

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

MARINA CAMPANER FERNANDES

**TRATAMENTO DE EFLUENTE DE CERVEJARIA ARTESANAL POR
OZONIZAÇÃO**

FRANCISCO BELTRÃO

2022

MARINA CAMPANER FERNANDES

**TRATAMENTO DE EFLUENTE DE CERVEJARIA ARTESANAL POR
OZONIZAÇÃO**

Treatment of craft brewery effluent by ozonization

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentada como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Silvane Morés

Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Fernanda Batista de Souza

**FRANCISCO BELTRÃO
2022**



Esta licença permite compartilhamento, remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, mesmo para fins comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es). Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

MARINA CAMPANER FERNANDES

**TRATAMENTO DE EFLUENTE DE CERVEJARIA ARTESANAL POR
OZONIZAÇÃO**

Trabalho de conclusão de curso de graduação
apresentada como requisito para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Química da Universidade
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Data de aprovação: 21 de junho de 2022.

Silvane Morés

Doutora em Química pela Universidade Federal de Santa Catarina
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Fernanda Batista de Souza

Doutora em Engenharia Química pela Universidade Federal de Santa Catarina
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Michele Di Domenico

Doutora em Engenharia Química pela Universidade Federal de Santa Catarina
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

“A folha de aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso”

FRANCISCO BELTRÃO

2022

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente à Deus pois sei que sem Ele nada disso seria possível, agradecer a força e perseverança que Nele busquei nos meus dias mais difíceis.

Agradecer à minha família, especialmente a Ana Paula, Walmir e Davi, por todo suporte durante essa trajetória, e por participarem, mesmo a distância, de cada etapa que eu vivenciei. Gostaria de agradecer especialmente minha avó Denice por ter sido a minha melhor companheira, pelos ensinamentos e por todo cuidado que ela teve comigo durante minha graduação.

Agradecer aos meus amigos que floriram os meus dias durante esses anos, tornando tudo mais leve e divertido, compartilhando histórias, costumes, risadas e muitas outras coisas que permanecerão pra sempre em meu coração. Em especial minhas amigas Mellanye, Bruna e Larissa que sempre estiveram presentes para me apoiar e comemorar em cada decisão.

Agradecer também à minha orientadora Prof.^a Dr.^a Silvane Morés, por ter me orientado desde minha iniciação científica, acompanhando e fazendo parte do meu crescimento profissional e pessoal, agradecer pelas conversas compartilhadas, pelos ensinamentos passados, por ter sido uma pessoa muito especial na minha vida.

A empresa OXI Ambiental S.A. por ter disponibilizado o laboratório para realização das minhas análises e principalmente por ter me apresentado pessoas incríveis que marcaram minha vida.

A todos que torceram por mim e comemoram cada conquista.

RESUMO

A cerveja é uma das bebidas mais consumidas pelos Brasileiros, e, ao longo dos últimos anos, as cervejas artesanais vem se destacando no mercado cervejeiro por apresentarem características únicas, expandindo, então, o mercado das microcervejarias. Devido a esse crescimento constante, intensifica-se à necessidade de adequação dessas microempresas à legislação para fins corretos de tratamento de efluente, visto que os resíduos gerados por essas empresas apresentam valores consideráveis de matéria orgânica. Dentre as alternativas de tratamento de efluente, destaca-se a ozonização, atuando como processo oxidativo avançado com a vantagem de realizar um tratamento que diminui o percentual de resíduos orgânicos, afim de evitar passivos ambientais. Para este trabalho, avaliou-se o tratamento de uma amostra de efluente cervejeiro, coletado de uma cervejaria artesanal, por ozonização em pH ácido (4,0), básico (10,0) e neutro (7,0), em tempos de 0, 5, 10, 15, 20, 25 e 30 min de exposição ao O₃, através de parâmetros físico-químicos, como cor, turbidez, demanda química de oxigênio (DQO) e nitrogênio amoniacal, o experimento foi realizado em jar test e erlenmeyer. Também, foram determinados os valores das constantes cinéticas de redução de cor e de DQO. A amostra de efluente tratada por ozonização em pH básico (10,0) resultou numa melhor eficiência quando comparada com as outras faixas de pH, apresentando uma redução de 91,6% para turbidez, 82% para cor, 41% para DQO e 88% para nitrogênio amoniacal. O valor obtido para a constante cinética de primeira ordem para cor foi de 0,055 min⁻¹ e o valor da constante cinética de segunda ordem para DQO foi de 3,93 x 10⁻⁵ min⁻¹. Os resultados obtidos a partir das análises realizadas são condizentes com os resultados reportados na literatura, tanto para a caracterização do efluente bruto, como para os valores obtidos após o tratamento realizado.

Palavras-chave: cervejaria; ozonização; processo oxidativo avançado; constante cinética; tratamento de efluente.

ABSTRACT

Beer is one of the most consumed beverages by Brazilians, and, over the last few years, craft beers have been standing out in the brewing market for having unique characteristics, expanding the microbrewery market. Due to this constant growth, the need to adapt these micro-companies to the legislation for the correct purposes of effluent treatment is intensified, since the residues generated by these companies have considerable amounts of organic matter. Among the alternatives for effluent treatment, ozonation stands out, acting as an advanced oxidative process with the advantage of performing a treatment that reduces the percentage of organic waste, in order to avoid environmental liabilities. For this work, we evaluated the treatment of a sample of brewery effluent, collected from a craft brewery, by ozonation in acid (4.0), basic (10.0) and neutral (7.0) pH, in times of 0, 5, 10, 15, 20, 25 and 30 min of exposure to O₃, through physical-chemical parameters, such as color, turbidity, chemical oxygen demand (COD) and ammoniacal nitrogen, the experiment was carried out in a jar test and Erlenmeyer. Also, the values of the kinetic constants of color reduction and COD were determined. The effluent sample treated by ozonation at basic pH (10.0) resulted in a better efficiency when compared to the other pH ranges, showing a reduction of 91.6% for turbidity, 82% for color, 41% for COD and 88 % for ammonia nitrogen. The value obtained for the first order kinetic constant for color was 0.055 min⁻¹ and the value of the second order kinetic constant for COD was 3.93 x 10⁻⁵ min⁻¹. The results obtained from the analyzes performed are consistent with the results reported in the literature, both for the characterization of the raw effluent and for the values obtained after the treatment performed.

Keywords: brewery; ozonation; advanced oxidative process; kinetic constant; effluent treatment.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Produção genérica de uma cerveja	16
Figura 2 - Ranking dos países por volume de produção por ano em litros	17
Figura 3 - Quantidade de registros de cervejarias por ano	18
Figura 4- Fermentadores utilizados no processo de fabricação da cerveja artesanal.....	27
Figura 5 - Processo de Ozonização do Efluente.....	Erro! Indicador não definido.
Figura 6 - Medição de Turbidez.....	30
Figura 7 - Medição de Nitrogênio Amoniacal.....	32
Figura 8 - Diminuição da turbidez em diferentes pHs	34
Figura 9 - Curva de calibração	36
Figura 10 - Redução de cor através do tempo de ozonização para amostras de pH 4,0, 7,0 e 10,0.....	37
Figura 11 - Diferença na coloração do efluente em função do tempo de ozonização.....	37
Figura 12 - Redução da demanda química de oxigênio após tratamento	39
Figura 13 - Ajuste linear de primeira ordem para cor	40
Figura 14 - Ajuste linear de segunda ordem para cor.....	41
Figura 15 - Ajuste linear de primeira ordem para DQO.....	42
Figura 16 - Ajuste linear de segunda ordem para DQO	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores dos coeficientes cinéticos da interação dos compostos orgânicos com o radical hidroxila e com o ozônio	24
Tabela 2 - Características do efluente bruto	33
Tabela 3 - Valores das características do efluente de cervejaria.....	33
Tabela 4 - Valores de DQO segundo autores para efluentes brutos de cervejaria	38
Tabela 5 - Constante cinética de primeira ordem e R^2 obtidos por meio do ajuste linear para cor.....	40
Tabela 6 - Constante cinética de segunda ordem e R^2 obtidos por meio do ajuste linear para cor.....	41
Tabela 7 - Constante cinética de primeira ordem e R^2 obtidos por meio do ajuste linear para DQO	42
Tabela 8 - Constante cinética de segunda ordem e R^2 obtidos por meio do ajuste linear para DQO	43
Tabela 9 - Valores obtidos de Nitrogênio Amoniacal.....	44

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
Abrabe	Associação Brasileira de Bebidas
CERVBRASIL	Associação Brasileira da Indústria da Cerveja
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DQO	Demanda química de oxigênio
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
MBBR	Leito Móvel
NBR	Normas Brasileiras
nº	Número
ORP	Potencial de oxirredução
PIB	Produto interno bruto
POA	Processo Oxidativo Avançado
S.A.	Sociedade Anônima
SEBRAE	Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas
SP	São Paulo
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
UV	Ultravioleta

LISTA DE SÍMBOLOS

%	Percentual
•OH	Radical hidroxila
CA	Concentração final
C _{A0}	Concentração inicial
Cr ₂ O ₇ ²⁻	Íon dicromato
E	Expoente
E ⁰	Potencial de oxidação
g/h	Gramas por hora
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
k	Constante cinética
K ₂ Cr ₂ O ₇	Dicromato de potássio
L	Litro
L mol ⁻¹ s ⁻¹	Litro por mol por segundo
mg N-NH ₃ /L	Miligrama de nitrogênio amoniacal por litro
min	Minuto
min ⁻¹	Por minuto
mL	Miligrama
mol ⁻¹ s ⁻¹	Por mol por segundo
N	Nitrogênio
nm	Nanometro
NTU	<i>Nephelometric Turbidity Unit</i> (Unidade Nefelométrica de Turbidez)
O ₂	Gás oxigênio
O ₃	Ozônio
°C	Grau Célsius
OH ⁻	Ânion hidroxila
ppm	Partes por milhão
Pt-Co	Escala de Platina-Cobalto
R ²	Coefficiente de determinação
t	Tempo final
t ₀	Tempo inicial
TiO ₂	Dióxido de Titânio
V	Volt

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	OBJETIVOS	14
2.1	Objetivo geral	14
2.2	Objetivos específicos	14
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
3.1	História da cerveja	15
3.2	Processo de produção da cerveja	16
3.3	Mercado cervejeiro	16
3.4	Empresas artesanais	18
3.5	Resíduos gerados nas cervejarias	19
3.6	Tratamento com ozônio	20
3.7	Cinéticas de degradação com ozônio	23
4	PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS	27
4.1	Efluente de cervejaria artesanal	27
4.2	Ozonização	28
4.3	Cor	28
4.4	Turbidez	29
4.5	Demanda química de oxigênio	29
4.6	Nitrogênio Amoniacal	31
4.7	Cinética de Ozonização	32
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
5.1	Caracterização do efluente bruto	33
5.2	Caracterização e avaliação do efluente tratado por ozonização	34
5.2.1	Turbidez	34
5.2.2	Remoção de cor do efluente	35
5.2.3	Redução da demanda química de oxigênio	38
5.2.4	Cinética de ozonização	39
5.2.5	Nitrogênio amoniacal	44
6	CONCLUSÃO	45
	REFERÊNCIAS	46

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é um país que possui alto consumo de diversificadas bebidas alcoólicas, dentre as quais, a cerveja, uma das bebidas mais consumidas pelos brasileiros, está presente em diversas ocasiões, seja em comemorações menores ou grandes eventos, sendo a principal protagonista em bares e restaurantes (GIORGI, 2015). De acordo com o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (2019), atualmente o Brasil conta com o terceiro maior setor cervejeiro do mundo: em 2019, o número de cervejarias no país era de 1209 e em 2020 ocorreu um aumento de 14,4%, resultando em 1383 estabelecimentos (MAPA, 2020).

A cerveja chegou ao Brasil em 1808, trazida pelos portugueses (SANTOS, 2004). E, com o passar do tempo, o seu modo de preparo sofreu diversas modificações, porém o que prevaleceu foi o da Tradicional Lei Alemã de Pureza da Cerveja de 1516, constituída com ingredientes básicos como água, lúpulo, cevada e fermento (GERHÄUSER, 2005). No entanto, as cervejas artesanais atendem à procura dos consumidores, os quais desejam características diferentes e únicas, que resultam em diversificados sabores, aromas e texturas (CRUZ, 2016).

Tanto as grandes cervejarias como as pequenas empresas, consideradas “artesanais”, como as microcervejarias, estão em constante ascensão no mercado de bens de consumo. Nos últimos vinte anos, a taxa média de crescimento anual de novos estabelecimentos foi de 14,4%, nos últimos dez anos foi de 26,6% e, nos últimos 5 anos, foi de 36,4%. Atualmente, as regiões sul e sudeste apresentam a maior concentração de cervejarias, com mais de 80% dos estabelecimentos do país, porém, alguns estados do nordeste chamam atenção com crescimento notável nos últimos anos (MAPA, 2020).

