

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ – UNIOESTE
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO “STRICTO SENSU”
EM ENGENHARIA QUÍMICA – NÍVEL MESTRADO

**TRATAMENTO DE EFLUENTE DE FECULARIA UTILIZANDO
COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO E SEPARAÇÃO POR
MEMBRANAS**

JORDANA DORCA DOS SANTOS

**TOLEDO – PR– BRASIL
Fevereiro de 2016**

JORDANA DORCA DOS SANTOS

**TRATAMENTO DE EFLUENTE DE FECULARIA UTILIZANDO
COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO E SEPARAÇÃO POR
MEMBRANAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em Monitoramento e Controle Ambiental.

Orientadora: Prof^a. Dra. Márcia Teresinha Veit.

Co-orientador: Prof^o. Dr. Gilberto da C. Gonçalves

Co-orientadora: Prof^a. Dra. Márcia Regina F.Klen

**TOLEDO – PR– BRASIL
Fevereiro de 2016**

Catálogo na Publicação elaborada pela Biblioteca Universitária
UNIOESTE/Campus de Toledo.

Bibliotecária: Marilene de Fátima Donadel- CRB – 9/924

Santos, Jordana Dorca dos

S237t Tratamento de efluente de fecularia utilizando
coagulação/floculação e separação por membranas /
Jordana Dorca dos Santos. -- Toledo, PR : [s. n.],
2016.

xiii, 120 f. : il. (algumas color.), figs., tabs.

Orientadora: Prof. Dra. Márcia Teresinha Veit

Coorientador: Prof. Dr. Gilberto da C. Gonçalves

Coorientadora: Prof. Dra. Marcia Regina F. Klen

Dissertação (Mestre em Engenharia Química) -

Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Campus de
Toledo. Centro de Engenharias e Ciências Exatas.

1. Engenharia química - Dissertações 2. Efluentes
industriais - Tratamento 3. Águas residuais -
Purificação 4. Fecularia (Mandioca) - Tratamento de
efluentes 5. Efluente de fecularia - Processo de
separação com membranas 6. Coagulação/Floculação 7.
Artemia salina I. Veit, Márcia Teresinha, orient. II.
Gonçalves, Gilberto da C., orient. III.. Klen, Márcia
Regina Fagundes, orient. IV. T.

A Deus que permitiu que tudo isso acontecesse, ao longo de minha vida e que em todos os momentos é o maior mestre que alguém pode conhecer.

Agradeço a minha família em especial a minha mãe Ana Regina pelo incentivo nas horas difíceis, e pela compreensão nos momentos de minha ausência.

A Prof Dra. Márcia Teresinha Veit pela orientação, acolhimento, paciência e especialmente pela oportunidade de crescimento que tive em sua companhia.

Aos professores Dr. Gilberto da Cunha Gonçalves e Dra. Márcia Regina Fagundes Klein pela co-orientação, suporte e incentivo.

Ao professor Dr. Salah M. Hasan pelo apoio na elaboração deste trabalho.

A todos do corpo docente e colaboradores da Unioeste em especial do programa de Pós – Graduação em Engenharia Química.

A todos os professores que me auxiliaram no processo de formação profissional, sem nominar terão os meus eternos agradecimentos.

A Jean C. A. Bosquete e Andy A. S. Mendonza pela amizade nas horas debruçadas sobre os trabalhos, antes de cada prova, nas dificuldades e conquistas especialmente os momentos de alegria que compartilhamos no mestrado, vocês foram sempre verdadeiros amigos.

As amigas Adriane F. Bido e Gessica Werneck, companheiras de casa, trabalhos, TPM's, gordices e principalmente risadas, vocês serão como irmãs que levarei por toda vida.

Ao João E. Variza por dividir as preocupações, alegrias, tristezas e pelo carinho durante esta jornada.

Ao André Carraro e Jéssica Zannetepelo apoio prestado durante a realização desta pesquisa.

A CAPES pelo apoio financeiro.

A todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigada.

Meus Agradecimentos

*Sonhos determinam o que você quer. Ação
determina o que você conquista.*

Aldo Novack

SUMÁRIO

| | |
|---|-----|
| LISTA DE FIGURAS..... | vii |
| LISTA DE TABELAS..... | ix |
| LISTA DE ABREVIACÕES..... | x |
| RESUMO..... | xi |
| ABSTRACT..... | xii |
| 1. INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 1.1 Motivação do trabalho..... | 2 |
| 2 REVISO BIBLIOGRÁFICA..... | 4 |
| 2.1 Mandioca e sua importncia econmica..... | 4 |
| 2.2 Processo produtivo da fécula..... | 4 |
| 2.3 Resíduos na industrializao da mandioca..... | 5 |
| 2.3.1 Manipueira..... | 7 |
| 2.4 Toxicidade do n cianeto..... | 8 |
| 2.5 Tipos de tratamento de efluente de fecularia..... | 9 |
| 2.6 Processo de coagulao/floculao..... | 10 |
| 2.6.1 Coagulantes químicos..... | 11 |
| 2.6.2 Coagulantes naturais..... | 12 |
| 2.7 Ensaio de ecotoxicidade em efluentes..... | 13 |
| 2.8 Carbono orgânico total..... | 15 |
| 2.9 Processo de separao por membranas..... | 16 |
| 2.9.1 <i>Fouling</i> em membranas..... | 18 |
| 2.10 Reuso de água na indústria..... | 19 |
| 2.11 Enquadramento para lançamento e reuso de guas..... | 21 |
| 3 MATERIAS E METODOS..... | 24 |
| 3.1 Coleta e caracterizao do efluente..... | 24 |
| 3.2 Agente coagulante/floculante..... | 25 |
| 3.2.1 Preparo da soluço padrão dos coagulantes e do floculante..... | 26 |
| 3.2.2 Seleo dos coagulantes e tempo de sedimentao..... | 27 |
| 3.3 Planejamento experimental de Plackett & Burman..... | 28 |
| 3.3.1 Planejamento fatorial completo 2 ^k | 30 |
| 3.4 Processo de separao por membranas..... | 30 |
| 3.4.1 Unidade experimental..... | 30 |
| 3.4.2 Características das membranas..... | 33 |
| 3.4.3 Procedimento experimental de filtrao do efluente..... | 34 |

| | |
|--|------------|
| 3.4.4 Parâmetros e índices de desempenho | 34 |
| 3.4.5 Limpeza das membranas | 36 |
| 3.5 Processo combinado: coagulação/floculação e separação por membranas..... | 36 |
| 3.6 Testes de toxicidade com <i>Artemia salina</i> | 37 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 38 |
| 4.1 Caracterização físico-química do efluente | 38 |
| 4.2 Ensaio de coagulação/floculação | 41 |
| 4.2.1 Seleção dos coagulantes e tempo de sedimentação | 41 |
| 4.2.2 Eficiência de remoção | 50 |
| 4.3 Avaliação dos parâmetros de processo de coagulação/floculação..... | 54 |
| 4.3.1 Planejamento saturado de Plackett&Burman (PB) | 54 |
| 4.3.2 Planejamento Fatorial Completo | 60 |
| 4.3.2.1 Coagulante natural..... | 60 |
| 4.3.2.2 Coagulante sulfato de alumínio..... | 66 |
| 4.4 Processo de separação por membranas..... | 73 |
| 4.4.1 Permeabilidade hidráulica das membranas..... | 73 |
| 4.4.2 Ensaio de filtração | 74 |
| 4.4.3 Validação dos resultados experimentais obtidos | 81 |
| 4.4.4 Enquadramento da água e avaliação da possibilidade de reuso | 85 |
| 4.4.5 Ensaio de toxicidade | 87 |
| 5 CONCLUSÕES | 90 |
| 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 92 |
| 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 93 |
| ANEXO A | 109 |
| ANEXO B..... | 115 |
| APÊNDICE A- Análise de Variância (ANOVA) e testes de Tukey dos coagulantes utilizados nos ensaios preliminares para as respostas cor e turbidez | 116 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 2.1 - Processamento de uma tonelada de mandioca para obtenção de fécula, correntes de entradas e saídas de água..... | 5 |
| Figura 2.2 - Processamento de uma tonelada de mandioca para obtenção de fécula, correntes de entradas e saídas de água..... | 6 |
| Figura 2.3 - Tipos de <i>fouling</i> em membranas causado por acúmulo de sólidos: (a) bloqueio completo dos poros, (b) bloqueio intermediário do poro, (c) constrição dos poros (d) formação da camada de torta | 19 |
| Figura 3.1 – Reação de obtenção do polímero orgânico catiônico via reação de Mannich | 26 |
| Figura 3.2 –(a) Modulo experimental; (b) Diagrama esquemático da unidade experimental de filtração por membrana | 32 |
| Figura 4.1 – Curva de redução da turbidez (a- POP)(b- SL),(c- SG), (d, WW)(e 5ST), (f, $Al_2(SO_4)_3$) e cor (g-POP)(h-SL),(i-SG)(j-WW), (k-5ST) ($Al_2(SO_4)_3$ -l) nas concentrações de 160 a 800 mg L ⁻¹ no pH natural do efluente (Turbidez inicial média = 2400 NTU, Cor aparente média = 11700 mgPt-CoL ⁻¹) | 43 |
| Figura 4.2 – Curva dos sólidos sedimentáveis para as diferentes concentrações dos coagulantes: (a) POP;(b) SL; (c) SG; (d) WW; (e)5ST; (f) sulfato de alumínio ($Al_2(SO_4)_3$) no pH natural do efluente..... | 47 |
| Figura 4.3 – Dados experimentais para o floculante Zetag® 8185 em cinco diferentes concentrações do co-polímero (10 a 1000 mg L-1): (a) Turbidez; (b) Cor; (c) sólidos sedimentáveis..... | 49 |
| Figura 4.4 – Porcentagem de remoção de cor e turbidez dos coagulantes: (a) POP; (b) SL; (c) SG; (d) Acquapol WW; (e) Acquapol 5ST; (f) sulfato de alumínio ($Al_2(SO_4)_3$) para as concentrações de 160 a 800 mg L ⁻¹ | 51 |
| Figura 4.5– Remoção de cor e turbidez utilizando o co-polímero Zetag®8185 nas concentrações de 1 a 150 mg L ⁻¹ | 52 |
| Figura 4.6 – Gráficos de Pareto do coagulante Tanfloc POP para (a) turbidez; (b) cor, para um nível de significância de 5%..... | 56 |
| Figura 4.7 – Gráficos de Pareto para o coagulante sulfato de alumínio para (a) turbidez; (b) cor, para um nível de significância de 5%..... | 57 |
| Figura 4.8 – Gráficos de Pareto para o floculante Zetag® 8185 para (a) turbidez; (b) cor, para um nível de significância de 5%..... | 59 |
| Figura 4.9 – Diagrama de Pareto para a resposta turbidez (a) e cor (b) utilizando o coagulante Tanfloc POP para o planejamento fatorial completo 2 ² ($\alpha=0,05$)..... | 62 |
| Figura 4.10 – Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno (b) para remoção de turbidez utilizando o planejamento 2 ² para o coagulante Tanfloc POP..... | 63 |
| Figura 4.11 - Resíduos do modelo, resposta cor aparente, obtido pelo planejamento 2 ² utilizando o coagulante Tanfloc POP: (a) Gráfico dos resíduos versus valores preditos; (b) Gráfico da probabilidade normal dos resíduos..... | 64 |
| Figura 4.12 – Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno (b) para remoção de cor utilizando o planejamento 2 ² para o coagulante Tanfloc POP..... | 64 |

| | |
|--|----|
| Figura 4.13– Diagrama de Pareto para a resposta turbidez (a) e cor (b) utilizando o coagulante Sulfato de Alumínio para o planejamento completo 2^3 ($\alpha=0,05$)..... | 69 |
| Figura 4.14 - Resíduos do modelo obtido pelo planejamento 2^3 utilizando Sulfato de Alumínio para a cor aparente: (a) Gráfico dos resíduos <i>versus</i> valores preditos; (b) Gráfico da probabilidade normal dos resíduos..... | 69 |
| Figura 4.15 – Superfície de resposta pH x Conc. de coagulante (a) e gráfico de contorno pH x Conc. de coagulante (b) para a remoção de cor utilizando o planejamento 2^3 e o coagulante Sulfato de Alumínio..... | 71 |
| Figura 4.16 – Fluxo de permeado com água deionizada para a membrana de (a) Microfiltração (MF 108) e (b) Ultrafiltração (UF 104) nas pressões de 0,6 bar, 0,8 bar e 1 bar para a vazão de 0,5 litros por minuto (LPM)..... | 74 |
| Figura 4.17 – Fluxo de permeado obtido utilizando membrana de (a) Microfiltração (MF 108) e (b) Ultrafiltração (UF 104) para as pressões de 0,6, 1 e 1,4 bar para vazão de $0,5\text{L m}^{-1}$ (MF) e $0,8\text{Lm}^{-1}$ (UF)..... | 75 |
| Figura 4.18- Fluxo médio de permeado para as diferentes pressões transmembrana entre 70 e 110 minutos de filtração..... | 77 |
| Figura 4.19- Fluxo de permeado obtido para a membrana de Microfiltração (MF 108) $\Delta P= 1,4$ bar..... | 84 |
| Figura 4.20 - Número médio de <i>Artemias</i> totais mortas em função das concentrações de efluente de fecularia bruto, coagulado e microfiltrado..... | 89 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 2.1 – Composição físico-química da manipueira encontrados na literatura.... | 7 |
| Tabela 2.2 - Parâmetros utilizados em testes de toxicidade..... | 13 |
| Tabela 2.3 – Principais normas da ABNT para ensaios de toxicidade e seus requisitos...14 | |
| Tabela 2.4- Valores máximos de COT de acordo com a classe dos corpos hídricos CONAMA 357 (2005). | 16 |
| Tabela 2.5 - Principais diferenças entre os processos comerciais de membranas que utilizadas no tratamento de água e esgoto..... | 17 |
| Tabela 2.6 – Classes de água de reuso e padrões de qualidade (NBR-13.969/1997)..... | 22 |
| Tabela 2.7 - Diretrizes para água de reuso Environmental Protection Agency..... | 23 |
| Tabela 3.1 – Parâmetros físico-químicos e métodos analíticos adotados para a caracterização do efluente..... | 24 |
| Tabela 3.2 - Concentrações utilizadas para triagem dos coagulantes..... | 27 |
| Tabela 3.3 – Faixas de valores reais e codificados utilizados no planejamento (PB 12)... | 29 |
| Tabela 3.4 – Matriz do Planejamento Saturado de Plackett & Burman (PB 12)..... | 29 |
| Tabela 3.5 – Características das membranas de microfiltração e ultrafiltração..... | 33 |
| Tabela 3.6 - Condições experimentais e parâmetros analisados no processo combinado..... | 37 |
| Tabela 4.1 – Valores médios dos parâmetros físico-químicos do efluente de fecularia.... | 38 |
| Tabela 4.2 – Preço (por Kg) dos coagulantes (Março de 2015)..... | 53 |
| Tabela 4.3 – Comparação de médias (teste de Tukey) de remoção de turbidez dos tratamentos testados (concentrações de coagulante Tanfloc POP)..... | 54 |
| Tabela 4.4 – Matriz dos resultados finais de turbidez e cor utilizando o coagulante Tanfloc Pop e Sulfato de Alumínio no PB12..... | 55 |
| Tabela 4.5 – Matriz dos resultados finais de turbidez e cor utilizando o copolímero Zetag [®] 8185 no PB12..... | 58 |
| Tabela 4.6– Matriz do planejamento fatorial completo 2 ² para o ensaio de coagulação/floculação utilizando Tanfloc POP..... | 60 |
| Tabela 4.7 - Estimativa dos coeficientes de regressão do planejamento 2 ² para a remoção de turbidez e cor aparente, utilizando o coagulante Tanfloc POP ($\alpha=0,05$)..... | 61 |
| Tabela 4.8 – Análise de Variância (ANOVA) do planejamento 2 ² para as respostas turbidez e cor aparente utilizando o coagulante Tanfloc POP ($\alpha=0,05$)... .. | 62 |
| Tabela 4.9 - Estimativa dos efeitos e coeficientes de regressão para a remoção de DQO no intervalo de confiança de 95% utilizando o coagulante Tanfloc POP..... | 65 |
| Tabela 4.10 - Eficiência de remoção de turbidez em diferentes estudos utilizando taninos..... | 65 |

| | |
|---|----|
| Tabela 4.11– Matriz do Planejamento fatorial completo 2^3 para o ensaio de coagulação/floculação utilizando o Al_2SO_4 | 67 |
| Tabela 4.12 - Estimativa dos coeficientes de regressão do planejamento 2^3 para a remoção de turbidez e cor aparente, utilizando o coagulante Al_2SO_4 ($\alpha=0,05$)..... | 68 |
| Tabela 4.13– Análise de Variância (ANOVA) do planejamento 2^3 para as respostas turbidez e cor aparente utilizando o coagulante Sulfato de Alumínio ($\alpha=0,05$)..... | 70 |
| Tabela 4.14 - Estimativa dos efeitos e coeficientes de regressão para a remoção de DQO,para intervalo de confiança de 95% utilizando o coagulante Sulfato de Alumínio..... | 71 |
| Tabela 4.15– Análise de Variância (ANOVA) do planejamento 2^3 para as respostas DQO utilizando o coagulante Sulfato de Alumínio ($\alpha=0,05$)..... | 72 |
| Tabela 4.16 - Eficiência de remoção de diferentes parâmetros no tratamento de efluentes usando o coagulante Al_2SO_4 | 72 |
| Tabela 4.17 – Características físico-químicas do permeado obtido do processo de Microfiltração (MF108) em temperatura ambiente utilizando vazão de $0,5 L m^{-1}$ | 78 |
| Tabela 4.18 – Remoções (%) e fouling obtido nos processos de Microfiltração e Ultrafiltração utilizando as pressões 0,6, 1 e 1,4 bar..... | 79 |
| Tabela 4.19 – Resultados da caracterização do permeado (MF 108) e requisitos para fim de lançamento e reuso de efluentes..... | 83 |
| Tabela 4.20 - Valores médios da caracterização e coagulação do efluente de fecularia..... | 86 |
| Tabela 4.21 Valores de DL_{50} obtidos com a espécie <i>Artemia salina</i> em diferentes diluições do efluente de fecualria bruto e tratado..... | 88 |

LISTA DE ABREVIACÕES

| | |
|-------------|---|
| ABNT | Associao Brasileira de Normas Técnicas |
| ANOVA | Análise de Variância |
| C/F | Coagulao/Floculao |
| COT | Carbono Orgânico Total Dissolvido |
| CETESB | Companhia Ambiental do Estado de São Paulo |
| CNRH | Conselho Nacional de Recursos Hídricos |
| CONAMA | Conselho Nacional do Meio Ambiente |
| DBO | Demanda Bioquímica de Oxignio |
| DQO | Demanda Química de Oxignio |
| EPA | Environmental Protection Agency |
| F_{calc} | F calculado |
| F_{tab} | F tabelado |
| GL | Graus de Liberdade |
| J_p | Fluxo de Permeado |
| $L\ m^{-1}$ | Litros por Minuto |
| MF | Microfiltrao |
| MQ | Média Quadrática |
| NTU | Unidade de Turbidez Nefelométrica |
| PB | Plackett & Burmann |
| SQ_{REG} | Soma Quadrática de Regressão |
| SQ_{res} | Soma Quadrática do Resíduo |
| SQ_{tot} | Soma Quadrática Total |
| SST | Sólidos suspensos totais |
| ST | Sólidos totais |
| UF | Ultrafiltrao |
| VMR | Velocidade de Mistura Rápida |
| VML | Velocidade de Mistura Lenta |
| TMR | Tempo de mistura Rápida |
| TML | Tempo de Mistura Lenta |

TRATAMENTO DE EFLUENTE DE FECULARIA UTILIZANDO COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO E SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

AUTORA: JORDANA DORCA DOS SANTOS

ORIENTADORA: PROF. DRA. MÁRCIA TERESINHA VEIT

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual do Oeste do Paraná; Rua da Faculdade, 645; CEP: 85.903-000 – Toledo –PR, Brasil, defendida em 26 de Fevereiro de 2016, 120 p.

RESUMO

Esta pesquisa teve como objetivo estudar o tratamento da manipueira por processo combinado de coagulação/floculação e separação por membranas, visando o reuso não potável desta água. Para o pré-tratamento do efluente foi realizada uma triagem utilizando cinco coagulantes naturais (Acquapol WW, S5T e Tanfloc POP, ST, SG), um químico (Al_2SO_4) e um floculante catiônico (Zetag 8185®). Planejamentos experimentais Plackett & Burman (PB12) seguido de um fatorial completo 2^k foram utilizados a fim de obter as melhores condições experimentais no processo. O sobrenadante obtido na etapa de coagulação/floculação foi submetido a um processo de separação por membranas de micro e ultrafiltração variando-se as pressões (0,6, 1 e 1,4 bar), sendo analisados os fluxos de permeado, *fouling* e eficiência de remoção. O efluente bruto e a água resultante do tratamento nas melhores condições dos ensaios de coagulação/floculação e filtração, foram submetidos a um ensaio de toxicidade utilizando o organismo *Artemia salina*. A partir da triagem selecionou-se o tempo de sedimentação de 15 minutos e o Tanfloc POP dentre os coagulantes naturais. A melhor condição de operação da coagulação/floculação obtida através dos planejamentos experimentais foi de 1 min para TMR, 10 min de TML, 180 rpm para VMR e 10 rpm de VML, pH de 8,5 e concentração do coagulante de 440 mg L^{-1} , com remoções de 88,5% para cor e 78,9% de turbidez. O modelo ajustou-se aos dados de remoção do parâmetro cor no planejamento fatorial completo utilizando o coagulante Tanfloc POP. Os ensaios de filtração (MF e UF) apresentaram na pressão de 1,4 bar, remoções acima de 95% de cor e turbidez, e acima de 60% para nitrogênio e TOC, porém com baixa remoção de DQO (menor que 70%). A toxicidade, do efluente mesmo tratado (66% e 100%) apresentou-se tóxico para o organismo teste devido à presença de cianeto livre. O permeado obtido (MF) poderia ser utilizado para fins menos nobres dentre as classes (2, 3 e 4) sugeridas pela ABNT NBR 13.969/1997. Os resultados obtidos neste estudo demonstram o potencial dos processos de C/F, MF e UF, para tratamento da manipueira.

Palavras-chave: efluente de fecularia, coagulação/floculação, permeado, reuso.

TREATMENT OF WASTEWATER FROM STARCH USING COAGULATION/FLOCCULATION AND MEMBRANE SEPARATION

AUTHOR: JORDANA DORCA DOS SANTOS

SUPERVISOR: PROF. DRA. MÁRCIA TERESINHA VEIT

Master Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; Western Paraná State University: Rua da Faculdade, 645; CEP: 85.903-000 – Toledo – PR, Brazil, presented on February, 26th 2016, 120 p.

ABSTRACT

This research aimed to study the treatment of manipueira by combined process of coagulation/flocculation and membrane separation, targeting the non-potable reuse this water. For pretreatment of the effluent triage was performed using five natural coagulants (Acquapol WW, and S5T Tanfloc POP, ST, SG), a chemical (Al_2SO_4) and a cationic flocculant (Zetag ® 8185). Experimental designs Plackett & Burman (PB12) followed by a full factorial 2^k was used in order to obtain the best experimental conditions in the process. The supernatant obtained in step of coagulation/flocculation under went a process of separation of micro-and ultrafiltration membranes varying pressures (0,6, 1 and 1,4 bar), permeate flows being analyzed, fouling and removal efficiency. The raw sewage and water resulting from treatment in the best conditions of coagulation/flocculation and filtration, under went a toxicity test using brine shrimp body. From the selected sorting the sedimentation time 15 minutes and Tanfloc POP among the natural coagulants. The best condition of operation of the coagulation/flocculation obtained through experimental planning was 1 min to 10 min, TMR TML, 180 rpm for VMR and 10 rpm of VML, pH of 8.5 and coagulant concentration of 440 mg L^{-1} , with removals of 88,5% to turbidity and 78,9% color. The model adjusted to the data in the color parameter removal complete factorial planning using coagulant Tanfloc POP. The tests of filtration (MF and UF) presented on pressure of 1,4 bar, above 95% removal of colour and turbidity, and above 60% for nitrogen and COT, but with lower COD removal (less than 70%). The toxicity of that treated wastewater (66% and 100%) reported toxic to the test organism due to the presence of free cyanide. The permeated obtained (MF) could be used for less noble purposes among the classes (2, 3 and 4) suggested by the ABNT NBR 13,696/1997. The results obtained in this study demonstrate the potential of C/F, MF and UF, for treatment of manipueira.

Keywords: cassava starch industry, coagulation-flocculation, permeate, reuse.

1. INTRODUÇÃO

O beneficiamento de produtos agrícolas é uma das atividades de grande importância para a economia brasileira, gerando renda e emprego para várias regiões do Brasil. Apesar da importante relevância para o setor alimentício/industrial os processos necessários para a transformação da mandioca em fécula geram diversos resíduos, sendo o principal deles a água de lavagem da mandioca ou manípueira, a qual possui alta carga orgânica, elevada turbidez e compostos tóxicos como glicosídeos cianogênicos e linamarina.

As águas residuais provenientes do beneficiamento da raiz de mandioca é um dos maiores problemas ambientais enfrentados pela indústria de fécula devido à grande quantidade de água consumida no processo de produção, cerca de 10 a 30 m³ por tonelada de fécula produzida (SUPRAPTI, 2005; SUHARTINI *et al.*, 2013).

O despejo final dos efluentes de fecularia em sua grande maioria é feito em corpos hídricos próximos as unidades industriais, ou no solo, podendo causar contaminação em lençóis freáticos e rios. Este efluente se não tratado adequadamente pode oferecer potencial tóxico ao meio ambiente devido à presença de cianeto livre, um composto presente nas células vegetais das raízes sendo tóxico para animais e seres humanos.

Em empreendimentos de produção de fécula, o tratamento de efluentes é comumente realizado em lagoas de estabilização que possuem princípio biológico, porém de eficiência variável de acordo com as características da água residuária.

Contudo, a busca pelas indústrias por sistemas alternativos providos de maior eficiência tem se tornado maior a cada dia. Devido a elevada cobrança da sociedade por produtos com baixo impacto ambiental e dos órgãos fiscalizadores, em relação ao cumprimento da legislação ambiental, tem levado as indústrias a buscarem melhorias no tratamento de efluentes.

Assim este trabalho teve como objetivo estudar o tratamento da manípueira por processo combinado de coagulação/floculação e separação por membranas, visando o reuso não potável desta água residuária tratada. Este objetivo geral apresenta-se dividido nos seguintes objetivos específicos:

- i. Caracterizar o efluente do processo produtivo da fécula de mandioca;

- ii. Selecionar o melhor coagulante e avaliar a remoção de cor e turbidez do efluente através de ensaios preliminares de coagulação/floculação;
- iii. Utilizar o planejamento experimental Plackett & Burman (PB12) para estudo das variáveis influentes no processo de coagulação/floculação;
- iv. Utilizar um planejamento completo para obter as melhores condições operacionais selecionadas no PB12;
- v. Aplicar diferentes pressões transmembrana para o tratamento do sobrenadante resultante da coagulação/floculação na separação por membranas de modo a obter a melhor condição de operação;
- vi. Caracterizar o efluente tratado após a coagulação/floculação e separação por membranas e avaliar a possibilidade de reuso desse efluente industrial;
- vii. Avaliar a toxicidade no efluente bruto, tratado por coagulação/floculação e no permeado tratado após separação por membrana;
- viii. Avaliar se os resultados dos parâmetros monitorados atendem os padrões da legislação para lançamento de águas residuais, bem como se alcançam os padrões de reuso direto para fins não potáveis.

1.1 Motivação do trabalho

Segundo FIORDA *et al.* (2013), a mandioca é cultivada em todas as regiões do Brasil e representa a segunda mais importante fonte de amido, constituindo um insumo industrial em setores estratégicos da economia. O maior produtor de amido de mandioca no ano de 2014 foi o estado do Paraná, com produção de 450,14 mil toneladas de fécula, sendo 69,8% do total nacional. Sendo que a região do extremo-oeste paranaense foi a responsável por 18,7% da produção na safra 2014/2015 (CEPEA, 2015; SEAB-DERVAL, 2014).

No processamento industrial da mandioca, dentre os resíduos gerados o que apresenta o maior potencial poluidor é a manipueira, que pode causar poluição do ambiente aquático e terrestre, devido à alta carga orgânica do efluente, baixa eficiência dos tratamentos comumente utilizados ou devido à má disposição dos efluentes.

Entre os tratamentos de efluentes industriais, a coagulação/floculação destaca-se como pré-tratamento devido a sua simplicidade de operação, principalmente quando empregado coagulantes naturais, os quais podem apresentar maior eficiência e menor passivo ambiental devido a sua biodegradabilidade.

Estas águas resultantes do processo de coagulação/floculação associadas ao processo de separação por membranas podem alcançar elevados níveis de remoção de poluentes, resultando em uma maior qualidade destas águas e possibilitando fins mais nobres a ela do que o descarte, ao inserirmos a água não só como um recurso, mas também como um insumo produtivo. Com o reuso deste bem valioso pode-se reduzir a demanda sobre os recursos hídricos e melhorar a qualidade ambiental, além de promover economia na indústria.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Mandioca e sua importância econômica

A mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) é uma das 100 espécies de árvores, arbustos e ervas do gênero *Manihot*, sendo que alguns estudos indicam que as espécies domesticadas originaram-se no extremo sul da Amazônia brasileira (FAO, 2013).

A indústria processadora de mandioca vivencia atualmente um forte crescimento impulsionado pela alta demanda, preços dos alimentos, bem como a diversificação do uso de amido de mandioca, como por exemplo, para produtos de fermentação biológica, etanol e bioplásticos (PAPONG *et al.*, 2014).

A produção mundial de mandioca em 2013 foi estimada em 262 milhões de toneladas, sendo os maiores produtores Nigéria, Indonésia, Brasil e Tailândia (FAO, 2014). O Brasil ocupa a segunda colocação no ranking mundial de produção de mandioca, com 26 milhões de toneladas/ano (ROXKO, 2011). De acordo com o IBGE (2012), o Paraná apresentou uma participação de 17% na produção total de mandioca no Brasil.

2.2 Processo produtivo da fécula

A produção brasileira de mandioca segue o modelo mundial em que, é produzida por pequenos produtores para economias locais, predominantemente para subsistência e/ou abastecimento regional, e é destinada principalmente à produção industrial de farinha e extração de amido (VALLE & LORENZI, 2014).

As raízes da mandioca podem ser classificadas em: 1) de “mesa” - é comercializada na forma *in natura*; e 2) para a indústria, transformada principalmente em farinha, que tem uso essencialmente alimentar, fécula e seus produtos derivados e insumos (SOUZA & FIALHO, 2003). O processamento da fécula de mandioca é descrito por KUCZMAN (2007) conforme apresentado na Figura 2.1:

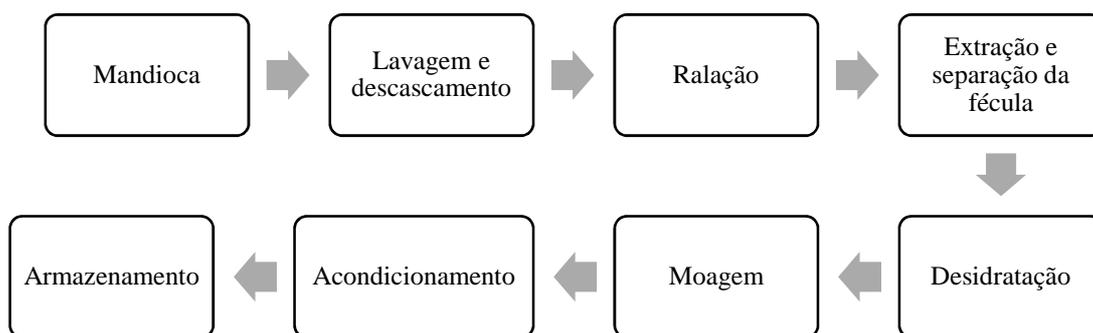


Figura 2.1 - Etapas do processamento da fécula de mandioca. Adaptado de EMBRAPA (2003)

O processo de produção inicia-se com a recepção da matéria prima no descarregamento com plataformas basculantes. Posteriormente a mandioca é lavada por meio de aspersão de água e descascada utilizando pás giratórias, seguindo por uma esteira onde são inspecionadas por um operador.

Antes do processo de ralação as raízes são cortadas em pedaços com cerca de 30 cm. A ralação é feita por um cilindro rotativo contendo serras giratórias que operam em alta velocidade para promover o rompimento da estrutura celular e liberar o amido.

A extração do amido e fibras da mandioca é realizada por peneiras centrífugas verticais com rotação de 1200 rpm. Após a retirada do amido, o farelo da mandioca passa por peneiras rotativas para reduzir a umidade, em que o leite de amido é conduzido aos filtros hidro ciclones onde é retirada a água, e em seguida o amido é concentrado e purificado.

Na etapa de desidratação o amido concentrado é bombeado para um filtro a vácuo levando a umidade a 45% para ser então seco. A moagem se faz necessária dependendo do processo de secagem utilizada, sendo feita por compressão e peneiramento para reduzir as partículas a pó. Antes de ser embalada a fécula passa por peneiras para retirada de partículas maiores e posteriormente é armazenada.

2.3 Resíduos na industrialização da mandioca

Do processamento da mandioca são gerados, além dos produtos de consumo direto, alguns resíduos, destacando-se a manipueira e a casca da mandioca, sendo esta

descartada no ambiente ou destinada a complementação de alimentação animal (SOUZA *et al.*, 2015).

Para cada tonelada de raiz de mandioca processada, são produzidos cerca de 250 a 280 kg de fécula de mandioca, 20 a 50 kg de cascas e para obagaço entre 20 a 40 kg, que é composto pelo material fibroso da raiz e apresenta teor de umidade de aproximadamente 85%. Estes, geralmente, são destinados à alimentação animal ou dispostos no meio ambiente (FAO 2011; RODRIGUES *et al.*, 2011).

Os principais resíduos líquidos gerados no processamento da mandioca segundo CEREDA (2001) são: água de lavagem das raízes, originária dos lavadores/descascadores; água de extração da fécula, que corresponde à água de constituição da raiz diluída com a água de extração; manipueira ou água vegetal, que corresponde ao líquido resultante do processo de extração e purificação da fécula.

Na Figura 2.2 é apresentado o fluxograma de entradas e saídas de água para um processo industrial utilizando uma tonelada de mandioca para obtenção de fécula.

