ainda permitido pelos padrões da empresa, que admite uma variação no valor do pH entre 8 a 10,5. O baixo valor de pH para o tratamento T3 pode ser atribuído à quantidade de matéria orgânica liberada durante o processo de fermentação da cerveja e retida durante a etapa filtração e clarificação.

As medidas de densidade aparente (DA) para os tratamentos T1, T2 e T3 também apresentaram diferença estatística. Nota-se

um maior valor de DA para a amostra T3, devido à quantidade de matéria orgânica aderida na terra diatomácea. Para o tratamento T2, observa-se um valor intermediário entre o T1 e T3, provavelmente, devido à quebra de algumas partículas durante o processo de filtração, pois o mesmo ocorre sob alta pressão, aumentando desta forma a área superficial do material, consequentemente o aumento no valor de DA. 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. É importante destacar que o valor encontrado para TUS, tratamento T2, era esperado devido ao tratamento térmico aplicado na amostra.

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. 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)

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.¹⁴ 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. Em relação aos parâmetros de turbidez e cor verifica-se uma maior eficiência por parte da terra diatomácea nova, promovendo uma menor turbidez e deixando a cerveja com um aspecto mais claro.

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

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, a estrutura do mineral e, principalmente, desobstruiu os poros entupidos, restabelecendo 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.

Portanto, a terra diatomácea recuperada com o tratamento térmico poderá ser reutilizada na composição de novos sistemas de filtração e clarificação da cerveja, diminuindo, desta forma, a quantidade de resíduo gerado.

MATERIAL SUPLEMENTAR

No material suplementar disponível em <http://quimicanova.s bq.org.br>, na forma de arquivo PDF, com acesso livre e gratuito, encontra-se a Figura 1S.

AGRADECIMENTOS

À Universidade do Estado de Santa Catarina e ao Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

REFERÊNCIAS

1. Moreira, J. M. S.; Manhães, J. P. V.; Holanda, J. N. F.; *Cerâmica* **2005**, *51*, 180.
2. Almeida, H. C.; Silveira, C. B.; Ernani, P. R.; Campos, M. L.; Almeida, D.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 1669.
3. Souza, G. P.; Filgueira, M.; Rosenthal, R.; Holanda, J. N. F.; *Cerâmica* **2003**, *49*, 40.
4. <http://www.ciemil.com.br>, acessada em Agosto 2008.
5. França, S. C. A.; Luz, A. B.; Silva A. O.; *Relatório Técnico 14/01*, CETEM, 2001, p. 61.
6. França, S. C. A.; Luz, A. B.; Inforçati, P. F.; *Rocha e Minerais Industriais*, CETEM/MCT: Rio de Janeiro, 2008.
7. Mello, E. T.; Pawlowsky, U.; *Engenharia Sanitária Ambiental* **2003**, *4*, 249.
8. Brito, R. R. L.; França, S. C. A.; Luz, A. B.; *XV Jornada de Iniciação Científica*, CETEM/MCT, Rio de Janeiro, Brasil, 2007.
9. Pedro, H. H. B.; Melamed, R.; *Anais da X Jornada de Iniciação Científica*, CETEM/MCT, Rio de Janeiro, Brasil, 2002.
10. Tavares, E. C. S.; Medeiros, J. P.; Gomes, U. U.; Acchar, W.; *Cerâmica* **1997**, *43*, 167.
11. Hosono, H.; Sokay, Y.; Fasano, M.; Abe, Y.; *J. Am. Ceram. Soc.* **1992**, *75*, 1276.
12. Pimentel, P. A.; Paccola, A. A.; *Revista de Energia na Agricultura* **2007**, *22*, 69.
13. Brindley, G. W.; Brown, G.; *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification*, 2nd ed., Mineralogical Society: London, 1980.
14. Tsai, W. T.; Hsien, K. J.; Yang, J. M.; *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *275*, 428.