Com todo esse avanço de produção e consumo das cervejas artesanais no Brasil, há uma melhora na economia, beneficiando a população. Entretanto, com esse crescimento, surgem problemas relacionados com o descarte de resíduos gerados por essas microempresas. O efluente gerado a partir do processo de sua produção é rico em matéria orgânica, pois a cerveja é composta por ingredientes de origem vegetal.

A presença de determinados poluentes em corpos hídricos, especificamente de origem orgânica, ocasiona diversos problemas, sendo um deles o decréscimo na concentração de oxigênio dissolvido e conseqüentemente, a extinção dos organismos aquáticos aeróbicos do meio (SILVA, 2012). Esse decréscimo de oxigênio possui

relação direta com a quantidade e concentração do efluente descartado (BROCHIER e CARVALHO, 2009).

As indústrias de bebidas necessitam de tratamento de efluente de acordo com a Resolução nº 430/2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2011) que estabelece as condições, parâmetros, padrões e diretrizes para o descarte apropriado de resíduos em corpos de água receptores (SÊNA e AFONSO, 2014).

Os procedimentos e atividades de controle de cada tipo de efluente gerado na produção da cerveja são diretamente dependentes de suas características particulares, tanto qualitativas, como quantitativas, variáveis segundo o modelo de cerveja produzida, processo de fabricação, tecnologia empregada, entre outros fatores (CORTACERO-RAMIREZ *et al.*, 2005; PORTES, 2016). Uma parcela grande de ácidos orgânicos está presente na cerveja (PORTES, 2016) cuja concentração varia proporcionalmente de acordo com os fatores anteriormente mencionados: o oxigênio equivalente presente na parcela de matéria orgânica da amostra pode ser medido através da demanda química de oxigênio (SILVA, 2012).

Entre as diversas técnicas existentes para o tratamento de efluentes destacam-se os processos oxidativos avançados (POAs), com grande eficiência por serem técnicas rápidas para tratamento de resíduos enriquecidos de matéria orgânica, os quais não podem ser degradados apenas por processos biológicos (PORTES, 2016). Os POAs utilizam fortes agentes oxidantes, como por exemplo, o ozônio (O_3) e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), necessários para que haja uma degradação homogênea ou heterogênea de contaminantes orgânicos presentes em solução (RAJORIYA *et al.*, 2018).

O ozônio possui diversas aplicabilidades tanto de maneira direta como indireta, sendo capaz de reagir com uma classe de compostos orgânicos numerosa, por apresentar elevado potencial de oxidação ($E^0 = 2,08 \text{ V}$). O ozônio torna-se mais eficaz em determinadas condições que propiciam à formação dos radicais hidroxilas, como por exemplo em pH alcalino, pois nessas condições o ânion hidroxila (OH^-) reage com o ozônio, formando os radicais hidroxilas, os quais apresentam potencial de oxidação mais elevado ($E^0 = 3,06 \text{ V}$) (KLAUCK *et al.*, 2014). O ozônio molecular apresenta uma limitação, reagindo lentamente com alguns compostos orgânicos como, por exemplo, os compostos orgânicos voláteis (ALMEIDA *et al.*, 2004).

Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência de uma das técnicas de processos oxidativos avançados, exclusivamente a ozonização para o

tratamento do efluente gerado por uma microcervejaria em diferentes faixas de pH e diferentes tempos de ozonização.

2 OBJETIVOS

Neste capítulo são apresentados o objetivo geral e os objetivos específicos deste trabalho.

2.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar o tratamento por ozônio de um efluente cervejeiro, através de parâmetros físico-químicos como cor, turbidez, demanda química de oxigênio e nitrogênio amoniacal.

2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- Caracterizar o efluente bruto em relação à cor, turbidez, demanda química de oxigênio (DQO) e nitrogênio amoniacal.
- Avaliar o efeito da cor e turbidez em diferentes faixas de pH (ácido, neutro e básico) aplicados ao efluente de microcervejaria no tratamento por ozonização;
- Avaliar a remoção de cor, DQO, turbidez e nitrogênio amoniacal do efluente de microcervejaria após a ozonização;
- Determinar as constantes cinéticas de remoção de cor e de DQO do efluente de microcervejaria;
- Comparar os resultados obtidos com os limites previstos pela legislação brasileira para descarte de efluentes.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 História da cerveja

Através de evidências históricas, como hieróglifos, estatuetas e pinturas, pode-se dizer que a cerveja é fabricada há mais de seis mil anos pela humanidade (EBERTS, 2007). Acredita-se que a origem dessa bebida tenha sido no Egito ou no Oriente Médio, pois através de escavações arqueológicas do século XIX, foram encontrados no interior das tumbas de faraós resquícios de cevada (SILVA, LEITE e PAULA, 2016).

O método de produção da cerveja, ainda primitivo, baseava-se em deixar os grãos de cevada fermentarem após sua inserção em água. Depois de germinados, esses grãos eram moídos, aglomerados e deixados em repouso, assim como nos processos de produção de pães. Após esse processo, a aglomeração desses grãos era desintegrada e, eles eram então imersos em água para que ocorresse o processo de maturação e refermentação. As pessoas ingeriam esse produto através de longos tubos, como canudos, para evitar que fossem ingeridos pedaços concentrados da massa inicial (DELIBERALLI, 2015).

No final da Idade Média, a cerveja era utilizada como moeda de troca, e então passou a ganhar destaque na sociedade europeia, mas, seu modo de fabricação permanecia artesanal. A quantidade e o modo de produção da cerveja tiveram uma mudança significativa devido à descoberta da refrigeração e da máquina à vapor (DELIBERALLI, 2015).

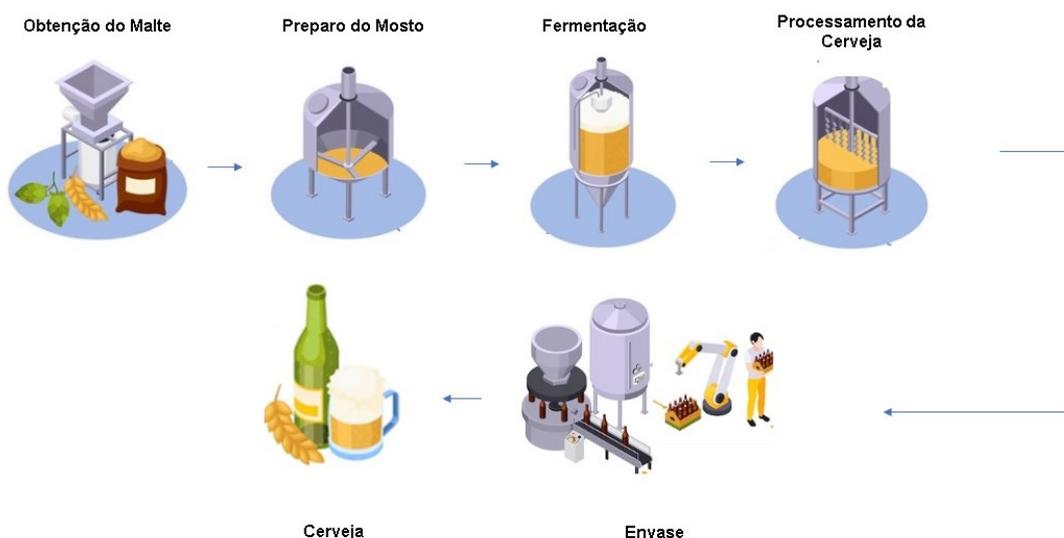
A cerveja chegou ao Brasil junto com as colônias europeias. Vários comerciantes se instalaram no país e passaram a influenciar nos costumes da época, pois trouxeram a novidade da bebida alcoólica, a qual se tornou a mais popular entre os brasileiros, que a comercializavam (SILVA, LEITE e PAULA, 2016).

No final do século XX e início do século XXI, ocorreu a concentração de grandes produtores de cerveja, porém, desencadeando menor variabilidade de produtos para o consumidor final. Entretanto, esse processo incentivou a proliferação de pequenas empresas, conhecidas também como artesanais, proporcionando um produto diferenciado (DELIBERALLI, 2015).

3.2 Processo de produção da cerveja

Através do artigo 36 do Decreto Federal nº 6.871, de 4 de junho de 2009, que regulamenta a Lei Federal nº 8.918, de 14 de julho de 1994, a cerveja é a bebida obtida pela fermentação alcoólica do mosto cervejeiro oriundo do malte de cevada e água potável, por ação da levedura, com adição de lúpulo. Embora a técnica de produção da cerveja tenha passado por diversas modificações em busca de novos sabores e aromas, continua seguindo os mesmos processos de fabricação. O modo de produção genérico de uma cerveja pode ser sintetizado pelas etapas de obtenção do malte, preparo do mosto, filtragem do mosto, fermentação, processamento da cerveja e envase (PORTES, 2016), como apresentado na Figura 1.

Figura 1 - Produção genérica de uma cerveja

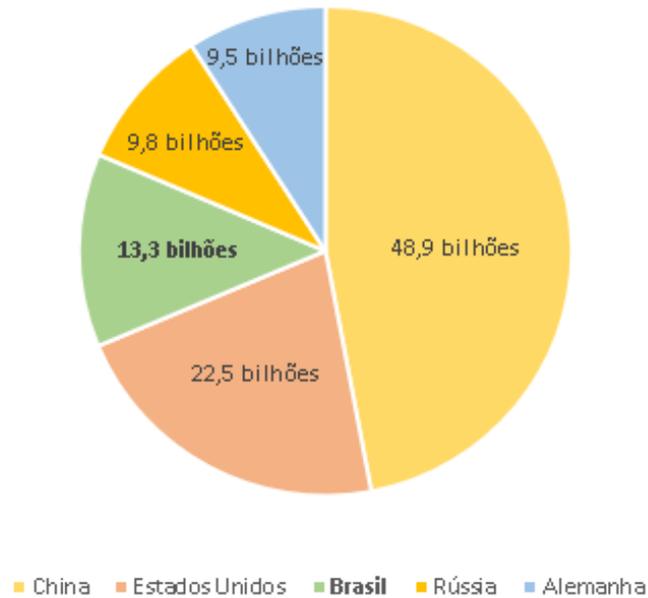


Fonte: Autoria Própria (2022)

3.3 Mercado cervejeiro

O Brasil é o terceiro país que mais produz cerveja no mundo (MAPA,2019). Em termos de produção, o Brasil está atrás apenas da China e dos Estados Unidos, os quais ocupam a primeira e segunda posições dos maiores produtores de cerveja do mundo, respectivamente, seguidos pela Rússia e a Alemanha de acordo com a Figura 2 (SOBRAL, 2016).

Figura 2 - Ranking dos países por volume de produção por ano em litros

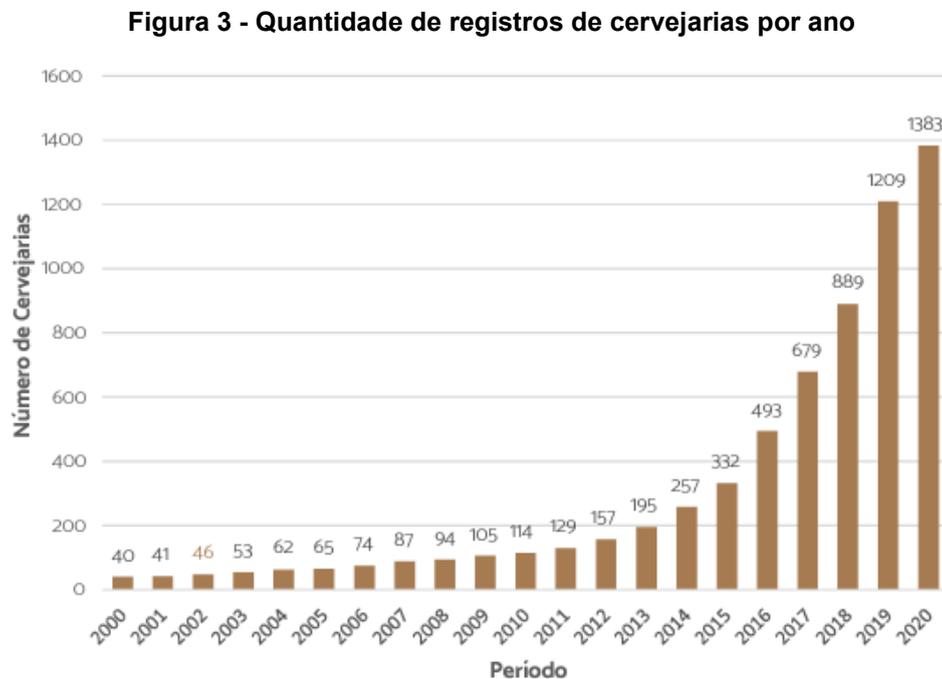


Fonte: Adaptado de SOBRAL (2016)

O setor cervejeiro está presente em todas as cidades brasileiras, abrangendo desde o agronegócio ao pequeno varejo, sendo responsável por movimentar uma imensa rede a começar da pesquisa, seguido do cultivo, processamento, a comercialização de matérias-primas, insumos, entrega do produto ao consumidor final até o descarte do efluente após o tratamento em corpos receptores (CERVBRASIL, 2016).