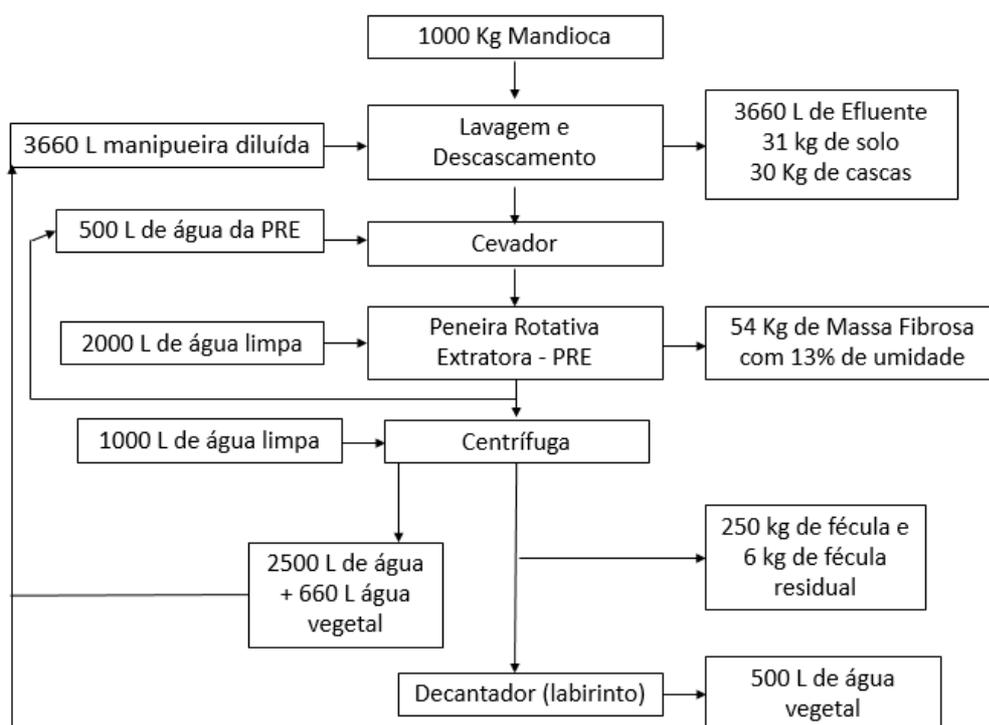


Figura 2.2 - Processamento de uma tonelada de mandioca para obtenção de fécula, correntes de entradas e saídas de água (KUCZMAN, 2007).

Dentre os resíduos líquidos, a manipueira quando lançada no meio ambiente pode causar sérios problemas de poluição, devido a sua elevada carga orgânica, além de

apresentar um composto que pode gerar cianeto tóxico para a maioria dos seres de respiração aeróbia (MENEGETTI & DOMINGUES, 2008).

2.3.1 Manipueira

Segundo PINTO *et al.* (2010), a manipueira é um líquido de cor amarelo-claro proveniente da prensagem das raízes amiláceas da mandioca em suspensão aquosa e, como uma mistura de compostos, amido, glicose, outros açúcares, proteínas, sais e a linamarina, que dá origem aos derivados cianogênicos.

Durante sua industrialização, a mandioca é fracionada e ralada, esses processos liberam na suspensão os glicosídeos cianogênicos presentes no interior das células vegetais. A reação de hidrólise que ocorre posteriormente gera como produto final cianeto e ácido cianídrico que se torna parte do efluente das fecularias (PANTAROTO & CEREDA, 2000).

De acordo com FIORETTO (2001), a composição química da manipueira de fecularias é variável e depende de muitos fatores como: espécie da mandioca, tipo de solo, condições climáticas, processamento adotado pela indústria, entre outros. Na Tabela 2.1 é apresentada a composição físico-química da manipueira obtidos na literatura.

Tabela 2.1 – Composição físico-química da manipueira na literatura

| Parâmetros | SUHARTINI <i>et al.</i> (2013) | MELO <i>et al.</i> (2005) | FEIDEN (2001) |
|---|---|--------------------------------------|--------------------------|
| Carbono orgânico total (mg L ⁻¹) | - | - | 2.604 |
| Cianeto Livre (mg CN L ⁻¹) | 4,2 | 0,80 | 10 |
| Demanda bioquímica de oxigênio (mg O ₂ L ⁻¹) | 1.702 | 8.844 | - |
| Demanda química de oxigênio (mg O ₂ L ⁻¹) | 6.370 | 16.020 | 11.484 |
| Fósforo total (mg L ⁻¹) | - | 311 | 74 |
| Nitrogênio Total Kjeldahl (mg L ⁻¹) | - | 229 | 420 |
| pH | 5,8 | 3,7 | 6,2 |
| Potássio total (mg L ⁻¹) | - | 583 | 1.215 |
| Sólidos suspensos totais (mg L ⁻¹) | 207 | 260 | - |

Na Tabela 2.1 observam-se diferenças para as três amostras coletadas de manipueira quanto aos valores dos parâmetros caracterizados, fato atribuído ao tipo de raiz, solo e condições climáticas que variam de acordo com o local em que foram processadas as raízes.

GAMEIRO *et al.* (2003), analisaram o destino dos resíduos de 68 indústrias de amido localizadas nos estados de SC, PR, SP e verificaram que 93% delas acumulam a manipueira em lagoas. Destas fecularias, apenas 6% segundo os autores destinam o resíduo na lavoura, servindo como fertirrigação, e 1% lançam o líquido diretamente em rios.

A fécula de mandioca é um produto de importância econômica em muitas partes do mundo. Contudo, a manipueira resultante deste processamento pode representar séria ameaça para o ambiente e a vida aquática em águas receptoras, pois apresenta um alto teor de matéria orgânica e cianeto. Este cianeto é responsável pela redução da disponibilidade de oxigênio dissolvido no meio, causando a morte dos organismos aeróbios e quando lançado no solo prejudica o equilíbrio entre nutrientes (KAEWKANNETRA *et al.*, 2009; WOSIACKI & CEREDA, 2002).

2.4 Toxicidade do íon cianeto

Todos os cultivares de mandioca contêm compostos cianogênicos. No entanto, existe uma grande amplitude na concentração de cianogênicos, que pode variar de 1 a 2000 mg/kg, variação esta atribuída às diferentes espécies e ao tipo de cultivo (CARDOSO *et al.*, 2005; CIAT, 2007).

O cianeto total tem grande concentração na raiz da planta, que ao passar pelo processo de trituração causa o rompimento das paredes celulares vegetais entrando em contato com as enzimas presentes (linamarase), e em decorrência liberando o ácido cianídrico, que se divide em parte para a atmosfera, e em efluentes das fecularias na forma de cianeto livre (HCN ou CN⁻) (UYOH *et al.*, 2007; CEREDA, 2001).

Em particular, as espécies aquáticas de água doce são mais propensas a serem intoxicadas por compostos cianogênicos, em que o cianeto livre em concentração maior que 5 µg/L pode reduzir a capacidade de natação e reprodução de peixes de água doce, enquanto em concentração maior que 20 µg/L causa alta mortalidade em peixes (EISLER & WIEMEYER, 2004; HOSSEIN & REZA, 2011).

Em estudo da toxicidade de cianocomplexos, realizado por LITTLE *et al.* (2007), utilizando hexacianocobalto(III), que em ambiente aquático e na presença de luz libera íons cianeto, mostrou-se altamente tóxico aos microcrustáceos *Daphnia magna*, *Ceriodaphnia dubia* e principalmente ao peixe *Oncorhynchus mykiss* na presença de radiação emitida por um simulador solar.

O cianeto é extremamente tóxico para os seres humanos, causando a morte quando inalado em concentrações acima de 100 mg/m³ de cianeto de hidrogênio, a exposição aguda a concentrações de 6 a 49 mg/m³ podem causar fraqueza, dor de cabeça, náuseas, aumento da taxa de respiração, e irritação dos olhos e da pele (EPA, 2013).

2.5 Tipos de tratamento de efluente de fecularia

A extração de amido é um processo que requer um grande volume de água, que por sua vez, produz grande quantidade de águas residuárias (CHAVALPARIT & ONGWANDEE, 2009). Segundo estes autores a maioria das fecularias na Tailândia empregam sistemas de tratamento biológico convencional que compreendem lagoas anaeróbias, facultativas em série.

Conforme UBALUA (2007), as lagoas aeróbicas e anaeróbicas são a forma mais comum de tratamento de efluente de fecularia na Tailândia, Brasil e Vietnã, que apresentam desvantagens, como sistemas não otimizados de decomposição anaeróbia, riscos de sobrecarga das lagoas e falta de monitoramento do processo.

Os processos de tratamento mais utilizados no tratamento de efluente de fecularia segundo CEREDA (2001) são os sistemas convencionais composto por separador de cascas, decantador primário, caixa ou lagoa de neutralização, lagoas anaeróbias, lagoas de aeração mecânica, lagoas facultativas e, opcionalmente, lagoas de polimento.

Os sistemas de tratamento por lagoas aeradas de mistura seguidas por lagoas de decantação apresentam necessidade de grandes áreas para construção das lagoas e altos custos operacionais com produtos neutralizantes e consumo de energia para mecanização da aeração (SPERLING, 1996).

Em sua maioria os métodos de tratamento biológicos ou físico-químicos demonstraram ter baixa eficiência em efluentes de fecularia, devido à alta concentração

de sólidos em suspensão, presença de amido não extraído, celulose, carboidratos, compostos de nitrogênio, cianoglicosídeos e fibras insolúveis presentes no efluente (SAVITHA *et al.*, 2009).

Para que um processo de tratamento de efluentes contendo cianeto, como o efluente de fecularia seja efetivo algumas variáveis devem ser consideradas como: vazão do efluente, concentração do cianeto, espécies químicas, nível técnico dos empregados da empresa, níveis permitidos de lançamento e preço do processo de tratamento (ISMAIL *et al.*, 2009).

2.6 Processo de coagulação/floculação

Dentre os métodos de tratamento de água disponíveis, a coagulação e floculação (C/F) apresenta um baixo custo de implantação e consumo de energia, pois não requer maquinário complexo e possui simples operação, não se limitando à remoção de partículas mas também de outros poluentes, como compostos orgânicos, micro poluentes, óleos e gorduras (OLADOJA, 2015).

Nesse processo são utilizados coagulantes para desestabilizar uma dada solução de suspensão para a aglomeração de partículas, enquanto floculantes são utilizados para acelerar a taxa de floculação ou reforçar os flocos formados. Este tipo de tratamento é considerado um pré-tratamento que visa o condicionamento do despejo para o tratamento seguinte e tem por objetivo a remoção de substâncias coloidais, material sólido em suspensão (turbidez) e/ou dissolvido (cor) (BRATBY, 2006; VAZ *et al.*, 2010).

A fase de coagulação é definida como a de mistura rápida para que ocorra a distribuição uniforme do coagulante e todas as partículas tenham contato como o mesmo (ABNT-NBR 12216/1992).

A fase de mistura lenta ou floculação ocorre após a adição de polímeros de alto peso molecular (coagulantes), que por forças eletrostáticas agrupam as partículas em coagulados de estruturas maiores que sedimentam mais rápido devido à gravidade (FATEEN *et al.*, 2002).

A melhor relação entre dosagem de coagulante e pH ou condição ótima de coagulação, para cada variação de tratamento, deve ser obtida através de experimentação em *Jar Test* (Teste de Jarro). Para DI BERNARDO (2002), o processo

de coagulação/floculação é dependente do pH, existindo uma condição denominada “pH ótimo” de floculação que corresponde à situação em que as partículas coloidais apresentam menor quantidade de carga eletrostática superficial.

A ABNT-NBR 12216/1992, sugere que, as condições ideais de gradiente de velocidade e tempo de mistura rápida e lenta (TMR e TML) devem ser determinadas em ensaios laboratoriais, se não for possível recomenda um tempo de mistura rápida(TMR) < 5 min e tempo de mistura lenta 20 a 40 min (TML).

2.6.1 Coagulantes químicos

Coagulantes a base de metal (sais de alumínio e ferro) são os coagulantes comumente utilizados em operações de tratamento de água e efluente até o aparecimento do polímero sintético (MATSUI *et al.*, 2003; OLADOJA, 2015).

Os produtos químicos convencionais largamente aplicados em tratamento de águas residuais industriais podem ser classificados em dois grandes grupos: aditivos minerais inorgânicos e sais de metais (cloreto de polialumínio, cloreto férrico, sulfato ferroso, cloreto) e materiais poliméricos orgânicos que são empregados como floculantes. A principal vantagem do uso de coagulantes químicos é o baixo custo, com preço de mercado muito menor em comparação com outros materiais sintéticos (JOO *et al.*, 2007; LEE *et al.*, 2014).

As dosagens do coagulante sulfato de alumínio necessárias para o tratamento de efluentes domésticos e industriais variam de concentrações 150- 2000 mg L⁻¹, à medida que para o tratamento de água potável concentrações de 20-60 mg L⁻¹ apresenta-se eficiente (GUIDA *et al.*, 2007; SELÇUK *et al.*, 2004; RIZZO *et al.*, 2005).

Uma visão geral dos mecanismos de funcionamento destes coagulantes mostrou que os sais hidrolisam rapidamente até formarem várias espécies catiônicas, que são adsorvidas pelas partículas carregadas negativamente causando a neutralização de carga. Esta reação é essencial para a desestabilização das partículas, como as bactérias, vírus e partículas inorgânicas (OLADOJA, 2015; MATSUI *et al.*, 2003).

O uso de coagulantes inorgânicos pode causar importantes efeitos ambientais, como a produção de grandes volumes de hidróxido de metal (tóxico) gerando problemas de disposição, além do aumento na concentração do metal na água tratada. Estudos epidemiológicos e neuropatológicos recentes sugerem uma possível ligação

entre a neurotoxicidade do alumínio e da patogênese da doença de Alzheimer (BANKS *et al.*, 2006; WARD *et al.*, 2006).

2.6.2 Coagulantes naturais

Polímeros naturais são mais vantajosos do que os compostos inorgânicos, pois produzem flocos mais densos e compactos, reduzem a dose de coagulante inorgânico necessária. Coagulantes à base de plantas incluem, comumente, sementes Nirmali (*Strychnos potatorum*), *Moringa oleifera*, tanino e cactos (RENAULT *et al.*, 2009; YIN, 2010).

Para MATOS *et al.* (2004), o uso de coagulante natural no tratamento de águas residuais apresenta muitas vantagens em relação aos agentes químicos, particularmente a biodegradabilidade, a baixa toxicidade e o baixo custo.

Os polieletrólitos ou coagulantes naturais de origem orgânica são compostos constituídos de grandes cadeias moleculares, com sítios de cargas positivas ou negativas, sendo apenas os polieletrólitos catiônicos, que apresentam cargas positivas (BORBA, 2001; SPINELLI, 2001).

Geralmente coagulantes naturais apresentam um risco mínimo à saúde dos organismos vivos, pois são altamente biodegradáveis em comparação com coagulantes inorgânicos, além de apresentarem baixo custo. Coagulantes à base de plantas, tais como extrato de semente de mostarda, goma guar, *Moringa oleifera* e outros se revelaram eficazes para o tratamento de água potável e de águas residuais (SANGHI *et al.*, 2006; MUKHERJEE *et al.*, 2013).

Os polímeros utilizados no tratamento de água são solúveis em água e caracterizados por sua natureza iônica (catiônico, aniônico e não iônico). As estruturas dos polímeros catiônicos normalmente possuem grupos de amônia quaternários (BOLTO & GREGORY, 2007).

Segundo SÁNCHEZ-MARTÍN *et al.* (2010), a eficácia de remoção de turbidez do tanino é bastante estável ao longo da faixa de pH (4 a 9) pois, normalmente, coagulantes carregados positivamente tendem a sofrer uma diminuição na sua forma catiônica em valores de pH básicos.

Em um estudo realizado por YIN (2010), coagulantes naturais foram utilizados para o tratamento de águas superficiais com baixa turbidez (50-500 NTU), em dosagens

ótimas de 10 a 60 mg L⁻¹ e em pH básico de pH de 7 a 10, sendo seus resultados comparáveis aos coagulantes químicos em termos de eficiência do tratamento.

2.7 Ensaios de ecotoxicidade em efluentes

A utilização de uma bateria de bioensaios é uma ferramenta eficiente e essencial para a previsão de riscos ambientais para ecossistemas aquáticos utilizando diferentes espécies de microrganismos, invertebrados (FARRÉ e BARCELÓ, 2003; MELÓN *et al.*, 2010). Para OLIVEIRA *et al.* (2011) estes ensaios medem o tempo e os efeitos de diferentes concentrações de uma amostra em indivíduos de uma determinada espécie.

NIPPER (2000) e BORRELY (2001), classificam os ensaios de toxicidade a partir dos efeitos que os organismos apresentam durante o tempo de exposição à amostra de interesse em:

- Toxicidade Aguda: são ensaios de curta duração que abrangem apenas parte do ciclo de vida do organismo-teste; normalmente avaliam a mortalidade ou a imobilidade dos organismos, influenciam em reações bioquímicas, metabolismo, entre outros.
- Toxicidade Crônica: ensaios com exposição prolongada, que podem abranger todo o ciclo de vida dos organismos-teste; avaliam parâmetros subletais como reprodução, deformidades e o crescimento.

Os resultados obtidos em testes de toxicidade crônica são geralmente expressos como CENO, CEO ou CE₅₀ demonstrados na Tabela 2.2:

Tabela 2.2 - Parâmetros utilizados em testes de toxicidade (OLIVI, 2008) (continua)

| Parâmetro | Definição | Tempo de Exposição |
|------------------|--|--------------------|
| DL ₅₀ | Dose Letal Média: dose de amostra que causa mortalidade de 50% dos organismos no tempo de exposição e condições do teste. | 24 a 96 h |
| CL ₅₀ | Concentração Letal Média: concentração de amostra que causa mortalidade de 50% dos organismos no tempo de exposição e nas condições do teste. | 24 a 96 h |
| CE ₅₀ | Concentração efetiva média: concentração de amostra que causa um efeito agudo (imobilidade, por exemplo) a 50% dos organismos no tempo de exposição e nas condições do | 24 ou 48 h |

| CENO | teste. Concentração de Efeito não Observado: maior concentração de agente tóxico que não causa efeito deletério estatisticamente significativo nos organismos no tempo de exposição e nas condições do teste | 7 dias |
|-----------|---|--------------------|
| Parâmetro | Definição | Tempo de Exposição |
| CEO | Concentração de efeito observado: menor concentração de agente tóxico que causa efeito deletério estatisticamente significativo nos organismos no tempo de exposição e nas condições do teste. | 7 dias |

Existem várias metodologias para realização dos testes de toxicidade. Organizações internacionais padronizaram alguns testes, dentre estas organizações esta a Associação Francesa de Normalização (AFNOR), Sociedade Americana para Materiais e Testes (ASTM), Associação Americana de Trabalhos com Águas (AWWA), Instituto Alemão para Normalização (DIN), Organização Internacional para a Padronização (ISO) (OLIVI *et al.*, 2008). No Brasil, as normas relativas a testes ecotoxicológicos com organismos aquáticos são responsabilidade da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). Na Tabela 2.3 são apresentadas as principais normas técnicas em uso.

Tabela 2.3 – Principais normas da ABNT para ensaios de toxicidade e seus requisitos (OLIVEIRA, 2011) (continua)

| Norma | Tipo de Ensaio | Espécie | Duração | Efeito Observado | Expressão dos Resultados |
|----------------|----------------|--|--------------|---|---|
| NBR 12713:2009 | Agudo | <i>Daphnia similis e Daphnia magna</i> | 48 h | Imobilidade | CE ₅₀ , FT ou tóxico e não tóxico NBR 12648:2005 Crônico <i>Chlorella vulgaris</i> |
| NBR 12648:2005 | Crônico | <i>Chlorella vulgaris, Scenedesmus subspicatus e Pseudokirchneriella subcapitata</i> | 72 h ou 96 h | Inibição do crescimento da biomassa algácea | CENO, CEO, VC, CIp, FT ou tóxico e não tóxico |
| NBR 13373:2010 | Crônico | <i>Ceriodaphnia dubia</i> | 7 dias | Sobrevivência e reprodução | CENO, CEO, VC, CIp, tóxico e não tóxico, efeito agudo |
| NBR | Agudo | <i>Danio rerio</i> | 48 h | Letalidade | CE ₅₀ , FT ou tóxico |

| 15088:2 011 | | <i>Phimealespromelas</i> | | | e não tóxico |
|--------------------|-----------------------|---|----------------|--|---|
| Norma | Tipo de Ensaio | Espécie | Duração | Efeito Observado | Expressão dos Resultados |
| NBR 15499:2 007 | Crônico | <i>Daniorerio</i> <i>Phimealespromelas</i> | 7 dias | Letalidade (Daniorerio) e letalidade e crescimento (Pimephales promelas) | CENO, CEO , VC, CIP tóxico, não tóxico e efeito agudo |
| NBR 15411-1:2006 | Agudo | <i>Vibrio fischeri</i> | 30 min | Inibições de luminescência | CE ₂₀ , CE ₅₀ e FT |

Legenda: FT: (fator de toxicidade) - a menor diluição do efluente que não causa efeito deletério agudo aos organismos, num determinado período de exposição, nas condições de ensaio; CENO: concentração de efeito não observado; CE₀: concentração de efeito observado; VC: Valor crônico (é a média geométrica dos valores de CENO e CEO); CE₂₀: concentração de efeito 20%; CE₅₀: concentração de efeito 50%; CIP: concentração de inibição) - concentração nominal da amostra que causa redução de uma determinada porcentagem no desenvolvimento embriolarval dos organismos em relação ao controle (p = 12%, 25%, 50% ou outra porcentagem), nas condições de ensaio.

2.8 Carbono orgânico total

O carbono orgânico total (COT) é definido como qualquer composto que contém átomos de carbono, com exceção de CO₂ e substâncias relacionadas, sua medição proporciona um método rápido e preciso de determinar o grau de contaminação biológica das águas residuais, sendo um indicador do caráter orgânico do efluente (CHOUA *et al.*, 2010).

O COT é obtido pela oxidação do carbono orgânico dissolvido e particulado, logo, é uma medida direta da diversidade de compostos orgânicos em vários estados de oxidação em uma amostra de água, se tornando um bom indicador de qualidade de água (PARRON *et al.*, 2011; CETESB, 2014).

Os limites aceitáveis (Tabela 2.4) para o COT na Legislação Brasileira são estabelecidos pelo CONAMA - Resolução 357/2005 que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, e estabelece condições e padrões de lançamento de efluentes.

Tabela 2.4- Valores máximos de COT de acordo com a classe dos corpos hídricos CONAMA 357 (2005)

| Classes dos corpos hídricos | Valor máximo de COT |
|--------------------------------------|---------------------------|
| Águas Salinas/Salobras – Classe I | 3,0 mg L ⁻¹ C |
| Águas Salinas/ Salobras – Classe II | 5,0 mg L ⁻¹ C |
| Águas Salinas/ Salobras - Classe III | ≤ 10 mg L ⁻¹ C |

Em águas superficiais o teor de COT varia de 1 a 20 mg L⁻¹, elevando-se para até 1000 mg L⁻¹ nas águas residuais. Assim, uma alteração significativa deste parâmetro é um indicativo de novas fontes poluidoras (LIBANIO *et al.*, 2000).

O carbono orgânico é um substrato energético para muitos micro-organismos, e seu consumo agrava o problema de oxigênio dissolvido em corpos d'água, o que se torna uma ameaça para a vida aquática. Além disso, os custos de tratamento aumentam quando o carbono orgânico dissolvido nas águas residuais é alto (ALI *et al.*, 2005; MIRZOYAN *et al.*, 2010)

2.9 Processo de separação por membranas

Os sistemas convencionais de tratamento de água e efluentes para remoção de partículas coloidais como coagulação, floculação e sedimentação não são efetivos para desinfecção. Devido a sua capacidade de retenção de materiais variando de 1Å a 10µm, os processos de separação por membranas são uma alternativa eficiente para o tratamento terciário de águas residuárias (SASTRE *et al.*, 2008; CHIEMCHAI SRI *et al.*, 2005). A membrana desempenha o papel de uma barreira física que permite que determinados compostos passem através da mesma, esta eficiência de remoção depende das suas propriedades físicas e/ou químicas. Os componentes que passam através das membranas são denominados como permeado, enquanto o soluto retido é a retentado (BASILE & NUNES, 2011).

As membranas podem ser classificadas em: microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF), osmose inversa (OI), diálise (D), permeação de gases (PG) e pervaporação (PV). A aplicação e a eficiência destes dependem da morfologia da membrana, natureza do material e força motriz utilizada (HABERT *et al.*, 2006). A classificação das membranas mais utilizadas na área de saneamento básico é apresentada na Tabela 2.5.

Tabela 2.5 - Principais diferenças entre os processos comerciais de membranas que são utilizados no tratamento de água e esgoto (SCHNEIDER *et al.*, 2001; HABERT *et al.*, 2006). Adaptado

| Membrana | Força Motriz | Porosidade | Mecanismo de Separação | Material retido |
|-----------------|-------------------------|---------------------------|-------------------------------|--|
| Microfiltração | ΔP (0,5 – 2atm) | 0,1 μm – 0,2 μm | Por tamanho | Protozoários, bactérias, vírus (maioria), partículas Moléculas Massa molar > 500k Da (0,01 μm). |
| Ultrafiltração | ΔP (1-7 atm) | 1.000 – 100.000 Da | Por tamanho | Material removido na MF + colóides + totalidade de vírus Macromoléculas Massa molar >5.000 Da |
| Nanofiltração | ΔP (5– 25 atm) | 200 – 1.000 Da | Por tamanho | Íons divalentes e trivalentes, moléculas orgânicas com tamanho maior do que a porosidade media da membrana |
| Osmose inversa | ΔP (15– 80 atm) | < 200 Da | Sorção/difusão | Íons, praticamente toda a matéria orgânica |

Uma configuração padrão do uso de membranas em tratamento de efluentes é sua aplicação como tratamento terciário após um sistema de purificação convencional, para que não ocorra o desgaste e/ou entupimento precoce das mesmas (NICOLAISEN, 2002).

Para membranas porosas a eficiência de remoção está associada aos tamanhos dos poros e das espécies presentes. Nas membranas densas compostas ou não, a capacidade seletiva depende da afinidade do material da membrana com o permeado e da difusão das mesmas através do filme polimérico (HABERT *et al.*, 2006).

BHATTACHARYA *et al.* (2013), pesquisaram a utilização de membranas de microfiltração compostas de poliimida e alcançaram 99,7% de remoção de turbidez com pressão de 1 bar. GIACOBBO *et al.* (2015), no tratamento de efluente de vinícolas combinaram o processo de filtração a vácuo com membranas de poliimida MF108 (PAM-MEMBRANAS) a pressão de 1 bar e obtiveram remoções de 84% para turbidez e 47,1% para sólidos totais.

Em estudo realizado no tratamento de efluente têxtil SUMISHA *et al.* (2015), utilizaram uma membrana de ultrafiltração (poli éter sulfona) a uma pressão de 5 bar e obtiveram remoções de 98% de turbidez e 88% de DQO. Também utilizando membrana de poli éter sulfona SALAHI *et al.* (2015) visando o tratamento de águas residuais oleosas, obtiveram remoções de 99,2% de turbidez e 83,1% de DQO para a pressão de operação 3 bar.

2.9.1 Fouling em membranas

O “*fouling*” pode ser entendido como a diminuição do fluxo de permeado ou aumento da pressão transmembrana durante um processo de separação. A extensão deste fenômeno depende da natureza da solução, do tipo de membrana, mas, principalmente das condições de operação do sistema (RADJENOVIC *et al.*, 2008; HABERT *et al.*, 2006).

Quando o depósito de partículas na superfície da membrana encobre os poros da superfície da membrana, as partículas irão restringir a passagem das moléculas de água e a permeabilidade da mesma pode ser reduzida. O acréscimo da incrustação depende fortemente das propriedades da solução de alimentação, materiais de membrana e condições operacionais (HUANG *et al.*, 2007; BABU & GAIKAR, 2001).

Tal fenômeno segundo MOHAMMAD *et al.* (2012), causa o aumento da resistência da membrana ao fluxo que provoca um decréscimo contínuo do mesmo com o tempo de operação e aumento do custo de operação (Figura 2.3). De acordo com RADJENOVIC *et al.* (2008) as principais causas do *fouling* ou incrustamento são:

- a. Adsorção de macromoléculas e material coloidal;
- b. Crescimento de biofilme na superfície da membrana;
- c. Envelhecimento da membrana;
- d. Entupimento padrão: Partículas menores que os poros depositam-se nas paredes interiores do poro, diminuindo o tamanho do poro;

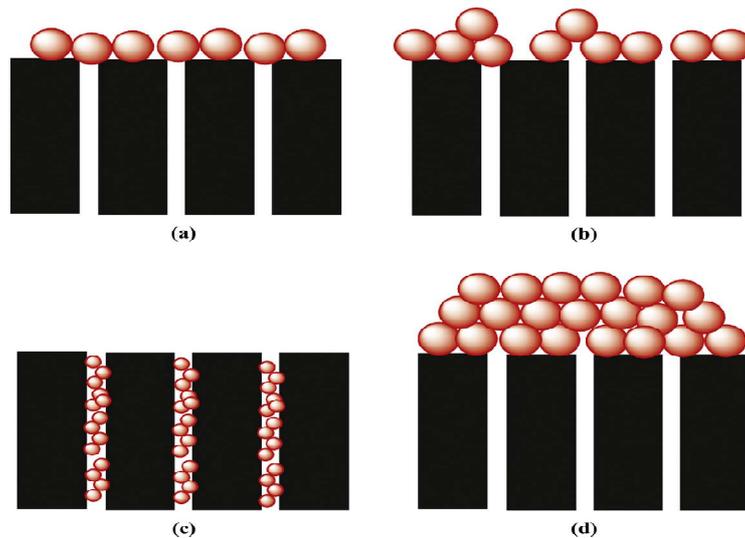


Figura 2.3- Tipos de *fouling* em membranas causado por acúmulo de sólidos: (a) bloqueio completo dos poros, (b) bloqueio intermediário do poro, (c) constrição dos poros (d) formação da camada de torta. Adaptado de NG-YIN *et al.* (2014).

2.10 Reuso de água na indústria

As atividades industriais no Brasil consomem aproximadamente 20% de água, sendo que, pelo menos 10% é extraída diretamente de corpos d'água e mais da metade é tratada de forma inadequada ou não recebe nenhuma forma de tratamento (CIRRA, 2014). A fim de encontrar soluções para lidar com a escassez de água, uma das práticas de gestão mais promissoras a serem exploradas é a reutilização das águas residuais (PEREIRA *et al.*, 2002).

No Brasil a RESOLUÇÃO Nº 54/2005 CNRH estabelece critérios gerais visando reuso direto não potável de água, que em seu artigo 3º define o “Reuso para fins industriais como a utilização de água de reuso em processos, atividades e operações industriais”.

Porém, não houve sua regulamentação definindo padrões e parâmetros, o que para MANCUSO & SANTOS (2003), é a carência mais significativa que restringe a universalização da prática em nosso país de modo a orientar e promover a prática do reuso de água.

Segundo FILHO *et al.* (2007), o reuso pode ser direto ou indireto, conforme as definições a seguir:

- Reuso indireto planejado da água: quando os efluentes depois de tratados são descarregados de forma planejada nos corpos de águas superficiais ou subterrâneas, para

serem utilizadas à jusante, de maneira controlada, no atendimento de algum uso benéfico.

- Reuso direto planejado das águas: ocorre quando os efluentes, depois de tratados, são enviados diretamente de seu ponto de descarga até o local do reuso, não sendo lançados no meio ambiente. É o caso com maior ocorrência, destinando-se a uso em indústria ou irrigação.

Os fatores que irão determinar a qualidade da água em sistemas de reuso são: os processos produtivos, odor, cor, características físico-químicas e biológicas, o nível de tratamento das águas residuais. Juntamente com um planejamento adequado, levantamento das necessidades de água em cada etapa dos processos industriais e parâmetros de qualidade requerida, pode-se reutilizar a água até mesmo no processo que a gerou (GARCIA & PARGAMENT, 2015; MIERZWA, 2002).

O manual de reuso de água da Agência Ambiental Americana (*Environmental Protection Agency* - EPA, 2004) apresenta algumas sugestões de diretrizes (Tabela 2.7) como: processos de tratamento de efluentes; qualidade da água para reuso; monitoramento; e as distâncias mínimas para proteger as fontes de água potável de contaminações e as pessoas de riscos à saúde.

Conforme JUNIOR (2006), para a implantação destas práticas se faz necessário primeiramente diminuir o desperdício de água nos processos, pois o reuso não repõe integralmente a necessidade de água de uma planta industrial, uma vez que existem limitações de ordem técnica, operacional e ambiental que restringem a utilização em sistemas internos (fechado). A importância de uma alta vazão do fluxo tangencial sobre as superfícies das membranas é deslocar os compostos acumulados evitando a obstrução dos poros, contudo a eficiência do sistema de filtração depende principalmente das pressões exercidas (ROCHA, 2003).

O uso de efluentes secundários tratados corresponde a apenas 17% da demanda de água não potável pelas indústrias, e estes podem ser utilizados em sistemas de refrigeração e outros usos menos restritivos, tais como lavagem de pisos, equipamentos, e como água de processo em indústrias mecânicas e metalúrgicas (HESPANHOL, 2002).

Em estudo de implantação do reuso dos efluentes em circuito fechado de uma indústria de reciclagem de plásticos realizado por BORDANALLI & MENDES (2009), foi demonstrada a viabilidade e exequibilidade do tratamento, por coagulação com o uso

de hidroxiclreto de alumínio (PAC) e polieletrólito auxiliar, decantação e filtração em manta geotêxtil. WEBER *et al.* (2010), conduziram um estudo de uso racional e reuso da água em uma indústria de papel ondulado em que o consumo médio de água foi reduzido em 45%.

2.11 Enquadramento para lançamento e reuso de águas

Empresas, indústrias, assim como instituições públicas, tem como responsabilidade atender aos requisitos contidos na legislação ambiental vigente. Abaixo são apresentadas as legislações referentes ao enquadramento para o lançamento de efluentes e reuso de águas.

Os parâmetros para lançamento de efluentes são definidos pela classificação dos corpos hídricos dispostos na resolução CONAMA 357/2005 alterada e complementada pela resolução CONAMA 430/2011, que dispõe sobre as diretrizes ambientais para o enquadramento dos corpos de água, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes.

Na Resolução 430/2011 que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a 357/2005, em seu artigo 3º:

Art. 3º Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos nesta Resolução e em outras normas aplicáveis.

O Conselho Estadual de Meio Ambiente (CEMA/IAP) do estado do Paraná através da Resolução 070/2009 em seus artigos 1º e 2º:

Art. 1º Estabelecer critérios, procedimentos e premissas para o lançamento de efluentes líquidos no meio ambiente, bem como as condições e exigências para o Sistema de Automonitoramento de efluentes líquidos.

Art. 2º Para os parâmetros DBO₅, DQO e outros inerentes à atividade ou empreendimento deverão ser atendidos os valores das concentrações constantes da Tabela 1.

Apesar da falta de regulamentação dos padrões na legislação nacional de reuso, existe a norma técnica ABNT-NBR-13.969 de 1997, apresentada na Tabela 2.6, foi a primeira regulamentação de reuso da água no Brasil, sendo os padrões de qualidade divididos em quatro classes.