De acordo com a Associação Brasileira da Indústria da Cerveja, o setor representa aproximadamente 2% do PIB brasileiro, estando entre os maiores empregadores do Brasil, responsável por gerar 2,7 milhões de empregos por ano (CERVBRASIL, 2016). Esse setor tem apresentado elevado crescimento nos últimos anos e, o número de registro de cervejarias e de cervejas comprovam a tendência de um avanço de forma sustentada dessa atividade (MAPA, 2019). Por meio da Figura 3 é possível observar o crescimento constante no número de cervejarias nos últimos vinte anos, alcançando um número de 1383 cervejarias registradas no Ministério da Agricultura e Pecuária (MAPA, 2020). Em relação à distribuição por unidade de federação, a região sul-sudeste apresenta a maior quantidade de estabelecimentos, estando São Paulo na liderança entre os estados (MAPA, 2020). Embora a maior concentração das cervejarias se encontre nos estados do Sul e Sudeste, alguns outros estados apresentam crescimentos notáveis, como o Rio Grande do Norte, Alagoas,

Bahia e o Espírito Santo (MAPA, 2019). Desde 2020, todas as Unidades de Federação apresentam pelo menos uma cervejaria, a partir da inauguração da primeira cervejaria localizada no Acre (MAPA, 2020).



Fonte: MAPA (2020)

3.4 Empresas artesanais

Através do constante crescimento do mercado cervejeiro, a ascensão das empresas artesanais ganha destaque. As microcervejarias, de acordo com a Associação Brasileira de Bebidas (Abrabe), são caracterizadas, na maioria das vezes, pela produção de pequenas quantidades de cerveja, fabricadas com insumos especiais e selecionados, com maior quantidade de malte por hectolitro e em micro indústrias de origem familiar (SEBRAE, 2016).

Os Estados Unidos foi o país pioneiro ao iniciar o movimento das cervejarias artesanais, obtendo destaque no mercado cervejeiro desde 1970. Por ter sido o precursor, o país tornou-se referência no ramo das microcervejarias (SEBRAE, 2016).

No Brasil, acompanhando a tendência já existente em outros países, nota-se o crescimento cada vez maior das empresas artesanais, principalmente pelo fato dos consumidores valorizarem cada vez mais esse produto diferenciado. Em relação ao

mercado das microcervejarias, o sul e sudeste concentram o maior número de empresas artesanais, o centro-oeste está obtendo destaque com um processo promissor de expansão significativo para região, o norte e nordeste apresentam crescimento de forma mais desacelerada, porém com grande possibilidade de engrandecimento (PORTES, 2016; SEBRAE, 2016).

Através do constante crescimento das empresas artesanais, intensifica-se a necessidade de adequação dessas microempresas à legislação para fins corretos de tratamento de efluente, visto que os resíduos gerados por essas empresas apresentam valores consideráveis de matéria orgânica. (KANAGACHANDRAN e JAYARATNE, 2006; PORTES, 2016).

3.5 Resíduos gerados nas cervejarias

No processo de produção da cerveja utiliza-se grande quantidade de água, sendo o consumo médio nas indústrias de 4 a 5 L de água para produzir 1 L de cerveja. Correspondendo à 90% da composição, sendo o principal ingrediente para o preparo desta (DIAS e GOMES, 2019).

Os efluentes das microcervejarias são formados por águas residuais de limpeza dos tanques, limpeza do próprio estabelecimento, do filtro prensa, das cubas de fermentação, das garrafas, entre outros (HANQING e GUOWEI, 1996).

Nos processos de maturação e fermentação, há a geração de resíduos nos fundos dos tanques. Nos vasos de fermentação encontram-se conteúdos de células de levedura e nos vasos de maturação são encontrados altos teores de proteínas e polifenóis (FILLAUDEAU, LANPAIN-AVET e DAUFIN, 2006).

Entre os resíduos principais gerados, destacam-se os restos de grãos devido ao processo de mosturação e o excesso de levedura, entre outros. Esses grãos que foram utilizados são constituídos de proteínas de boa qualidade, pois os resíduos contêm aminoácidos essenciais, como lisina e metionina (FILLAUDEAU, LANPAIN-AVET e DAUFIN, 2006).

As características físico-químicas dos efluentes líquidos gerados nas cervejarias variam muito em relação aos insumos utilizados e no modo empregado em cada processo, como por exemplo, a quantidade de água utilizada na limpeza dos equipamentos alteram a concentração do efluente, assim como a tecnologia

empregada durante as etapas de fabricação entre outros fatores alteram as características desses resíduos (PORTES, 2016).

Com o constante crescimento no mercado cervejeiro, cresce também a preocupação que esse setor pode causar ao meio ambiente, pois estima-se que para 1,0 L de cerveja são gerados de 3 a 10 L de efluente líquido, o qual possui um valor considerável de matéria orgânica (PORTES, 2016).

Sendo que, de acordo com o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, o número de registros de estabelecimentos aumenta a cada ano, apresentando nos anos de 2018, 2019 e 2020, um número de 93, 131 e 146 número de registros de estabelecimentos respectivamente, apresentando um crescimento médio de 30,4% (MAPA, 2020).

3.6 Tratamento com ozônio

A maioria das indústrias de bebidas necessitam descartar seus rejeitos de forma apropriada, tratando-o e tomando os devidos fins, conforme descrito na Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA 430/2011 (CONAMA, 2011). Os processos convencionais para tratamento de efluentes utilizam métodos físicos, químicos, biológicos e eletroquímicos, porém, quando alguma dessas alternativas é aplicada individualmente, apresenta limitação, não sendo capaz de degradar a matéria orgânica recalcitrante completamente (GONZÁLEZ, SARRIA e SÁNCHEZ, 2010).

As indústrias de bebidas, especificamente as cervejarias, apresentam alto índice de matéria orgânica e alto grau de complexidade da composição dos efluentes. Entretanto, é necessário que ocorra um tratamento eficaz neste segmento industrial que atenda as especificações corretas de descarte de resíduos, previstos em legislações, visto que esse ramo apresenta constante crescimento no Brasil (PORTES, 2016).

Através de variadas alternativas de tratamento de efluente, destacam-se principalmente nas últimas décadas, os processos oxidativos avançados (POAs) devido sua alta eficiência, sua mínima formação de subprodutos e a sua rapidez (ROSA *et al.*, 2020). A ozonização é uma alternativa específica dos POAs, na qual utiliza-se do ozônio (O₃) por ser um forte agente oxidante, uma vez que seu potencial de redução quando comparado a outras substâncias químicas é um dos maiores. O

O₃ fica apenas atrás do flúor, sendo capaz de degradar tanto matéria orgânica como inorgânica. E, quando comparado a outros compostos empregados no tratamento de efluentes, nota-se umas de suas principais propriedades, que é a não geração de subprodutos tóxicos, pois sua formação preferencial são subprodutos biodegradáveis, hidrofílicos, compostos oxigenados mais polares, de massa molecular reduzida, como por exemplo, cetonas, aldeídos e ácidos orgânicos (ASSALIN, SILVA e DURÁN, 2006; MAHMOUD e FREIRE, 2007).

O ozônio é o reagente clássico utilizado em reações orgânicas para quebrar ligações duplas carbono-carbono através do mecanismo de Criegee. Na reação do ozônio com os compostos orgânicos poluentes, este possui preferência para reagir com compostos insaturados, como anéis aromáticos, alquinos, alquenos, entre outros (MAHMOUD e FREIRE, 2007).

Os processos oxidativos avançados utilizam da formação do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) que reage rapidamente com compostos orgânicos através da formação de ligação de hidrogênio, da adição a ligações insaturadas e anéis aromáticos e também através de transferência de elétrons (MACHULEK *et al.*, 2013). Esse radical é constituído da decomposição do ozônio com os constituintes da água, os quais também são responsáveis pela diminuição de micropoluentes no tratamento de águas residuais (GUO *et al.*, 2018).

O ozônio aplicado para gerar o radical hidroxila, ou seja, atuando como um POA, é muito eficiente. O radical hidroxila é gerado através de uma série de reações radicalares desencadeadas a partir do ozônio em meio aquoso, como o principal produto da decomposição do ozônio. Esse radical é um dos agentes oxidantes mais fortes, um dos radicais livres mais reativos e, também, apresenta menor seletividade quando comparado ao ozônio aplicado diretamente, pois é capaz de oxidar uma vasta gama de compostos (MAHMOUD e FREIRE, 2007). Essa molécula pode ser combinada com diferentes compostos, como por exemplo, O₃/UV, O₃/H₂O₂ O₃/ TiO₂, e serve como alternativa para descontaminação ambiental (ALMEIDA *et al.*, 2004).

É necessário que a geração do ozônio seja feita *in situ*, pois apresenta duração de 3 s na fase gasosa, devido sua instabilidade, impedindo sua armazenagem (ALMEIDA *et al.*, 2004). Existem três diferentes técnicas de geração para esse composto: descarga eletroquímica, eletrólise do ácido perclórico e exposição do O₂ à luz ultravioleta. A maioria dos ozonizadores comerciais utilizam a descarga elétrica para a produção desse composto, também conhecido por efeito corona, e, são mais

utilizados por apresentarem a maior taxa de conversão do oxigênio em ozônio. Nesse processo, o ozônio é gerado pela passagem de ar ou oxigênio puro entre dois eletrodos submetidos a uma elevada diferença de potencial. Através das Equações 1 e 2 é possível observar essa ação (ALMEIDA *et al.*, 2004).



Pelo fato do ozônio ser instável em água, sua concentração inicial é rapidamente diminuída no seu processo de decomposição, e, na etapa seguinte, sua concentração diminui novamente, produzindo o radical hidroxila. A diminuição da concentração do O_3 segue uma cinética de primeira ordem. O tempo de meia vida do ozônio varia de alguns segundos até horas dependendo diretamente da qualidade do meio em que se encontra. Um fator que influencia muito é o pH, uma vez que os íons hidroxila iniciam o processo de decomposição do ozônio, como mostrado nas Equações 3 e 4 (ALMEIDA *et al.*, 2004).



A ozonização surgiu como uma técnica rápida e eficaz e pode ser empregada antes ou após o tratamento biológico, pois a matéria orgânica presente em águas residuais pode ser rapidamente oxidada pelo ozônio (SILVA *et al.*, 2010).

A ozonização antes do tratamento biológico é geralmente empregada para desintegrar compostos específicos ou também para melhorar a tratabilidade. Quando aplicada após o tratamento, é direcionada especificamente para alcançar os requisitos de descarga para inativação de coliformes e vírus (SILVA *et al.*, 2010). Além disso, o O_3 durante o tratamento é degradado em O_2 , impedindo a formação de resíduos tóxicos durante o processo (PELLEGRINI *et al.*, 2018).

O ozônio pode ser aplicado de maneira direta como indireta (POA), tendo eficiência em diferentes ramos, como por exemplo, para agricultura na descontaminação de alimentos, na degradação de compostos poluentes em águas

naturais ou em efluentes, como nas indústrias de papel e celulose, farmacêutica, têxtil, química, de laticínios, nas indústrias de bebidas, na esterilização de organismos patogênicos, sendo eficaz na medicina, odontologia, entre outros (MAHMOUD e FREIRE, 2007; PELLEGRINI *et al.*, 2018).

Atualmente, pesquisadores da Universidade Tecnológica Federal do Paraná desenvolveram uma capa inflável de material polimérico flexível acoplado a um gerador de ozônio, com o intuito de desinfetar roupas e uniformes hospitalares para obter um melhor controle de propagação de vírus, devido a pandemia do novo Covid-19. Pesquisadores da mesma universidade desenvolveram também um sistema de esterilização com a aplicação de ozônio a base de plasma frio, eficaz para desinfetar materiais de forma mais rápida (NOTÍCIAS UTFPR, 2020). A sua multifuncionalidade nas aplicações faz do ozônio um agente promissor (PELLEGRINI *et al.*, 2018).

3.7 Cinéticas de degradação com ozônio

A cinética química avalia a reatividade dos compostos químicos presentes em um sistema, sendo responsável por estudar as velocidades da reação desses compostos (SANTOS, 2011). A cinética de reação com os radicais hidroxilas apresentam maior eficiência na degradação de poluentes quando comparados com aplicação direta do ozônio para a oxidação de compostos orgânicos. O primeiro apresenta cinética de reação da ordem de 10^6 a 10^{10} L mol⁻¹ s⁻¹ e o segundo apresenta cinéticas relativamente lentas, por ser uma reação seletiva, com valores entre 10^{-1} e 10^3 L mol⁻¹ s⁻¹ (CARVALHO, 2015).

Na Tabela 1 são apresentados os valores das constantes cinéticas da interação de alguns compostos orgânicos com o radical hidroxila e com o ozônio.

Para a definição das constantes cinéticas, pode-se utilizar os modelos cinéticos de primeira e segunda ordem para avaliar qual apresenta melhor ajuste aos resultados de amostragem temporal dos parâmetros de cor e DQO (TREVIZANI *et al.*, 2019). Segundo Carvalho (2015), o modelo cinético de primeira ordem apresenta de forma eficiente o processo de ozonização aplicado à remoção de compostos diferentes que estão presentes nos resíduos industriais.

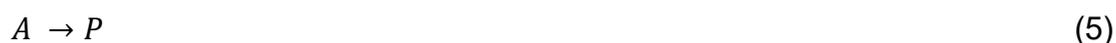
Tabela 1 - Valores dos coeficientes cinéticos da interação dos compostos orgânicos com o radical hidroxila e com o ozônio

Soluto	k_{O_3} (L mol⁻¹ s⁻¹)	k_{OH} (L mol⁻¹ s⁻¹)
Benzeno	2	$7,8 \times 10^9$
Nitrobenzeno	0,09	$3,9 \times 10^9$
Tolueno	14	$3,0 \times 10^9$
Xileno	94	$7,5 \times 10^9$
Ácido Fórmico	5	$1,3 \times 10^{-8}$
Íon Formato	100	$3,2 \times 10^9$
Ácido Oxálico	4×10^{-2}	$1,4 \times 10^6$
Íon Oxalato	4×10^{-2}	$7,7 \times 10^6$
Ácido Acético	3×10^{-5}	$1,6 \times 10^7$
Íon Acetato	3×10^{-5}	$8,5 \times 10^7$
Ácido Succínico	4×10^{-2}	$3,1 \times 10^8$
Íon Succinato	3×10^{-2}	$3,1 \times 10^8$
Ácido Salicílico	500	$2,2 \times 10^{10}$
Íon Salicilato	3×10^3	$1,6 \times 10^{10}$

Legenda: k_{O_3} : constante cinética com ozônio; k_{OH} : constante cinética com radical hidroxila; mol⁻¹ s⁻¹: por mol por segundo.

Fonte: Adaptado de CARVALHO (2015)

A lei cinética de primeira ordem pode ser representada por uma reação genérica de primeira ordem, como por exemplo a Equação 5:



sendo A = reagente e P = produto.

A velocidade é escrita conforme as Equações 6 e 7:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} \quad (6)$$

$$v = -k [A] \quad (7)$$

em que v = velocidade (mol L⁻¹ s⁻¹) e k = constante de velocidade da reação (L mol⁻¹ s⁻¹).

Rearranjando as Equações 6 e 7, tem-se a Equação 8 a seguir:

$$\frac{d[A]}{[A]} = -kdt \quad (8)$$

Integrando a Equação 8, obtém-se as Equações 9 e 10:

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt \quad (9)$$

$$\frac{[A]}{[A]_0} = e^{-kt} \quad (10)$$

sendo que $[A]$ e $[A]_0$ representam as concentrações do reagente A.

Rearranjando a Equação 9, tem-se:

$$\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = -k_1(t - t_0) \quad (11)$$

em que k_1 = Constante de velocidade de primeira ordem ($L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$), C_A = concentração final (mol L^{-1}), C_{A0} = concentração inicial (mol L^{-1}), t = Tempo final (s) e t_0 = Tempo inicial (s).

Para a lei cinética de segunda ordem, a qual a velocidade de reação é proporcional à segunda potência da concentração (BONIOLO, 2008), o mesmo pode ser feito com uma equação genérica como a Equação 12 por exemplo:



em que A e B = reagentes e P = produto.

Sendo a lei de velocidade a Equação 13:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \quad (13)$$

Integrando e rearranjando a Equação 13, obtém-se a Equação 14:

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = -k_2(t - t_0) \quad (14)$$

em que k_2 = Constante de velocidade de segunda ordem ($L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$), C_A = concentração final (mol L^{-1}), C_{A0} = concentração inicial (mol L^{-1}), t = Tempo final (s) e t_0 = Tempo inicial (s).

4 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

4.1 Efluente de cervejaria artesanal

O efluente estudado neste trabalho é provindo de uma cervejaria artesanal, localizada na cidade de São Paulo/SP, sendo este um resíduo gerado na produção de cervejas artesanais. Na Figura 4, é possível observar os fermentadores utilizados no processo de produção da cerveja produzida nesta empresa.

Figura 4 - Fermentadores utilizados no processo de fabricação da cerveja artesanal



Fonte: Aatoria Própria (2022)

A coleta do efluente foi feita após ele ter passado por um pré-tratamento *in situ*. Esse pré-tratamento é constituído por duas caixas separadoras, uma subsequente da outra.

A amostra foi coletada uma vez no dia 28 de maio de 2021, em uma bombona de 20 L e foi armazenada em local fresco e ausente de luz. Três dias após a coleta, o efluente, apesar ter passado por duas caixas separadoras, apresentava sólidos em sua composição, portanto, foi realizado o processo de filtração à vácuo em uma quantidade de efluente e o restante foi filtrado pelo processo de filtração simples por meio da utilização de papel filtro universal, após esse processo, juntou-se as duas partes filtradas para poder ser realizado os procedimentos seguintes.

O efluente bruto utilizado neste trabalho corresponde ao efluente bruto após o processo de filtração descrito anteriormente.

O pH do efluente foi medido no laboratório LATIPA, localizado nas dependências da empresa OXI AMBIENTAL S.A., na Avenida Ibiúna, nº 275, Vila Aricanduva, São Paulo/SP, por meio de um pHmetro portátil do modelo HI 2221 Calibration Check pH/ORP Meter, da marca Hanna. A amostra apresentou pH ácido de 3,91.

4.2 Ozonização

Os experimentos de tratamento do efluente foram feitos utilizando um gerador de ozônio, da marca Acqua Nobilis, com potência geradora de ozônio de 10 g/h. Após filtração, o efluente passou por um processo de ajuste de pH, obtendo-se amostras com pH ácido, básico e neutro. Um volume de 1,5L de amostra, para uma faixa de pH, foi colocado em Jar Test e ficou sob agitação mecânica, e então iniciou-se o processo de ozonização, sendo retiradas e armazenadas amostras a cada 5 minutos de forma contínua, esse procedimento foi realizado até completar-se 30 minutos de tratamento, o mesmo procedimento foi realizado para as outras duas faixas de pH, obtendo-se então amostras brutas e ozonizadas nos tempos de 5, 10, 15, 20, 25 e 30 minutos para as três faixas de pH.

Essas amostras foram utilizadas para a avaliação da eficiência do processo de ozonização na degradação de cor e turbidez.

4.3 Cor

As amostras do efluente passaram por processo de remoção da turbidez, antes de serem analisadas por espectrometria, de acordo com a metodologia 2120C de APHA, AWWA, WEF. (2017). A valor de referência do comprimento de onda utilizado foi de 456 nm.

Este método é aplicável na determinação de cor primitiva da matéria orgânica em efluentes domésticos e industriais, mas principalmente em água potável. A cor (verdadeira) é determinada espectrometricamente na faixa de comprimentos de onda de 450 nm a 465 nm, com soluções padrão de platina-cobalto. A cor verdadeira das amostras e dos padrões segue a Lei de Beer (a absorvância deve estar entre 0,005 e 0,8), porém, é necessário um procedimento de remoção de material particulado antes

da análise.

Para o preparo da amostra, inicialmente, ajustou-se o pH para 7. Em seguida, filtrou-se cerca de 25 mL utilizando um filtro de membrana. O líquido filtrado foi recolhido e, então, descartado. Após essa etapa, mais 50 mL da amostra foi filtrada no mesmo filtro e o filtrado foi analisado. O procedimento foi repetido para amostras ajustadas ao pH ácido (4,0) e básico (10,0).

A análise de cor da amostra em cada um dos três pHs foi feita em duplicata.

4.4 Turbidez

A análise de turbidez foi realizada através de um turbidímetro do modelo HI98703-02 da marca Hanna, com medição na faixa de 0 a 1000 NTU (Unidade Nefelométrica de Turbidez), através do Método relação nefelométrica (90°), relação entre dispersão e luz transmitida; adaptação do método USEPA 180,1 e do método standard 2130 B. Essa análise visa identificar a eficiência do processo de ozonização em relação a turbidez da amostra em diferentes faixas de pH.

Inicialmente, calibrou-se o equipamento com cubeta-padrão, depois a cubeta foi limpa por dentro e por fora e inseriu-se 10 mL de amostra. Em seguida, colocou-se no equipamento para obter o valor da leitura realizada.

A medição da amostra pelo turbidímetro é mostrada na Figura 5. Após a medição da turbidez do efluente bruto, mediu-se a turbidez do efluente em diferentes faixas de pH, ácido (4,0), básico (10,0) e neutro (7,0), após o emprego do tratamento de ozonização durante 30 minutos. Esse processo foi realizado em triplicata.

4.5 Demanda química de oxigênio

A metodologia para a determinação da demanda química de oxigênio (DQO) foi adaptada de 5220 D, APHA, AWWA, WEF (2017). O método está baseado no fato de que a maioria da matéria orgânica pode ser oxidada por uma mistura em ebulição de ácidos crômicos e sulfúricos. Uma amostra é digerida em solução fortemente ácida com um excesso conhecido de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$).

Figura 5 - Medição de Turbidez



Fonte: Autorial Própria (2022)

Quando uma amostra é digerida, o íon dicromato oxida a matéria orgânica na amostra. Isso resulta na mudança de cromo do estado hexavalente (VI) para o estado trivalente (III). Ambas as espécies de cromo são coloridas e absorvem na região visível do espectro. O íon dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) absorve fortemente na região de 400 nm, onde a absorção de íons Cr^{3+} é muito menor. O íon Cr^{3+} absorve fortemente na região de 600 nm, onde o dicromato tem quase zero de absorção.

Para valores de DQO entre 100 e 900 mg/L, a região de 600 nm é utilizada para o acompanhamento do aumento de Cr^{3+} . Valores mais altos de DQO podem ser avaliados pela diluição da amostra. Os valores de DQO menores ou iguais a 90 mg/L podem ser avaliados pela diminuição de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ a 420 nm.

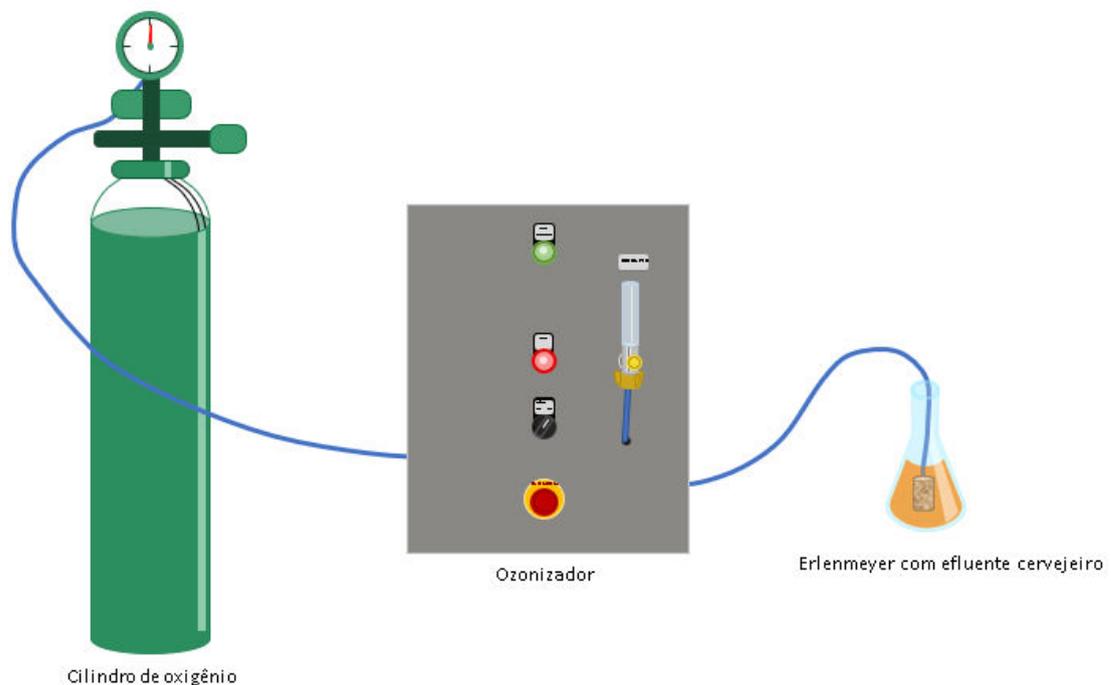
Neste experimento, utilizou-se um bloco digestor para digerir as amostras em uma temperatura de aproximadamente 150 °C durante um período tempo de 2 h. Após esse processo, as amostras foram colocadas em estante para tubos de ensaios para esfriarem e os sólidos decantarem. Em seguida, foram feitas leituras de suas respectivas absorbâncias no Espectrofotômetro UV-VIS da marca Bel Photonics, modelo UV-M51 no laboratório Latipa.