Tabela 2.6 – Classes de água de reuso e padrões de qualidade (NBR-13.969/1997)

| Água de Reuso | Aplicações | Padrões de Qualidade | Tratamento Necessário |
|----------------------|---|---|--|
| Classe 1 | Lavagem de carros; contato direto do usuário com água; aspiração de aerossóis | Turbidez < 5 uT Coli Termotolerantes < 200 NMP/100 mL Sólidos Dissolvidos Totais < 200 mg L ⁻¹ pH entre 6 e 8 Cloro residual entre 0,5 mg L ⁻¹ a 1,5 mg L ⁻¹ | - Tratamento aeróbio seguido por filtração convencional e cloração -Pode substituir filtração convencional por membrana filtrante |
| Classe 2 | Lavagem de pisos e calçadas; irrigação de jardins; manutenção de lagos e canais paisagísticos, exceto chafarizes | Turbidez < 5 uT Coliformes Termotolerantes < 500 NMP/100 mL Cloro residual superior a 0,5 mg L ⁻¹ | -Tratamento biológico seguido de filtração de areia e desinfecção -Pode substituir filtração convencional por membrana filtrante |
| Classe 3 | Descargas em vasos sanitários | Turbidez < 10 uT Coliformes Termotolerantes < 500 NMP/100 mL | -Tratamento aeróbio seguido de filtração e desinfecção |
| Classe 4 | Irrigação de pomares, cereais; forragens, pastagem para gados e outros cultivos através de escoamento superficial ou por sistema de irrigação pontual | Coliformes Termotolerantes < 5000 NMP/100 mL Oxigênio dissolvido > 2,0 mg L ⁻¹ | -Não tem necessidade de tratamento -As aplicações devem ser interrompidas pelo menos 10 dias antes da colheita |

Na Tabela 2.7 são apresentadas as classes de reuso e os padrões de qualidade para fins industriais sugeridas pela Agência Ambiental Americana (EPA, 2004):

Tabela 2.7 - Diretrizes para água de reuso estabelecidas pela Agência Ambiental Americana (EPA, 2004)

| Tipo de Reuso | Tratamento | Qualidade Água Recuperada | Monitoramento da Água Recuperada | Distância de Segurança | Comentários |
|---|--|--|--|---|--|
| Reuso industrial (resfriamento de uma passagem) | -Secundário -Desinfecção | -pH entre 6 e 9 -DBO $\leq 30 \text{ mg L}^{-1}$ -SST $\leq 30 \text{ mg L}^{-1}$ ≤ 200 coliformes termotolerantes por 100 ml - Cloro residual mínimo 1 mg L^{-1} | -pH semanal -DBO semanal -SST diário -Coliformes diário - Cloro residual contínuo | 90 m da área de acesso ao público | - Gotas de aspersão não devem alcançar locais de acesso de operários. |
| Reuso industrial (torres de resfriamento) | -Secundário -Desinfecção -Coagulação química e filtração podem ser necessárias | - Variáveis dependem da taxa de recirculação -pH entre 6 e 9 -DBO $\leq 30 \text{ mg L}^{-1}$ -SST $\leq 30 \text{ mg L}^{-1}$ - ≤ 200 coliformes termotolerante por 100 mL - Cloro residual 1 mg L^{-1} | -pH semanal -DBO semanal - SST diário - Coliformes diário -Cloro Residual contínuo | 90 m da área de acesso ao público (pode ser reduzido ou eliminado se houver alto grau de desinfecção) | - Gotas de aspersão não devem alcançar locais de acesso de operários - Tratamento adicional para evitar incrustação, corrosão, crescimento biológico e espumas. |

3 MATERIAS E METODOS

3.1 Coleta e caracterização do efluente

O efluente utilizado nos experimentos foi gentilmente cedido por uma indústria processadora de mandioca localizada no oeste do Estado do Paraná. As coletas do efluente foram realizadas de acordo com o guia nacional de coletas e preservação de amostras das agências CETESB/ANA (2011), e armazenadas em galões de polipropileno de 50 litros.

Quatro coletas de efluente foram realizadas em datas distintas para a realização dos experimentos de: i) caracterização e seleção de coagulante/floculante; ii) ensaios preliminares seleção do coagulante e planejamento experimental; iii) ensaios de filtração e; iv) combinação coagulação/floculação/membranas.

Os procedimentos analíticos foram realizados em duplicata, também conforme metodologias do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005). O efluente coletado foi submetido a ensaios de caracterização, sendo os parâmetros físico-químicos analisados apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Parâmetros físico-químicos e métodos analíticos adotados para a caracterização do efluente (continua)

| Parâmetro | Unidade | Método | Procedimento | Equipamento utilizado |
|------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|-----------------|--|
| Alcalinidade Total | mg L ⁻¹ | Titulométrico | Carmouze (1994) | |
| Carbono Orgânico Total | mg O ₂ L ⁻¹ | Oxidação catalítica ^b | (APHA - 5310 C) | Analizador de carbono Shimadzu TOC-L |
| Condutividade | µScm ⁻¹ | Conduímetro ^c | (APHA- 2510 B) | Conduímetro Tecnal (modelo R-TEC-04P-MP); |
| Cor aparente | mg Pt-Co L ⁻¹ | Colorimétrico ^d | (APHA- 8025) | Espectrofotômetro (Modelo Hitachi U-1800); |
| Cloreto Total | mg L ⁻¹ | Titulométrico | Carmouze (1994) | |
| DBO | mg O ₂ L ⁻¹ | Titulométrico ^a | (APHA - 5210 B) | |

| Parâmetro | Unidade | Método | Procedimento | Equipamento |
|--------------------------|-----------------------------------|---|--|--|
| DQO | mg O ₂ L ⁻¹ | Colorimétrico em refluxo fechado ^d | (APHA 2005)-5220 D | Espectrofotômetro (Hitachi U-1800) |
| Fósforo Total Dissolvido | mg L ⁻¹ | Colorimétrico | Mackereth <i>et al.</i> (1978) | Espectrofotômetro (Vision SB-1810-S) |
| Íon cianeto (livre) | mg L ⁻¹ | Colorimétrico | (8027 Piridina-Pirazalone Kit-Hach Cyaniver) | Espectrofotômetro (Hitachi U-1800) |
| Nitrogênio Total | mg L ⁻¹ | Titulométrico | Mackereth <i>et al.</i> (1978) | |
| pH | - | Potenciométrico | (APHA4500-OG) | pHmetro digital Digimed (Modelo DM-22); |
| Sólidos Totais | mg L ⁻¹ | Gravimétrico | (APHA -2540 C) | |
| Sólidos Fixos e Voláteis | mg L ⁻¹ | Gravimétrico | (APHA- 2540 E) | |
| Sólidos Sedimentáveis | mL (L h) ⁻¹ | Gravimétrico | (APHA 2540 F) | |
| Temperatura | °C | Termométrico | (APHA - 2550 B) | Termômetro Incoterm (Modelo ASTM 8C-86); |
| Turbidez | NTU | Nefelométrico | (APHA- 2130 B) | Turbidímetro (Modelo 2100P) |

3.2 Agente coagulante/floculante

Cinco coagulantes naturais de caráter catiônico, um coagulante inorgânico e um floculante (co-polímero) foram avaliados no tratamento do efluente de fecularia (Anexo A-fichas técnicas). Os coagulantes naturais foram cedidos pelas empresas Acqua Química (Acquapol WW e S5T) e Tanac S.A (Tanfloc POP, ST e SG), todos extraídos da casca da Acácia negra (*Acácia mearnsii de wild*) com pH de operação na faixa de 4,5 a 8 (BELTRÁN-HEREDIA *et al.*, 2011).

Segundo BELTRÁN-HEREDIA & MARTIN (2010), os coagulantes Tanfloc são modificados quimicamente para introduzir um nitrogênio quaternário para torná-lo catiônico através da reação de Mannich relatada sob patente (LAMB & DECUSATI, 2002). Na Figura 3 é apresentada a reação genérica de Mannich:

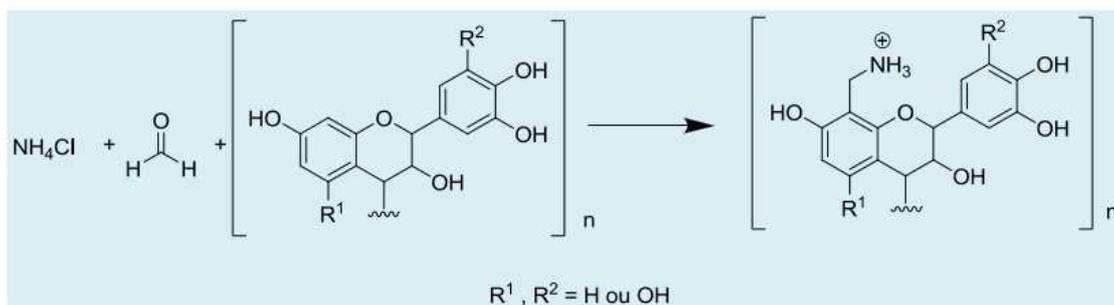


Figura 3.1 -Reação de obtenção do polímero orgânico catiônico via reação de Mannich. Adaptado MANGRICH *et al.*(2014).

O coagulante inorgânico utilizado foi o sulfato de alumínio ($Al_2(SO_4)_3$ 14 a 18 H₂O P.A da Cinética Química), com pH de operação entre 5,5 e 8 (FERNANDES *et al.*, 2010) e o floculante, co-polímero de acrilamida ZETAG[®] 8185 (BASF), com pH de operação entre 4 e 9 (BASF, 2013).

3.2.1 Preparo da solução padrão dos coagulantes e do floculante

A solução padrão de cada coagulante natural SL, POP e SG (comercializados na forma sólida) foi preparada dissolvendo-se 2 g de cada coagulante em água destilada (Quimis modelo (Q-341-25), e completando o volume para 50 mL. A solução padrão para os coagulantes naturais WW e S5T (comercializados na forma líquida) foi preparada retirando-se alíquota de 5 mL e diluindo-se em água destilada, completando o volume para 50 mL.

A solução padrão do coagulante químico foi semanalmente preparada dissolvendo-se 2 g do sulfato de alumínio em pó ($Al_2(SO_4)_3$) em água destilada e completando o volume para 50 mL, sendo mantida a 4 °C conforme GRAHAM *et al.* (2008).

As diferentes concentrações do co-polímero catiônico ZETAG[®] 8185 foram obtidas dissolvendo-se o pó (0,1g;0,01g; 0,05g; 0,5g;1g; 1,5g)em 100 mL de água destilada, mantidas sob agitação magnética (TE-089 Tecnal) durante 30 min até sua completa dissolução.

3.2.2 Seleção dos coagulantes e tempo de sedimentação

A seleção dos coagulantes baseou-se em avaliar as dosagens em relação a redução de cor e turbidez no tratamento do efluente ao longo tempo de sedimentação. Os ensaios de coagulação/floculação foram realizados para os cinco coagulantes naturais (SL, POP, SG, WW e S5T), o sulfato de alumínio e o ZETAG 8185[®] em cinco diferentes concentrações, conforme apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Concentrações utilizadas para triagem dos coagulantes

| Coagulante/Floculante | Concentração (mg L ⁻¹) | | | | |
|---|------------------------------------|-----|-----|-----|-----|
| SL, POP, SG, WW e S5T | 160 | 320 | 480 | 640 | 800 |
| Al ₂ (SO ₄) ₃ | 160 | 320 | 480 | 640 | 800 |
| ZETAG 8185 [®] | 1 | 10 | 50 | 100 | 150 |

Os ensaios foram realizados no equipamento Jar Test (modelo JT102-Milan), empregando-se em cada cuba um volume de 500 mL de amostra do efluente.

As condições de operação dos ensaios de coagulação/floculação foram estabelecidas uma mistura rápida de 120 rpm durante 2 minutos e seguido de uma mistura lenta de 20 rpm por 15 min. Experimentos sem adição de coagulante ou co-polímero na amostra de efluente foram conduzidos simultaneamente como controle (branco). Todos os experimentos foram realizados sem correção do pH do efluente em temperatura ambiente e em duplicata.

Posteriormente ao ensaio de coagulação/floculação, amostras de sobrenadante (60 mL do efluente tratado) foram retiradas a cada 5 minutos até completar 20 minutos de sedimentação dos flocos. Sendo avaliados a redução de cor aparente ($uH = \text{mg Pt-Co L}^{-1}$) e turbidez (NTU) e também analisada a variação do pH do efluente.

Após a esse procedimento, a mistura foi transferida para cone Imhoff e deixada em repouso por 60 minutos e então realizada a leitura no próprio cone quanto ao volume do lodo formado, as leituras foram realizadas em intervalos de cinco minutos durante 20 minutos.

A eficiência dos coagulantes e do floculante no tratamento do efluente foi quantificada em termos de porcentagem de remoção de cor e turbidez, calculada utilizando a Equação (3.1).

$$\text{Eficiência} = \left\{ \left(\frac{\text{Valor}(\text{controle}) - \text{Valor}(\text{amostra})}{\text{Valor}(\text{controle})} \right) \right\} * 100 \quad (3.1)$$

Uma análise de variância (ANOVA, teste de Tukey HSD) foi realizada para avaliar quais tratamentos foram significativos, comparando as médias de remoção de cor e turbidez entre as concentrações dos coagulantes estudados, no tempo de sedimentação anteriormente selecionado, utilizando o software Statistica[®] versão 7.0 para um nível de significância de 5% ($p < 0,05$).

3.3 Planejamento experimental de Plackett & Burman

Buscando identificar as variáveis mais significativas no processo de coagulação/floculação do efluente de fecularia estudado, foi utilizado um planejamento experimental saturado de Plackett & Burman (PB12), composto de 12 ensaios com quatro repetições no ponto central e dois níveis (-1 e +1). Este tratamento estatístico foi aplicado ao coagulante natural e o inorgânico sulfato de alumínio combinado ao co-polímero ZETAG 8185[®].

Também foi realizado um ensaio utilizando apenas o floculante ZETAG 8185[®]. Em todos os ensaios foi utilizado um volume de 500 mL de amostra de efluente e um tempo de sedimentação de 15 minutos.

No planejamento, os níveis para o parâmetro pH variaram de 4,5 a 6,5 a fim de contemplar a faixa de operação dos coagulantes e do co-polímero, segundo informações das empresas fornecedoras. Além disso, o efluente natural apresenta valor de pH em torno da faixa avaliada, o que requer menores custos para o ajuste deste parâmetro. As concentrações do coagulante empregadas no planejamento experimental foram baseadas nos melhores resultados obtidos nos ensaios para a seleção dos coagulantes (item 3.2.2).

As variáveis, velocidade de mistura rápida e lenta, e tempo de mistura rápida e lenta utilizados no planejamento foram estabelecidos com base na literatura (HEREDIA & MARTIN, 2009; DONG *et al.*, 2014; GUIDA *et al.*, 2007). Na Tabela 3.3 são apresentadas as faixas de valores reais e codificados utilizados nos ensaios e na Tabela 3.4 a matriz do planejamento experimental (PB 12).

Tabela 3.3 – Faixas de valores reais e codificados utilizados no planejamento (PB 12)

| Código | Variável | Nível | | |
|-----------------|---|-------|-----|-----|
| | | -1 | 0 | 1 |
| X ₁ | Concentração do Coagulante (mg L ⁻¹) | 0 | 320 | 640 |
| X ₂ | Velocidade de Mistura Rápida (rpm) | 120 | 150 | 180 |
| X ₃ | Velocidade de Mistura Lenta (rpm) | 10 | 20 | 30 |
| X ₄ | pH | 4,5 | 5,5 | 6,5 |
| X ₅ | Tempo de Mistura Lenta (min) | 10 | 15 | 20 |
| X ₆ | Tempo de Mistura Rápida (min) | 1 | 3 | 5 |
| *X ₇ | Concentração de Co-polímero (mg L ⁻¹) | 0 | 5 | 10 |

*Associado ao coagulante inorgânico e ao natural.

O co-polímero foi adicionado ao efluente após o tempo de mistura rápida conforme descrito por KIM *et al.* (2014), sendo o sobrenadante (60 mL) coletado após o tempo de sedimentação (15 minutos) e quantificado a redução dos parâmetros cor e turbidez (variáveis resposta). Todos os experimentos foram realizados em temperatura ambiente $\pm 25^{\circ}\text{C}$, e o pH ajustado utilizando solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Vetec (100 ppm).

Tabela 3.4 – Matriz do Planejamento Saturado de Plackett & Burman (PB 12)

| Ensaio | X ₁ | X ₂ | X ₃ | X ₄ | X ₅ | X ₆ | X ₇ |
|--------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 1 |
| 2 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 |
| 3 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 |
| 4 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 |
| 5 | 1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 |
| 6 | 1 | 1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 |
| 7 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 | 1 | 1 |
| 8 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 | 1 |
| 9 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 |
| 10 | 1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 |
| 11 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 |
| 12 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 |
| 13 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 14 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 15 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 16 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

3.3.1 Planejamento fatorial completo 2^k

Após a seleção das variáveis mais significativas no processo de coagulação/floculação pelo planejamento de Plackett & Burman (PB12), foi realizado um planejamento fatorial completo 2^k para o coagulante natural Tanfloc POP e o inorgânico ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), de modo a definir uma região da área de influência das variáveis.

As variáveis respostas utilizadas no planejamento foram a eficiência de remoção de cor (mg Pt-Co L^{-1}), turbidez (NTU) e DQO (mg L^{-1}) avaliados por meio do Gráfico de Pareto e Tabela de efeitos. Também foi analisado o modelo (regressão) gerado pela análise de variância (ANOVA) e o grau de ajuste determinado pelo teste F, que se baseia em relacionar o valor de F calculado (F_{calc}) com o valor de F tabelado (F_{tab}) (ANEXO B).

Antes de realizar o teste F e validar o modelo obtido, é necessário analisar o comportamento dos resíduos, averiguando se os resíduos distribuem-se de forma aleatória em torno do zero e se não há presença de *outliers*, sendo esta análise realizada por meio de gráficos (VAZ, 2009).

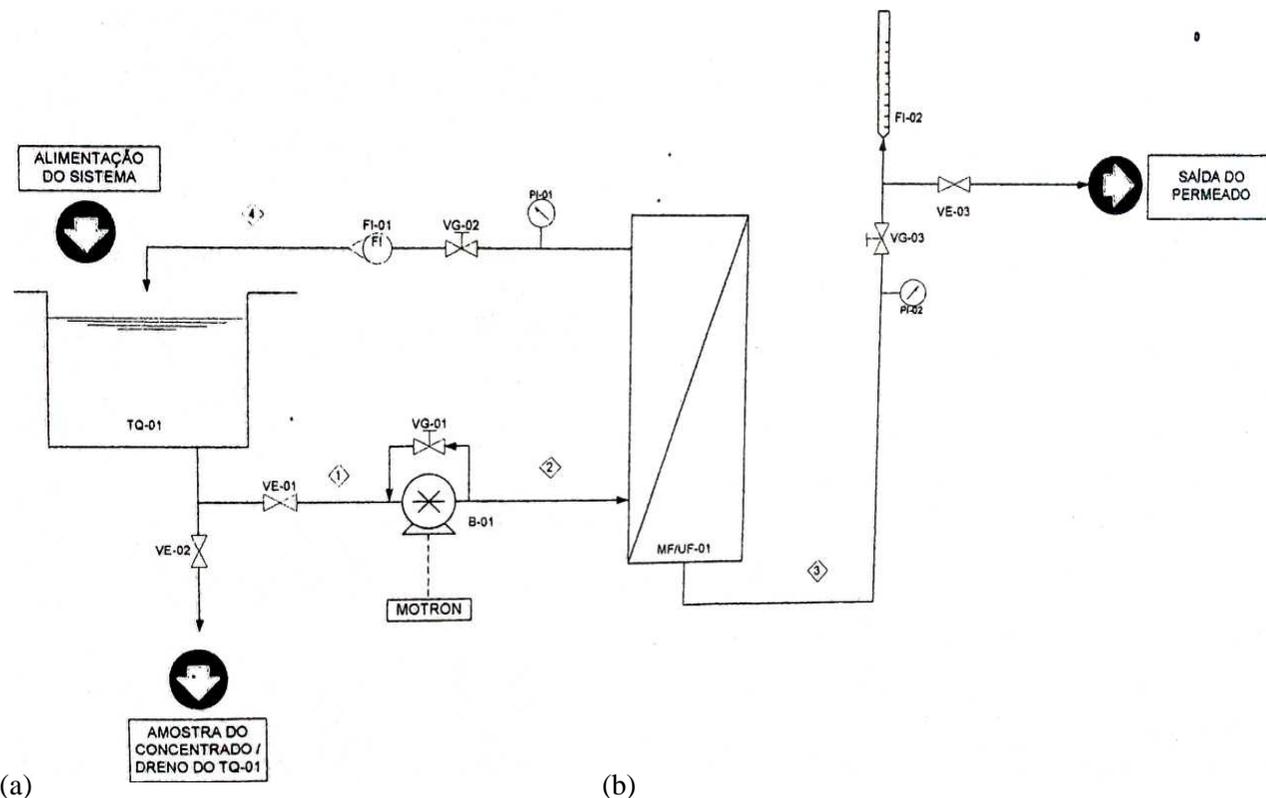
3.4 Processo de separação por membranas

Realizado o tratamento do efluente pelo processo de coagulação/floculação nas melhores condições experimentais selecionadas no planejamento experimental completo, o sobrenadante foi coletado e submetido a uma etapa de separação por membranas.

3.4.1 Unidade experimental

Na Figura 3.1-(a) e (b) é apresentada uma foto do módulo de bancada de microfiltração/ultrafiltração e um diagrama esquemático do funcionamento do equipamento. O módulo de filtração é composto por: TQ-01: tanque de alimentação (5 L, sem controle de temperatura); bomba diafragma (220 L h^{-1} – 5 bar máx.); manômetro

indicador de pressão de permeado e concentrado (-1 a 5 bar); indicador de vazão de concentrado. (Rotâmetro 0,4 a 4 L min⁻¹); indicador de vazão de permeado; mangueiras para conexões na unidade e válvulas gaveta para controle de pressão (permeado e concentrado).



| | | | | | | | |
|---|--------------------------------------|---|--|----|--|----|---|
| 1 | TQ-01 Tanque PP-5L | 5 | FI-02 Indicador de vazão do permeado | 9 | VG-01 Controle de pressão da B-01 | 13 | FI-01 Indicador de vazão do retido 0,4 a 4LPM |
| 2 | VE-02- Bloqueio de permeado | 6 | PI-01 Indicador de pressão (concentrado)-1 a 5 bar | 10 | VG-02 Controle de Pressão do concentrado | | B-01 Bomba diafragma 220 L/h; 5 bar |
| 3 | VE-01- Válvula de abertura do tanque | 7 | PI-02 Indicador de Pressão (permeado) - 1 a 5 bar | 11 | VG-03 Controle de pressão do permeado | | |
| 4 | Membrana | 8 | VE-03 Bloqueio de permeado para leitura de vazão | 12 | Micro controlador | | |

Figura 3.2 – (a)Modulo experimental; (b) Diagrama esquemático da unidade experimental de filtração por membrana (Pam Membranas Seletivas Ltda. 2011)

3.4.2 Características das membranas

As características das membranas de microfiltração (MF) e ultrafiltração (UF) utilizadas nos experimentos de tratamento do efluente e fornecidos pelo fabricante PAM Membranas Ltda são apresentadas na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 – Características das membranas de microfiltração e ultrafiltração (Pam Membranas Seletivas, 2012)

| | MF108 | UF104 |
|--|--------------|---------------------|
| Geometria | Fibra oca | Fibra oca |
| Material | Poli (imida) | Poli (éter sulfona) |
| Camada seletiva | Externa | Externa |
| Tamanho Médio dos poros (μm) | 0,40 | - |
| Diâmetro de corte (KDa) | - | 50 |
| Comprimento útil (mm) | 260 | 260 |
| Área de Filtração (m^2) | 0,09 | 0,027 |
| Empacotamento ($\text{m}^2 \text{m}^{-3}$) | 1000 | 300 |
| Temperatura máxima ($^{\circ}\text{C}$) | 55 | 55 |
| Pressão máxima (bar) | 5 | 5 |
| pH de operação | 2 a 13 | 2 a 13 |

A permeabilidade hidráulica das membranas de UF e MF foram obtidas a partir do fluxo de permeado utilizando água deionizada, então calculada de acordo com (Equação 3.2) que fornece informação do transporte de componentes através da membrana em função da pressão aplicada.

$$K = \frac{J}{\Delta P} \quad (3.2)$$

Em que:

- K Permeabilidade hidráulica ($\text{L m}^{-2} \text{h}^{-1} \text{bar}^{-1}$);
- J Fluxo de permeado através da membrana ($\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$);
- P Pressão (bar).

3.4.3 Procedimento experimental de filtração do efluente

Os ensaios foram realizados com volume de 2 L de efluente do sobrenadante da coagulação/floculação nas condições selecionadas no planejamento experimental, em sistema batelada e temperatura ambiente (≈ 24 °C), sendo o fluxo retentado e permeado retornado ao tanque de alimentação durante a operação do módulo. Nesse período, o fluxo de permeado foi medido em intervalos de tempo de 10 minutos nas diferentes pressões. As pressões de operação adotadas nos ensaios de microfiltração (MF) e ultrafiltração (UF) do efluente foram de 0,6, 1,0 e 1,4 bar.

Para avaliar e comparar a qualidade do permeado obtido por cada membrana, foram desenvolvidos experimentos em duplicata nas mesmas pressões e volume de efluente, e vazão de $0,5 \text{ L min}^{-1}$ para microfiltração e $0,8 \text{ L min}^{-1}$ para ultrafiltração.

As coletas de amostras de permeado foram realizadas quando o fluxo do permeado ($\text{L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$) em função do tempo se apresentou constante, retirando-se cerca de 200 mL de permeado por ensaio, para análise dos parâmetros pH, cor, turbidez, DQO, COT, cianeto, sólidos totais. Para o ensaio com maior remoção dos parâmetros anteriores foram analisados coliformes totais e termotolerantes, cloro residual e a toxicidade.

Os resultados de eficiência de remoção obtidos para os parâmetros analisados foram comparados com a legislação vigente quanto aos índices para reuso da água na indústria. Para tanto, é necessário definir a qual classe a água tratada pelo processo combinado de coagulação/floculação/membranas se enquadra e avaliar o possível reuso destas águas oriundas do processamento da mandioca.

Para cada ensaio de filtração (MF ou UF) foram realizadas medidas do fluxo utilizando água deionizada com a membrana limpa e suja (após término do experimento com efluente). As temperaturas da água utilizada para limpeza e também do efluente foram previamente medidas.

3.4.4 Parâmetros e índices de desempenho

Para a determinação do desempenho das membranas utilizadas no tratamento do efluente foram avaliados os parâmetros fluxo de permeado, permeabilidade hidráulica, eficiência de remoção e *fouling*.

O fluxo de permeado representa a medida de vazão do permeado ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$) através da membrana, sendo determinado pela variação de pressão aplicada. É calculado de acordo com a equação 3.3 (CHERYAN, 1998):

$$J_p = \frac{V_p}{tA} \quad (3.3)$$

Em que:

- J_p Fluxo do permeado ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$);
- A Área da membrana (m^2);
- V_p Volume do permeado recolhido (mL);
- t Tempo para permeação (s).

O *fouling* indica o grau de colmatção da membrana (particulado aderido à membrana que não é removido pelo enxágue com água), sendo calculado pela Equação (3.4) após a realização do ensaio de filtração utilizando água deionizada (RAMACHANDRA, 2002):

$$C_C = 1 - \frac{J_a}{J_d} \quad (3.4)$$

Em que:

- J_a Fluxo com água após o experimento com efluente ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$);
- J_d Fluxo de água com a membrana limpa ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)

A eficiência da remoção (%) da membrana fornece uma medida quantitativa da capacidade da membrana em reter moléculas ou componentes específicos, sob determinadas condições de operação (GIRARD & FUKUMOTO, 2000), sendo calculada pela Equação (3.5) para as variáveis cor, turbidez, DQO, cianeto e sólidos totais:

$$R (\%) = \left[1 - \frac{C_p}{C_R} \right] 100 \quad (3.5)$$

Em que:

- C_p Concentração do composto no permeado ($mg L^{-1}$)
- C_R Concentração do composto na alimentação ($mg L^{-1}$)

3.4.5 Limpeza das membranas

Após cada ensaio de filtração do efluente, as membranas foram submetidas a um procedimento de limpeza realizada no próprio equipamento seguindo a orientação do fabricante. Inicialmente, uma limpeza física das membranas no modulo foi realizada, enxaguando com água deionizada por cerca de 2 minutos.

Após a limpeza física, procedeu-se com a limpeza química, recirculando-se uma solução de Hipoclorito de sódio 0,05% (NaClO 4-6% P.A marca Vetec) durante 40 minutos, seguido de um enxágue com água deionizada por 5 minutos. Posteriormente, uma nova limpeza química com uma solução alcalina (solução 3% de NaOH P.A marca Vetec) durante 40 minutos, utilizada para remoção de sais orgânicos, e um novo enxágue com água deionizada por 5 minutos. Seguida de uma nova limpeza química com solução de ácido cítrico 2% (C₆H₈O₇ anidro P.A marca Vetec) durante 20 minutos e feito um enxágue final com água deionizada por 10 minutos (PAM, 2012; NETA *et al.*, 2005).

Após as etapas químicas as membranas foram submetidas a limpeza utilizando banho ultrassônico Eco-Sonics (Ultronique Modelo Q5.9/37A frequência 37Kh/Z) durante 40 minutos com água deionizada.

Ao término do ciclo de limpeza, o fluxo da água permeada foi medido e comparado com o fluxo inicial com água obtido (membrana nova). Caso não fossem obtidos valores próximos de permeabilidade hidráulica, repetia-se a limpeza alcalina completando com água deionizada quente 40-50 °C por 15 minutos e as membranas permaneciam de molho em solução de hipoclorito de sódio por 30 minutos (ABADI *et al.*, 2011).

3.5 Processo combinado: coagulação/floculação e separação por membranas

Para corroboração dos melhores resultados obtidos nos experimentos de coagulação/floculação e filtração por membranas foi realizada uma nova coleta de efluente, onde se repetiram as melhores condições experimentais e foram avaliadas as eficiências de remoção dos parâmetros apresentados na Tabela 3.6.

Tabela 3.6 – Condições experimentais e parâmetros analisados no processo combinado

| | Coagulação/Floculação | Filtração |
|--------------------------------|---|--|
| Condições experimentais | Concentração de coagulante (mg L^{-1}); VML, VMR (rpm); TMR, TML (minutos); pH | Pressão (bar) |
| Parâmetros | Cianeto (mg L^{-1}), condutividade (uS.cm^{-1}); COT ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$); DQO ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$); pH; nitrogênio total (mg L^{-1}); sólidos totais (mg L^{-1}); temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e turbidez (NTU) | Coliformes totais (NMP/100 mL); cloro residual (mg L^{-1}); cianeto (mg L^{-1}); condutividade (uS.cm^{-1}); COT (mg L^{-1}); DQO ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$); pH; nitrogênio total (mg L^{-1}); sólidos totais (mg L^{-1}); temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e turbidez (NTU) |

3.6 Testes de toxicidade com *Artemia salina*

Os cistos de *Artemia salina* foram eclodidos em solução nutritiva contendo 23 g de NaCl, 11,0 g de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 4,0 g de Na_2SO_4 , 1,3 g de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e 0,7 g de KCl em 1L de água destilada (MEYER *et al.*, 1982). Utilizando uma solução de Na_2CO_3 , ajustou-se o pH para 9,0, com tempo de eclosão de 48h.

Para preparação do bioensaio, utilizou-se o efluente bruto, coagulado/floculado, e permeado (100%) na melhor condição dos ensaios de filtração, e suas alíquotas (v/v) diluídas 5%, 33%, 66%, todos realizados em triplicata. A solução de Meyer foi utilizada com água de diluição e controle. Foram utilizados 5 mL de cada diluição em tubos de ensaio e adicionadas 10 larvas de *Artemia salina* em cada tubo, os bioensaios foram incubados à temperatura ambiente na presença de luz por 24 h. Após este período, foi realizada a contagem do número de organismos vivos em cada tubo para estimar os valores da DL_{50} obtidos através do programa Trimmed Spearman-Kärber Method Versão 1.5 (HAMILTON *et al.*, 1997).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização físico-química do efluente

Na Tabela 4.1 são apresentados os resultados da caracterização físico-química dos quatro lotes distintos de manipueira e padrões de lançamento estabelecidos pela legislação. O primeiro lote de efluente foi utilizado para conhecer suas características físico-químicas.

O segundo lote de efluente foi destinado para os ensaios para seleção de coagulante/floculante e aprimorar o processo de coagulação/floculação aplicando um tratamento estatístico. O terceiro lote foi empregado na combinação dos processos de coagulação/floculação e de separação por membranas. O quarto lote foi destinado ao processo combinado C/F e MF nas melhores condições obtidas nas etapas anteriores.

Tabela 4.1 – Valores médios dos parâmetros físico-químicos do efluente de fecularia e valores de padrão de lançamento (continua)

| Parâmetro | Lote 1 (11/2014) | Lote 2 (03/2015) | Lote 3 (04/2015) | Lote 4 (11/2015) | CONAMA 430/2011 CEMA IAP 70/2009* |
|---|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|--|
| Alcalinidade total (mg L ⁻¹) | 76,6±0,21 | 167,5±1 | 309,5±0,35 | - | - |
| Carbono orgânico total (COT) (mg L ⁻¹) | 2261±0,42 | 3305±8,8 | 3955,0±19 | 4160 ± 14,1 | - |
| Condutividade (uS cm ⁻¹) | 943±0,28 | 1213± 2,1 | 1467±1,4 | 1541,5± 0,7 | - |
| Cor aparente (mg Pt-Co L ⁻¹) | 8846±0,92 | 11675±18 | 7041,7±17 | 6127,5±10,1 | - |
| Cloreto total (mg L ⁻¹) | 23,1±0,07 | 22,5±0,28 | 12,3±0,14 | - | - |
| DBO (mg O ₂ L ⁻¹) | 1720±6,8 | 1000±0,14 | 1075±0,8 | - | 100 mg L ⁻¹ * |
| DQO (mg O ₂ L ⁻¹) | 2877±1,1 | 7732±0,35 | 6543±27 | 6173±8,23 | 350 mg L ⁻¹ * |
| Fósforo total dissolvido (mg L ⁻¹) | 21,2±0,64 | 34,8±0,07 | 27,3±0,57 | - | - |
| Íon cianeto (mg L ⁻¹) | - | 1,3± 0,02 | 2,0±0,03 | 2,33 ±0,063 | 0,2 mg L ⁻¹ |
| Nitrogênio total (mg L ⁻¹) | 78,3±0,58 | 43,5±0,04 | 109,5±0,06 | 83,21± 2,56 | 20,0 mg L ⁻¹ |
| pH | 5,9±0,14 | 7,1±0,01 | 6,7±0,01 | 6,72 ± ,014 | 5 a 9 |
| Sólidos totais (mg L ⁻¹) | 4997±1,4 | 6329± 0,71 | 6770±7,8 | 6890 ±84,8 | - |
| Sólidos dissolvidos totais (mg L ⁻¹) | 4947±2,1 | 6286±0,35 | 6102±0,8 | - | - |

| Parâmetro | Lote 1 (11/2014) | Lote 2 (03/2015) | Lote 3 (04/2015) | Lote 4 (11/2015) | CONAMA 430/2011 CEMA IAP 70/2009* |
|---|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|--|
| Sólidos suspensos totais (mg L ⁻¹) | 30±1,7 | 43±1,41 | 667±0,42 | 115,4± 12,5 | - |
| Temperatura (°C) | 26,3±0,49 | 27,7± 0,71 | 26,8±0,14 | 24,7 ± 0,35 | <40 °C |
| Turbidez (NTU) | 1725±2,8 | 2939±8,5 | 2127±4,2 | 1282± 8,5 | - |

De acordo com os dados informados pela indústria, cerca de 140 toneladas de mandioca são processadas diariamente, gerando em torno de 320 m³/dia de águas residuárias proveniente das etapas de lavagem e descascamento das raízes, e das águas de extração do amido.

O efluente coletado apresentou características variáveis entre as coletas realizadas, o que pode ser explicado pela variedade de cultivares processados pela indústria, dentre elas, “fécula branca”; “baianinha”; “olho junto”; “IAC 90”, e também devido a possíveis variações na quantidade de água utilizada na lavagem e extração da fécula, a maior ou menor presença de terra nas raízes pela pluviosidade antes da coleta e o tipo do solo (RIBAS & BARANA, 2003).