A análise de DQO foi realizada em duplicata para o efluente bruto e ozonizado nos tempos de 5, 10, 15, 20, 25 e 30 minutos para o pH básico, ácido e neutro, porém não apresentou resultados conclusivos. Portanto, optou-se por ozonizar novamente a amostra bruta em pH 10, visto que a redução de turbidez e de cor do efluente mostraram-se mais eficientes em pH básico (10,0), nesse procedimento realizou-se o

tratamento em um Erlenmeyer, adicionando-se 200 mL de amostra e a ozonizando por 5 minutos, logo após essa etapa, a amostra foi retirada e armazenada, e então inseriu-se novamente 200 mL da amostra bruta e a ozonizou por 10 minutos, o mesmo foi feito para os tempos de 20 e 30 minutos, respectivamente. Esse processo pode ser observado na Figura 6.

A amostra bruta e ozonizada nos tempos de 10, 20 e 30 minutos foram enviadas ao laboratório EP Analítica.

Figura 6 - Processo de Ozonização do Efluente



Fonte: Autoria Própria (2022)

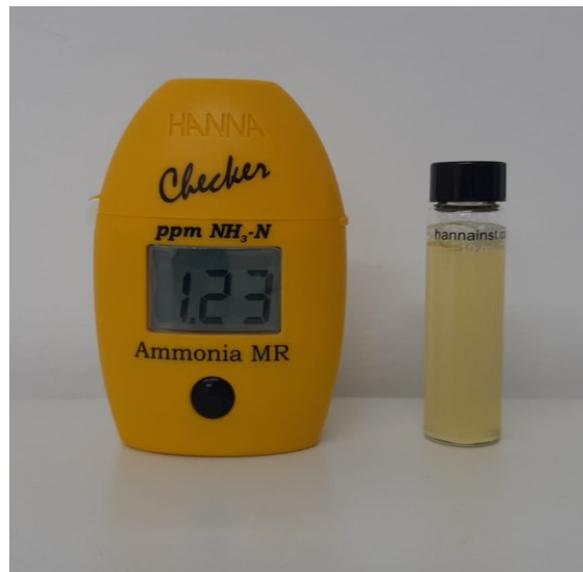
4.6 Nitrogênio Amoniacal

O nitrogênio amoniacal está presente em diversas águas residuárias industriais e apresenta toxicidade para algumas espécies aquáticas (IAMAMOTO, 2006). Na análise de determinação deste parâmetro, também optou-se por realizar o experimento na mesma faixa de pH 10,0. Para a medição de nitrogênio amoniacal foi utilizado um dispositivo da marca Hanna de modelo HC HI715, seguindo o método Adaptação do ASTM Manual of Water and Environmental Technology, D1426-93, Método de Nessler. A reação entre a Amônia e os reagentes origina uma coloração amarela na amostra.

As amostras bruta e ozonizada por 30 min foram adicionadas em um tubo de vidro ao qual acrescentou-se os reagentes HI715-25 de Amônia Faixa Média, para que o aparelho mostrasse o resultado encontrado, sendo um método colorímetro. Por esses reagentes possuírem custos elevados, optou-se por realizar uma vez esse procedimento.

O equipamento pode ser observado na Figura 7.

Figura 7 - Medição de Nitrogênio Amoniacal



Fonte: Autoria Própria (2021)

4.7 Cinética de Ozonização

A cinética de ozonização foi avaliada em relação aos resultados obtidos da metodologia aplicada para a degradação de cor e DQO do efluente cervejeiro.

Para a obtenção das constantes cinéticas, avaliou-se os modelos cinéticos de primeira e segunda ordem para se obter o melhor ajuste (Equação 11 e 14 apresentadas no item 2.9) através do *Software* OriginPro versão 2022b.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do efluente bruto

Na Tabela 2 são apresentados valores de demanda química de oxigênio, turbidez, pH, nitrogênio amoniacal e cor, assim como seus respectivos valores de desvio padrão para o efluente bruto.

Tabela 2 – Características do efluente bruto

	DQO (mg/L)	Turbidez (NTU)	pH	N amoniacal (mgN-NH ₃ L ⁻¹)	Cor (mgPt-CoL ⁻¹)
Efluente Bruto	541,1	781,2 (± 34,8)	3,91	9,94	10.600 (± 282,8)

Legenda: DQO: demanda química de oxigênio; mg/L: miligrama por litro; NTU: *Nephelometric Turbidity Unit* (Unidade Nefelométrica de Turbidez); N: nitrogênio; ppm: partes por milhão; Pt-Co: escala de Platina-Cobalto.

Fonte: Autoria Própria (2022)

Na Tabela 3, encontram-se as faixas de valores das características apresentadas para os efluentes de cervejaria.

Tabela 3 – Valores das características do efluente de cervejaria

Parâmetro	Valores (unidade)
DQO ^a	2.000 – 6.000 mg/L
Turbidez ^b	990 NTU
pH ^a	3 – 12
Nitrogênio Amoniacal ^c	14 (mg N-NH ₃ L ⁻¹)
Cor ^c	4.960 (Pt-Co)

Legenda: DQO: demanda química de oxigênio; mg/L: miligrama por litro; NTU: *Nephelometric Turbidity Unit* (Unidade Nefelométrica de Turbidez); mg N-NH₃/L: miligrama de nitrogênio amoniacal por litro; Pt-Co: escala de Platina-Cobalto.

Fonte: Adaptado de PORTES (2016)^a; RISSARDO *et al.* (2019)^b; OGLIO (2019)^c

A caracterização do efluente cervejeiro analisado neste trabalho mostra valores esperados quando comparados com Portes (2016), Rissardo (2019) e Oglio (2019), os quais avaliaram processos aplicado ao mesmo tipo de efluente utilizado neste trabalho, o efluente cervejeiro. O valor de pH obtido está dentro dos valores

apresentado por Portes (2019), o qual apresenta uma ampla faixa devido aos diferentes processos e insumos utilizados para o preparo da cerveja.

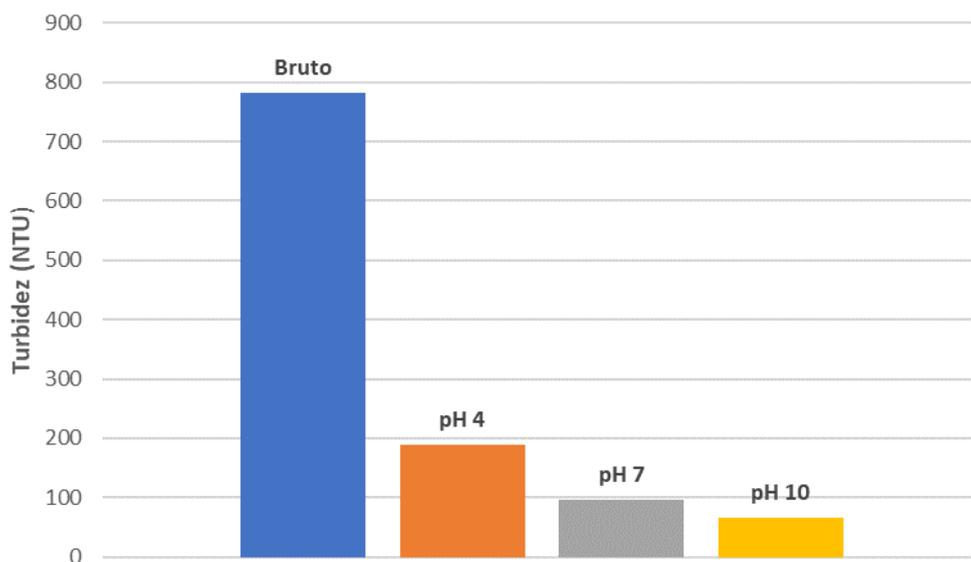
A turbidez do efluente bruto foi de 781,2 NTU, a qual se aproxima do resultado apresentado por Rissardo *et al.* (2019). O mesmo pode ser dito para os valores de nitrogênio amoniacal da amostra bruta em relação ao apresentado por Oglio (2019) na Tabela 3. Porém, se difere nos valores de DQO e cor, pois, como visto anteriormente, o processo de produção e as condições operacionais influenciam de maneira notável as características desses efluentes, assim como os ingredientes utilizados e a tecnologia empregada (PORTES, 2016). A amostra bruta apresentou um valor de DQO de 541,1 mg/L, esse valor pode ser explicado, devido a essa amostra ter passado por um pré-tratamento realizado *in situ*, como dito anteriormente.

5.2 Caracterização e avaliação do efluente tratado por ozonização

5.2.1 Turbidez

A amostra bruta apresentou valor de 781,2 NTU, sendo bem próximo do valor teórico encontrado para a turbidez de Rissardo *et al.* (2019), o qual apresenta valor de 990 ($\pm 3\%$) NTU.

Figura 8 - Diminuição da turbidez em diferentes pHs



Fonte: Autoria Própria (2022)

Após o tratamento de ozonização durante 30 min aplicado ao efluente em diferentes faixas de pH, ácido, básico e neutro, obteve-se maior eficiência em um determinado pH, conforme mostrado na Figura 8.

O efluente, após ter passado pelo tratamento de ozonização durante 30 min, apresentou resultados de 188,0 NTU para o pH 4,0, de 96,7 NTU para o pH 7,0 e de 65,3 NTU para o pH 10,0; logo, apresentando maior eficiência no pH básico, tendo uma redução na turbidez de 91,6%.

De acordo com Arruda *et al.* (2015), foi possível obter resultados de 0,02 NTU após o tratamento de efluente cervejeiro com lodos ativados na modalidade de batelada e com leito móvel seguido de pós-tratamento utilizando coagulante natural. Entretanto, a turbidez do efluente bruto apresentou valor de 124 NTU, a qual, quando comparada ao presente trabalho, possui um valor seis vezes menor.

Os estudos de Simate *et al.* (2012), apresentaram eficiência de até 60% na remoção da turbidez do efluente de cervejaria através do processo de floculação a base de nanotubos de carbono sendo o valor do efluente bruto de 85 NTU. Ao avaliar os valores obtidos por Simate *et al.* (2012), nota-se que o processo de ozonização para a remoção de turbidez mostrado neste trabalho foi mais eficiente, sendo de 91,6%.

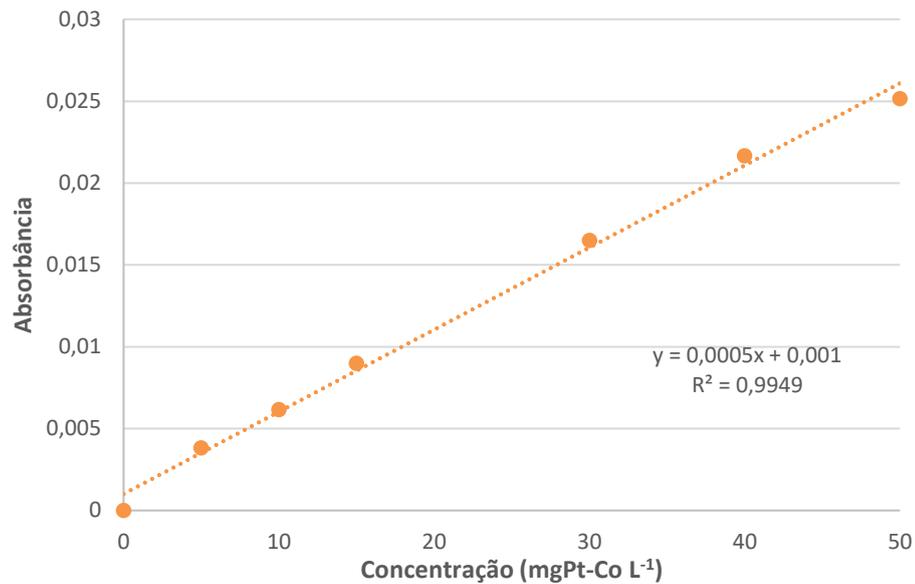
Os resultados obtidos no presente trabalho para o pH 7 e pH 10 atendem a resolução CONAMA 357/2005, a qual estabelece turbidez inferior à 100 NTU para lançamento em corpos hídricos Classe 1.

5.2.2 Remoção de cor do efluente

A coloração presente em águas residuárias pode ser provinda dos processos de decomposição da matéria orgânica ocasionando uma redução nos processos fotossintéticos nos cursos d'águas. Os materiais que causam a coloração no efluente podem ser precursores de compostos potencialmente carcinogênico. Portanto, é necessário que esse parâmetro seja avaliado e controlado (VAZ, 2010).

A curva de calibração foi construída a partir da média das triplicatas das medidas de absorvância em relação a concentração de cor em mgPt-CoL⁻¹, como mostrado na Figura 9.

Figura 9 - Curva de calibração



Fonte: Autoria Própria (2022)

A partir do gráfico da Figura 9 foi possível obter a equação da reta, descrita na Equação 15.

$$Y = 0,0005 x + 0,001 \quad (15)$$

em que Y = valor da absorbância obtida da amostra submetida a diferentes tempos de ozonização e X = concentração de cor em mgPt-Co L⁻¹.

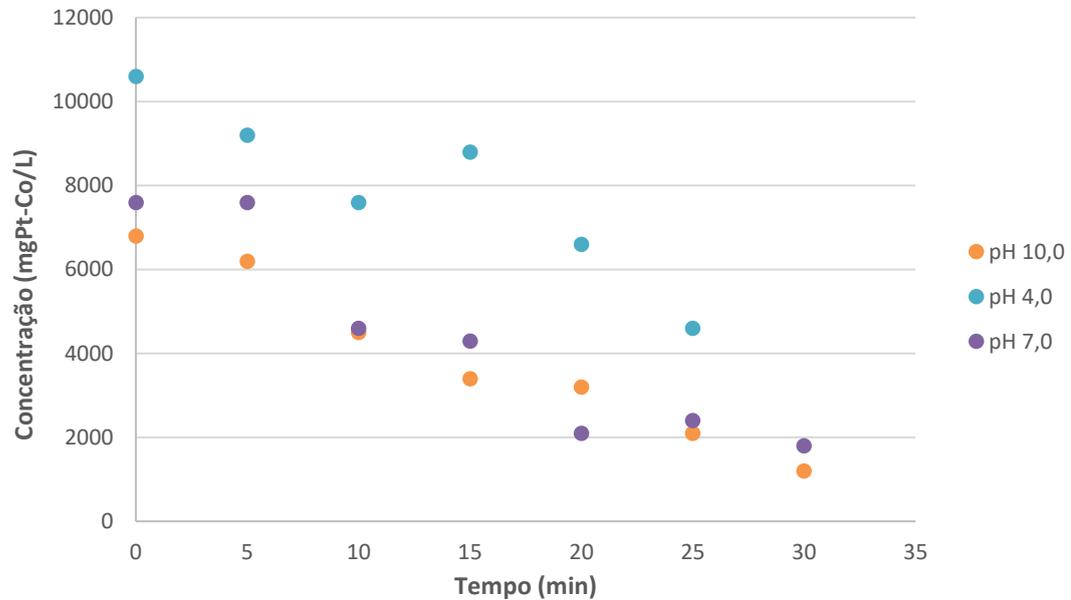
Com a equação da reta foi possível obter os valores das concentrações de cor pelo tempo de ozonização para a amostra com pH básico (10,0), ácido (4,0) e neutro (7,0). O coeficiente de determinação (R²) obtido foi de 0,995.

As curvas de concentração pelo tempo de ozonização para a amostra de pH 4,0, 7,0 e 10,0 são mostradas na Figura 10.

A concentração de cor inicial é diferente para cada faixa de pH devido à mudança de cor do efluente cervejeiro em relação a mudança desse parâmetro. Ao analisar a Figura 10, concluiu-se que o tratamento por ozonização foi mais eficiente no pH básico (10,0), apresentando uma redução de aproximadamente 82,0% em relação ao efluente bruto. O efluente com pH neutro apresentou maior eficiência, com redução de 76,3%, quando comparado ao pH ácido, o qual apresentou uma redução de 58,5%. Isto ocorreu devido à ozonização torna-se mais eficaz quando há formação dos radicais hidroxilas, em pH alcalino. Nessas condições, o ânion hidroxila (OH⁻)

reage com o ozônio, formando os radicais hidroxilas, os quais apresentam potencial de oxidação mais elevado ($E^0 = 3,06 \text{ V}$) quando comparado ao ozônio ($E^0 = 2,08 \text{ V}$) (KLAUCK *et al.*, 2014).

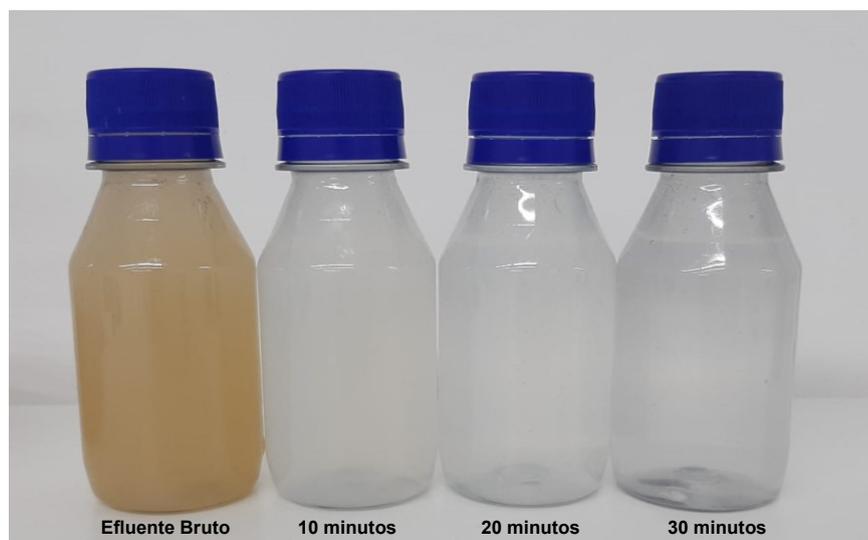
Figura 10 - Redução de cor através do tempo de ozonização para amostras de pH 4,0, 7,0 e 10,0



Fonte: Autoria Própria (2022)

Na Figura 11, é possível observar a diferença na coloração através do processo de ozonização aplicado no efluente em diferentes tempos.

Figura 11 - Diferença na coloração do efluente em função do tempo de ozonização



Fonte: Autoria Própria (2021)

Em relação ao trabalho de Oglio (2019), o valor apresentado para o efluente cervejeiro inicial de pH 4,84 foi 4.960 mgPt-Co e após o emprego do tratamento por eletro-fenton foi de 395 Pt-Co, significando uma redução de 92%.

Já no estudo de Tonhato Junior (2015), o efluente bruto apresentou valor de 2.420 mg PtCo L⁻¹ e obteve valor de 160 mg PtCo.L⁻¹ após o tratamento por floculação, apresentando redução próxima a 93%.

Em relação a resolução CONAMA 357/2005, a qual estabelece parâmetros para lançamento de efluentes líquidos, o valor limite para cor é de 75 mgPt-CoL⁻¹. Para a amostra em pH básico, a qual apresentou melhores resultados ao tratamento por ozonização, esse limite não é atingido, apresentando valor de 1200 mgPt-CoL⁻¹, embora a redução de cor tenha sido de 82,0%.

Pelo fato dos resultados obtidos para turbidez e cor terem sido melhores para a amostra em pH básico (10,0), optou-se por realizar o procedimento de demanda química de oxigênio e de nitrogênio amoniacal, assim como a obtenção das constantes cinéticas, apenas para a amostra tratada neste pH.

5.2.3 Redução da demanda química de oxigênio

Na Tabela 4 pode-se observar valores de DQO reportados pela literatura para efluente de cervejarias.

Tabela 4 - Valores de DQO segundo autores para efluentes brutos de cervejaria

Autores	DQO (mg/L)
Seluy & Isla (2014)	120.920
Wen et al. (2010)	1.250
Portes, Amanda (2016)	160.895

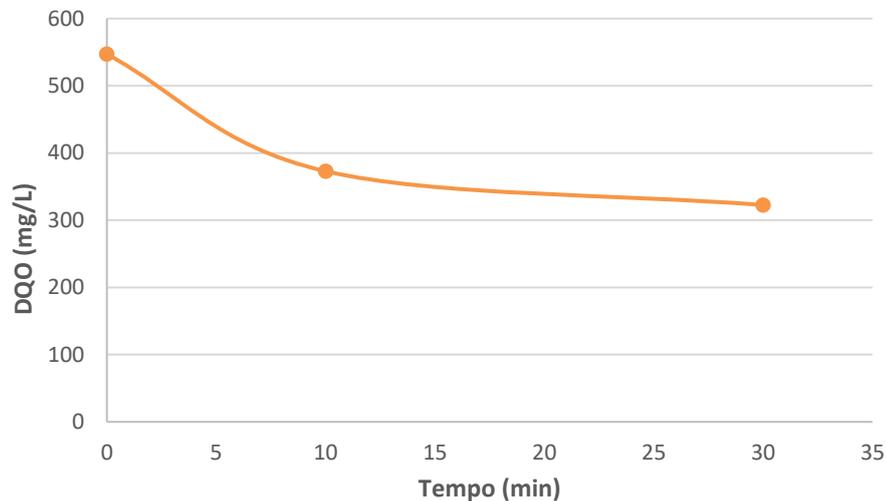
Legenda: mg/L: miligrama por litro. Fonte: Aatoria Própria (2022)

Os valores de DQO apresentados possuem grande variação. O valor da DQO encontrado por Seluy & Isla (2014), por exemplo, se deve majoritariamente ao fato de o efluente ser composto apenas pelos rejeitos líquidos derivados do processo de fabricação de cerveja em si. Neste caso, o efluente não conta com a adição de águas residuárias resultantes de operações de limpeza de tanques e instalações ou alguma outra fonte cujo teor orgânico seja menos expressivo (PORTES, 2016).

Os resultados da DQO obtidos para a amostra bruta deste trabalho, em pH

10,0 e ozonizada nos tempos de 10 e 30 min, respectivamente, estão mostrados na Figura 12.

Figura 12 - Redução da demanda química de oxigênio após tratamento



Fonte: Autoria Própria (2022)

De acordo com a Figura 12, pode-se afirmar que a ozonização foi mais eficiente nos primeiros 10 min, quando comparada entre os tempos de 10 a 30 min. Nos primeiros 10 min, houve uma redução de aproximadamente 32,0% da DQO, enquanto nos tempos entre 10 e 30 min, reduziu apenas 13,5%, apresentando um comportamento quase estável a partir dos 15 min.

Comparado com Portes (2016), a redução da DQO utilizando o processo de adsorção com carvão ativado foi de 63,0%. Neste caso, o processo de adsorção apresentou maior eficiência em relação ao de ozonização.

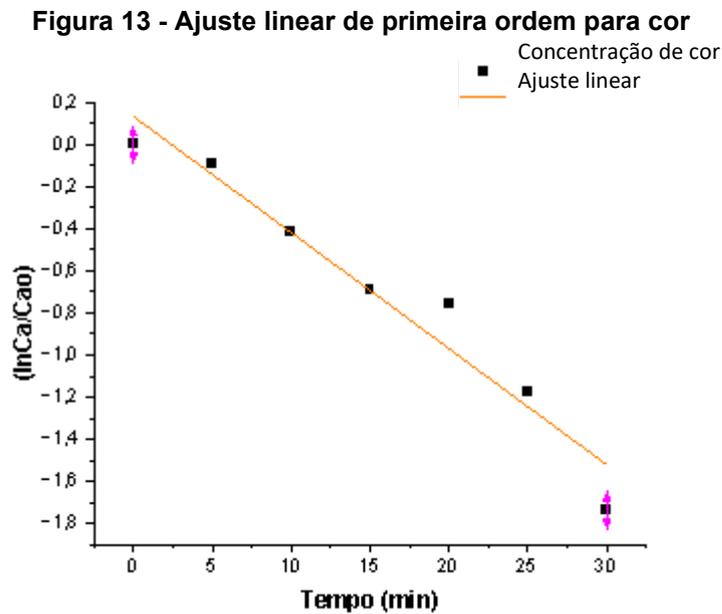
Arruda *et al.* (2015) obtiveram 98% de eficiência de remoção de DQO através do tratamento biológico aeróbio (MBBR).