Os valores de DQO variaram entre 2877 e 7732 mg L⁻¹ e de DBO₅ 1000 - 1720 mg L⁻¹, respectivamente. Estes valores se apresentaram superiores ao padrão de lançamento de efluentes líquidos (DQO: 350 mg O₂ L⁻¹; DBO₅: 100 mg O₂ L⁻¹) exigidos pela Resolução (CEMA/IAP) 070/2009, comprovando que a manipueira resultante do processo de industrialização da mandioca possui alta carga orgânica e carece de tratamento adequado. CEREDA (2001) e PONTELLO (2005), também obtiveram altos valores de DQO para a água de despejo de fecularia, de 6000 e 9285 mgL⁻¹, respectivamente.

O pH do efluente apresentou valores próximos da neutralidade (5,9 - 7,1), justificado pela coleta das amostras ter sido realizada na canaleta anterior a lagoa de despejo do efluente. Nos trabalhos de NASU (2008) e SCHELMMER (2013), as amostras também foram coletadas antes do lançamento e apresentaram pH de 6,6 e 6,7, valores que se enquadram na faixa de lançamento de efluente previsto (5 a 9) na Resolução 430/2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Segundo FIORETTO (2001), amostras coletadas nas lagoas de tratamento apresentam valores inferiores para o parâmetro pH, devido a degradação da matéria orgânica.

Os valores de sólidos totais variaram de 995 a 6770 mg L⁻¹ e a condutividade de 943 a 2552 µS cm⁻¹. BERGER *et al.* (2014), também estudaram estes parâmetros em

efluente de fecularia e obtiveram 2211 $\mu\text{S cm}^{-1}$ para condutividade, 8616 mg L^{-1} para sólidos totais e 1640 mg L^{-1} para sólidos fixos.

A turbidez do efluente industrial (2939 NTU) está associada à elevada quantidade de sólidos totais (6286 mgL^{-1}) presente no efluente, valor este próximo ao obtido por LIMONS (2008), de 6000 mgL^{-1} . Os sólidos totais correspondem ao material particulado originado de resíduos de mandioca e terra aderida as raízes que ocorre principalmente durante a lavagem e higienização da mandioca no processo.

Segundo CHOU *et al.* (2010), nas águas residuais, quando são encontrados altos valores de COT estes constituem um indicativo de fontes poluidoras dos corpos receptores. PINTO *et al.* (2010) e FEIDEN & CEREDA (2003), obtiveram em torno 3352 e 2604 mg L^{-1} de carbono orgânico total para a manipueira proveniente do processamento da mandioca, valores estes próximos aos determinados no presente trabalho (2261 e 3305 mg L^{-1}).

O parâmetro nitrogênio total não se enquadrado no limite estabelecido pelo CONAMA 430/2011 (20,0 mg L^{-1}) nas três coletas realizadas, e o fósforo total dissolvido não é regulamentado pela legislação, porém este é um importante nutriente para processos biológicos que pode, em excesso, provocar a eutrofização das águas.

Apesar do nitrogênio também ser responsável pela eutrofização, o fator limitante para a ocorrência da eutrofização é normalmente o fósforo, pois as algas cianofíceas possuem a capacidade de fixar o nitrogênio atmosférico, fazendo com que este se torne assimilável (BRAUN & HILGEMANN, 2014).

A concentração de cianeto livre variou entre 1,3 e 2,33 mg L^{-1} não atendendo ao limite (0,2 mg L^{-1}) estabelecido pela legislação CONAMA 430/2011. MELO *et al.* (2005), obtiveram uma concentração de 0,8 mg L^{-1} de cianeto livre para o efluente proveniente do processamento de mandioca para fabricação de polvilho. Para amostras de efluente de fecularia, SUHARTINI *et al.* (2013), determinaram uma concentração média de cianeto total de 4,16 mg L^{-1} .

Os parâmetros DBO_5 , DQO, cianeto e nitrogênio apresentaram-se acima dos limites estabelecidos pela legislação, sendo também determinada uma alta presença de sólidos no efluente. Estes poluentes mesmo passando por lagoas de tratamento, ainda podem apresentar algum dano ao ambiente. Assim, o processo de coagulação/floculação seguido da filtração empregando membranas pode representar uma alternativa para

melhorar a qualidade da água de despejo, além de possibilitar a reutilização da água tratada (não potável) na indústria.

4.2 Ensaio de coagulação/floculação

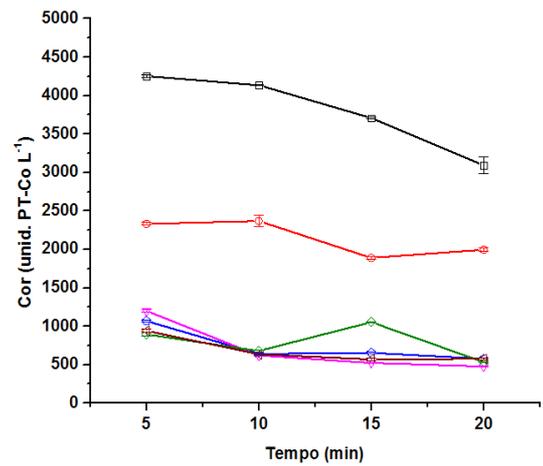
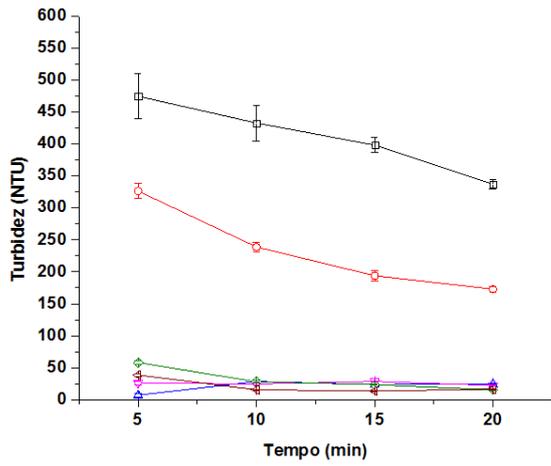
4.2.1 Seleção dos coagulantes e tempo de sedimentação

O comportamento dos cinco coagulantes naturais e do inorgânico foram avaliados por meio dos parâmetros turbidez, cor, pH e sólidos sedimentáveis durante 20 min no processo de coagulação/floculação do efluente. Os ensaios foram realizados sem correção de pH do efluente, observando-se o tempo de sedimentação e a redução dos parâmetros mencionados para cada tipo de coagulante durante um período de cinco dias.

O parâmetro pH foi analisado nos diferentes tempos (5, 10, 15 e 20 min) de coleta do efluente tratado e seus valores apresentaram pequena variação para todos os coagulantes em relação ao ensaio controle (sem adição de coagulante). A maior variação de pH em relação ao pH do controle foi de 0,24 unidades de pH para o coagulante Tanfloc POP. Esses resultados demonstram que os coagulantes naturais utilizados neste estudo não alteram o pH do efluente de feculária. Segundo CORAL *et al.* (2009), e SKORONSKI *et al.* (2014), em relação aos taninos, a linearidade de valores de pH pode ser justificada pelo fato deste produto, não alterar a condutividade e também não consumir alcalinidade do meio.

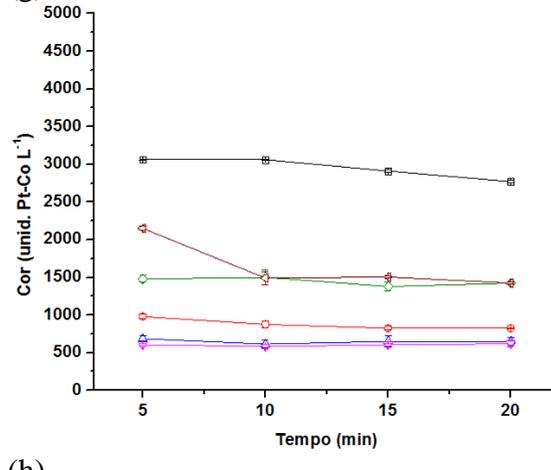
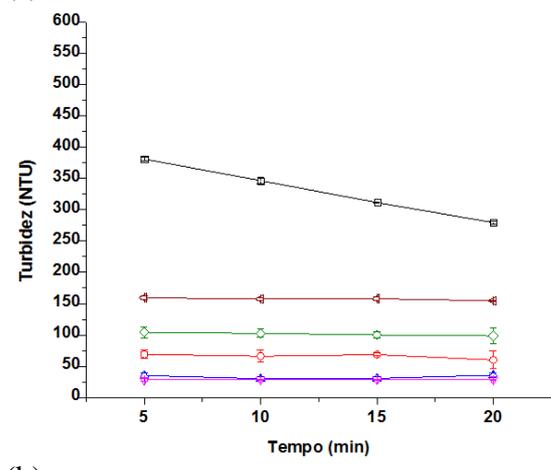
Para o sulfato de alumínio o pH se manteve também praticamente constante em relação ao ensaio controle, equivalente a 0,20 unidades de pH. CORAL *et al.* (2009), estudaram os coagulantes Tanfloc e sulfato de alumínio para o tratamento de águas para consumo e também não verificaram variações de pH nas amostras tratadas com os coagulantes, ambos variando as concentrações de 10 a 70 mg L⁻¹.

Na Figura 4.1 são apresentadas as curvas de redução do parâmetro turbidez e cor em função do tempo nas diferentes concentrações de coagulantes naturais e do sulfato de alumínio.



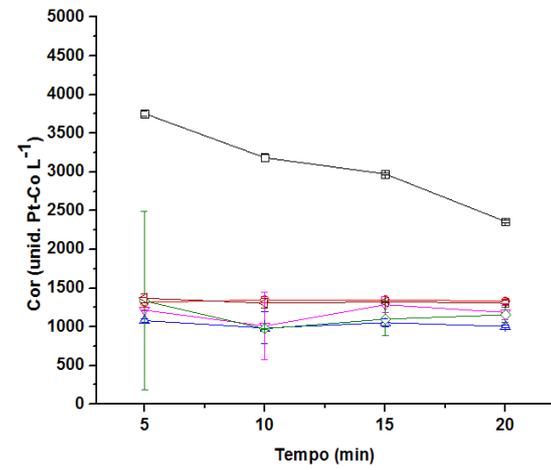
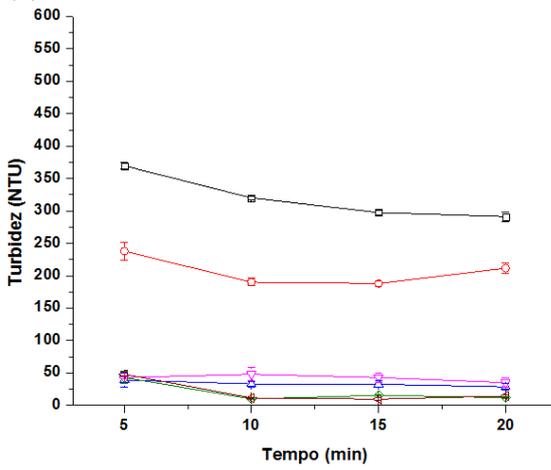
(a)

(g)



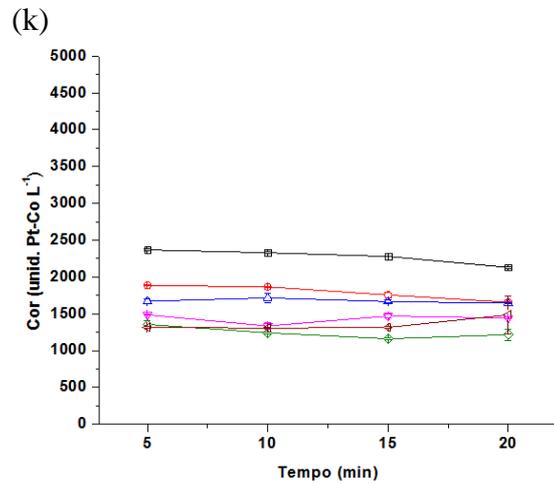
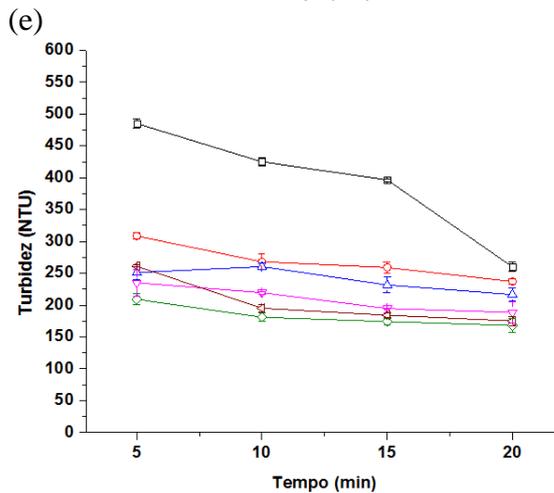
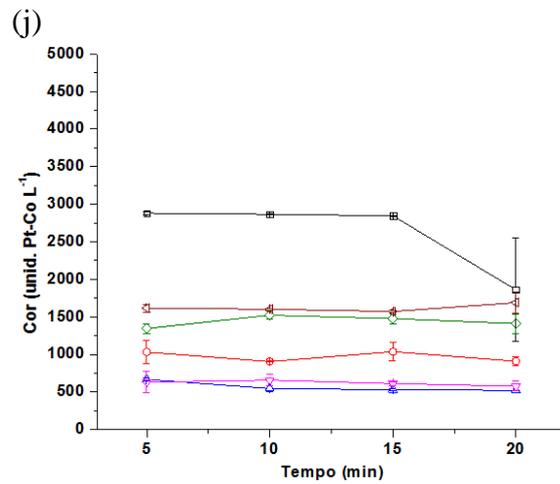
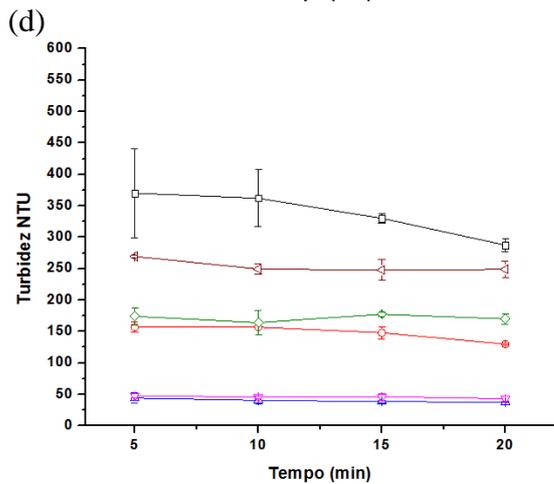
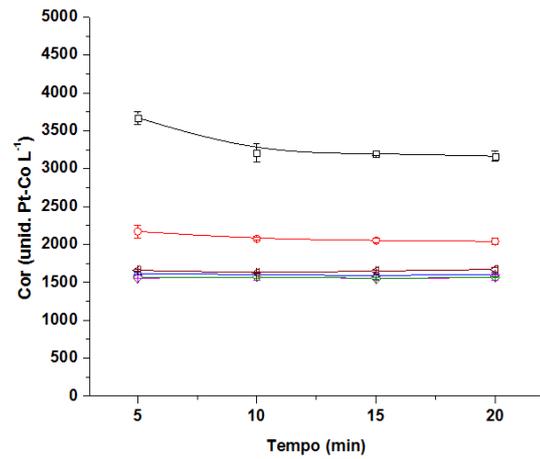
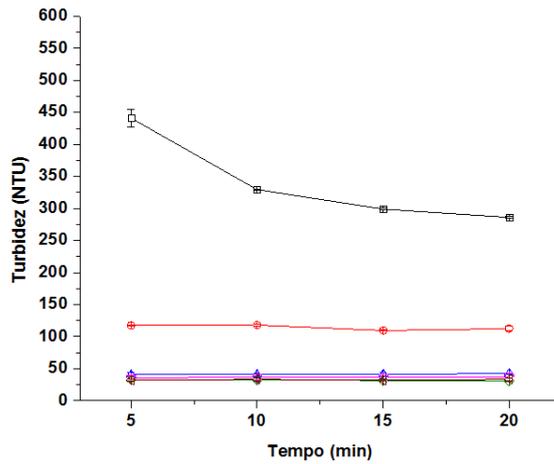
(b)

(h)



(c)

(i)



(f)

(l)

Legenda:

—□— Controle —○— 160 mg L⁻¹ —△— 320 mg L⁻¹ —▽— 480 mg L⁻¹ —◇— 640 mg L⁻¹ —◁— 800 mg L⁻¹

Figura 4.1 – Curva de redução da turbidez (a-POP), (b-SL), (c-SG), (d-WW) (e-S5T), (f- Al₂(SO₄)₃) e cor (g-POP), (h-SL), (i-SG), (j-WW), (k-S5T), (Al₂(SO₄)₃-l) nas concentrações de 160 a 800 mg L⁻¹ no pH natural do efluente (Turbidez inicial média = 2400 NTU, Cor aparente média = 11700 mg Pt-Co L⁻¹)

Em todos os ensaios realizados, amostras controle foram empregadas sem a adição de coagulante e submetidas às mesmas condições de velocidade e tempo de mistura. O efluente bruto (lote 2) apresentou uma turbidez inicial de 2939 NTU e de 11675 mg Pt-Co L⁻¹ para a cor aparente em sua caracterização, e após armazenagem e utilização nos ensaios controle atingiu valores entre 260 e 337 NTU e 1860 e 3165 mg Pt-Co L⁻¹, respectivamente, após 20 minutos de experimento. Nos ensaios controle (sem coagulante) foi observada uma aglomeração natural das partículas em suspensão com sedimentação no efluente, porém bem menos intensa do que com a adição dos diferentes coagulantes.

Comparando os resultados obtidos da turbidez remanescente na amostra de efluente tratado (Figura 4.1(a) – (e)), pode-se constatar que a concentração de 320 mg L⁻¹ de coagulante natural apresentou maior eficiência na redução do parâmetro avaliado, correspondendo a 23,5 NTU (POP), 30,5 NTU (SL), 32,5 NTU (SG), 41NTU (WW) e 38,5 NTU (S5T) para um tempo de 15 minutos de sedimentação.

A amostra de efluente tratada com o coagulante Tanfloc POP (Figura 4.1 (a)) apresentou como melhor resultado 13,5 NTU de turbidez residual para a concentração de coagulante de 800 mg L⁻¹ e 15 minutos de sedimentação. A diminuição deste parâmetro para o coagulante SL (Figura 4.1 (b)) foi de 28,5 NTU para a concentração de 480 mg L⁻¹ de coagulante. Os melhores resultados de redução de turbidez para os coagulantes Acquapol WW (30,5 NTU) e Acquapol S5T (37,5 NTU) foram obtidos na concentração de 640 e 320 mg L⁻¹ de coagulante, respectivamente, em 20 minutos de sedimentação (Figura 4.1 (d)- (e)).

Dentre os coagulantes naturais avaliados o melhor resultado em termos de redução de turbidez, foi obtido utilizando-se o Tanfloc SG (Figura 4.1 (c)) na maior concentração de coagulante (800 mg L⁻¹), alcançando 9,5 NTU em 15 minutos de experimento.

Avaliando de maneira geral os resultados, verifica-se que existe melhora na redução do valor de turbidez quando são empregadas concentrações maiores do que 320 mg L⁻¹ de coagulante natural (POP, SG, WW). Contudo, este aumento em média corresponde a no máximo 20 unidades de redução de turbidez, requerendo para tanto, mais que o dobro da concentração de coagulante anteriormente citada (320 mg L⁻¹), encarecendo os custos do tratamento para uma pequena melhora.

Na Figura 4.1 (g), (h), (i), (j) e (k), observa-se uma redução do parâmetro cor na concentração de 320 mg L⁻¹ para os coagulantes naturais POP (655 mg Pt-Co L⁻¹), SL (650 mg Pt-Co L⁻¹), SG (1055 mg Pt-Co L⁻¹), WW (1585 mg Pt-Co L⁻¹) e S5T (530 mg Pt-Co L⁻¹) para um tempo de sedimentação de 15 minutos.

As melhores reduções de cor ocorreram para o coagulante POP (Figura 4.1 (g)), equivalente a 576 e 535 mg Pt-Co L⁻¹, respectivamente, para as concentrações de 320 e 640 mg L⁻¹, em 20 minutos de sedimentação. O coagulante SG (Figura 4.1 (i)) e WW (Figura 4.1 (j)) apresentaram seus melhores resultados para a concentração de 320 mg L⁻¹ e 480 mg L⁻¹, obtendo respectivamente, 985 mg Pt-Co L⁻¹ e 1550 mg Pt-Co L⁻¹, em 10 e 15 minutos de sedimentação. As maiores reduções de cor foram alcançadas para o coagulante SL (Figura 4.1 (h)) nas concentrações de 320 e 480 mg L⁻¹, de 615 e 580 mg Pt-Co L⁻¹, respectivamente, em 10 minutos de sedimentação. Para o coagulante Acquapol S5T (Figura 4.1 (k)) o menor valor de cor remanescente ocorreu na concentração de 320 mg L⁻¹, alcançando 520 mg Pt-Co L⁻¹ para 20 minutos de sedimentação.

Acima da concentração de 480 mg L⁻¹ de coagulante SL e S5T, houve um aumento dos valores para os parâmetros de cor e turbidez, indicando um excesso de solução coagulante empregada para tratar a amostra de efluente. Os coagulantes vegetais a base de taninos (POP, SL, SG, WW, S5T) apresentaram cor castanha escura mesmo quando diluídos, assim de acordo com OLIVEIRA *et al.* (2013), o aumento de sua concentração na água causa o aumento da polimerização que pode tornara cor mais intensa e acastanhada.

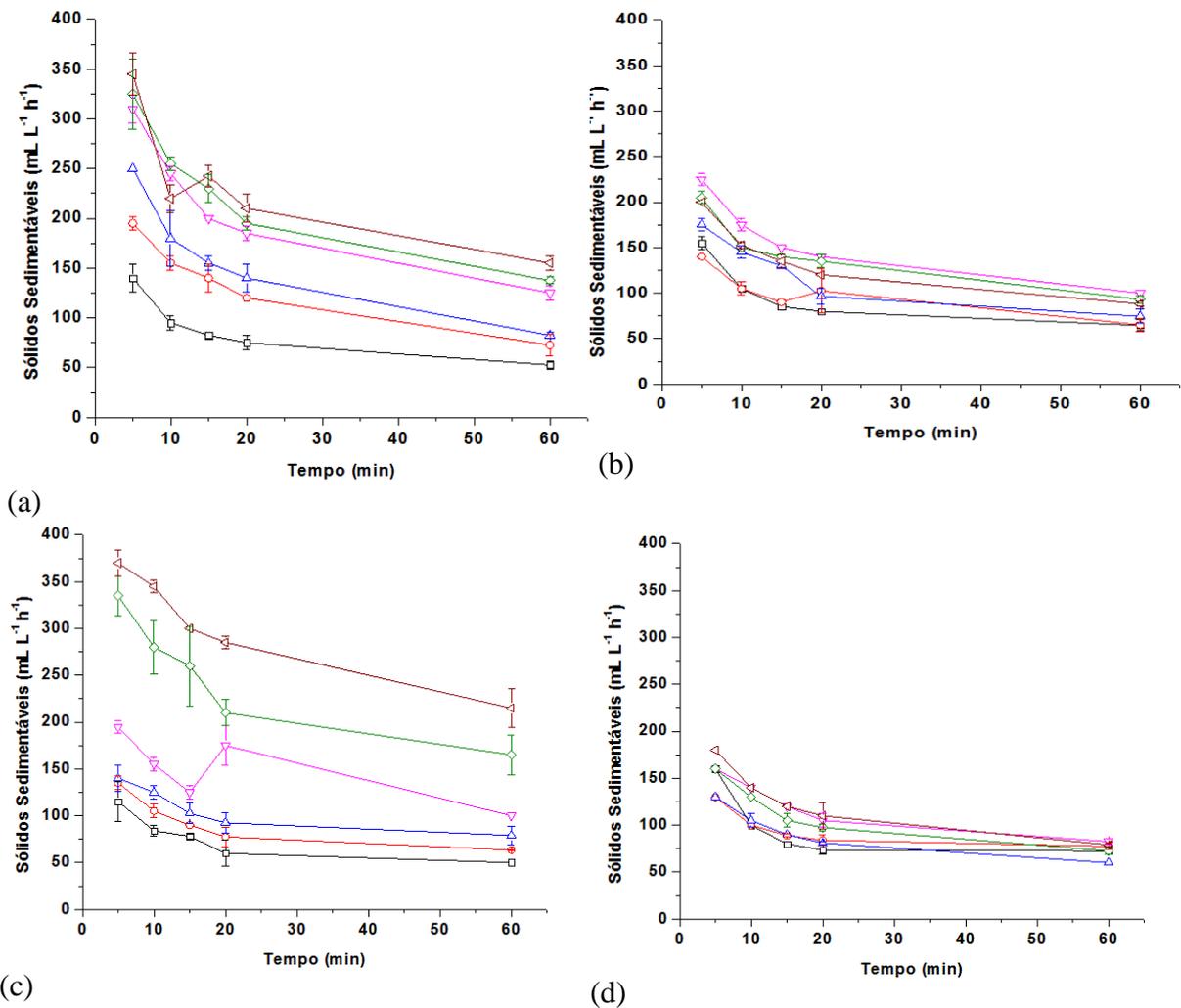
A partir destes resultados, a concentração de 320 mg L⁻¹ de coagulante natural apresentou a melhor condição experimental para obtenção do menor valor de cor e turbidez remanescente no efluente para um intervalo de 10 a 15 minutos de sedimentação quando comparada as demais concentrações estudadas. Um menor tempo de sedimentação e concentração de coagulante tem grande importância para a indústria, pois envolve a diminuição de custos operacionais em seu processo de tratamento de efluente.

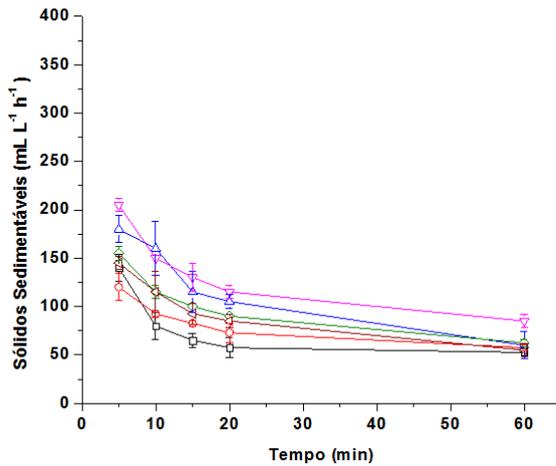
Para o coagulante inorgânico sulfato de alumínio foram obtidas reduções de turbidez (Figura 4.1 (f)) e cor (Figura 4.1 (l)) de 174 NTU e 1160 mg Pt-Co L⁻¹, respectivamente, na concentração de 640 mg L⁻¹ e um tempo de sedimentação de 15 minutos.

Estudos comparativos entre o sulfato de alumínio e taninos para o tratamento de água para fins potáveis apresentaram maiores remoções de turbidez quando utilizados coagulantes naturais (CORAL *et al.*, 2009; OLIVEIRA *et al.*, 2013). Esse melhor resultado no tratamento de águas utilizando taninos em relação ao sulfato de alumínio ocorre devido ao floco originado pela adição do coagulante Tanfloc apresentar superfície relativamente maior, ocasionando maior área de contato do que os flocos formados pelo sulfato de alumínio, promovendo maior clarificação, com menores valores de cor e turbidez (TRATAMENTO DE ÁGUA, 2006).

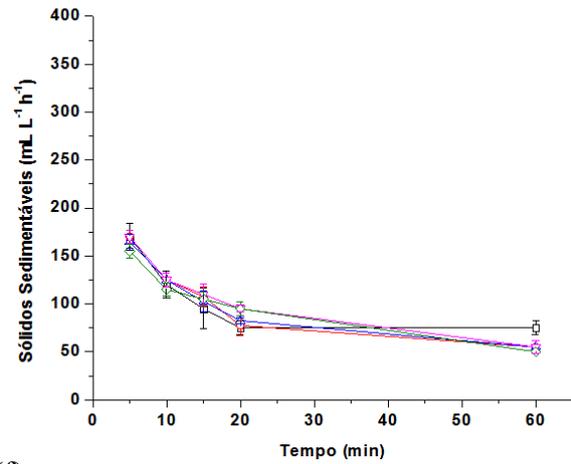
Taninos também vêm sendo aplicados no tratamento de lixiviado de aterro sanitário e na remoção de corantes, com significativas reduções principalmente do parâmetro cor (PEDROSO *et al.*, 2012; BELTRÁN-HEREDIA *et al.*, 2009; BONGIOVANI *et al.*, 2010). Segundo GUZMAN *et al.* (2013), extratos de origem vegetal, testados e relatados na literatura são eficientes na remoção de turbidez, em comparação com o sulfato de alumínio.

Na Figura 4.2 são apresentadas as curvas dos sólidos sedimentáveis em função do tempo obtidas em Cone Imhoff para os cinco coagulantes naturais e o sulfato de alumínio.





(e)



(f)

Legenda:

—□— Controle —○— 160 mg L⁻¹ —△— 320 mg L⁻¹ —▽— 480 mg L⁻¹ —◇— 640 mg L⁻¹ —◁— 800 mg L⁻¹

Figura 4.2 – Curva dos sólidos sedimentáveis para as diferentes concentrações dos coagulantes: (a) POP; (b) SL; (c) SG; (d) WW; (e) S5T; (f) sulfato de alumínio (Al₂(SO₄)₃) no pH natural do efluente.

Pode-se observar de modo geral que a formação de sólidos sedimentáveis para os coagulantes naturais em relação ao controle, acompanham o aumento da concentração do coagulante na amostra de efluente. Este comportamento é justificado pela maior agregação dos flocos causada pela ação do coagulante, facilitando assim a formação de lodo e conseqüentemente sua decantação.

O coagulante Tanfloc SG foi o que apresentou a maior formação de sólidos sedimentáveis (215 mL L⁻¹ h⁻¹) ao final do experimento para a concentração de 480 mg L⁻¹, um aumento de 165 mL L⁻¹ h⁻¹ comparado ao controle (50 mL L⁻¹ h⁻¹). Seguido pelo coagulante Tanfloc POP, o qual obteve um acréscimo de 102,5 mL L⁻¹ h⁻¹ também para a maior concentração de coagulante (800 mg L⁻¹).

A menor formação de sólidos sedimentáveis foi para os coagulantes Acquapol WW e S5T, valores na faixa de 60 a 82,5 mL L⁻¹ h⁻¹ e 57,5 a 85 mL L⁻¹ h⁻¹, respectivamente.

Para o efluente de fecularia avaliado houve acréscimo nos valores de sólidos sedimentáveis, para todas as amostras em que foram aplicados coagulantes naturais, enquanto para o sulfato de alumínio houve decréscimo de sólidos iniciais de 75 mL L⁻¹ h⁻¹ para 50 mL L⁻¹ h⁻¹ (na concentração de 320 mg L⁻¹). No tratamento de água para fins potáveis ZOLET & ZABUR (2013), observaram que os flocos formados pelos sedimentos no tratamento com Tanfloc SG foram maiores do que os formados com o sulfato de alumínio.

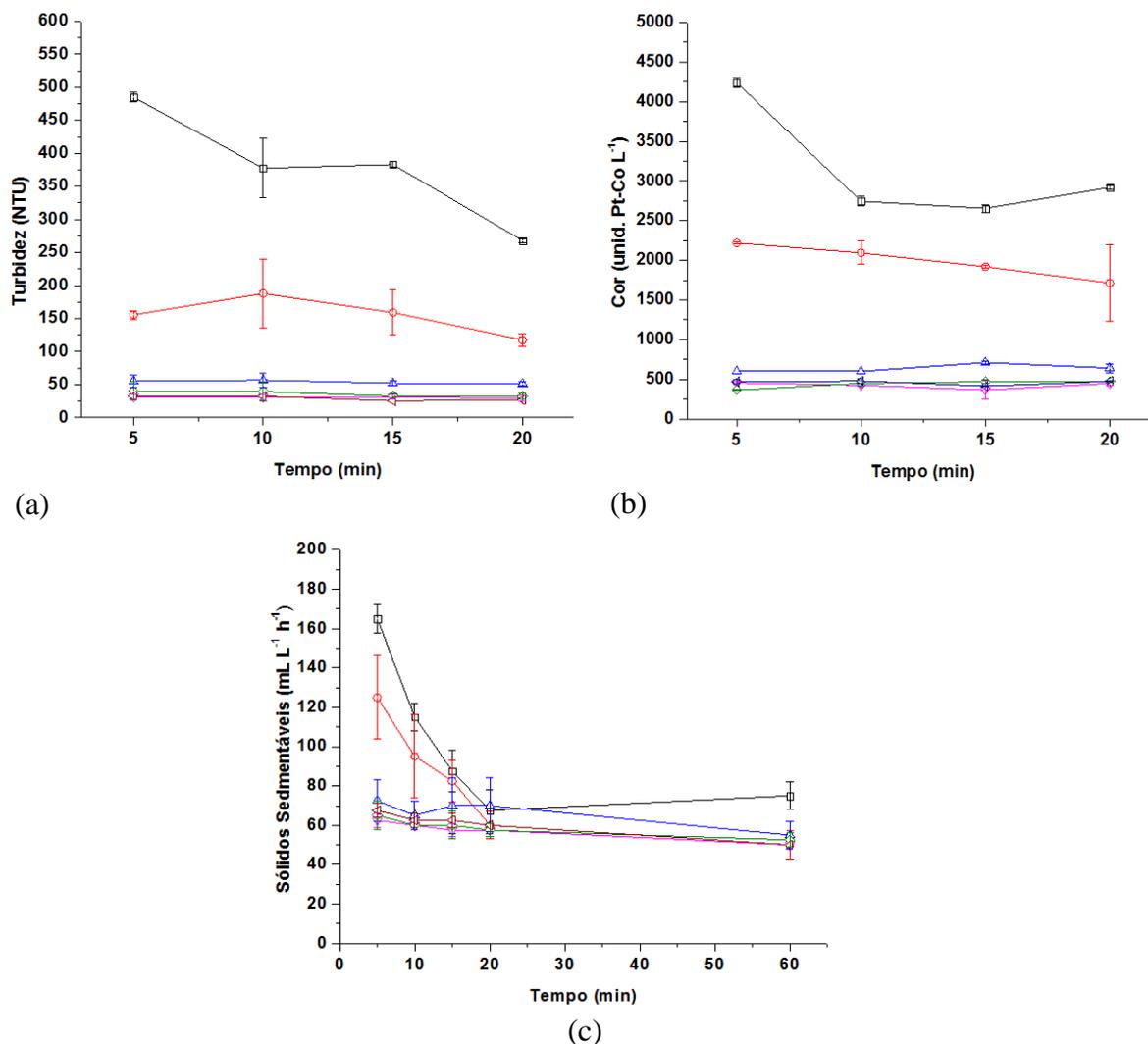
No tratamento de água de efluente municipal BELTRÁN-HEREDIA *et al.* (2009), obtiveram um valor de formação de lodo de cerca de $150 \text{ mL L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ em cone Imhoff, utilizando uma concentração de 100 mg L^{-1} de tanino.

O aumento dos sólidos sedimentáveis ocorre devido, aos taninos atuarem em sistemas de partículas coloidais, neutralizando cargas, auxiliando na formação de pontes entre estas partículas, sendo este processo responsável pela formação de flocos e consequente sedimentação (GRAHAM *et al.*, 2008).

Uma vantagem da utilização de coagulantes naturais a base de tanino é que geram lodo biodegradável e de fontes renováveis, por ser de origem vegetal, além de ser uma alternativa aos coagulantes químicos comumente utilizados, sulfato de alumínio e cloreto férrico. Também, os coagulantes/floculantes naturais apresentam vantagens em relação aos químicos, especificamente quanto à baixa toxicidade (BELTRÁN-HEREDIA *et al.*, 2010; MATOS *et al.*, 2007).

O lodo resultante do tratamento de águas (ETA e ETE) que utilizam como coagulante/floculante os polímeros catiônicos orgânicos naturais pode ser matéria prima para produção de fertilizante orgânico de liberação lenta e controlada de nitrogênio e quando ligado à estrutura orgânica polimérica poderá ser utilizado para a nutrição de plantas, com altos níveis de aproveitamento do nitrogênio disponível (MANGRICH *et al.*, 2014).

O comportamento do co-polímero (floculante) Zetag 8185[®] também foi avaliado quanto a redução dos parâmetros turbidez, cor, pH e geração de sólidos sedimentáveis durante o tratamento da amostra de efluente (Figura 4.3). Os ensaios foram realizados no pH natural do efluente e em temperatura ambiente ($T=26 \text{ }^\circ\text{C}$). O pH foi analisado em intervalos de cinco minutos, sendo observado uma variação de 0,10 unidades de pH em relação ao ensaio controle.



Legenda:

—□— Controle —○— 1 mg L⁻¹ —△— 10 mg L⁻¹ —▽— 50 mg L⁻¹ —◇— 100 mg L⁻¹ —◁— 150 mg L⁻¹

Figura 4.3 – Dados experimentais para o flocculante Zetag 8185[®] em cinco diferentes concentrações do co-polímero (1 a 150 mg L⁻¹): (a) Turbidez; (b) Cor; (c) sólidos sedimentáveis

O polímero catiônico composto de poliácridamida apresentou bons resultados na redução de turbidez e cor para o efluente de fecularia, sendo observada rápida diminuição destes parâmetros aos cinco minutos de experimento, mantendo-se estável até 20 minutos. A maior redução dos parâmetros, turbidez e cor, ocorreu para a concentração de 10 mg L⁻¹, alcançando 29 NTU e 425 mg Pt-Co L⁻¹, respectivamente.

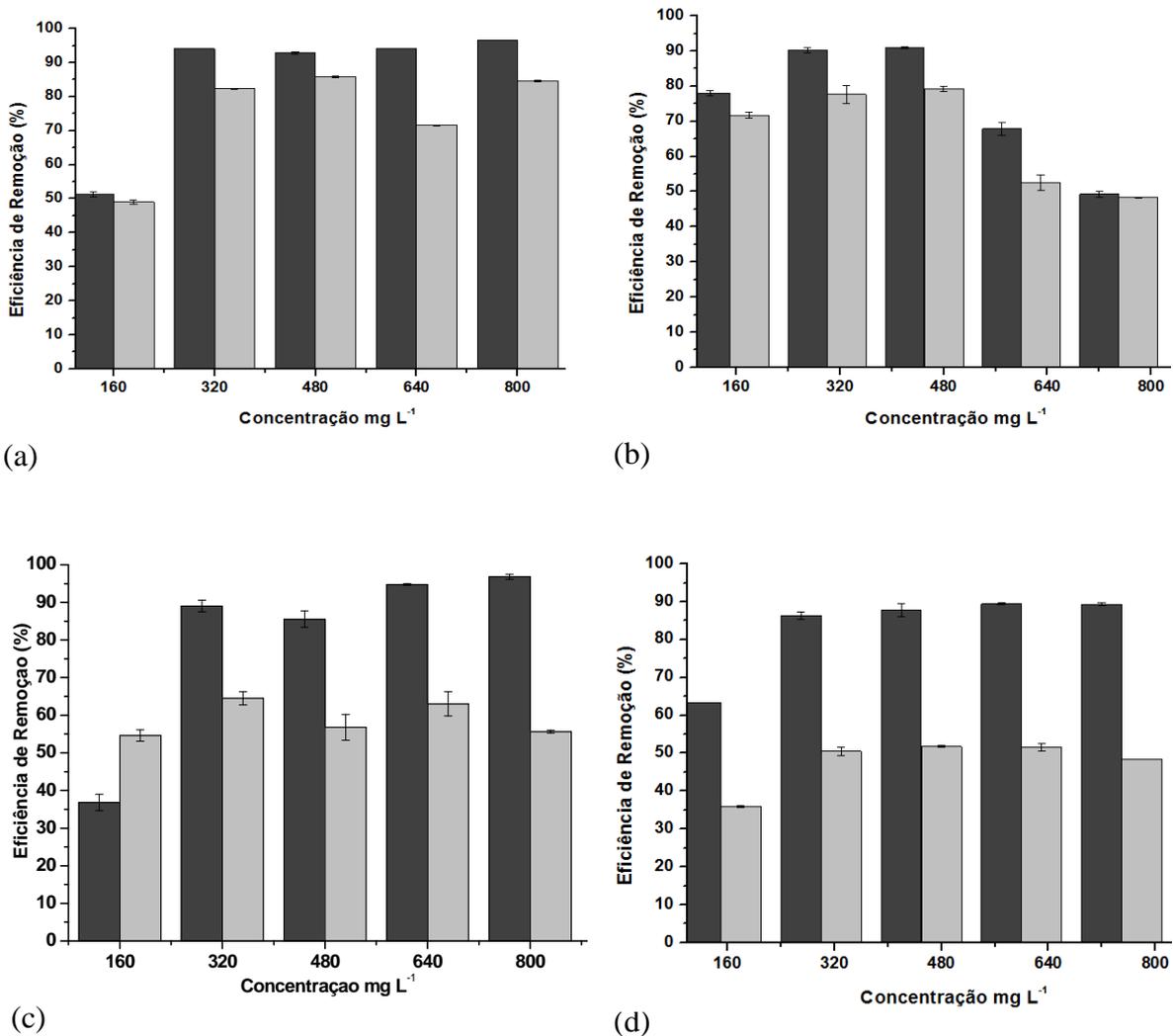
Houve decréscimo na formação de sólidos sedimentáveis para todas as concentrações usadas, em relação ao experimento controle, resultado este que contrasta com os obtidos para as coagulantes naturais. Esse comportamento pode ser uma vantagem pela menor geração de lodo, porém, os polímeros aniônicos e catiônicos (copolímeros de

acrilamida) podem ser tóxicos em concentrações muito baixas, para formas de vida aquática como plantas, microalgas e peixes, sendo que a variante catiônica do polímero é substancialmente mais tóxica do que a aniônica e apresentam um risco para a fauna aquática (KERR *et al.*, 2014; HARFORD *et al.*, 2010).

4.2.2 Eficiência de remoção

A partir dos resultados obtidos para os ensaios de coagulação e floculação quanto aos parâmetros turbidez, cor, pH e sólidos sedimentáveis para os diferentes coagulantes, estabeleceu-se o tempo de sedimentação em 15 minutos para os ensaios posteriores.

Na Figura 4.4 são apresentadas as eficiências de remoção de turbidez e cor aparente do efluente utilizando os coagulantes naturais e o inorgânico sulfato de alumínio para o tempo de sedimentação de 15 minutos.



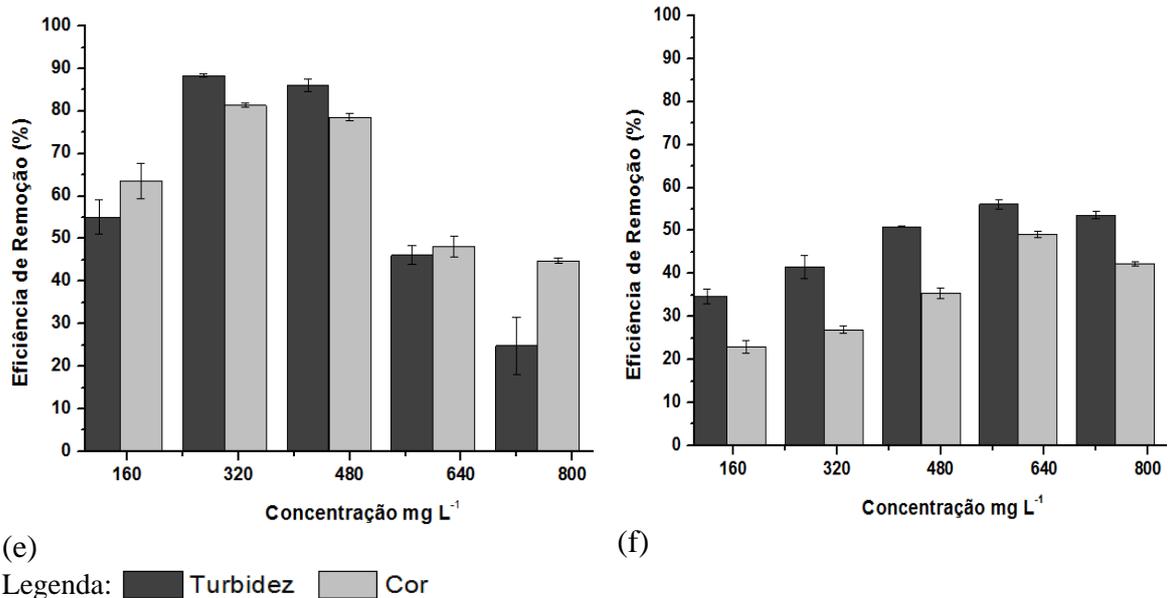


Figura 4.4 – Porcentagem de remoção de cor e turbidez dos coagulantes: (a) POP; (b) SL; (c) SG; (d) Acquapol WW; (e) Acquapol S5T; (f) sulfato de alumínio ($Al_2(SO_4)_3$) para as concentrações de 160 a 800 mg L⁻¹

O coagulante Tanfloc POP comparado aos demais coagulantes avaliados apresentou a maior porcentagem de remoção dos parâmetros turbidez (94,10%) e cor (82,35%) na concentração de 320 mg L⁻¹. Dentre os coagulantes, apenas os coagulantes POP, SL e Acquapol S5T apresentaram remoções de cor acima de 75% para as concentrações de 320 e 480 mg L⁻¹. Para estas duas concentrações, as remoções de turbidez foram acima de 85% para todos os coagulantes naturais.

As concentrações que forneceram a maior remoção de cor para o coagulante SG e Acquapol WW estiveram entre 320 e 640 mg L⁻¹ com eficiências em torno de 60% e 51%, respectivamente.

Na condição experimental avaliada, ao se comparar os resultados dos coagulantes naturais com o sulfato de alumínio, que apresentou uma eficiência de remoção de cor de 41,02% e turbidez de 56,12%, pode-se perceber que os taninos foram mais efetivos na remoção de turbidez e cor para o tratamento da amostra de efluente de fecularia.

Diversos estudos empregaram o processo de coagulação/floculação no tratamento de efluentes de galvanoplastia VAZ *et al.* (2010), de papel e celulose NEVES *et al.* (2014), de surfactantes aniônicos BELTRÁN-HEREDIA *et al.* (2012), diferenciando tempos de sedimentação, tipos e concentrações de coagulantes.

VAZ *et al.* (2010), obtiveram remoções de cor e turbidez acima de 96% utilizando o coagulante Acquapol C1 e Tanfloc SG para um tempo de sedimentação de 20 e 50 minutos, respectivamente.

No estudo comparando a eficiência entre coagulantes a base de taninos (Tanfloc, Acquapol C1 e S5T) e sulfato de alumínio na concentração de 160 mg L^{-1} , BELTRÁN-HEREDIA *et al.* (2012), obtiveram remoções do surfactante de 2% para o sulfato de alumínio, 36% para S5T, 60% para Acquapol C1 e Tanfloc.

As eficiências de remoção de turbidez e cor obtidas para o floculante Zetag 8185[®] para o tempo de sedimentação de 15 minutos são apresentadas na Figura 4.5.

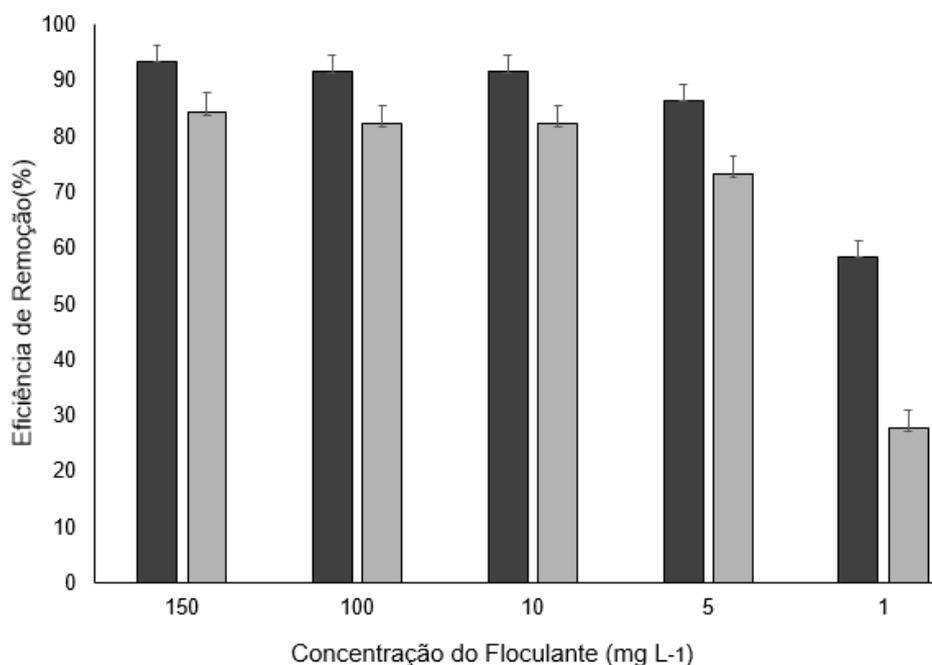


Figura 4.5– Remoção de cor e turbidez utilizando o co-polímero Zetag 8185[®] nas concentrações de 1 a 150 mg L^{-1}

A maior eficiência de remoção tanto de cor (84%) quanto de turbidez (93%) para a amostra de efluente de fecularia foi obtida na concentração de 150 mg L^{-1} do co-polímero, seguida da concentração de 100 mg L^{-1} mantendo-se a partir desta concentração valores de remoção praticamente constantes. Conforme ANOVA apresentada no Apêndice A item 7 não há diferença significativa nas remoções entre as concentrações de 150 a 10 mg L^{-1} . Sendo então selecionada a menor concentração de 10 mg L^{-1} para continuidade dos experimentos.

Observa-se de maneira geral uma menor eficiência de remoção de cor em relação à turbidez para todos os coagulantes e co-polímero utilizados. Os coagulantes naturais e o

co-polímero apresentaram eficiências maiores para remoção de turbidez e cor comparada ao sulfato de alumínio, destacando-se o coagulante Tanfloc POP.

Dentre os coagulantes naturais, os critérios para a seleção do melhor coagulante se basearam nos valores obtidos para a remoção de cor e turbidez da amostra de efluente, atendendo a este requisito o coagulante Tanfloc POP e Acquapol S5T.

Para auxiliar na escolha do coagulante natural, buscou-se o menor custo de operação do processo de tratamento do efluente, sendo apresentadas na Tabela 4.2 as cotações de preços de cada coagulante obtidas junto aos seus fabricantes (Março 2015).

Tabela 4.2 – Preço (por Kg) dos coagulantes (Março de 2015)

| Coagulante | Preço por Kg (R\$) | Preço por Kg (\$)* |
|---------------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Tanfloc POP | 2,25 | 0,70 |
| Tanfloc SL | 2,44 | 0,76 |
| Tanfloc SG | 2,89 | 0,90 |
| Acquapol WW | 3,40 | 1,06 |
| Acquapol S5T | 2,33 | 0,73 |
| Al ₂ SO ₄ | 3,02 | 0,95 |
| Zetag 8185 [®] | + | + |

*Cotação correspondente a março de 2015 (1R\$=3,80\$)

+ Cotação não obtida

O coagulante Tanfloc POP apresentou as maiores eficiências de remoção para cor (82,3%) e turbidez (94,1%), bem como o menor preço cotado comparado aos outros coagulantes, o que tem grande relevância para o tratamento de efluente em escala industrial. De modo a complementar os aspectos associados à escolha do coagulante POP foram analisadas estatisticamente as médias de remoção de cor e turbidez, considerando-se como tratamentos as concentrações de 160, 320, 480, 640 e 800 mg L⁻¹ de coagulante, para o tempo de sedimentação de 15 min.

Uma análise de variância (ANOVA) para os resultados de eficiência de remoção foi realizada, na qual se verificou que havia diferença significativa (p-valor < 0,05) entre os tratamentos, tanto para turbidez como para cor aparente. Na sequência, foi realizado um teste de Tukey (Tabela 4.3) para identificar quais os tratamentos (concentrações de Tanfloc POP) apresentaram médias iguais (p-valor > 0,05) no que se refere à remoção dos parâmetros cor e turbidez.

As Tabelas de ANOVA e dos testes de Tukey com os p-valores para o Tanfloc POP e dos demais coagulantes encontram-se no Apêndice A. Verifica-se para a turbidez que as concentrações de 320, 480 e 640 e mg L⁻¹ não apresentaram diferenças significativas entre

as médias de remoção, enquanto que para a cor aparente houve diferença significativa entre todos os tratamentos.

Tabela 4.3 – Comparação de médias (teste de Tukey) de remoção de turbidez e cor dos tratamentos testados (concentrações de coagulante Tanfloc POP)

| Tratamentos (Conc. coagulante, mg L ⁻¹) | Média de remoção de turbidez (%) | Média de remoção de cor aparente (%) |
|--|-------------------------------------|---|
| 160 | 51,0 | 49,0 |
| 320 | 94,0 ^{a, b} | 82,0 |
| 480 | 93,0 ^b | 86,0 |
| 640 | 94,0 ^{a, b} | 72,0 |
| 800 | 97,0 | 84,5 |

a, b indicam médias iguais (p-valor > 0,05)

Conforme observado estatisticamente, verificou-se a igualdade nas médias de remoção de turbidez para as concentrações de 320, 480 e 640 mg L⁻¹. A partir do estudo da eficiência de remoção e da análise de variância (ANOVA) para o coagulante Tanfloc POP, foi possível selecionar a concentração de 320 mg L⁻¹ para continuidade do estudo, associado ao seu menor custo de mercado comparado aos demais coagulantes.

4.3 Avaliação dos parâmetros de processo de coagulação/floculação

4.3.1 Planejamento saturado de Plackett & Burman (PB)

A utilização deste tipo de planejamento se faz quando se pretende avaliar um número grande de variáveis do processo a partir de um número reduzido de ensaios. Com isso, são selecionadas neste planejamento apenas as variáveis que foram significativas no processo para serem usadas num planejamento posterior para encontrar a melhor condição operacional da coagulação floculação.

Nos ensaios foram avaliados os coagulantes Tanfloc POP e Sulfato de alumínio, bem como o controle (efluente) sem a adição de coagulante/floculante, de modo a analisá-lo dentro do planejamento experimental, comprovando a efetiva eficiência do coagulante no processo de coagulação/floculação.

Assim, para o caso da coagulação/floculação do efluente de fecularia foram testadas sete variáveis: concentração de coagulante natural (Coag.), Velocidade de Mistura Rápida (VMR), Velocidade de Mistura Lenta (VML), pH, Tempo de Mistura Lenta (TML),

Tempo de Mistura Rápida (TMR) e concentração do co-polímero Zetag 8185[®] (solução padrão de 10 mg L⁻¹) para as variáveis respostas, redução de cor e turbidez obtidas ao término do experimento. Foi utilizado o planejamento de Placket-Burman para 12 ensaios e 4 repetições no ponto central, considerando-se os níveis -1 e +1 (Tabela 4.4). Além disso, foi feita uma quadruplicata no ponto central (0) para a estimativa do erro padrão (ensaios 13 a 16).

Tabela 4.4– Matriz dos resultados finais de turbidez e cor utilizando o coagulante Tanfloc Pop e Sulfato de alumínio no PB12

| Ensaio | Coag. | VMR | VML | PH | TML | TMR | Zetag | POP | | Al ₂ SO ₄ | |
|--------|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-------|-------|------|---------------------------------|------|
| | | | | | | | | Turb. | Cor | Turb. | Cor |
| 1 | 640 | 120 | 30 | 4,5 | 10 | 1 | 5 | 93 | 1580 | 231 | 2040 |
| 2 | 640 | 180 | 10 | 6,5 | 10 | 1 | 0 | 21 | 510 | 374 | 3200 |
| 3 | 0 | 180 | 30 | 4,5 | 20 | 1 | 0 | 96 | 1450 | 285 | 2510 |
| 4 | 640 | 120 | 30 | 6,5 | 10 | 5 | 0 | 37 | 510 | 539 | 3550 |
| 5 | 640 | 180 | 10 | 6,5 | 20 | 1 | 5 | 28 | 650 | 535 | 3830 |
| 6 | 640 | 180 | 30 | 4,5 | 20 | 5 | 0 | 173 | 1650 | 340 | 2700 |
| 7 | 0 | 180 | 30 | 6,5 | 10 | 5 | 5 | 640 | 4210 | 811 | 4650 |
| 8 | 0 | 120 | 30 | 6,5 | 20 | 1 | 5 | 482 | 3180 | 815 | 4673 |
| 9 | 0 | 120 | 10 | 6,5 | 20 | 5 | 0 | 512 | 4110 | 583 | 3927 |
| 10 | 640 | 120 | 10 | 4,5 | 20 | 5 | 5 | 89 | 1310 | 127 | 1550 |
| 11 | 0 | 180 | 10 | 4,5 | 10 | 5 | 5 | 177 | 1590 | 118 | 1370 |
| 12 | 0 | 120 | 10 | 4,5 | 10 | 1 | 0 | 139 | 1540 | 213 | 2410 |
| 13 | 320 | 150 | 20 | 5,5 | 15 | 3 | 10 | 26 | 450 | 496 | 3480 |
| 14 | 320 | 150 | 20 | 5,5 | 15 | 3 | 10 | 25 | 410 | 456 | 3080 |
| 15 | 320 | 150 | 20 | 5,5 | 15 | 3 | 10 | 17 | 390 | 418 | 3000 |
| 16 | 320 | 150 | 20 | 5,5 | 15 | 3 | 10 | 15 | 370 | 428 | 3060 |

Nestes ensaios os valores iniciais de turbidez e cor aparente do efluente (lote 2) foram de 1887 NTU e 7175 mg Pt-Co L⁻¹, valores em torno de 40% menores em relação aos obtidos na caracterização, atribuída a degradação natural do efluente.

Os resultados apresentados na Tabela 4.4 demonstram que o coagulante natural Tanfloc POP apresentou o melhor resultado de redução de cor e turbidez nas condições do ensaio 2, sem a presença do co-polímero Zetag 8185[®] e com concentração de coagulante

de 640 mg L⁻¹, pH de 6,5, VMR e VML de 180 e 10 rpm, respectivamente, e TMR e TML de 1 e 10 minutos, respectivamente.

Comparando-se os resultados do sulfato de alumínio (Al₂SO₄) com o coagulante natural, verifica-se que o Al₂SO₄ mesmo combinado com o floculante Zetag 8185[®] nos ensaios 1, 5 e 13 a 16 não alcançaram a mesma eficiência de remoção para cor e turbidez quando da utilização do coagulante a base de tanino.

Na análise dos gráficos de Pareto para os coagulantes POP e Al₂SO₄ apresentadas na Figuras 4.6 e 4.7, respectivamente, observou-se quais variáveis possuem efeito significativo sobre as respostas cor e turbidez em um nível de significância de 5% ou p-valor = 0,05. São consideradas significativas as variáveis que ultrapassam a direita da linha tracejada.

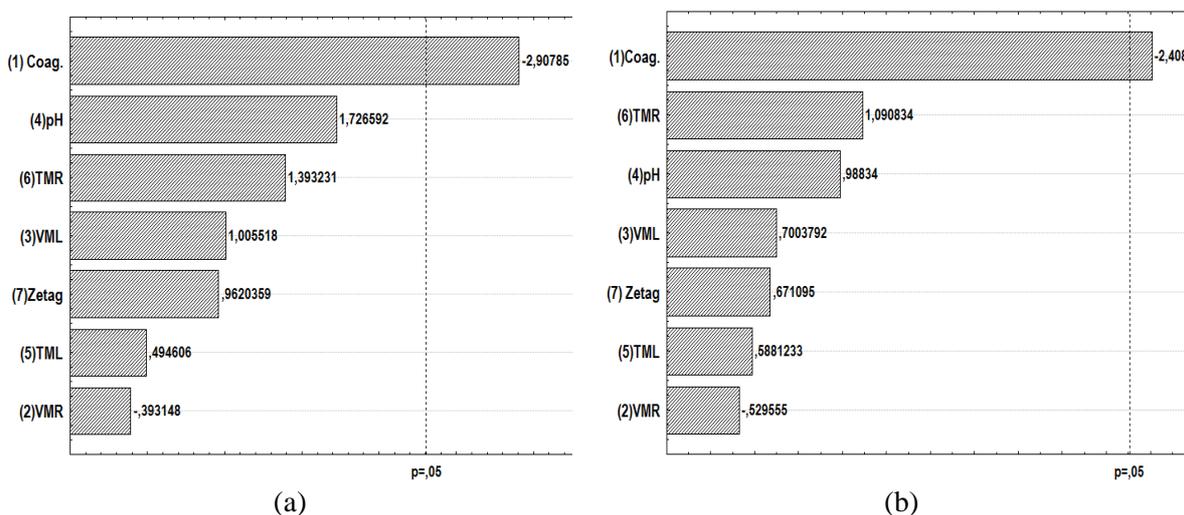


Figura 4.6 – Gráficos de Pareto do coagulante Tanfloc POP para (a) turbidez; (b) cor, para um nível de significância de 5%

Verifica-se que a variável concentração do coagulante/floculante influencia negativamente (sinal negativo) no valor final obtido de cor e turbidez. Entretanto a análise dos efeitos deve ser realizada inversamente, pois os valores analisados não foram em porcentagem de remoção e sim em valores absolutos, logo o objetivo nesta análise foi de reduzir os valores de cor e turbidez.

Por outro lado, as variáveis pH e tempo de mistura rápida (TMR) não foram estatisticamente significativas, e com sinal positivo, considerando-se a análise oposta mencionada anteriormente, influenciaram negativamente as variáveis respostas, indicando que deve-se diminuir o pH e o TMR para obter um menor valor de cor e turbidez.

Para o sulfato de alumínio, através dos gráficos apresentados na Figura 4.7, a partir da análise oposta, as variáveis pH, velocidade de mistura lenta (VML) demonstraram influência negativa sobre as respostas cor e turbidez à medida que a concentração de coagulante de sulfato de alumínio apresentou influência positiva. Ou seja, deve-se diminuir as variáveis pH e VML e aumentar a faixa de concentração do coagulante nos próximos ensaios com o intuito de se obter menores valores finais de cor e turbidez.

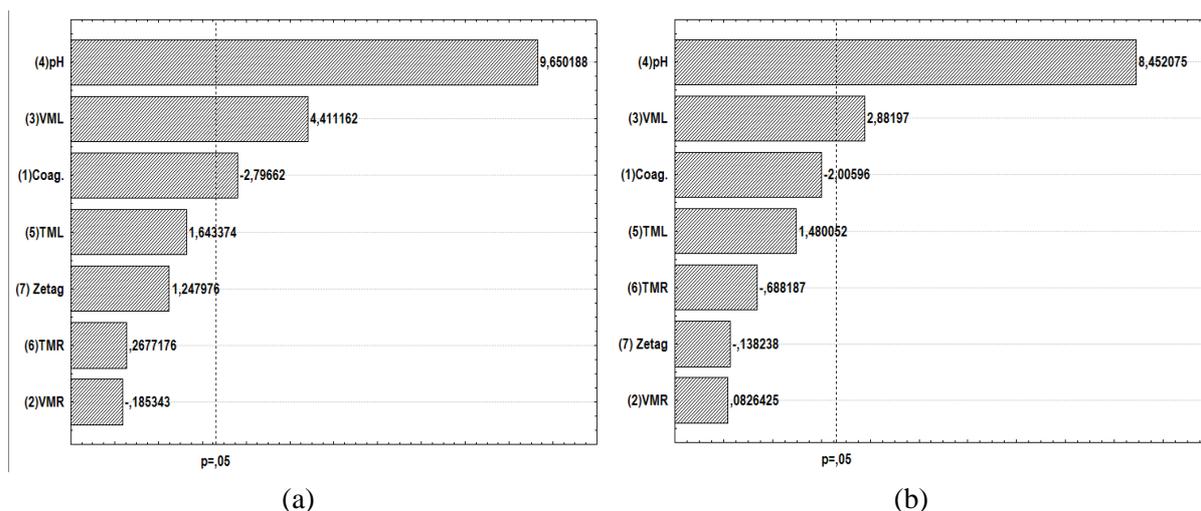


Figura 4.7 – Gráficos de Pareto para o coagulante sulfato de alumínio para (a) turbidez; (b) cor, para um nível de significância de 5%

Vaz *et al.* (2009), utilizaram o planejamento PB para seleção de variáveis no tratamento de efluente de galvanoplastia empregando o coagulante sulfato de alumínio (inorgânico) em dosagens de 40, 45 e 50 mg L⁻¹, obtendo a melhor remoção de cor (88,64%) e turbidez (90,87%) nas condições de: 50 mg L⁻¹ de concentração de coagulante (C), velocidade de mistura rápida (VMR) e lenta (VML) de 120 e 20 rpm, respectivamente, tempo de mistura rápida (TMR) e lenta (TML) de 3 e 20 minutos, respectivamente.

Na Tabela 4.5 é apresentada a matriz com os resultados finais de redução para turbidez e cor obtida nos ensaios realizados utilizando o floculante, sendo feita também uma quadruplicata no ponto central (0) para a estimativa do erro padrão.

Tabela 4.5 – Matriz dos resultados finais de turbidez e cor utilizando o co-polímero Zetag 8185[®] no PB12

| Ensaio | Coagulante | VMR | VML | pH | TML | TMR | Turbidez | Cor |
|--------|------------|-----|-----|-----|-----|-----|----------|------|
| 1 | 640 | 120 | 30 | 4,5 | 10 | 1 | 27 | 400 |
| 2 | 640 | 180 | 10 | 6,5 | 10 | 1 | 29 | 765 |
| 3 | 0 | 180 | 30 | 4,5 | 20 | 1 | 304 | 2190 |
| 4 | 640 | 120 | 30 | 6,5 | 10 | 5 | 26 | 730 |
| 5 | 640 | 180 | 10 | 6,5 | 20 | 1 | 18 | 780 |
| 6 | 640 | 180 | 30 | 4,5 | 20 | 5 | 23 | 410 |
| 7 | 0 | 180 | 30 | 6,5 | 10 | 5 | 662 | 2470 |
| 8 | 0 | 120 | 30 | 6,5 | 20 | 1 | 542 | 4870 |
| 9 | 0 | 120 | 10 | 6,5 | 20 | 5 | 437 | 3990 |
| 10 | 640 | 120 | 10 | 4,5 | 20 | 5 | 20 | 380 |
| 11 | 0 | 180 | 10 | 4,5 | 10 | 5 | 211 | 2200 |
| 12 | 0 | 120 | 10 | 4,5 | 10 | 1 | 208 | 2130 |
| 13 | 320 | 150 | 20 | 5,5 | 15 | 3 | 58 | 800 |
| 14 | 320 | 150 | 20 | 5,5 | 15 | 3 | 55 | 838 |
| 15 | 320 | 150 | 20 | 5,5 | 15 | 3 | 54 | 880 |
| 16 | 320 | 150 | 20 | 5,5 | 15 | 3 | 64 | 1040 |

O resultado mais satisfatório para a redução de turbidez ocorreu no ensaio 5 utilizando, concentração de 640 mg L⁻¹, pH de 6,5, VMR e VML de 120 e 30 rpm, TMR e TML de 20 e 1 minutos, respectivamente. O melhor resultado para a variável resposta cor ocorreu nos ensaios 1 e 10 comprovando a influência do pH em que, para este estudo ao diminuir-se o pH maior será a redução da cor aparente (Figura 4.9-b).

Observou-se também nos pontos centrais ensaios 13 a 16 (concentração de 320 mg L⁻¹) que a presença do floculante nos ensaios de coagulação tem forte influência sobre a redução de cor aparente e turbidez, quando comparado aos ensaios (7 a 9) sem a presença do floculante. Nos ensaios 3, 11 e 12 em que não houve adição de coagulantes, os valores de turbidez foram menores do que os ensaios também sem floculante em pH 6,5 demonstrando a influência do pH no processo de coagulação.

Nos gráficos de Pareto apresentados na Figura 4.8 é possível analisar as variáveis que influenciaram as respostas cor e turbidez em um nível de significância de 5% para o floculante Zetag 8185[®]. Os resultados demonstraram que a concentração de coagulante

apresentou maior influência positiva sobre as variáveis respostas cor e turbidez, enquanto o pH possui influência negativa sobre as respostas. Assim ao diminuir o pH e aumentar a faixa de concentração do coagulante pode-se obter um menor valor para as variáveis respostas.

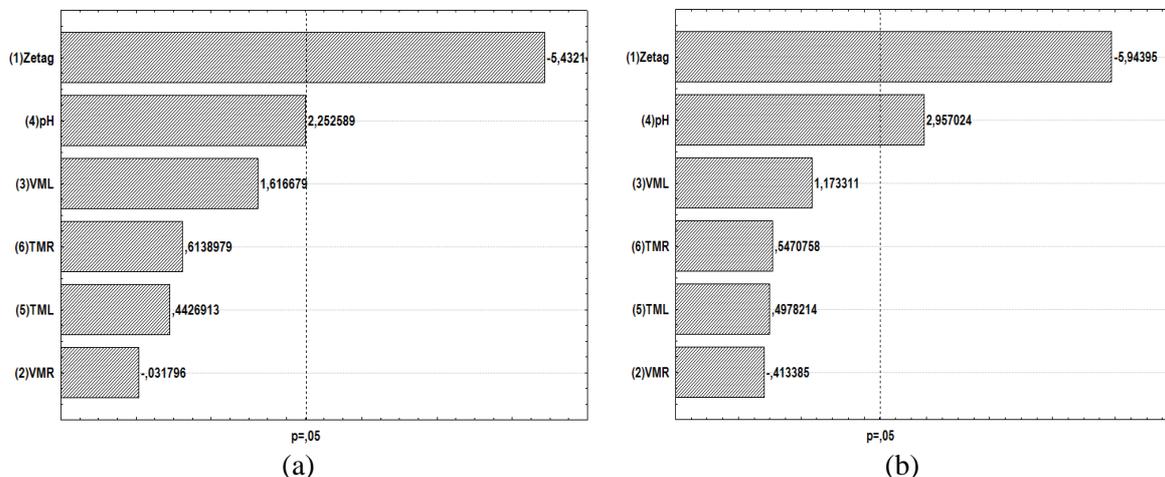


Figura 4.8 – Gráficos de Pareto para o floculante Zetag 8185[®] para (a) turbidez; (b) cor, para um nível de significância de 5%

Os resultados obtidos com os planejamentos PB para os coagulantes/floculantes permitiram selecionar o coagulante natural Tanfloc POP e o inorgânico sulfato de alumínio para obter as melhores condições para as variáveis significativas. O coagulante sulfato de alumínio seguiu nos estudos para efeito de comparação, pois é comumente utilizado no tratamento de águas e efluentes no Brasil.