Não há limite previsto para demanda química de oxigênio na legislação brasileira.

5.2.4 Cinética de ozonização

Através dos dados obtidos de concentração em função do tempo de ozonização, para as análises de cor e DQO na amostra de efluente em pH 10,0, foi possível calcular os valores das constantes cinéticas, bem como do R^2 , a partir do ajuste linear da cinética de primeira ordem conforme dado pela Equação 11.

A partir do *Software* OriginPro versão 2022b, construiu-se o gráfico apresentado na Figura 13.



Fonte: Autoria Própria (2022)

Os valores obtidos a partir do gráfico mostrado na Figura 13, estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Constante cinética de primeira ordem e R^2 obtidos por meio do ajuste linear para cor

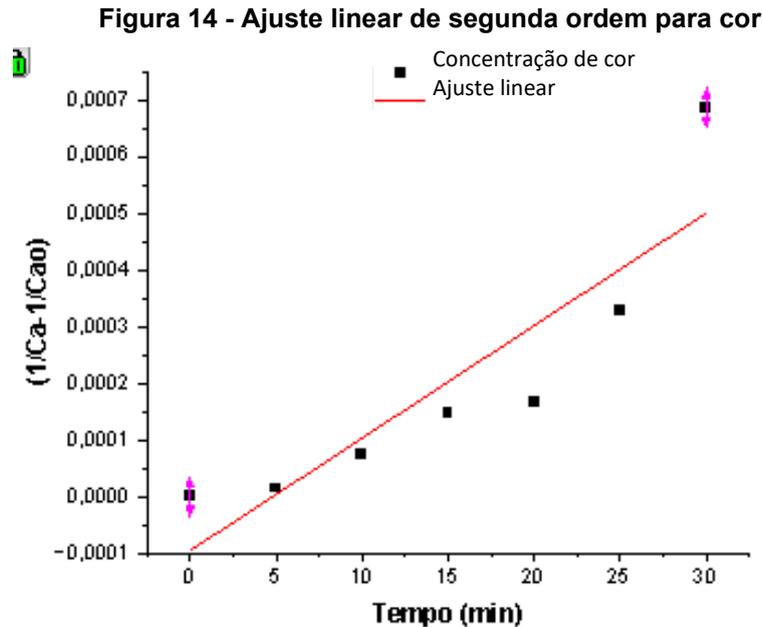
Equação	k_1 (min^{-1})	R^2
$y = 0,1315 - 0,055x$	0,055	0,95

Legenda: R^2 : coeficiente de determinação; k_1 : constante cinética de primeira ordem; min^{-1} : por minuto.

Fonte: Autoria Própria (2022)

Os valores apresentados para R^2 e para a constante cinética foram de 0,95 e $0,055 \text{ min}^{-1}$, respectivamente. Estes valores foram semelhantes aos encontrados por Treviziani *et al.* (2015), que através do processo de ozonização, obteve resultado para constante cinética de primeira ordem de $0,0595 (\text{min}^{-1})$ para amostra em pH 10,0 e valor para R^2 de 0,99.

Para fins de avaliação, o mesmo procedimento foi realizado para o ajuste linear da cinética de segunda ordem, utilizando a Equação 14.



Fonte: Autoria Própria (2022)

A partir do *Software OriginPro 2022b* construiu-se o gráfico mostrado na Figura 14, cujos dados extraídos são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Constante cinética de segunda ordem e R^2 obtidos por meio do ajuste linear para cor

Equação	K_2 (min^{-1})	R^2
$y = -9,5268 + 1,9849x$	1,98	0,80

Legenda: R^2 : coeficiente de determinação; k_2 : constante cinética de segunda ordem; min^{-1} : por minuto.

Fonte: Autoria Própria (2022)

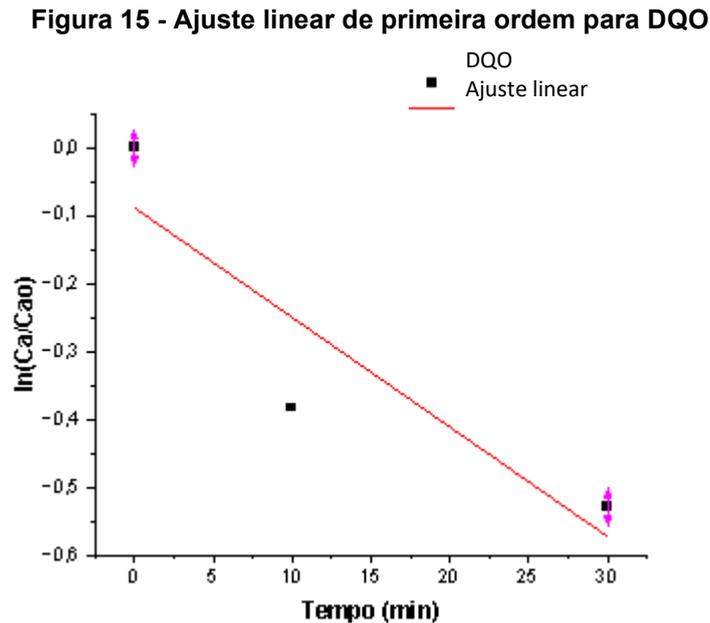
Avaliando os resultados obtidos para cinética de segunda ordem em relação a cinética de primeira ordem, conclui-se, a partir do valor do R^2 , que a cinética de primeira ordem apresentou melhor ajuste. Em relação aos resultados de Trevizani *et al.* (2015), o valor de R^2 obtido para a cinética de segunda aproxima-se ao apresentado pelo autor, de 0,77.

Resultado semelhante também pode ser observado através do estudo de Castilhos (2015), o qual também obteve melhor ajuste ao modelo cinético de primeira ordem para remoção de cor por meio do tratamento por ozonização.

O mesmo procedimento de avaliação e definição de melhor ajuste cinético, assim como o valor da constante cinética, foi realizado para os dados obtidos de DQO

em função do tempo de ozonização. Os valores obtidos para a demanda química de oxigênio foram ajustados para se obter as constantes cinéticas de primeira ordem ou de segunda ordem.

Com o auxílio do *Software* OriginPro 2022b, construiu-se o gráfico de ajuste linear para DQO para a reação de primeira ordem, apresentado na Figura 15.



Fonte: Autoria Própria (2022)

Os dados obtidos pelo gráfico da Figura 15 são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Constante cinética de primeira ordem e R^2 obtidos por meio do ajuste linear para

DQO		
Equação	k_1 (min^{-1})	R^2
$y = -0,088 - 0,016x$	0,016	0,81

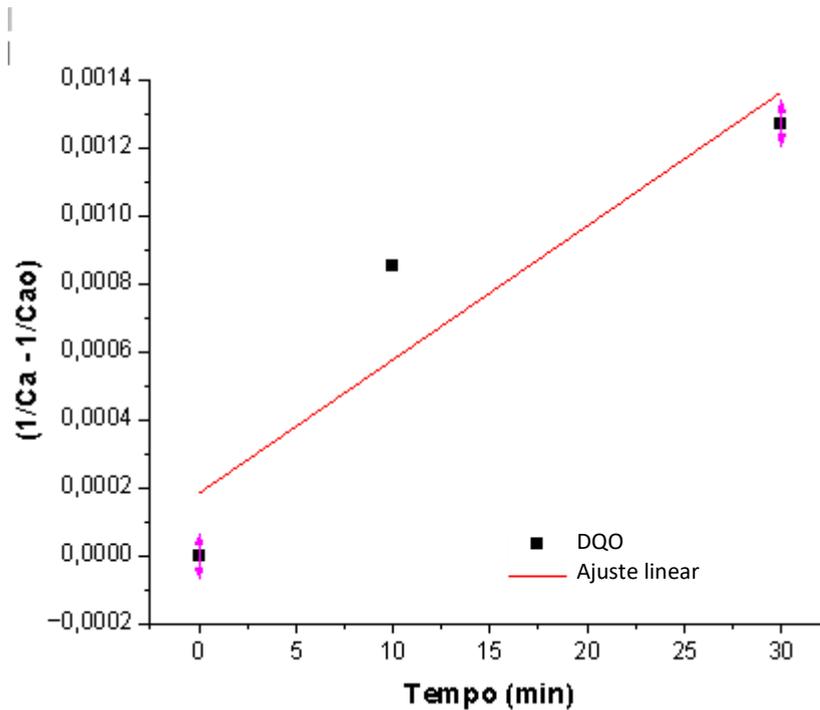
Legenda: R^2 : coeficiente de determinação; k_1 : constante cinética de primeira ordem; min^{-1} : por minuto.

Fonte: Autoria Própria (2022)

O valor obtido de R^2 foi de 0,81 e da constante cinética k_1 foi de $0,016 \text{ min}^{-1}$.

Para fins de avaliação, ajustou-se os dados obtidos na análise de DQO para o modelo cinético de segunda ordem (Equação 14). Para a construção do gráfico do ajuste de cinética de segunda ordem para a DQO também se utilizou o *Software* OriginPro versão 2022b, conforme mostrado na Figura 16.

Figura 16 - Ajuste linear de segunda ordem para DQO



Fonte: Autoria Própria (2022)

Os resultados do ajuste gerados a partir o gráfico da Figura 16 são mostrados na Tabela 8.

Tabela 8 - Constante cinética de segunda ordem e R^2 obtidos por meio do ajuste linear para DQO

Equação	K_2 (min^{-1})	R^2
$y = 1,84 \times 10^{-4} + 3,93 \times 10^{-5} X$	$3,93 \times 10^{-5}$	0,93

Legenda: R^2 : coeficiente de determinação; k_1 : constante cinética de segunda ordem; min^{-1} : por minuto.

Fonte: Autoria Própria (2022)

A equação cinética de segunda ordem apresentou melhor ajuste para a degradação da demanda química de oxigênio durante o tratamento por ozonização em relação a equação cinética de primeira ordem, apresentando um coeficiente de determinação (R^2) de 0,93, enquanto a cinética de primeira ordem apresenta R^2 de 0,81. Isto é válido para um ajuste com três pontos experimentais.

O mesmo foi observado no trabalho de Treviziani (2019), o qual realizou um tratamento por ozonização em efluente têxtil e obteve melhor ajuste para os dados experimentais para o modelo cinético de segunda ordem.

Castilhos (2015) obteve melhor ajuste para cinética de segunda ordem quando se refere a amostra DQO bruta com R^2 de 0,58. Entretanto, para a amostra DQO filtrada, o melhor modelo ajustado foi o de primeira ordem com R^2 de 0,80.

5.2.5 Nitrogênio amoniacal

As amostras bruta e ozonizada durante 30 min, ajustadas para o pH 10,0, apresentaram valores de nitrogênio amoniacal descritos na Tabela 9.

Tabela 9 - Valores obtidos de Nitrogênio Amoniacal

	Amostra Bruta	Amostra Ozonizada
Nitrogênio Amoniacal (ppm)	9,94	1,23

Legenda: ppm: parte por milhão.

Fonte: Autoria Própria (2022)

A amostra bruta apresentou 9,94 ppm de nitrogênio amoniacal em sua composição, sendo um valor próximo quando comparado ao de Dall' Oglio (2019), a qual caracteriza um efluente cervejeiro, apresentando valor de 14 mgL^{-1} de nitrogênio amoniacal para a amostra sem tratamento.

Após o efluente passar pelo processo de ozonização durante 30 min, sua concentração de nitrogênio amoniacal diminuiu aproximadamente 88,0%. O valor apresentado por Dall' Oglio (2019) pós tratamento por eletro-fenton foi de 10 mg/L diminuindo apenas 28,6%.

Os parâmetros para lançamento de efluentes líquidos estabelecido pela resolução CONAMA 357/2005 para o nitrogênio amoniacal é de 20 mgL^{-1} . Neste caso, avaliando apenas o nitrogênio amoniacal, a amostra poderia ser descartada sem ser tratada. Entretanto, a ozonização apresentou boa eficiência na remoção deste composto.