Apesar dos bons resultados para cor e turbidez obtidos com o floculante Zetag 8185[®], este não foi selecionado para continuidade dos experimentos, devido às altas concentrações utilizadas neste estudo. De acordo com a ficha de segurança do produto, este possui em sua composição predominantemente poliacrilamida que em contato com água se hidrolisa rapidamente e é de difícil biodegradabilidade, além de apresentar comportamento tóxico para peixes (CL/50: 1-10 mg L⁻¹) e invertebrados aquáticos *Daphnia Magnay* (CE50: 10-100 mg L⁻¹).

A Portaria 2.914 de 12/2011 dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, estabelecendo o limite máximo para a acrilamida em 0,5 µg L⁻¹ em água. Sendo assim, faz-se necessário a realização de um estudo mais aprofundado do comportamento e efeito deste floculante no ambiente.

4.3.2 Planejamento Fatorial Completo

4.3.2.1 Coagulante natural

Baseando-se nas análises estatísticas obtidas no PB12 para o Tanfloc POP, realizou-se o estudo das variáveis pH e concentração do coagulante utilizando um planejamento fatorial completo 2^2 com triplicata no ponto central, totalizando 7 ensaios.

A concentração do coagulante foi variada a partir de 640 mg L^{-1} e também o pH (6,5). As demais variáveis foram fixadas de acordo com o melhor resultado do PB12 sendo: VMR de 180 rpm, VML de 10 rpm, TMR de 1 min e TML igual a 10 min. Na matriz do planejamento (Tabela 4.6) são apresentadas as variáveis pH e concentração de coagulante na forma codificada pelos níveis +1 e -1 e os valores reais das mesmas. As respostas na matriz referem-se às porcentagens de remoções obtidas para cor aparente, turbidez e DQO, ao final do processo de coagulação/floculação, em que para cada ensaio também foi utilizado um controle (branco) submetido às mesmas condições (sem adição de coagulante) para que assim fossem calculadas as porcentagens de remoção.

Tabela 4.6– Matriz do planejamento fatorial completo 2^2 para o ensaio de coagulação/floculação utilizando Tanfloc POP

| Ensaio | X ₁ | X ₂ | pH | Conc. Tanfloc POP (mg L^{-1}) | Cor (%) | Turbidez (%) | DQO (%) |
|--------|----------------|----------------|-----|--|-------------|--------------|-------------|
| 1 | -1 | -1 | 4,5 | 440 | 70 | 81,3 | 9,6 |
| 2 | 1 | -1 | 8,5 | 440 | 78,9 | 88,5 | 20,5 |
| 3 | -1 | 1 | 4,5 | 840 | 52,7 | 30,4 | 10 |
| 4 | 1 | 1 | 8,5 | 840 | 80,3 | 91 | 17,5 |
| 5 | 0 | 0 | 6,5 | 640 | 71 | 86,4 | 3,4 |
| 6 | 0 | 0 | 6,5 | 640 | 73,3 | 87,8 | 5,6 |
| 7 | 0 | 0 | 6,5 | 640 | 73,1 | 87,8 | 4,9 |

Da Tabela 4.6 observou-se o aumento da remoção de turbidez, cor e DQO é decorrente do aumento do pH, em que as maiores remoções corresponderam ao ensaio 4 utilizando a concentração do coagulante de 840 mg L^{-1} e pH igual a 8,5.

Porém, o ensaio 2 utilizando o maior pH (8,5) e a menor concentração de coagulante (440 mg L⁻¹) pode ser considerado a combinação mais eficiente para a remoção de turbidez, cor e DQO devido ao fator econômico. Enquanto a menor redução das variáveis respostas cor e turbidez foi obtida no ensaio 3, com pH 4,5 e concentração do coagulante de 800 mg L⁻¹. Este resultado é associado à elevada quantidade de coagulante e o baixo pH, que não possibilitou a atuação eficiente do coagulante.

Segundo CANIZARES *et al.* (2009), deve-se ao pH, a significativa influência sobre as espécies formadas durante os processos de coagulação, afetando as mudanças de pH portanto, as eficiências obtidas na remoção de poluentes.

A remoção de DQO não se apresentou tão eficiente quanto para as outras duas variáveis respostas, possivelmente devido à natureza orgânica do coagulante e do alto valor da demanda química de oxigênio obtida para o efluente bruto, o que influenciou negativamente a resposta.

Na Tabela 4.7 são apresentados os coeficientes obtidos para o planejamento fatorial completo 2² utilizando o coagulante Tanfloc POP, nível de significância de 5%, considerando-se ambas as respostas, turbidez e cor.

Tabela 4.7 - Estimativa dos coeficientes de regressão do planejamento 2² para a remoção de turbidez e cor aparente, utilizando o coagulante Tanfloc POP ($\alpha=0,05$)

| Variáveis | Turbidez | | | Cor aparente | | |
|---------------------------------|----------|--------------|-----------|--------------|--------------|-----------|
| | p-valor | Coefficiente | Erro puro | p-valor | Coefficiente | Erro puro |
| Intercepto | 0,000015 | 79,0286 | 0,305505 | 0,000046 | 71,32857 | 0,481565 |
| pH | 0,000568 | 16,9500 | 0,404145 | 0,004839 | 9,12500 | 0,637050 |
| Conc. de Coagulante | 0,001114 | -12,1000 | 0,404145 | 0,024736 | -3,97500 | 0,637050 |
| pH x Conc. de coagulante (1by2) | 0,000915 | 13,3500 | 0,404145 | 0,018067 | 4,67500 | 0,637050 |

Turbidez: R²= 0,8707 Cor aparente: R²=0,9797

Por meio dos resultados apresentados todas as variáveis estudadas influenciaram o resultado para remoção de turbidez e cor (p-valor < 0,05), apresentando o pH influência positiva sobre a variável resposta, enquanto a concentração do coagulante evidenciou efeito negativo. O diagrama de Pareto apresentado na Figura 4.9 reproduz os efeitos observados na Tabela 4.7 sendo uma representação da razão entre o valor estimado do

efeito e seu erro padrão. A linha tracejada apresenta o nível de significância (p-valor < 0,05).

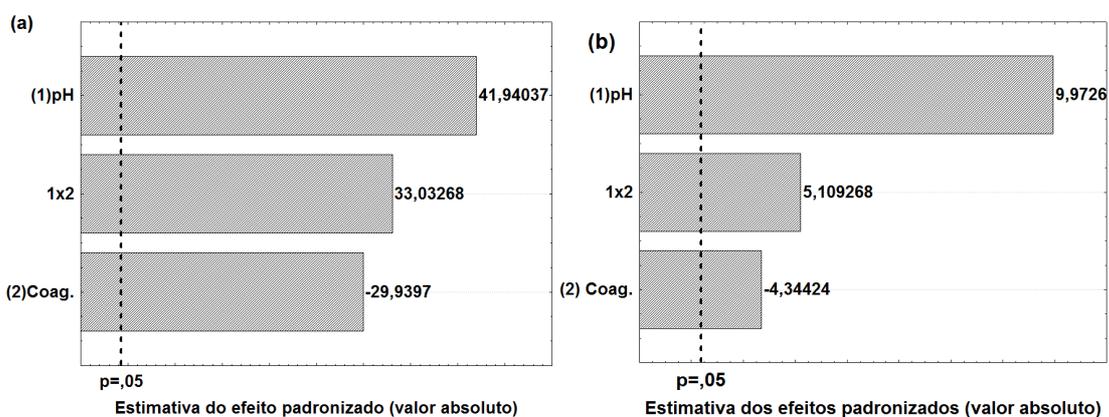


Figura 4.9 – Diagrama de Pareto para a resposta turbidez (a) e cor (b) utilizando o coagulante Tanfloc POP para o planejamento fatorial completo 2^2 ($\alpha=0,05$)

Na Figura 4.9 comprova-se o observado na tabela de coeficientes de regressão em que quanto maior o valor do pH melhor serão os resultados de remoção de turbidez e cor, e o valor negativo do efeito da concentração do coagulante indica que ao diminuir-se o mesmo, a remoção de turbidez e cor aparente aumenta.

A Tabela 4.8 apresenta a análise de variância (ANOVA) para turbidez e cor aparente, esta análise é sugerida para que se possa avaliar numericamente a qualidade do ajuste do modelo e sua validação ou grau de ajuste determinado pelo teste F.

Tabela 4.8– Análise de variância (ANOVA) do planejamento 2^2 para as respostas turbidez e cor aparente utilizando o coagulante Tanfloc POP ($\alpha=0,05$)

| Causas de variação | Turbidez | | | | Cor aparente | | | |
|---------------------|----------|----|--------|-------------------|--------------|----|--------|-------------------|
| | SQ | GL | MQ | F _{calc} | SQ | GL | MQ | F _{calc} |
| Modelo (d) | 2.447,74 | 3 | 936,61 | 2,58 | 483,60 | 3 | 161,20 | 48,20 |
| Resíduos (a+b= c) | 363,39 | 3 | 362,74 | | 10,04 | 3 | 3,34 | |
| Falta de ajuste (a) | 362,09 | 1 | 362,09 | 554,22 | 6,80 | 1 | 6,80 | 4,19 |
| Erro puro (b) | 1,31 | 2 | 0,65 | | 3,28 | 2 | 1,62 | |
| Total (c + d) | 2811,13 | 6 | | | 493,73 | 6 | | |

SQ: Soma Quadrática; GL: Graus de Liberdade; MQ: Média Quadrática

Turbidez: $F_{tab}(3;3;0,05) = 9,28$; $R^2 = 0,8703$; $R^2_{Ajustado} = 0,7415$

Cor: $F_{tab}(3;3;0,05) = 9,28$; $R^2 = 0,9796$; $R^2_{Ajustado} = 0,9593$

Na Tabela 4.8 observa-se para a turbidez que o $F_{tab}(3;3;0,05) = 9,28$ foi maior que o $F_{calc} = 2,58$, isto indica que a regressão não se ajusta aos pontos obtidos, porém à presença de falta de ajuste é evidenciada pelos coeficientes de regressão obtidos ($R^2 = 0,8703$;

$R^2_{\text{Ajustado}} = 0,7415$), ou seja, o modelo proposto não é válido para prever o comportamento do processo de remoção de turbidez. Tal situação ocorre quando o modelo não descreve satisfatoriamente a relação funcional entre os fatores experimentais e a variável resposta.

Porém, o estudo da superfície de resposta pode ser uma ferramenta para definir a direção a ser tomada, para a realização de experimentos que levem a maiores reduções no processo de remoção de turbidez. Na Figura 4.11 são apresentadas a superfície de resposta e o gráfico de contorno.

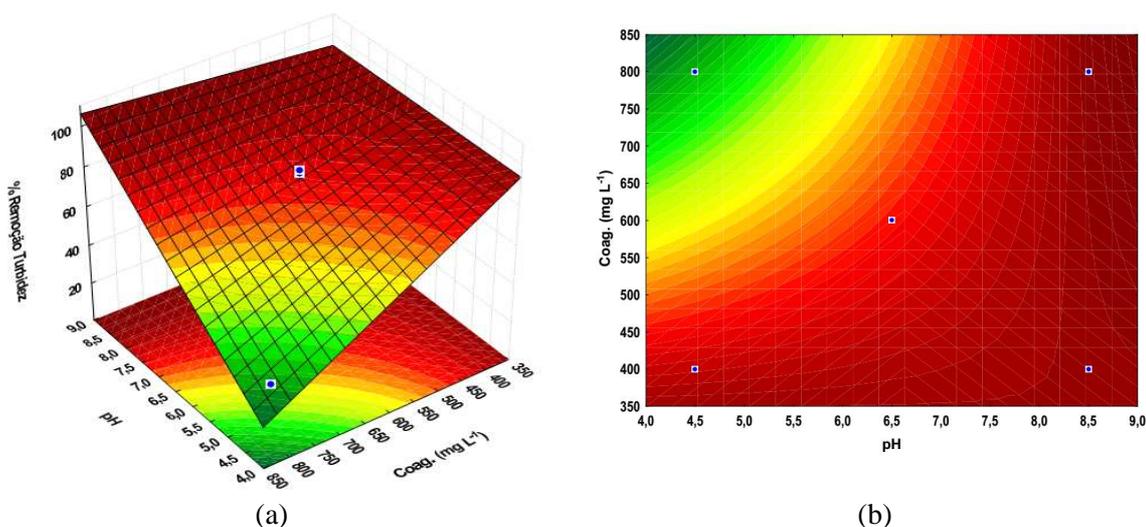


Figura 4.10 – Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno (b) para remoção de turbidez utilizando o planejamento 2^2 para o coagulante Tanfloc POP

As superfícies de resposta (Figura 4.10) representam os efeitos da concentração do coagulante e do pH sobre a % de remoção de turbidez. Observa-se que a melhor remoção ocorre em concentrações menores que 450 a 350 mg L^{-1} e pH elevados 8,5 a 9,0.

A Tabela 4.8 apresenta a ANOVA, considerando-se, para a cor, o teste F para o modelo em que $F_{\text{tab}}(3;3;0,05) = 9,28 < F_{\text{calc}} = 48,2$ indicando que a regressão se ajusta aos pontos obtidos, com alto valor na correlação $F_{\text{calc}}/F_{\text{tab}} = 5,19$. O p-valor da falta de ajuste foi maior que 5%, demonstrando que não houve falta de ajuste do modelo, ou seja, este modelo (Equação 4.1) valida adequadamente a relação funcional entre os fatores experimentais para a variável resposta cor.

$$\% \text{ Remoção de cor} = 71,3 + 9,12[\text{pH}] - 3,97[\text{Conc. coag}] + 4,67[\text{pH}].[\text{Conc. coag.}] \quad (4.1)$$

Para análise do modelo proposto foram plotados os gráficos dos resíduos (Figura 4.11), nos quais se observa que os resíduos distribuíram-se aleatoriamente em torno do zero (para os valores preditos) e há ausência de *outliers* (nenhum ponto fora da faixa de -2 a +2), logo se pressupõe que os resíduos distribuem-se de forma normal.

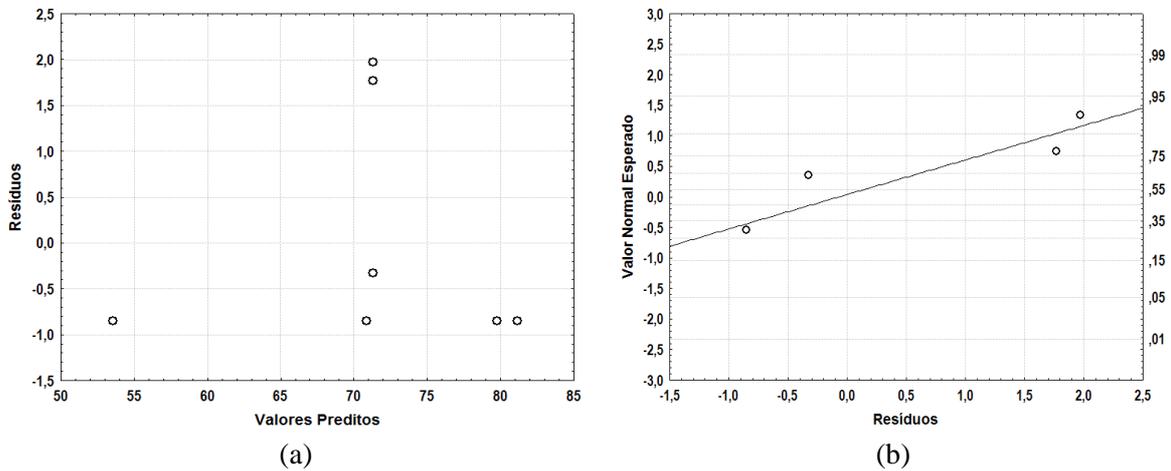


Figura 4.11 - Resíduos do modelo, para a resposta cor aparente, obtido pelo planejamento 2^2 utilizando o coagulante Tanfloc POP: (a) Gráfico dos resíduos *versus* valores preditos; (b) Gráfico da probabilidade normal dos resíduos

Desta forma, é possível utilizar as superfícies de resposta para prever o comportamento do processo de remoção de cor apresentado na Figura 4.12.

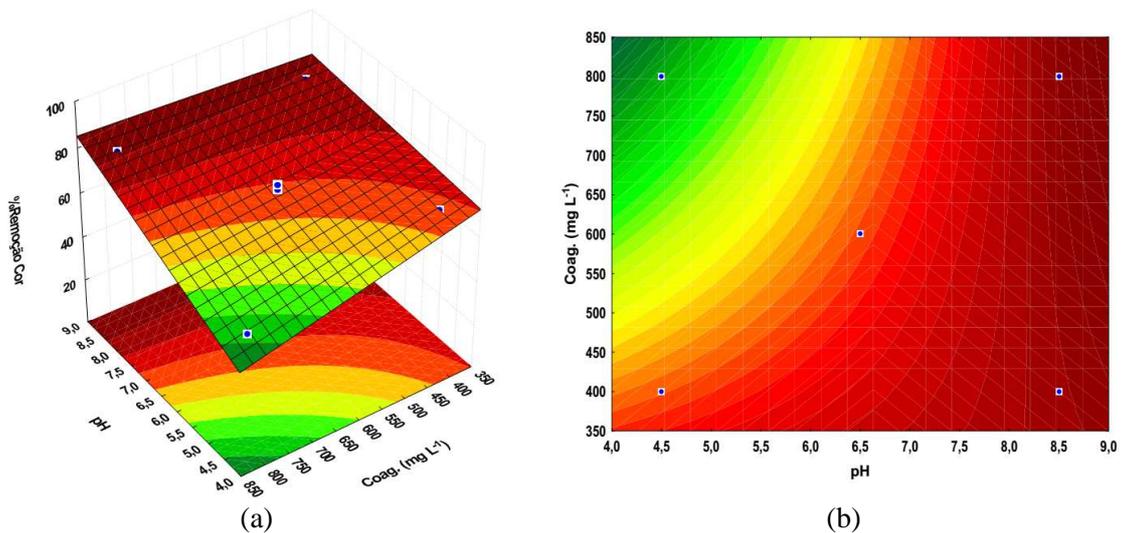


Figura 4.12 – Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno (b) para remoção de cor utilizando o planejamento 2^2 para o coagulante Tanfloc POP

As superfícies de resposta (Figura 4.12 (a) e (b)) demonstram o efeito da concentração de coagulante e do pH sobre a remoção de cor, em que para obter as melhores remoções deve-se diminuir a concentração do coagulante e aumentar o valor do

pH. O caminho de máxima inclinação obtida pela superfície de resposta indica que maiores remoções ocorrem na faixa de 400 a 350 mg L⁻¹ de concentração do coagulante Tanfloc POP e em pH básico de 8,0 a 9,0.

Os efeitos obtidos para a DQO (Tabela 4.9) comprovam que o tratamento de coagulação/floculação não foi eficiente para remoção do parâmetro utilizando o coagulante natural Tanfloc POP, conforme observado pelo baixo valor de R² = 0,349.

Tabela 4.9 - Estimativa dos efeitos e coeficientes de regressão para a remoção de DQO no intervalo de confiança de 95% utilizando o coagulante Tanfloc POP

| Variáveis | p-valor | Coefficiente | Erro puro |
|--------------------------|----------|--------------|-----------|
| Intercepto | 0,001725 | 10,21429 | 0,424825 |
| pH | 0,014600 | 4,60000 | 0,561991 |
| Conc. de Coagulante | 0,366920 | -0,65000 | 0,561991 |
| pH x Conc. de coagulante | 0,269563 | -0,85000 | 0,561991 |

R² = 0,349; R²_{ajustado} = 0,0

LIMA *et al.* (2009), adicionaram os agentes coagulantes (Tanfloc) e auxiliares de floculação sob agitação de 200 rpm por um período de 30 segundos, para depois reduzi-lo a 15 rpm por 15 minutos. Os autores utilizaram um planejamento fatorial em que avaliaram o efeito do pH (4,6; 6,3 e 8,0) na remoção da turbidez e obtiveram uma eficiência máxima de redução de 50% em pH básico (8,0) e concentração de tanino de 0,2 mL L⁻¹. Esse resultado de remoção de turbidez é menor ao obtido no presente trabalho em pH também alcalino.

Na Tabela 4.10 são apresentados alguns estudos da literatura que empregaram taninos para o tratamento de diferentes efluentes.

Tabela 4.10 - Eficiência de remoção de turbidez em diferentes estudos utilizando taninos

| Processo | Parâmetro | Eficiência de remoção (%) | Referência |
|---|-----------|---------------------------|--------------------------------------|
| Coagulação de efluente municipal utilizando tanino catiônico | Turbidez | >90 | BELTRÁN-HEREDIA <i>et al.</i> (2009) |
| | DBO | 50 | |
| | DQO | 50 | |
| Coagulação de efluente de fecularia utilizando tanino (Tanfloc) e polímero sintético auxiliar Polipan | Turbidez | 50 | LIMA <i>et al.</i> (2009) |
| | DQO | 91 | |
| | Turbidez | >90 | |
| Coagulação/Floculação de vinhaça utilizando coagulante tanino | Cor | >80 | SOUZA <i>et al.</i> (2013) |
| | DQO | >40 | |

LIMA *et al.* (2009), atribuem o aumento do pH da manipueira como o fator que mais influenciou na redução da turbidez. Nas superfícies de respostas obtidas (Figura 4.13 (a) e (b)) o pH em torno de 7,0 e 8,0 propiciou remoção acima de 80% para cor e turbidez indicando ser possível obter maiores rendimentos de remoção de turbidez e cor se o efluente apresentar pH alcalino.

De maneira geral os autores (SANCHÉZ-MARTIN, 2009; LIMA *et al.*, 2009; SOUZA *et al.*, 2013) obtiveram valores de remoção de cor e turbidez acima de 80% utilizando tempos de sedimentação entre 1 h e 2h, enquanto aplicando-se 15 minutos de sedimentação neste estudo obteve-se remoções muito semelhantes aos dos referidos autores.

Para o tratamento de vinhaça utilizando o coagulante Tanfloc SG, SOUZA *et al.* (2013), utilizaram as condições de operação VML de 50 rpm e TML de 30 min, obtendo como resultado maior eficiência do Tanfloc em menores concentrações (150 mg L^{-1}) para compostos inorgânicos (cor e turbidez) e em altas concentrações (250 mg L^{-1}) para os orgânicos, com 45% de remoção de DQO.

No presente estudo, o tratamento do efluente de fecularia utilizando o coagulante Tanfloc POP no planejamento experimental completo, resultou em uma melhor eficiência de remoção de cor (78,9%) e turbidez (88,5%) utilizando-se a menor concentração de coagulante (440 mg L^{-1}) e pH de 8,5 levando-se em conta a relação custo benefício.

4.3.2.2 Coagulante sulfato de alumínio

As melhores condições obtidas no planejamento PB12 (ensaio 6) para o coagulante sulfato de alumínio foram velocidade de mistura rápida de 180 rpm, tempo de mistura lenta de 20 minutos e tempo de mistura rápida de 5 minutos, as quais foram fixadas para o planejamento fatorial completo 2^3 . Na Tabela 4.11 são apresentados os resultados para as variáveis respostas cor, turbidez e DQO.

No geral os resultados para o planejamento completo utilizando o sulfato de alumínio assemelharam-se aos obtidos na triagem dos coagulantes, apresentando baixos valores de remoção para cor e turbidez. Com exceção do ensaio 4, no qual obteve-se a maior remoção de DQO (13,4%), todos os demais apresentaram remoções de DQO menores de 10%.

Tabela 4.11– Matriz do planejamento fatorial completo 2^3 para o ensaio de coagulação/floculação utilizando o Al_2SO_4

| Ensaio | X_1 | X_2 | X_3 | pH | VML (rpm) | Conc. Al_2SO_4 (mg L^{-1}) | Cor (%) | Turbidez (%) | DQO (%) |
|--------|-------|-------|-------|-----|-----------|---|-------------|--------------|-------------|
| 1 | -1 | -1 | -1 | 3,8 | 20 | 540 | 27,5 | 48,6 | 1 |
| 2 | 1 | -1 | -1 | 5,2 | 20 | 540 | 13,4 | 27,1 | 4,8 |
| 3 | -1 | 1 | -1 | 3,8 | 40 | 540 | 38,9 | 37,4 | 1,5 |
| 4 | 1 | 1 | -1 | 5,2 | 40 | 540 | 18,2 | 29,7 | 13,4 |
| 5 | -1 | -1 | 1 | 3,8 | 10 | 740 | 19,3 | 44,1 | 2,6 |
| 6 | 1 | -1 | 1 | 5,2 | 20 | 740 | 20,9 | 26,3 | 5 |
| 7 | -1 | 1 | 1 | 3,8 | 40 | 740 | 48,5 | 47,5 | 7,4 |
| 8 | 1 | 1 | 1 | 5,2 | 40 | 740 | 21,9 | 13,7 | 9 |
| 9 | 0 | 0 | 0 | 4,5 | 30 | 640 | 22,6 | 42,1 | 5,3 |
| 10 | 0 | 0 | 0 | 4,5 | 30 | 640 | 24,8 | 43,3 | 2,4 |
| 11 | 0 | 0 | 0 | 4,5 | 30 | 640 | 23,5 | 40 | 1,1 |

O melhor resultado para remoção de cor e turbidez ocorreu no ensaio 7, com pH igual a 3,8, concentração de coagulante 740 mg L^{-1} e 40 rpm para VML. A menor remoção destes parâmetros foi obtida para o ensaio 2, com pH igual a 5,2, VML de 20 rpm e concentração de coagulante de 540 mg L^{-1} . Estes resultados indicam a necessidade de grandes concentrações de coagulante para a obtenção de boa eficiência de remoção de cor e turbidez, além da possível correção de pH da amostra de efluente de fecularia, a qual variou numa faixa de 5,92 a 7,1.

Ao contrário do observado para o coagulante natural, o aumento do pH em relação ao pH natural do efluente não favoreceu a redução das variáveis cor e turbidez. ZHOU *et al.* (2008), estudaram a remoção de cor e turbidez em efluente de uma fábrica de fermento com pH 8,0 utilizando o sulfato de alumínio, obtendo conforme a concentração de coagulante, reduções de cor de 68-69% ($4,0 \text{ g L}^{-1}$) e 87-89% ($4,5 \text{ g L}^{-1}$), e de 65% para turbidez com tempo de sedimentação de uma hora.

Na Tabela 4.12 são apresentados os coeficientes de regressão para as respostas avaliadas no presente estudo para a turbidez e a cor aparente.

Tabela 4.12 - Estimativa dos coeficientes de regressão do planejamento 2^3 para a remoção de turbidez e cor aparente, utilizando o coagulante Al_2SO_4 ($\alpha=0,05$)

| Variáveis | Turbidez | | | Cor aparente | | |
|---------------------------|----------|--------------|-----------|--------------|--------------|-----------|
| | p-valor | Coefficiente | Erro puro | p-valor | Coefficiente | Erro puro |
| Intercepto | 0,000192 | 36,3455 | 0,503623 | 0,000172 | 25,40909 | 0,333485 |
| (1) pH | 0,003401 | -10,1000 | 1,181101 | 0,002726 | -7,47500 | 0,782091 |
| (2) VML | 0,063780 | -2,2250 | 1,181101 | 0,004515 | 5,80000 | 0,782091 |
| (3) Conc. de Coagulante | 0,141201 | -1,4000 | 1,181101 | 0,056473 | 1,57500 | 0,782091 |
| pH x VML | 0,687242 | -0,2750 | 1,181101 | 0,007985 | -4,35000 | 0,782091 |
| pH x Conc. de Coagulante | 0,041719 | -2,8000 | 1,181101 | 0,088573 | 1,22500 | 0,782091 |
| VML x Conc. de Coagulante | 0,910557 | -0,0750 | 1,181101 | 0,046478 | 1,75000 | 0,782091 |

Turbidez: $R^2=0,7962$ Cor aparente: $R^2=0,9797$

A tabela de coeficientes de regressão (Tabela 4.12) demonstra que as variáveis estudadas proporcionaram efeito negativo sobre a resposta turbidez, e apenas o pH e a interação entre a concentração do coagulante sulfato de alumínio foram significativas no processo. A variável pH e sua interação com a velocidade de mistura lenta tem efeito negativo sobre a resposta cor, este comportamento demonstra que diminuindo-se estas variáveis a eficiência de remoção de cor aumentaria à medida que a concentração de coagulante influenciou positivamente.

As variáveis que influenciaram significativamente a remoção de turbidez e cor aparente foram o pH e a velocidade de mistura lenta (VML) e também sua interação, o pH apresentou influência negativa tanto na remoção de turbidez quanto de cor, já a velocidade de mistura para a turbidez teve influência negativa e positiva para a cor aparente.

A concentração de sulfato de alumínio obteve p-valor de 0,056 muito próximo ao intervalo de confiança utilizado, indicando a influência desta variável no processo de remoção de cor. O diagrama de Pareto apresentado na Figura 4.13 ilustra os efeitos observados na Tabela 4.12.

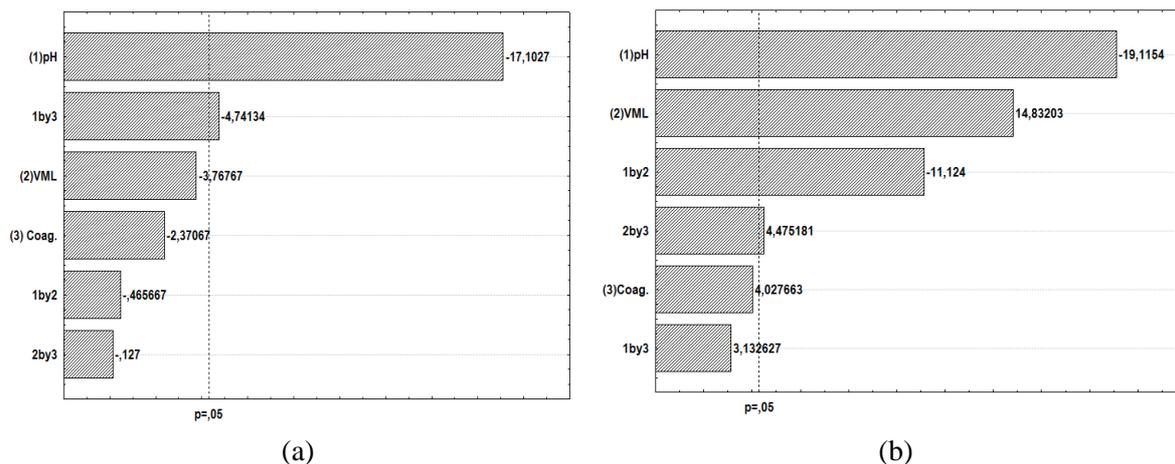


Figura 4.13– Diagrama de Pareto para a resposta turbidez (a) e cor (b) utilizando o coagulante sulfato de alumínio para o planejamento completo 2^3 ($\alpha=0,05$)

Na Figura 4.14 são apresentados os gráficos de distribuição dos resíduos, onde não foi detectada a presença de *outliers* e observa-se que os resíduos distribuem-se de forma aleatória em torno do zero para os valores preditos. Assim, foi possível utilizar o teste F para verificar a validade do modelo.

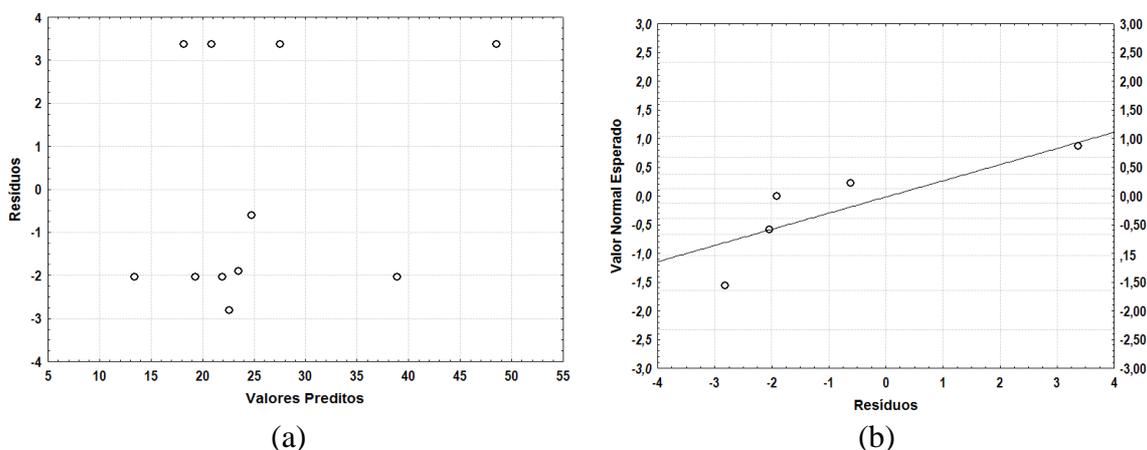


Figura 4.14 - Resíduos do modelo obtido pelo planejamento 2^3 utilizando sulfato de alumínio para a cor aparente: (a) Gráfico dos resíduos *versus* valores preditos; (b) Gráfico da probabilidade normal dos resíduos

Para a realização do Teste F e avaliação da provável validade do modelo recorreu-se a Tabela 4.13, a qual apresenta a análise de variância (ANOVA) para as respostas turbidez e cor aparente.

Tabela 4.13– Análise de Variância (ANOVA) do planejamento 2³ para as respostas turbidez e cor aparente utilizando o coagulante sulfato de alumínio ($\alpha=0,05$)

| Causas de variação | Turbidez | | | | Cor aparente | | | |
|---------------------|----------|----|--------|-------------------|--------------|----|--------|-------------------|
| | SQ | GL | MQ | F _{calc} | SQ | GL | MQ | F _{calc} |
| Modelo (d) | 934,74 | 6 | 155,74 | 1,30 | 923,85 | 6 | 153,97 | 4,17 |
| Resíduos (a+b= c) | 239,31 | 4 | 119,66 | | 73,77 | 4 | 36,88 | |
| Falta de ajuste (a) | 233,73 | 2 | 116,87 | 41,89 | 71,33 | 2 | 35,66 | 29,15 |
| Erro puro (b) | 5,58 | 2 | 2,79 | | 2,45 | 2 | 1,22 | |
| Total (c + d) | 1.174,04 | 10 | | | 997,62 | 10 | | |

SQ: Soma Quadrática; GL: Graus de Liberdade; MQ: Média Quadrática

Turbidez: $F_{tab}(6;4;0,05) = 6,16$; $R^2 = 0,7962$; $R^2_{Ajustado} = 0,4904$

Cor: $F_{tab}(6;4;0,05) = 6,16$; $R^2 = 0,9261$; $R^2_{Ajustado} = 0,8151$

Os resultados da análise de variância (Tabela 4.13) indicam que a regressão não se ajustou aos pontos obtidos de maneira aceitável para turbidez devido ao baixo valor do coeficiente de regressão $R^2_{ajustado}=0,4904$, sendo de $F_{cal}<F_{tab}$. O modelo proposto não validou o comportamento do processo de remoção de turbidez.

Para a cor aparente o $F_{tab}(6;4;0,05)= 6,16$ foi maior que $F_{calc}= 4,17$, isto indica que a regressão não se ajusta aos pontos obtidos, contudo os coeficientes de regressão obtidos não foram tão baixos ($R^2 = 0,9621$; $R^2_{Ajustado} = 0,8151$), porém houve baixa correlação entre $F_{cal}/F_{tab}= 1,47$. Logo, o modelo não descreve adequadamente a relação entre os fatores experimentais e a variável resposta cor.

Todavia o estudo da superfície de resposta pode ser uma ferramenta para definir a direção a ser tomada, para a realização de novos experimentos que aumentem a remoção de cor no efluente. Na Figura 4.15 são apresentadas as superfícies de resposta e os gráficos de contorno onde foi fixada a concentração do coagulante e a VML.

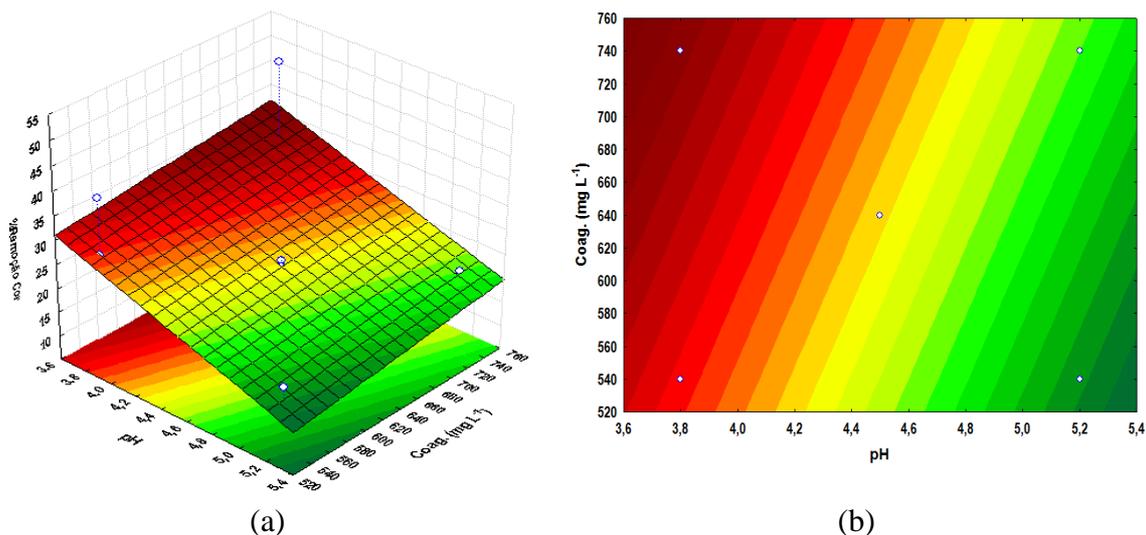


Figura 4.15 – Superfície de resposta pH x Concentração de coagulante (a) e gráfico de contorno pH x Conc. de coagulante (b) para a remoção de cor utilizando o planejamento 2^3 e o coagulante sulfato de alumínio

As superfícies de resposta (a) e (b) representam os efeitos do pH e concentração de coagulante em que a medida que ocorre o aumento na concentração sulfato de alumínio e a redução do pH obtêm-se a maior remoção de cor do efluente de fecularia, indicando que o aumento da remoção ocorre em pH mais ácidos.

A análise dos coeficientes de regressão (Tabela 4.14) e Variância (ANOVA) apresentada na Tabela 4.15 obtidos para DQO comprovam que o tratamento de coagulação/floculação não foi eficiente para remoção do parâmetro utilizando o coagulante sulfato de alumínio.

Tabela 4.14 - Estimativa dos coeficientes de regressão para a remoção de DQO, para intervalo de confiança de 95% utilizando o coagulante sulfato de alumínio

| Variáveis | DQO | | |
|---------------------------|----------|--------------|-----------|
| | p-valor | Coefficiente | Erro puro |
| Intercepto | 0,017308 | 4,86364 | 0,648308 |
| (1) pH | 0,083536 | 2,46250 | 1,520417 |
| (2) VML | 0,098649 | 2,23750 | 1,520417 |
| (3) Conc. de Coagulante | 0,641777 | 0,41250 | 1,520417 |
| pH x VML | 0,352900 | 0,91250 | 1,520417 |
| pH x Conc. de Coagulante | 0,194278 | -1,46250 | 1,520417 |
| VML x Conc. de Coagulante | 0,965141 | -0,03750 | 1,520417 |

$R^2 = 0,7671$

Os resultados da análise de variância para DQO (Tabela 4.15) indicam que a regressão não se ajustou aos pontos obtidos de maneira aceitável devido ao baixo valor dos coeficientes de regressão $R^2 = 0,7671$ e $R^2_{ajustado} = 0,4178$ sendo que $F_{calc} < F_{tab}$.

Tabela 4.15– Análise de Variância (ANOVA) do planejamento 2^3 para as respostas DQO utilizando o coagulante sulfato de alumínio ($\alpha=0,05$)

| Causas de variação | DQO | | | |
|-----------------------|--------|----|-------|-------------------|
| | SQ | GL | MQ | F _{calc} |
| Modelo (total - c) | 113,70 | 6 | 28,43 | 6,15 |
| Resíduos (a+b= c) | 34,52 | 4 | 17,26 | |
| Falta de ajuste (a) | 25,27 | 2 | 12,64 | 2,73 |
| Erro puro (b) | 9,25 | 2 | 4,62 | |
| Total (a + b + c) | 148,22 | 10 | | |

SQ: Soma Quadrática; GL: Graus de Liberdade; MQ: Média Quadrática
 $F_{tab}(6;4;0,05) = 6,16$ $R^2 = 0,7671$ $R^2_{Ajustado} = 0,4178$

Na Tabela 4.16 são apresentados alguns estudos obtidos na literatura, os quais empregaram o sulfato de alumínio no tratamento de diferentes efluentes.

Tabela 4.16 - Eficiência de remoção de diferentes parâmetros no tratamento de efluentes usando o coagulante Al_2SO_4

| Processo | Parâmetro | Remoção (%) | Referência |
|---|-------------------------|-------------|----------------------------|
| Coagulação/Floculação de água residuária da despolpa de frutos do cafeeiro utilizando sulfato de alumínio | Turbidez | 93,9 | MATOS <i>et al.</i> (2007) |
| Coagulação/floculação de efluente sintético de Caolin combinando sulfato de alumínio e Moringa oleífera | Turbidez | 85,9 | BINA <i>et al.</i> (2010) |
| | <i>Escherichia coli</i> | 99,2 | |
| Coagulação/Floculação de lixiviado de aterro sanitário utilizando sulfato de alumínio | Turbidez | 85,6 | SOUZA (2014) |
| | DQO | 68 | |
| | Cor | 87,6 | |

Os estudos apresentados na Tabela 4.16 demonstraram valores de remoção consideráveis de turbidez e *Escherichia coli* usando o sulfato de alumínio. MATOS *et al.* (2007), variaram o pH (4,27 a 7,27), 15 minutos de sedimentação e concentração de 0,5 a 3,0 g L⁻¹ (3000 mg L⁻¹) obtendo o menor valor de turbidez (15,02 UTN) no pH de 7,27. No presente estudo variou-se a faixa de pH em 3,8 a 5,3 e utilizou-se o mesmo tempo de sedimentação, porém a melhora na remoção de turbidez com o aumento do pH não foi observada.

Os ensaios realizados por SOUZA (2014), demonstraram que o coagulante sulfato de alumínio foi mais efetivo para remoção de cor e turbidez em pH baixos, os melhores resultados com sulfato de alumínio foram obtidos em pH 5,3 e dosagem de 3.900 mg L⁻¹. Em comparação com este estudo, a redução do pH indicou melhores remoções, porém devido a baixa concentração não foram obtidas remoções de turbidez, cor e DQO satisfatórias.

Segundo ZHOU *et al.* (2008), quando o alumínio é subdosado, as partículas são ainda fortemente carregadas negativamente e repelem-se mutuamente, levando a uma alta turbidez residual. Porém, quando mais coagulante é adicionado, as forças eletrostáticas são minimizadas e mais flocos são formados, resultando em diminuição da turbidez e possivelmente da cor.

Este fato pode explicar os baixos valores de remoção de cor aparente e turbidez utilizando o sulfato de alumínio para o efluente de fecularia, o que também foi constatado nas superfícies de contorno, que indicaram a necessidade do aumento da concentração desse coagulante para obtenção de maiores remoções dos parâmetros. Cabe ressaltar, que a maior concentração de coagulante empregada resulta em uma maior geração de lodo, que requer uma adequada disposição final, bem como torna o processo de tratamento deste efluente mais dispendioso.

4.4 Processo de separação por membranas

4.4.1 Permeabilidade hidráulica das membranas

Previamente aos ensaios de filtração com efluente (sobrenadante da coagulação/floculação, Lote 3), as membranas de microfiltração e ultrafiltração foram caracterizadas quanto as suas permeabilidades hidráulicas com água deionizada nas diferentes pressões de operação (0,6, 0,8 e 1 bar), indicadas pelo fabricante (PAM Membranas Seletivas Ltda).

Na Figura 4.16 (a) e (b) são apresentados as permeabilidades (coeficiente angular) e os fluxos obtidos com água deionizada para as membranas de MF e UF nas diferentes pressões. A partir do ajuste dos dados de fluxo de água em função do diferencial de pressão pode-se verificar uma variação linear do fluxo com o aumento da pressurização das membranas.

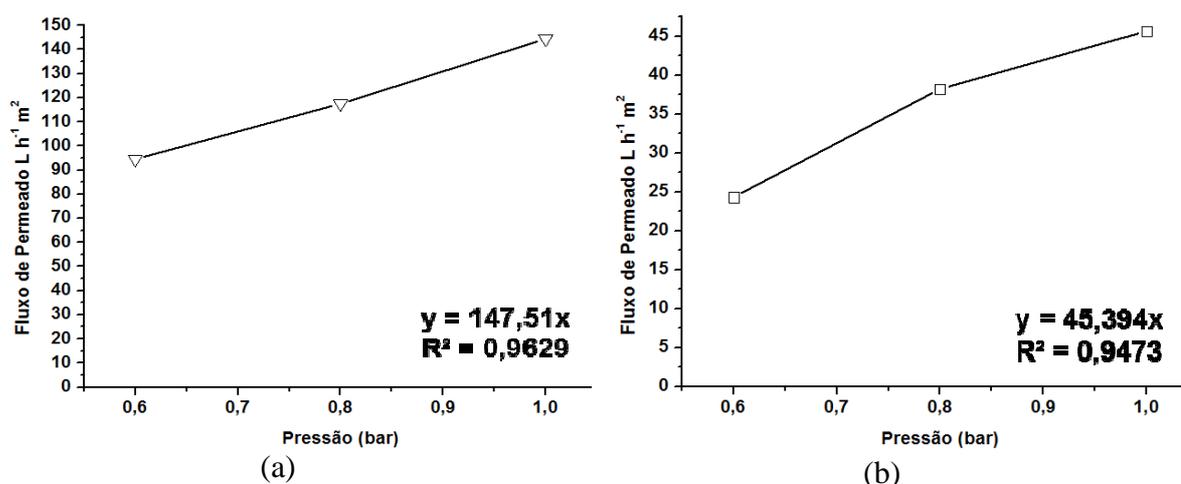


Figura 4.16 – Fluxo de permeado com água deionizada para a membrana de (a) Microfiltração (MF 108) e (b) Ultrafiltração (UF 104) nas pressões de 0,6 bar, 0,8 bar e 1 bar para a vazão de $0,5 L \cdot min^{-1}$

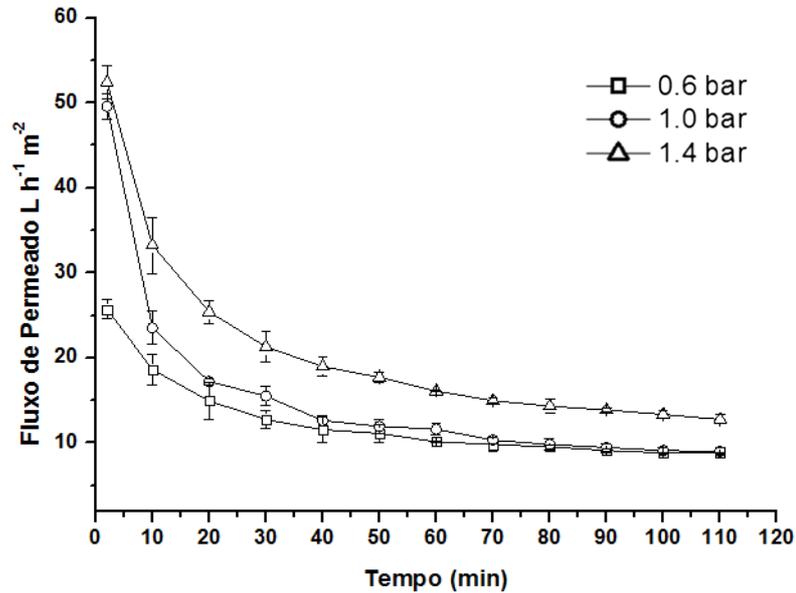
A permeabilidade hidráulica obtida através da representação do fluxo de permeado em função das pressões de operação sugeridas serve como referência para a avaliação do comportamento da membrana quanto ao *fouling*. O valor do coeficiente da reta (permeabilidade hidráulica) para a membrana de microfiltração foi de $147,51 L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$ e para a de ultrafiltração foi de $45,39 L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$, parâmetro este que depende das características de cada membrana (área de filtração, espessura e tamanho do poro).

4.4.2 Ensaios de filtração

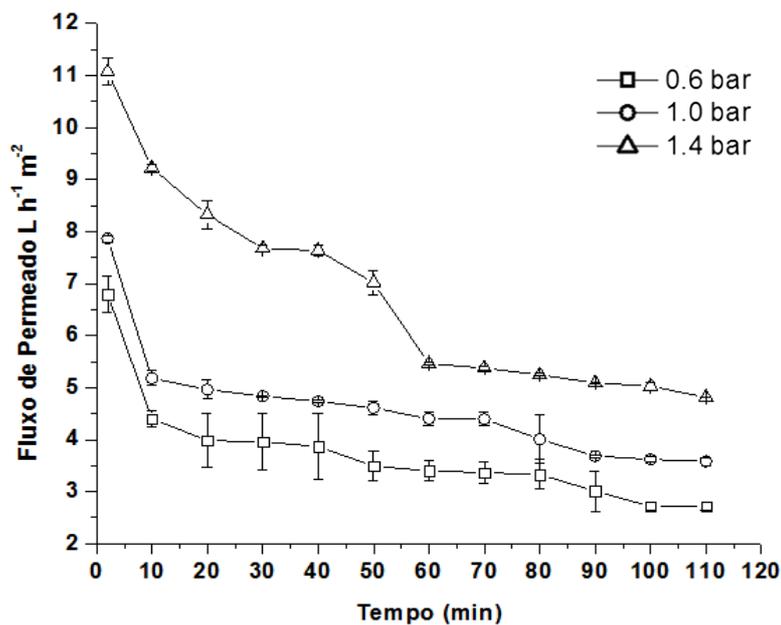
A partir dos resultados obtidos no planejamento experimental para o processo de coagulação/floculação do efluente de fecularia, optou-se pela melhor condição experimental (1 min para TMR e 10 min de TML, 180 rpm para VMR e 10 rpm de VML, pH de 8,5 e concentração do coagulante de $440 mg \cdot L^{-1}$) utilizando o coagulante Tanfloc POP para continuidade dos experimentos. Nesta etapa do estudo, 50 litros de efluente (lote 3) foram tratados pelo processo de coagulação/floculação, e o seu sobrenadante separado para posterior utilização nos ensaios de micro (MF) e ultrafiltração (UF).

Os ensaios utilizando o efluente (sobrenadante da coagulação/floculação) foram realizados em duplicata para cada pressão estudada, em temperatura ambiente ($23 \text{ }^\circ C$), sendo o concentrado retornado ao tanque de alimentação (sistema batelada). A Figura 4.17 representa os valores médios do fluxo do permeado (J_p) em função do tempo de filtração

nas diferentes pressões para as membranas de microfiltração e ultrafiltração. As curvas dos fluxos permeados obtidos para a amostra de efluente apresentaram boa reprodutibilidade com pequenos desvios padrões.



(a)



(b)

Figura 4.17 – Fluxo de permeado obtido utilizando membrana de (a) Microfiltração (MF 108) e (b) Ultrafiltração (UF 104) nas três pressões para vazão de $0,5 L min^{-1}$ (MF) e $0,8 L min^{-1}$ (UF)

Comparando o fluxo permeado do efluente após a coagulação/floculação com os valores obtidos utilizando a água deionizada, verifica-se uma expressiva redução no fluxo

permeado em função do tempo de filtração para ambas as membranas (MF e UF). Este comportamento pode ser associado as características do efluente alimentado ao sistema, o qual possui maior quantidade de sólidos suspensos que podem causar uma maior incrustação (*fouling*) e a formação de uma película sobre a superfície das membranas.

Tanto na microfiltração quanto na ultrafiltração do efluente, observa-se que um aumento no fluxo de permeado foi obtido com o aumento da pressão de operação. O fluxo de permeado tende a aumentar com o aumento da pressão operacional devido a maior força motriz aplicada sobre a superfície da membrana (DATTA *et al.*, 2009).

Durante o processo de MF e UF, o aumento da pressão teve grande influência nos fluxos de permeado, em que o mesmo decresceu rapidamente nos primeiros 10 minutos, e a partir dos 80 minutos se manteve estável e em pequeno declínio em relação ao fluxo inicial, fato devido à deposição e compactação das substâncias em suspensão na superfície da membrana (*fouling*).

Em estudo realizado por XU *et al.* (2011), utilizando coagulação/floculação e posterior ultrafiltração com membrana de poli (éter sulfona) para o tratamento de águas brutas, foi constatado em todos os casos a drástica diminuição nos fluxos no início do experimento, seguido por declínios de fluxos relativamente constantes.

Segundo MOHAMMADI & ESMAEELIFAR (2004), a pressão transmembrana em que um valor constante de fluxo de permeado é atingido, pode ser considerada ótima, pois a tendência para formação da camada de torta e o subsequente efeito de incrustação, é baixo.

O escoamento tangencial à membrana limita o acúmulo do material retido sobre a mesma, ou seja, o fluxo de permeado tende a permanecer constante com o tempo, mas em um valor menor, na mesma pressão de operação, devido ao aumento da concentração das espécies retidas próximo à superfície da membrana que provoca uma resistência adicional à transferência de massa (HABERT *et al.*, 2006).

Os maiores fluxos de permeado neste estudo foram obtidos utilizando-se a maior pressão de operação (1,4 bar), atingindo, ao término do experimento, valores de 13,8 e 5,1 $L h^{-1} m^{-2}$ para a MF e a UF, respectivamente.

Na Figura 4.18 é apresentado o efeito da variação da pressão transmembrana sobre o fluxo de permeado, em relação à média dos fluxos obtidos entre 70 e 110 minutos de filtração (MF e UF), o qual corresponde ao tempo de estabilização do J_P dos experimentos.

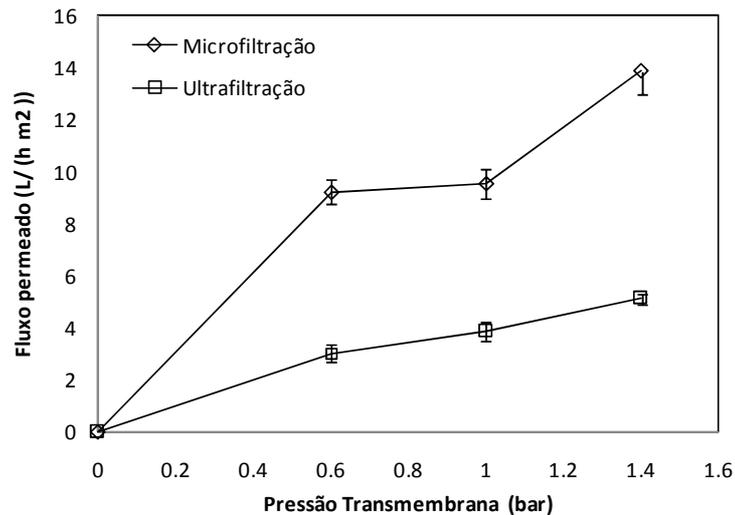


Figura 4.18- Fluxo médio de permeado para as diferentes pressões transmembrana entre 70 e 110 minutos de filtração.

Na Figura 4.18 em que o fluxo de permeado tornava-se constante em relação ao tempo de operação (70 -110 minutos), observa-se que nas pressões de operação aplicadas, ocorre um aumento linear no fluxo permeado para ambas as membranas até 1,4 bar.

Comportamento semelhante também foi observado por MORAVIA *et al.* (2011) e AMARAL *et al.* (2013), quando utilizaram membranas de microfiltração para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário e efluente de branqueamento de polpa celulósica, respectivamente. Os autores variaram a pressão de trabalho de 0,5 bar a 1,5 bar e verificaram um aumento linear do fluxo de permeado associado ao aumento da pressão transmembrana.

SALAH *et al.* (2015), no tratamento de água residual de refinamento de óleo, variaram a pressão de operação de 1 a 4 bar em que o fluxo de permeado aumentava com o acréscimo da pressão transmembrana conjuntamente com um decréscimo inicial significativo do fluxo tornando-se constante ao longo do tempo.

As amostras de permeado obtidas nas diferentes pressões foram coletadas para análises dos parâmetros turbidez, cor, pH, cianeto, DQO e sólidos totais (ST) quando a variação do fluxo de permeado (J_P) tornava-se pequena em relação ao tempo, ou seja, quando a curva de fluxo de permeado apresentava-se constante. Nas Tabelas 4.17 e 4.18 são apresentadas as características físico-químicas das amostras de permeado coletadas nos ensaios de MF e UF, respectivamente.

Tabela 4.17 – Características físico-químicas do permeado obtido do processo de Microfiltração (MF 108) vazão de 0,5 L min⁻¹ e Ultrafiltração (UF 104) vazão 0,8 L min⁻¹ em temperatura ambiente

| Parâmetro | Alim. | MF 108 | | | UF 104 | | |
|----------------------------------|-------|-----------|------------|-----------|------------|------------|------------|
| | | 0,6 bar | 1 bar | 1,4 bar | 0,6 bar | 1 bar | 1,4 bar |
| Turbidez (NTU) | 360 | 6,8±1,8 | 4 ± 0,0 | 1,2±0,28 | 8,5 ± 0,1 | 1,05±0,01 | 0,75±0,1 |
| Cor (mg Pt-Co L ⁻¹) | 3130 | 257,5±3,5 | 215±7,07 | 85±7,1 | 115±7,1 | 62,5 ±3,5 | 75±7,1 |
| Cianeto (mg L ⁻¹) | 0,8 | 0,72±0,1 | 0,41±0,01 | 0,27±0,05 | 0,29±0,01 | 0,21 ±0,1 | 0,18±0,02 |
| DQO (mg L ⁻¹) | 6086 | 4605,6±14 | 4163±7,0 | 3865±7,1 | 4225 ± 7,1 | 2658 ±7 | 2000±11 |
| pH | 6,4 | 6,2±0,2 | 6,2±0,0 | 5,6±0,1 | 5,43±0,03 | 5,8±0,1 | 6,0±0,1 |
| Nitrogênio (mg L ⁻¹) | 108 | 61,2±0,2 | 69,8±0,2 | 23,6±0,21 | 42,8± 0,2 | 51,3±0,2 | 31,5± 0,4 |
| COT (mg L ⁻¹) | 3371 | 1754,4±12 | 2040,6±0,8 | 860,7±2,8 | 1291,3±6,0 | 1365,8±2,8 | 1041,7±7,4 |

Alim.=Alimentação, corresponde ao sobrenadante resultante da C/F (Lote 3)

Os resultados obtidos para os parâmetros avaliados (Tabela 4.17) permitem comparar a qualidade dos permeados produzidos pelas diferentes membranas (MF e UF) e avaliar a possibilidade de reuso destas águas oriundas de fecularia.

Os valores do parâmetro pH ao término das filtrações com as membranas (MF e UF) praticamente não sofreram alterações, pressupondo-se que não ocorreram reações entre os componentes no efluente e o material da membrana.

Observa-se que o aumento da pressão transmembrana tem maior influência na redução de turbidez, cor e sólidos totais, sendo menor para DQO e cianeto. Este comportamento se repete tanto para a membrana de microfiltração quanto para a de ultrafiltração. A eficiência de remoção obtida para cada variável analisada é apresentada na Tabela 4.18.

Tabela 4.18 - Remoção (%) e *fouling* obtido nos processos de Microfiltração e Ultrafiltração utilizando as pressões 0,6, 1 e 1,4 bar

| Parâmetro | MF 108 | | | UF 104 | | |
|---|---------|-------|---------|---------|-------|---------|
| | 0,6 bar | 1 bar | 1,4 bar | 0,6 bar | 1 bar | 1,4 bar |
| Turbidez (NTU) | 98 | 99 | 99 | 98 | 99 | 99 |
| Cor (mg Pt-Co L ⁻¹) | 92 | 93 | 97 | 96 | 98 | 98 |
| Cianeto (mg L ⁻¹) | 9 | 49 | 66 | 64 | 73 | 77 |
| DQO (mg L ⁻¹) | 24 | 32 | 36 | 31 | 56 | 67 |
| Nitrogênio (mg L ⁻¹) | 43 | 35 | 69 | 60 | 52 | 71 |
| COT (mg L ⁻¹) | 48 | 39 | 74 | 62 | 59 | 69 |
| *Fluxo (L h ⁻¹ m ⁻²) | 9,12 | 9,5 | 13,8 | 3,03 | 3,86 | 5,1 |
| <i>Fouling</i> | 0,74 | 0,84 | 0,89 | 0,76 | 0,87 | 0,90 |

*média dos fluxos obtidos entre 70 e 110 min

Os parâmetros cor e turbidez apresentaram as maiores remoções já para a menor pressão aplicada (0,6 bar) nas membranas de MF e UF, indicando que as macromoléculas associadas a estas variáveis foram retidas durante o processo de separação.

O parâmetro DQO apresentou remoções abaixo de 50% para a membrana de MF, enquanto para a de UF obteve-se melhores resultados para a pressão de 1,4 bar. Estes resultados são comprovados pelos altos valores de COT presente no efluente, o que indica a presença de compostos orgânicos em vários estados de oxidação no efluente. O percentual de remoção de COT em 1,4 bar para MF e UF não foram superiores a 75% o que é confirmado pela também remoção de DQO abaixo de 50% para MF e 70% para UF.

O que pode ser explicado pela presença de heteroátomos (elementos diferentes do carbono e hidrogênio: N, S, P) que tendem a aumentar a polaridade dos compostos orgânicos, aumentando, conseqüentemente, a relação COT/DQO (AQUINO *et al.*, 2006).

O nitrogênio teve uma redução com o aumento da pressão de operação para as membranas de MF e UF, apresentando a maior remoção na pressão de 1,4 bar, de 69% e 71%, respectivamente.

BRIÃO & TAVARES (2007), aplicaram um processo de ultrafiltração (membrana de polietersulfona) para o tratamento de efluentes de laticínio, aplicando uma pressão de 3 bar. Os autores obtiveram 75,5% de remoção de DQO e 98% de remoção de nitrogênio. Enquanto SILVA *et al.* (2011), no tratamento de água residuária de um abatedouro de bovinos utilizaram o processo de microfiltração (Membrana de poliimida) a 1,5 bar, e alcançaram remoções de DQO de 92% e de 9% para o nitrogênio.

No tratamento de águas residuárias de uma ETE, KIM *et al.* (2005), combinaram coagulação/floculação (Al_2SO_4 0 a 100 mg L⁻¹) à um processo de separação por membranas de microfiltração (polissulfona a 0,3 bar). Eles obtiveram eficiências de remoção de COT de 56% (C/F) e 70% (C/F e MF) para a maior concentração de coagulante (100 mg L⁻¹).

No presente estudo, o cianeto (66% na MF e 77% na UF) e a DQO (36% na MF e 67% na UF) apresentaram as menores remoções comparadas à cor e turbidez, mesmo na maior pressão de filtração (1,4 bar). Este resultado se apresenta no limite aceitável para o cianeto, que é de 0,2 mg L⁻¹ de acordo com a legislação Federal CONAMA 430/2011, porém o valor obtido para a DQO (MF: 3865 mg L⁻¹ e UF: 2000 mg L⁻¹) ainda não se enquadraria na legislação estadual (Resolução 070/2009) que restringe este parâmetro a 350 mg L⁻¹ para lançamento de efluentes.

Contudo, estes parâmetros não são previstos na legislação de reuso de água NBR - 13.969 de 1997, logo um teste de toxicidade do permeado poderia prover maiores informações sobre o efeito destes.

De maneira geral, a membrana de ultrafiltração apresentou resultados superiores de remoção para cianeto, DQO e sólidos totais em comparação com a membrana de microfiltração nas três pressões avaliadas. Nestas mesmas condições de pressão, os resultados obtidos foram semelhantes na remoção de turbidez e cor para ambas as membranas. Em relação as diferentes pressões, a pressão de 1,4 bar foi a que apresentou os melhores resultados de remoção para todas as variáveis analisadas.

A demanda química de oxigênio foi o único parâmetro que não atendeu o padrão exigido pela legislação (350 mg L^{-1}) para lançamento de efluente seguindo a Resolução estadual CEMA 070/2009. Este resultado demonstra a necessidade de um tratamento complementar com vistas a melhorar a qualidade do efluente permeado quanto a este parâmetro, podendo-se sugerir um processo de nanofiltração, adsorção ou processos oxidativos.

As limpezas das membranas de MF e UF foram realizadas ao fim de cada ensaio, primeiramente utilizando água deionizada para medir o *fouling* causado pelo tratamento de efluente e então realizado os processos de limpeza descritos na metodologia.

Os resultados do *fouling* (Tabela 4.18) obtidos para cada pressão nas mesmas vazões dos ensaios de filtração mostram que o *fouling* tende a aumentar com o crescimento da pressão transmembrana aplicada, isso ocorre devido ao aumento da concentração das macromoléculas nas paredes das membranas ao longo do tempo, causando incrustação e consequentemente a diminuição do fluxo de permeado (HABERT *et al.*, 2006).

De maneira geral a redução do fluxo (sujo) de permeado apresentou-se linear seguindo o aumento da pressão, alcançando 90% de *fouling* na membrana de ultrafiltração a 1,4 bar, o que é explicado pela sua menor área de permeação, enquanto que para a membrana de microfiltração o menor fluxo ocorreu na pressão de 1 bar (84%) e 1,4 bar (89%). Quando os fluidos reais são processados, o fenômeno de incrustação, devido à acumulação de matéria filtrada resulta em uma resistência adicional ao fluxo de permeado e até em uma modificação de eficiência de remoção (GUIZARD & AMBLARD, 2008).

Comparando-se os fluxos com água deionizada obtidos após as etapas de limpeza das membranas com os fluxos de permeado na caracterização (0,6 e 1 bar) das membranas, pode-se afirmar que apesar de não terem sido exatamente iguais, os valores de recuperação de fluxo de água devem estar perto de 90% ao valor do fluxo inicial (original) como indicado por fabricantes, demonstrando que o procedimento de limpeza mostrou-se eficiente quanto a recuperação do fluxo de permeado para as membranas de micro e ultrafiltração.

4.4.3 Validação dos resultados experimentais obtidos

A partir dos resultados obtidos nas etapas de tratamento do efluente de fecularia foram realizados ensaios sequenciais utilizando um novo lote de efluente (Lote 4).

O processo de coagulação/floculação foi realizado utilizando o coagulante natural (Tanfloc POP). No ensaio de filtração foi utilizada a membrana de microfiltração (MF 108), em virtude de esta apresentar maior fluxo de permeado em relação à membrana de ultrafiltração, além de eficiência de remoção semelhante para os parâmetros analisados na maior pressão de trabalho (1,4 bar).

Os parâmetros obtidos da caracterização do efluente bruto e as remoções relativas a cada etapa obtidas empregando o processo combinado de coagulação/floculação e separação por membrana de microfiltração são apresentados na Tabela 4.19.

Observa-se que os valores obtidos para o efluente bruto foram semelhantes aos das demais coletas em relação aos parâmetros turbidez, DQO e nitrogênio (Tabela 4.1), porém os valores de cor apresentaram-se levemente inferiores devido a coleta ter sido realizada no início da semana em que a indústria ainda estava operando em capacidade reduzida, processando menor quantidade de raízes.

As remoções de 73% de cor aparente e 95% para turbidez obtidas neste ensaio de coagulação/floculação foram próximas aos valores obtidos no ensaio completo na etapa de coagulação/floculação (Tanfloc POP) (91%) para turbidez e (78,9%) para cor aparente, não se apresentando eficiente para a remoção de DQO neste lote devido a coleta ter sido realizada no início das operações da indústria.

No processo de microfiltração as remoções de DQO e COT apresentaram-se abaixo de 70%, tal fato deu-se pelo alto valor da DQO (6173 mg L^{-1}) de entrada (efluente bruto), sendo que a variação de DQO entre os ensaios foi de 610 mg L^{-1} , e para o COT de 180 mg L^{-1} , demonstrando a reprodutibilidade dos dados obtidos nos experimentos. No processo combinado de coagulação/floculação e membrana o parâmetro pH se manteve praticamente constante.

O tratamento do efluente de fecularia utilizando a combinação do processo de coagulação/floculação e microfiltração apresentou alta eficiência de remoção para os parâmetros cor, turbidez, cianeto e sólidos totais. Com altos valores de remoção global para todos os parâmetros exceto a DQO.

Tabela 4.19– Valores médios obtidos para os parâmetros na caracterização e no processo combinado

| Parâmetros | Bruto | Controle | Coagulado /Floculado | Remoção C/F (%) ^a | C/F-M/F | Remoção MF 108 (%) ^b | Remoção Global (%) ^c |
|--|----------------|----------|----------------------|------------------------------|-------------|---------------------------------|---------------------------------|
| Cor (mg Pt-Co L ⁻¹) | 6127,5 ± 10,06 | 3458 | 919 ± 15,5 | 73 | 75 ± 7,0 | 92 | 99 |
| Cianeto (mg L ⁻¹) | 2,33 ± 0,06 | 1,85 | 0,67± 0,01 | 64 | 0,22 ± 0,01 | 67 | 91 |
| Condutividade (µS cm ⁻¹) | 1541,5 ± 0,70 | - | 2552,5±20,5 | - | 847,2±3,5 | - | - |
| COT (mg L ⁻¹) | 4160±14,1 | 3825 | 2783,7 ± 12,4 | 27 | 1041,7±7,4 | 63 | 75 |
| DQO (mg O ₂ L ⁻¹) | 6173± 11,0 | 6115 | 5951,5 ± 36,7 | 3 | 3255± 21,2 | 45 | 47 |
| Nitrogênio total (mg L ⁻¹) | 83,21± 2,56 | - | 70,1± 1,98 | - | 33,6 ± 2,14 | 52 | 60 |
| pH | 6,72 ± 0,1 | - | 6,7 ± 0,1 | - | 6,0 ± 0,2 | - | - |
| Sólidos totais (mg L ⁻¹) | 6890 ± 84,8 | 2080 | 995± 7,0 | 52 | 490 ± 14,1 | 51 | 93 |
| Temperatura (°C) | 24,7 ± 0,4 | - | 25,3±0,4 | - | - | - | - |
| Turbidez (NTU) | 1282± 8,5 | 1050 | 50,5± 6,4 | 95 | 2,1 ± 0,1 | 96 | 100 |

^aRemoção calculada baseada no ensaio controle (sem coagulante); ^bRemoção calculada baseada no sobrenadante da C/F; ^cRemoção calculada baseada no efluente bruto; - não realizado

O fluxo de permeado médio obtido nos ensaios de microfiltração (MF 108) são apresentados na Figura 4.19.