6 CONCLUSÃO

Com o intuito de avaliar o tratamento por ozonização aplicado ao efluente cervejeiro proveniente de uma cervejaria artesanal, através de parâmetros físico-químicos como cor, turbidez, demanda química de oxigênio e nitrogênio amoniacal, pode-se concluir que o processo de ozonização foi mais eficiente para a amostra ajustada para pH alcalino, obtendo reduções de 91,6% para turbidez, 82% para cor, 41% para DQO e 88% para o nitrogênio amoniacal.

Em relação a legislação brasileira para lançamento em corpos hídricos, o efluente após o tratamento por ozonização atende os limites previstos para turbidez e nitrogênio amoniacal. Porém, não atende para cor e demanda química de oxigênio. Uma sugestão para procedimentos futuros seria ozonizar o efluente por mais tempo.

Por fim, os modelos cinéticos para a redução de cor e redução de DQO resultaram em valores de R^2 de 0,95 para cor apresentando melhor ajuste ao modelo cinético de primeira ordem e 0,93 para DQO apresentando melhor ajuste ao modelo cinético de segunda ordem.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, E; ASSALIN, M; ROSA, M.A; DURÁN, N. **Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio**. Química Nova. Out, 2004.
- APHA, AWWA, WEF. **2540 B. Total Solids Dried at 103–105°C**. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 23rd Edition, p.186, 2017.
- APHA, AWWA, WEF. **2120 C. Spectrophotometric – Single Wavelength Method**. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 23rd Edition, p.125, 2017.
- APHA, AWWA, WEF. **5220 D. Closed Reflux, Colorimetric Method**. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 23rd Edition, p.591, 2017.
- APHA, AWWA, WEF. **2350 E. Ozone Demand/Requirement - Semi-Batch Method**. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 23rd Edition, p.173, 2017.
- ARRUDA, Claudia; ORTIZ, Isabela; PACHECO, Renan; BUENO, Rodrigo. **Pós-tratamento de efluente cervejeiro com coagulantes naturais**. Centro Universitário Senac. vol.10, 2015.
- ASSALIN, M. R.; SILVA, P. L. DA; DURÁN, N. Comparação da eficiência do processo de ozonização e ozonização catalítica (Mn II e Cu II) na degradação de fenol. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 24–27, 2006.
- BONIOLO; Milena. **Biossorção de urânio nas cascas de banana**. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, 2008.
- BROCHIER, Mariana; CARVALHO, Sérgio. **Aspectos ambientais, produtivos e econômicos do aproveitamento de resíduo úmido de cervejaria na alimentação de cordeiros em sistema de confinamento**. Ciência e Agrotecnologia: Universidade Federal de Lavras. Out. 2009.
- CARVALHO, Marta. **Ozônio no tratamento de águas residuárias de laticínios: otimização e cinética de degradação da matéria orgânica**. Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, MG, 2015.
- CASTILHOS, S. **Emprego de ozonização para o tratamento de efluente têxtil**. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, PR. 2015.
- CERVBRASIL. **ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DA CERVEJA**. Disponível em: < http://www.cervbrasil.org.br/novo_site/anuarios/CervBrasil-Anuario2016_WEB.pdf >. Acessado em: 12 jun 2020.

CONAMA. **RESOLUÇÃO – RE Nº 430, DE 13 DE MAIO DE 2011**. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/>>. Acessado em: 02 abril 2020.

CONAMA. **RESOLUÇÃO – RE Nº 357, DE 17 DE MARÇO DE 2005**. Disponível em: <chromeextension://efaidnbmnnnibpcajpcglclefindmkaj/https://www.icmbio.gov.br/cepsul/images/stories/legislacao/Resolucao/2005/res_conama_357_2005_classificacao_corpos_agua_rtfcd_a_altrd_res_393_2007_397_2008_410_2009_430_2011.pdf>. Acessado em: 27 maio 2022.

CRUZ, Renan. **Consumo e Formação de Mercado: um estudo sobre as microcervejarias de Porto Alegre**. 2016. 87 f. Tese (Mestrado Profissional)- Universidade do Vale do Rio dos Sinos, Porto Alegre, RS, 2016.

DELIBERALLI, C. C. **Cervejas artesanais no brasil: análise da comunicação integrada de marketing da cervejaria bodebrown**. p. 129, 2015.

DIAS, Isadora; GOMES, Regeane. **Avaliação do gerenciamento dos resíduos sólidos industriais em uma cervejaria de minas gerais**. Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, CEFET-MG. Belo Horizonte, MG, 2019.

EBERTS, Derrek. **To brew or not to brew: a brief history of beer in Canada**. *Manitoba History*, no. 54, 2007, p. 2+. *Gale Academic OneFile*, <https://link-gale.ez48.periodicos.capes.gov.br/apps/doc/A162301343/AONE?u=capes&sid=AONE&xid=ddc27ed6>. Acesso em: 30 maio 2020.

FILLAUDEAU, Luc; BLANPAIN-AVET, Pascal; DAUFIN, Georges. Água, efluentes e gerenciamento de resíduos nas indústrias cervejeiras. ***Journal of Cleaner Production***. Elsevier, v.14. p. 463-471. 2006

GERHÄUSER, Clarissa. Constituintes da cerveja como potenciais agentes quimiopreventivos do câncer. ***European Journal Of Cancer***. Heidelberg, p. 1941-1954. set. 2005.

GIORGI, V. DE V. “Cultos em cerveja”: discursos sobre a cerveja artesanal no Brasil. ***Sociedade e Cultura***, v. 18, n. 1, p. 101–111, 2015.

GONZÁLEZ, Luisa; SARRIA, Victor; SÁNCHEZ. Degradação de clorofenóis por processo oxidativo biológico sequencial usando *trametes pubescens* e TiO₂/ UV. ***Bioresource Technology***. Elsevier, v. 101. p. 3493-3499. 2010

GUO, Yang; WANG, Huijiao; BIN, Wang; DENG, Shubo; HUANG, Junho; YU, Gang; WANG, Yujue. **Previsão da educação de micropoluentes durante a ozonização catalítica homogênea por um modelo cinético químico**. *Pesquisa de Água*, v. 142, Out. 2018. P. 383- 395.

Hanqing Yul , Guowei Gu. **Biometanização de águas residuais de cervejaria utilizando um filtro anaeróbico de manta ascendente**. *J. Limpo. Prod.*, 4 (3-4), 1996, pp. 219 - 223.

IAMAMOTO, C. Remoção de Nitrogênio de Águas Residuárias com Elevada Concentração de Nitrogênio Amoniacal em Reator Contendo Biomassa em Suspensão Operado em Bateladas Sequenciais e Sob Aeração Intermitente. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

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

KLAUCK, C; LEMMERTZ, I; BACHER, L; RODRIGUES, M.A. *Application of the aop ozonation in the treatment of landfill leachate*. Encontro Nacional de Águas Urbanas. São Paulo, 2014.

MACHULEK, A. *et al. Application of Different Advanced Oxidation Processes for the Degradation of Organic Pollutants. Organic Pollutants - Monitoring, Risk and Treatment*, n. January 2013, 2013.

MAHMOUD, A.; FREIRE, R. S. Métodos emergentes para aumentar a eficiência do ozônio no tratamento de águas contaminadas. *Química Nova*, v. 30, n. 1, p. 198–205, 2007.

MAPA. **Instrução normativa estabelece padrão de qualidade e identidade para a cerveja**. Disponível em <<https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/noticias/instrucao-normativa-estabelece-padrao-de-qualidade-e-identidade-para-cerveja>>. Acessado em: 04 maio 2020.

NOTÍCIAS UTFPR. Curitiba: UTFPR, 2020. Disponível em: <<https://portal.utfpr.edu.br/noticias/geral/covid-19/capa-de-desinfeccao-pode-ser-alternativa-para-unidades-de-saude>>. Acesso em: 28 jul. 2020.

NOTÍCIAS UTFPR. Curitiba: UTFPR, 2020. Disponível em: <<https://http://portal.utfpr.edu.br/noticias/geral/covid-19/pesquisadores-criam-equipamento-de-desinfeccao-a-base-de-plasma-frio>>. Acesso em: 28 jul. 2020.

OGLIO, Isabella. **Estudo do processo híbrido eletrofenton na melhoria da eficiência da remoção de poluentes em efluente de cervejaria**. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Toledo, PR, 2019.

PELLEGRINI, Elisa; CAMPANELLA, Alessandra; COTROZZI, Lorenzo; TONELLI, Mariagrazia; NALI, Cristina; LORENZINI, Giacomo. **Ozônio inicia alterações nos parâmetros fitoquímicos da erva medicinal *hypericum perforatum* (erva de São João)**. *Industrial Crops and Products*. V. 126, Dez. 2018. P. 119 – 128.

PORTES, Amanda. **Pré-tratamento de efluente de microcervejaria por adsorção empregando adsorventes alternativos**. 2016. 88 f. Tese (Mestrado Profissional)-Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2016.

RAJORIYA, Sunil; BARGOLE, Swanpnil; GEORGE, Suja; SAHARAN, Virendra. *Treatment of textile dyeing industry effluent using hydrodynamic cavitation in combination with advanced oxidation reagentes. Journal Of Hazardous Materials*. p. 1109-1115. Dec. 2018.

ROSA, J. M. *et al. Application of continuous H2O2/UV advanced oxidative process as an option to reduce the consumption of inputs, costs and environmental impacts of textile effluents. Journal of Cleaner Production*, v. 246, 2020.

RISSARDO, Izabela; QUIÑONES, Fernando; DALL’OGLIO, Isabella; PAULI, Aline; BORBA, Carlos. Avaliação da remoção de matéria orgânica e toxicidade de efluente de cervejaria tratado por eletrocoagulação. **X Congresso Brasileiro de Gestão**

Ambiental. Fortaleza, Ceará, 2019.

SANTOS, Ana. **Análise de dados cinéticos por novas metodologias**. Universidade de Aveiro Departamento de Química. 2011.

SANTOS, Sérgio de Paula. **Ateliê Editorial**. São Paulo: Cotia, 2004.

SEBRAE. **Potencial de consumo de cervejas no brasil. 2016**. Disponível em: <[http://www.bibliotecas.sebrae.com.br/chronus/ARQUIVOS_CHRONUS/bds/bds.nsf/8818d2954be64fcda8628defef1f70f8/\\$File/7503.pdf](http://www.bibliotecas.sebrae.com.br/chronus/ARQUIVOS_CHRONUS/bds/bds.nsf/8818d2954be64fcda8628defef1f70f8/$File/7503.pdf)>. Acessado em: 11 maio 2020.

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

SÊNA, Julia; AFONSO, Júlio. **Tratamento de efluentes de uma indústria de bebidas**. Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, UFRJ. Rio de Janeiro, 2014.

SILVA, Hiury; LEITE, Maria; VIEIRA DE PAULA, Arlete. **Revista de Comportamento, Cultura e Sociedade**. Minas Gerais: Juiz de Fora, 2016.

SILVA, Ghr; DANIEL, L.A.; BRUNING, H.; RULKENS, W.H. desinfecção anaeróbica de efluentes usando ozônio: formação de subprodutos. **Bioresource Technology**. V. 101, E. 18, Set., 2010. P. 6981-6986.

SILVA, Luana. **Estudo da correlação entre o oxigênio dissolvido e a matéria orgânica em diferentes ambientes aquáticos da região amazônica**. Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal do Amazonas. Manaus, Amazonas, 2012.

SIMATE, G. S., IYUKE, S. E., NDLOVU, S., HEYDENRYCH, M. *The heterogeneous coagulation and flocculation of brewery wastewater using carbon nanotubes*. **Water research**, v. 46, n. 4, p. 1185-1197, 2012.

SOBRAL, Lilian. **Revista Exame**. São Paulo, 2016.

TONHATO JUNIOR, A. **Uso do tanino vegetal como agente floculante de microalgas: estudo de caso de tratamento de efluente de cervejaria**. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Toledo, PR, 2015.

TREVIZANI, Jéssica; CARVALHO, Karina; PASSIG, Fernando; SCHIAVON, Gilson; PEREIRA, Izadora; MEDEIROS, Flávia. **Determinação da cinética de ozonização de efluente têxtil na remoção de cor e matéria orgânica**. Matéria (Rio de Janeiro), v. 24, 2019.

TREVIZANI, Jéssica; SILVA, Ana; CARVALHO, Karina; PASSIG, Fernando; NAGALLI, André. **Avaliação do processo de ozonização na oxidação do corante reativo de caracterização química azo**. Congresso Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental. Rio de Janeiro, RJ, 2015.

VAZ, L; KLEN, M; VEIT, M; SILVA, E; BARBIERO, T; BERGAMASCO R. **Avaliação da eficiência de diferentes agentes coagulantes na remoção de cor e turbidez em efluente de galvanoplastia**. Eclética química. v.35, n. 4. 2010.

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