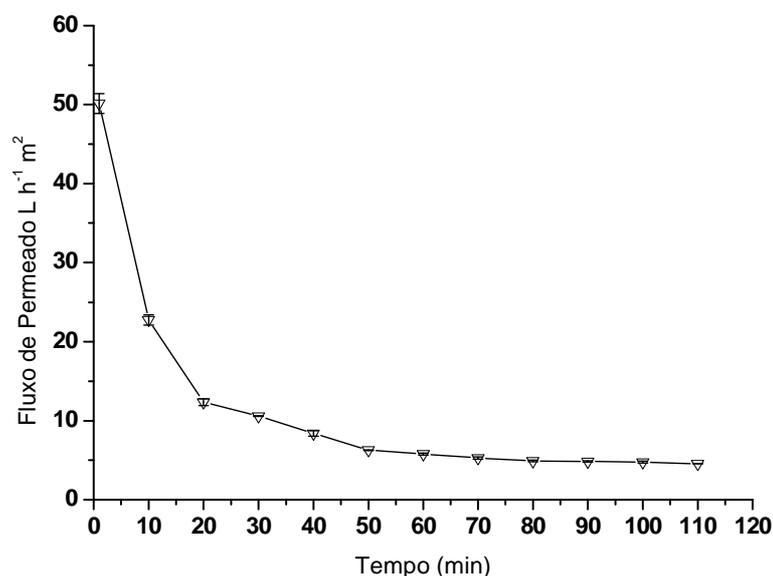


Figura 4.19- Fluxo de permeado obtido para a membrana de Microfiltração (MF 108) $\Delta P=1,4$ bar

O fluxo de permeado inicial foi de $50,14 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$, valor este próximo ao obtido na Figura 4.17(a) ($52,4 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$). Porém, o fluxo neste ensaio decaiu mais rapidamente ao longo do tempo com uma estabilização do fluxo (70 a 110 min) em valores que variaram de $5,28$ a $4,56 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ abaixo do obtido no primeiro ensaio ($13,8 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$). Este decaimento do fluxo deve-se provavelmente a maior quantidade de matéria orgânica (COT bruto= 4160 mg L^{-1}) presente neste lote do efluente, o que também explica o valor de *fouling* de 93% comparado ao tratamento anterior que foi de 88%.

VIDAL & CAMPOS (2009) avaliaram a coagulação associada à membrana de microfiltração (polipropileno a 1bar) para o tratamento de esgoto sanitário, em que os resultados foram bem superiores quando utilizaram coagulação (FeCl_3 ; 60 mg L^{-1}) associada a microfiltração com eficiência média de remoção acima de 95% (DQO, turbidez e fósforo).

A literatura relata que o pré-tratamento de coagulação/floculação pode ser usado antes de um refino no efluente tratado visando o reúso, sendo este um dos processos mais utilizados pelas indústrias, por promoverem a remoção de contaminantes por precipitação, reduzirem o processo de incrustação e melhorarem o desempenho das membranas (HARUN *et al.*, 2010; KIM *et al.*, 2005; JUNIOR & PAWLOWSKY, 2007).

4.4.4 Enquadramento da água e avaliação da possibilidade de reuso

A água residuária tratada pelo processo combinado (permeado coletado entre 70 e 110 min) foi caracterizada quantitativamente em relação aos parâmetros designados para enquadramento do lançamento e/ou reuso de água de acordo com normativas nacionais e também internacionais, devido a falta de regulamentação da legislação existente no Brasil.

Na Tabela 4.20 são apresentados os valores obtidos neste estudo para parâmetros de enquadramento e os padrões exigidos pela regulamentação para reuso industrial e lançamento de efluentes.

Os valores dos parâmetros selecionados para o enquadramento para fins não potáveis da água residuária tratada (C/F e MF), foram os mais restritivos dentre as classes disponíveis na legislação nacional (classe 1) para se avaliar a viabilidade de reuso.

Sendo que, o efluente tratado apresentou alguns parâmetros que restringem seu reuso de acordo com as normativas nacionais (nitrogênio amoniacal e sólidos dissolvidos totais) e internacionais (DQO), estes resultados indicam a necessidade de um tratamento biológico ou oxidativo avançado para remoção desta matéria orgânica ainda presente no efluente.

As feculárias, não só utilizam água no seu processo industrial, mas também geram um grande volume de água residuária com alta carga orgânica, o que torna um tratamento eficiente mais dispendioso para o reuso deste tipo de efluente. Apesar da falta de regulamentação dos parâmetros para o reuso da água na indústria, as perspectivas tem sido de reutilização dos efluentes que anteriormente, tinham como destino o tratamento para despejo.

De acordo com Mierzwa e Hespanhol (2005), toda atividade que abranja o uso ou o tratamento de água possui potencialidade de gerar efluentes que, na maior parte das vezes, são lançados no meio ambiente, cujo gerenciamento apropriado é indispensável para que não ocasionem impactos ambientais.

Tabela 4.20– Resultados da caracterização da água residuária tratada (C/F e MF) e requisitos para fim de lançamento e reuso de efluentes

| Parâmetro | Unidade | Valor médio | Padrão de Lançamento de Efluentes | Lavagem de pisos e veículos ^(a) | Edificações descargas e fins ornamentais ^(b) | Sistemas de combate incêndio ^(c) | Torres de Resfriamento ^(d) | Irrigação na agricultura ^(e) |
|----------------------------|-----------------------------------|--------------|-----------------------------------|--|---|---|---------------------------------------|---|
| Cianeto | mg L ⁻¹ | 0,2 ± 0,01 | 0,2 * | - | - | - | - | 0,005 |
| Cloro Residual | mg L ⁻¹ | 0,07 ± 0,01 | - | 0,5 - 1,5 | - | <1 | 1 ^c | - |
| Coliformes totais | NMP/100 mL | 9 ± 1,4 | - | <200 | ND | 10 | ≤200 ^c | 100 |
| Condutividade | uS cm ⁻¹ | 847,2 ± 3,5 | - | - | - | - | <1200 | - |
| Cor | mg Pt-Co L ⁻¹ | 75 ± 7,0 | - | - | - | - | - | - |
| DQO | mg O ₂ L ⁻¹ | 3255 ± 21,2 | 350 ⁺ | - | - | - | - | 500 |
| Nitrogênio | mg L ⁻¹ | 23,6 ± 2,14 | 20,0* | - | ≤ 20 | - | - | 70 |
| pH | | 5,9 ± 0,2 | 5 a 9* | 6-8 | 6 –9 | - | 6 a 9 ^c | 6-9 |
| Sólidos dissolvidos totais | mg L ⁻¹ | 290 ± 14,1 | - | <200 | - | - | ≤500 | - |
| Sólidos suspensos totais | mg L ⁻¹ | 6,8± 1,7 | - | - | ≤ 5 | 5 | ≤30 ^c | 150 |
| Sólidos sedimentáveis | mL (L h) ⁻¹ | ND | 1* | - | - | - | - | - |
| COT | mg L ⁻¹ | 1041,7 ± 7,4 | - | - | - | - | - | - |
| Turbidez | NTU | 2,1 ± 0,14 | - | <5 | <2 | <5 | 2-10 | ≤2 |

(*) Resolução CONAMA (430/2011); (+) Resolução CEMA/IAP (70/2009); (a)ABNT NBR 13.969/1997; (b) PIO *et al.*(2005); (c) EHP, (2004); (d)EPA, (2004); (e)WHO, (2006); ND=NãoDetectavel

Os valores obtidos de DQO inviabilizariam o retorno deste efluente tratado para um fim mais nobre, no caso o processo de beneficiamento das raízes (lavagem e descascamento), entretanto este ainda poderia ser utilizado para fins menos nobres dentre as classes (2, 3 e 4) sugeridas pela ABNT NBR 13.969/1997 sendo: lavagem de pisos, lavagem de veículos, proteção contra incêndio.

Deve-se ressaltar que a legislação brasileira ainda não contempla os requisitos e parâmetros necessários para a implementação de sistemas que visem o reuso de água (potável e não-potável). Em qualquer caso, esses estudos são considerados necessários para assegurar a aplicação efetiva e segura da reutilização de águas residuais, e assim aumentar a confiança na água recuperada como um recurso valioso (WHO, 2006).

GALLEGO-MOLINA *et al.* (2013), estudaram o tratamento de efluente de curtume pelo processo de C/F (cloreto férrico e polieletrólito) combinado a uma membrana de microfiltração de polietersulfona (0,5 a 1,5 bar) e obtiveram 44% de remoção de DQO e 29% de nitrogênio e utilizaram o permeado obtido para reuso no processo de descalagem e purga do couro.

A água está entre as matérias-primas de maior importância, portanto, é razoável reutilizar a água dentro dos processos industriais tendo como propósito, a economia de água e menor descarte de efluente nos corpos hídricos (KRALJ, 2015).

4.4.5 Ensaio de toxicidade

Foram realizados ensaios em triplicata, utilizando as amostras de efluente bruto, coagulado/floculado (C/F), coagulado/floculado e microfiltrado (C/F-MF), para análise da toxicidade do mesmo em função das concentrações estudadas (5%, 33%, 66% e 100%) no período de 24 h. Os resultados de DL₅₀ são apresentados na Tabela 4.21. No ensaio denominado branco (solução nutritiva) ocorreu a mortalidade de um organismo (*Artemia salina*).

Tabela 4.21 – Valores da DL₅₀ obtidos com a espécie *Artemia salina* em diferentes diluições do efluente de fecalária bruto e tratado

| Tratamento | DL ₅₀ (%) |
|------------|----------------------|
| Bruto | 5,38 |
| C/F | 23,7 |
| C/F-MF | 27,6 |

Ocorre um claro decréscimo na toxicidade do efluente ao longo dos tratamentos, pois segundo COSTA *et. al* (2008), os resultados numéricos de toxicidade para efluentes expressos em %, demonstram uma relação inversa à toxicidade, ou seja, menores valores numéricos indicam maiores toxicidades, para cinquenta por cento da população afetada.

Apesar desta melhora na qualidade do efluente, este permaneceu tóxico possivelmente devido a presença de cianeto (0,2 mg L⁻¹), alta carga de matéria orgânica dissolvida que pode conter outros compostos tóxicos, sendo que apenas as menores concentrações (33% e 5%) apresentarem organismos vivos para as amostras coaguladas e microfiltradas.

No tratamento de vinhaça de cana-de-açúcar SOUZA *et al.* (2013), avaliaram a toxicidade do efluente bruto e do C/F utilizando o coagulante a base de tanino Tanfloc (250 ml L⁻¹), em diferentes alíquotas (0, 0,1, 0,3, 0,7, 1 e 2 mL) de vinhaça. Verificaram que o efluente bruto de vinhaça é extremamente tóxico com mortalidade de 100% dos indivíduos (*Artemia salina*) nas diluições estudadas, enquanto a coagulação/floculação reduziu a toxicidade apresentando DL₅₀= 50% para diluição 0,7 mL. Na Figura 4.20 pode-se observar a quantidade de organismos mortos para os tratamentos avaliados no presente estudo.

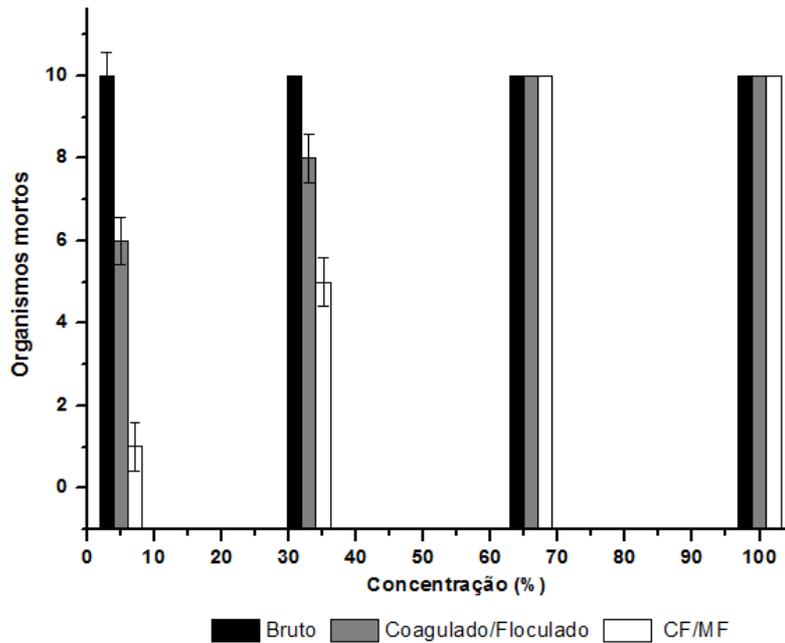


Figura 4.20 - Número total de *Artemia salina* mortas em função das concentrações de efluente de fecularia bruto, coagulado/floculado e coagulado/floculado/microfiltrado.

Constata-se que o efluente de fecularia, mesmo quando tratado nas suas maiores concentrações (66% e 100%) apresentou-se tóxico para o organismo teste, e com a redução de sua concentração para o efluente coagulado/floculado e coagulado/floculado/microfiltrado, houve para a menor concentração (5%) a menor mortalidade dos mesmos.

FERRARI-LIMA *et al.* (2013), avaliaram a letalidade para *Artemia salina* de efluente proveniente de um posto gasolina (caixa de separação de óleo) utilizando como tratamento C/F como coagulante Tanfloc (500 mg L^{-1}), obtendo para o efluente bruto $DL_{50}=1,31\%$ e para o coagulado $2,91\%$, demonstrando a alta toxicidade deste efluente mesmo tratado.

O efluente microfiltrado (Tabela 4.20), apresentou condutividade de $847,2 \mu\text{S cm}^{-1}$ e COT de $1041,7 \text{ mg L}^{-1}$, tais valores demonstram a presença de sais e possíveis materiais dissolvidos, fenóis, agrodefensivos, organoclorados entre outros, que podem estar associadas a toxidade do efluente.

Ainda que os testes de toxicidade com efluentes sejam comumente realizados com organismos de água doce, o uso de *Artemia sp.* justifica-se pelo fato de que a maioria dos compostos nocivos têm o ambiente salino como destino final, mesmo quando não lançados diretamente ao mar (PIMENTEL *et al.*, 2011).

5 CONCLUSÕES

A água residuária proveniente da fecularia apresentou características variáveis em cada coleta, possivelmente devido à variedade de cultivares de mandioca, a grande quantidade de sólidos presentes no mesmo e também a quantidade de água utilizada no processamento para a extração da fécula.

Os resultados desta seleção demonstraram que o coagulante Tanfloc POP foi o mais eficiente para o tratamento do efluente de fecularia dentre os coagulantes avaliados.

No tempo de sedimentação selecionado (15 minutos), o coagulante Tanfloc POP apresentou maior porcentagem de remoção dos parâmetros de turbidez e cor, bem como menor custo, comparado aos demais. Por meio da análise de variância foi possível selecionar a concentração de coagulante, correspondente a 320 mg L^{-1} .

A partir dos planejamentos experimentais PB12 as variáveis pH e concentração do coagulante foram otimizadas no planejamento fatorial completo, que comprovou a maior eficiência do coagulante natural quanto a remoção de cor e turbidez, obtendo-se a melhor condição de operação em relação a $\text{pH} = 8,5$, $\text{VML} = 10 \text{ rpm}$, $\text{VMR} = 180 \text{ rpm}$, $\text{TML} = 10 \text{ minutos}$, $\text{TMR} = 1 \text{ minuto}$ e concentração do coagulante = 400 mg L^{-1} .

Os melhores resultados para todos os parâmetros avaliados no permeado, foram obtidos na pressão de 1,4 bar para a membrana de ultrafiltração, a qual destacou-se em relação a de microfiltração quanto as remoções de cianeto, DQO e sólidos totais.

No processo de separação por membranas, as remoções de cianeto, nitrogênio e COT alcançaram valores em torno de 70%, e a DQO e sólidos totais não alcançaram remoções satisfatórias. Nos ensaios de toxicidade utilizando *Artemia* sp., tanto o efluente bruto quanto os tratados apresentaram-se tóxicos nas concentrações estudadas, possivelmente devido a presença de cianeto residual.

Segundo as normativas nacionais, a água resultante do tratamento do efluente de fecularia poderia ser utilizada para fins menos nobres como a lavagem de pisos, lavagem de veículos e proteção contra incêndio, pois em virtude da elevada DQO ainda presente nesta água, a sua reutilização no processo produtivo seria inexecutável.

O processo combinado de C/F e MF podem ser uma alternativa para o tratamento de efluentes de fecularia, tendo em vista a boa remoção da maioria dos parâmetros estudados.

A eficiência global de remoção apresentou seus melhores resultados para cor (99%), cianeto (91%), COT (75%) e turbidez (100%), demonstrando a eficiência dos processos de coagulação floculação utilizando um coagulante natural e microfiltração para o tratamento de efluente de fecularia. Estes processos podem ser amplamente empregados no Brasil, assim que houver redução de custos da tecnologia de membranas e também a regulamentação da legislação de reuso das águas tratadas.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Visando a complementação do estudo do tratamento de efluente de fecularia por coagulação/floculação e separação por membranas algumas possibilidades foram levantadas a partir dos resultados obtidos e sugere-se à avaliação dos seguintes quesitos para estudos complementares:

- Analisar alternativas para a utilização do lodo gerado após sedimentação do processo de coagulação/floculação;
- Estudar os mecanismos de coagulação/floculação utilizando o coagulante natural para modelagem matemática do processo.

7REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABADI, S.R.H.; SEBZARI, M.R.; HEMATI, M.; REKABDAR, F.; MOHAMMADI, T. **Ceramic membrane performance in micro filtration of oily wastewater**, *Desalination*, v. 265, p. 222 – 228, 2011.

ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas). **Tanques sépticos – Unidades de tratamento complementar e disposição final dos efluentes líquidos – Projeto, construção e operações** – NBR 13969. Rio de Janeiro, 1997.

ABNT. NBR 12216. **Projeto de estação de tratamento de água para abastecimento público**. Rio de Janeiro. ABNT, 1992. 18 p.

ABNT. NBR 12713: **ecotoxicologia aquática: toxicidade aguda: método de ensaio com *Daphnia spp*(Crustacea, Cladocera)**. Rio de Janeiro, 2009.

ABNT. NBR 13373: **ecotoxicologia aquática: toxicidade crônica: método de ensaio com *Ceriodaphnia spp* (Crustacea, Cladocera)**. Rio de Janeiro, 2010.

ABNT. NBR 15088: **ecotoxicologia aquática: toxicidade aguda: método de ensaio com peixes**. Rio de Janeiro, 2011.

ABNT. NBR 15411-1: **ecotoxicologia aquática: determinação do efeito inibitório de amostras de água sobre a emissão de luz de *Vibrio fischeri* (ensaio de bactéria luminescente)**. Rio de Janeiro, 2006.

ABNT. NBR 15499: **ecotoxicologia aquática: toxicidade crônica de curta duração: método de ensaio com peixes**. Rio de Janeiro, 2007.

ALI, NORA'AINI; WAHAB, A. M.; JUSOH, A.; HASAN, M.R.; GHAZALI, N.; KAMARUZAMAN, K.. **Treatment of aquaculture wastewater using ultra-low pressure asymmetric polyethersulfone (PES) membrane**. *Desalination*, vol. 185, p. 317–326, 2005.

AMARAL, M. C. S.; ANDRADE, L. H. DE; LANGE, L. C.;BORGES, C. P. **Avaliação do emprego de microfiltração para remoção de fibras do efluente de branqueamento de polpa celulósica**. *Engenharia Sanitária Ambiental*, vol.18, p. 65-74, 2013.

APHA, AWWA and WEF. **Standard Methods for Examination of Water and Wastewater**. American Publications Health Association. 21th ed., Washington D.C., 2005.

AQUINO, S. F. DE; SILVA, S. DE Q.;CHERNICHARO, C. A. L.**Considerações práticas sobre o teste de demanda química de oxigênio (DQO) aplicado a análise de efluentes anaeróbios**.*Engenharia sanitária ambiental*,vol.11, p. 295-304, 2006.

BABU, P. R.; GAIKAR, V.G. **Membrane characteristics as determinant in fouling of UF Membranes**. *Separation and Purification Technology*, vol. 24, p. 23–34, 2004.

BANKS, W. A.; NIEHOFF, M. L.; DRAGO, D.; ZATTA, P. **Aluminum complexing enhances amyloid protein penetration of blood–brain barrier.***Brain Reserach*, vol. 1116, p. 215–221, 2006.

BASF. **Zetag® 8185 Technical Information Water Solutions.** TI/EV/WN. Rev. 03 February 2013.

BASILE, ANGELO; NUNES, S. P. **Advanced membrane Science and technology for sustainable energy and environmental applications.** Woodhead Publishing Limited, 2011.

BELTRÁN-HEREDIA J.; SÁNCHEZ-MARTÍN, J.;GÓMEZ-MUÑOZ, M. C. **New coagulant agents from tannin extracts: Preliminary optimisation studies.** *Chemical Engineering Journal*, vol. 162, p. 1019–1025, 2010.

BELTRÁN-HEREDIA, J.; SÁNCHEZ-MARTÍN, J. **Municipal wastewater treatment by modified tannin flocculant agente.***Desalination*. vol. 249, p. 353–358, 2009.

BELTRÁN-HEREDIA, J.; SÁNCHEZ-MARTÍN, J. **Municipal wastewater treatment by modified tannin flocculant agent.***Desalination* vol. 249, p. 353–358, 2010.

BELTRÁN-HEREDIA, J.; SÁNCHEZ-MARTÍN, J.; A. DELGADO-REGALADO; C. JURADO-BUSTOS. **Removal of Alizarin Violet 3R (anthraquinonic dye) from aqueous solutions by natural coagulants.** *Journal of Hazardous Materials*, vol. 170, p. 43–50, 2009.

BELTRÁN-HEREDIA, J.; SÁNCHEZ-MARTÍN, J.; BARRADO-MORENO, M. **Long-chain anionic surfactants in aqueous solution. Removal by Moringa oleifera coagulante.** *Chemical Engineering Journal*, vol.180, p. 128–136, 2012.

BELTRÁN-HEREDIA, J.; SÁNCHEZ-MARTÍN, J.; JIMÉNEZ-GILES, M. **Tannin-Based Coagulants in the Depuration of Textile Wastewater Effluents: Elimination of Anthraquinonic Dyes.***Water Air Soil Pollution*, vol.222, p. 53–64, 2011.

BERGER, J. SILVA; HERMES, ELIANE; ZENATT, DILCEMARA C. I; GONÇALVES, MANOEL P.; LINS, MARCOS A.; WULF, V. DOS SANTOS. **Relação entre série de sólidos e condutividade elétrica em biodigestor tubular utilizado no tratamento de efluente de amidonaria.** *Scientia Agraria Paranaensis*, v.12, p.377-383, 2013.

BHATTACHARYA, P.; ROY, A.;SARKAR, S.; GHOSH, S.; MAJUMDAR, S.; CHAKRABORTY, S.; MANDAL, S.;MUKHOPADHYAY, A.; BANDYOPADHYAYD, S. **Combination technology of ceramic microfiltration and reverse osmosis for tannery wastewater recovery.***Water Resources and Industry*, vol.3,p. 48–62, 2013.

BINA, B.; MEHDINEJAD, M. H.; DALHAMMER, G.; RAJARAO, G.; NIKAEEN, M.; ATTAR, H. M. **Effectiveness of Moringa oleifera Coagulant Protein as Natural Coagulant aid in Removal of Turbidity and Bacteria from Turbid Waters.** *International Scholarly and Scientific Research & Innovation*, vol.4, p. 1-3, 2010.

BOLTO B.; GREGORY, J. **Organic polyelectrolytes in water treatment.***Water Research*, vol.41, p. 2301–2324, 2007.

BONGIOVANI, M. CARVALHO; KONRADT-MORAES, L. C.; BERGAMASCO, ROSÂNGELA; BEATRIZ SAYURI SAKANIVA LOURENÇO; CÉLIA REGINA GRANHEN TAVARES. **Os benefícios da utilização de coagulantes naturais para a obtenção de água potável.** *Acta ScientiarumTechnology*, vol. 32, p. 167-170, 2010.

BORBA, L. R. **Viabilidade do uso da moringa oleifera lam no tratamento simplificado de água para pequenas comunidades.** João Pessoa. Universidade Federal da Paraíba – UFPB, 2001. Dissertação (Mestrado).

BORDONALLI, A. C. O.; MENDES, C. G. DA N. **Reúso de água em indústria de reciclagem de plástico tipo PEAD.** *Engenharia Sanitária Ambiental*, vol.14, p. 235-244, jun. 2009.

BORRELY, S.I. **Redução da toxicidade aguda de efluentes industriais e domésticos tratados por irradiação por feixes de elétrons avaliada com as espécies V. fischeri, D. similis e P. reticulata.** São Paulo. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2001. Tese (Doutorado).

BRASIL. **Resolução CONAMA n° 357, de 17 de março de 2005.** Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília, 2005.

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

BRATBY J. **Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment .** 2 ed., London. IWA Publishing, 2006.

BRAUN, ALESSANDRO; HILGEMANN, MAURÍCIO. **Avaliação de diferentes coagulantes para a remoção de fósforo em efluente de indústria de laticínios.** *TECNOLÓGICA*, Santa Cruz do Sul, vol. 18, p. 19-23, jun. 2014

BRIÃO, V. B.; TAVARES, C. R. G. **Ultrafiltração como processo de tratamento para o reúso de efluentes de laticínios.** *Engenharia Sanitária e Ambiental*, vol. 12, p. 134-138, 2007.

CAMPOS, J. C.; . BORGES, R. M. H.; FILHO, A. M. O.; NOBREGA, G. L.; SANT'ANNA, JR. **Oilfield wastewater treatment by combined microfiltration and biological processes.** *Water Research*, vol. 36, p. 95–104, 2002.

CANIZARES, PABLO; JIMÉNEZ, C.; MARTÍNEZ, F.; RODRIGO, M. A.; CRISTINA S. **The pH as a key parameter in the choice between coagulation and electrocoagulation for the treatment of wastewaters.** *Journal of Hazardous Materials*, vol. 163, p. 158–164, 2009.

CARDOSO, A.P., MIRIONE, E., ERNESTO, M., MASSAZA, F., CLIFF, J., HAQUE, M.R., BRADBURY, J.H. 2005. **Processing of cassava roots to remove cyanogens.** *Journal Food of Composition and Analysis*. vol.18, p. 451- 460, 2005.

CEPEA – Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada. **Produção de fécula fica é a maior em 12 anos.** Piracicaba, 2015. Disponível em:<cepea.esalq.usp.br/comunicacao/Cepea_fecula_maio15.doc>. Acesso em 10 de set. 2015.

CEREDA, M. P. **Caracterização dos Subprodutos da Industrialização da Mandioca.** In: CEREDA, M. P. Manejo, Uso e Tratamento de Subprodutos da Industrialização da Mandioca. São Paulo: Fundação Cargill, vol.4, 2001.

CEREDA, M. P. **Caracterização dos Subprodutos da Industrialização da Mandioca.** In: CEREDA, M. P. Manejo, Uso e Tratamento de Subprodutos da Industrialização da Mandioca. São Paulo: Fundação Cargill, vol.4, 2001.

CEREDA, M.,P.; VILPOUX, O. **Farinhas e derivados.** In : CEREDA, M., P.; & VILPOUX, O. Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas Latino Americanas. São Paulo: Fundação Cargill, p. 576-620. 2003.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Variáveis de qualidade das águas.** Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/%C3%81guas-Superficiais/34-Vari%C3%A1veis-de-Qualidade-das-%C3%81guas#carbono_total>. Acesso em 20 set. 2014.

CETESB/ANA. **Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos.** Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. São Paulo: CETESB; Brasília: ANA, 2011.

CHAVALPARIT, O.; MANEERAT, O. **Clean technology for the tapioca starch industry in Thailand.** *Journal of Cleaner Production*, vol. 17, p. 105–110, 2009.

CHERYAN, M. **Ultrafiltration and microfiltration handbook.** 2 ° ed. Boca Raton: CRC. Press. 1998.

CHIEMCHAISRI, C; CHIEMCHAISRI, W. T.; KORNBOONRAKSA, C.; DUMRONGSUKIT, S.; THREEDEACH, H.H.; NGO, S. V. **Particle and microorganism removal in floating plastic media coupled with microfiltration membrane for surface water treatment.** *Water Science and Technology*, vol. 51, p. 93–100, 2005.

CHOUA, W.; WANG, C; HSU, C; HUANG, K.; LIU, T. **Removal of total organic carbon from aqueous solution containing polyvinyl alcohol by electrocoagulation technology.** *Desalination*, vol. 259, p.103–110, 2010.

CIAT-Centro Internacional de Agricultura Tropical. 2007. **Improved Cassava for the developing world.** *Annual report*. p. 39.

CIRRA - Centro Internacional de Referência em Reuso de Água. **Reuso Industrial.** Disponível em:<<http://biton.uspnet.usp.br/cirra/?p=95>>. Acesso em 23 ago 2014.

CONSELHO ESTADUAL DE MEIO AMBIENTE – CEMA. **RESOLUÇÃO N°. 070/2009** – CEMA Dispõe sobre o licenciamento ambiental, estabelece condições e critérios e dá outras providências, para Empreendimentos Industriais. Curitiba, 2009.

CORAL, L. A.; R. BERGAMASCO R; F. J. BASSETTI. **Estudo da Viabilidade de Utilização do Polímero Natural (TANFLOC) em Substituição ao Sulfato de Alumínio no Tratamento de Águas para Consumo.** *Key Elements For A Sustainable World: Energy, Water and Climate Change*, p. 1-9, may 2009.

COSTA, C. R.; OLIVI, P.; BOTTA, C. M. R.; ESPINDOLA E. G. **A toxicidade em Ambientes Aquáticos: discussão e métodos de Avaliação.** *Quimica Nova*, vol. 31, p. 1820-1830, 2008.

DATTA, D.; BHATTACHARJEE, S.; ARIJIT, N.; RANJANA, D.; CHIRANJIB, B.; SIDDHARTHA, D. **Separation of ovalbumin from chicken egg white using two-stage ultrafiltration technique.** *Separation and Purification Technology*, vol.6, p.353–361, 2009.

DI BERNARDO, L.; DI BERNARDO, A.; **Ensaio de tratabilidade de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento de água.** São Carlos: Rima, 2002. 450 p.

DONG, H.; GAO, B.; YUE, Q.; SUN, S.; WANG, Y.; LI, Q. **Floc properties and membrane fouling of different monomer and polymer Fe coagulants in coagulation–ultrafiltration process: The role of Fe (III) species.** *Chemical Engineering Journal*, vol. 258, p. 442–449, 2014.

EISLER, R.; WIEMEYER, S.N. **Cyanide hazards to plants and animals from gold mining and related water issues.** *Reviews Environmental Contamination Toxicology*, vol.183, p. 21–54, 2004.

EPA - Environmental Protection Agency. **Development Document for the Proposed Effluent Limitations – Guidelines na Standards for the Meat and Poultry Products Industry – Point Source Category (40 Cfr 432).** 2004. Disponível em: <<http://www.washingtonwatvhdog.org/documents/cfr/title40/árt432.html>>. Acesso em: 25 ago. de 2014.

EPA- *Environmental Protection Agency US.* **Cyanide Compounds.** Disponível em: <<http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/cyanide.html>>. Acesso em: 22 set. 2014.

FAO - Food and Agricultural Organization of the United Nations. Rome, 2014. **The statistical division.** Disponível em: <<http://faostat.fao.org/site/567/DesktopDefault.aspx?PageID=567#anchor>>. Acesso em 12 jun 2014.

FAO - Food and Agriculture Organization of the United States. **Prognóstico Agropecuário: análise da conjuntura agropecuária safra 2010/11: mandioca.** Disponível em: <<http://faostat.fao.org/site/567/DesktopDefault.aspx?PageID=567#anchor>>. Acesso em 23 fev. 2011.

FAO - Food and Agriculture Organization of the United States. **Save and row: Cassava a guide to sustainable production intensification.** Roma, 2013. Disponível em: <<http://www.fao.org/docrep/018/i3278e/i3278e.pdf>>. Acesso em 07 ago. 2014.

FARRÉ, M.; BARCELO, D. **Toxicity testing of wastewater and sewage sludge by biosensors, bioassays and chemical analysis.** *Analytical Chemistry*, vol. 22, p. 299–310 2003.

FATEEN, S. A.; OLIVE, N.; STOUT, J. K. **Chemically Enhanced Primary Treatment in Alfnas, Brazil: CEPT Plant Design, Sludge Management Strategy, and Reservoir Impact Analysis.** Massachusetts Institute of Technology. 2002.

FEIDEN, A. **Avaliação da Eficiência de Lagoas de Tratamento de Resíduos Líquidos.** In: CEREDA, M. P. Manejo, Uso e Tratamento de Subprodutos da Industrialização da Mandioca. São Paulo: Fundação Cargill, vol.4, 2001.

FEIDEN, A.; CEREDA, M.P. **Potencial energético do biogás gerado no tratamento de águas residuárias de feculárias em sistema piloto de biodigestão anaeróbia com separação de fases.** *Energia na Agricultura*, vol.18, p.54-66, 2003.

FERNANDES, N. M. G.; YOVANKA, P. G.; ROSELY, H. T. R.; CRISTINA, CÉLIA S. B. **Influência do pH de coagulação e da dose de sulfato de alumínio na remoção de oocistos de *Cryptosporidium* por filtração direta descendente.** Engenharia Sanitária Ambiental, vol.15, p. 375-384, dez. 2010.

FERRARI-LIMA, A. M.; MARQUES, R. G.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C.; GIMENES, M. L. **Photodegradation of petrol station wastewater after coagulation/flocculation with tannin-based coagulante.** *Catalysis Today*, vol. 209, p. 79–83, 2013.

FILHO, K. ZARED; GARCIA, LUÍS A. V. DE; PORTO, MÔNICA F. DO A.; PORTO, R. LA LAINA. **Reuso da água.** Escola Politécnica da Universidade de São Paulo Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária PHD 2537 – Água em Ambientes Urbanos, 2007. Disponível em:<200.144.189.97 > phd > LeArq>. Acesso em 15 ago. 2014.

FIORDA, A. F.; JÚNIOR, S.S M.; SILVA, F.A; SOUTO, L. R. F. S.; GROSSMANN, M. V. E. **Farinha de bagaço de mandioca: aproveitamento de subproduto e comparação com fécula de mandioca.** Pesquisa Agropecuária Tropical, Goiânia, v. 43, n. 4, p. 408-416, nov. 2013.

FIORETTO, R. A., **Uso direto da manipeira em fertirrigação.** In: CEREDA, M. P (coord): Manejo, Uso e Tratamento de Subprodutos da Industrialização da Mandioca. v. 4. São Paulo: Fundação CARGILL, p. 67-79, vol. 4, 2001.

GALLEGO-MOLINA, A.; MENDOZA-ROCA, J.A.; D.; AGUADO, M.V.; GALIANA-ALEIXANDRE. **Reducing pollution from the deliming–bating operation in a tannery. Wastewater reuse by microfiltration membranes.***Chemical Engineering Research and Design*, vol. 91, p.369–376, 2013.

GAMEIRO, A. H.; CARDOSO, C. E. L.; BARROS, G. S. C.; GUIMARÃES, V. A; **A indústria do amido de mandioca**. Embrapa Informação Tecnológica, Brasília, DF, 2003.

GARCIA, X.; D. PARGAMENT. **Reusing wastewater to cope with water scarcity: Economic, social and environmental considerations for decision-making**. *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 101, p. 154–166, 2015.

GIACOBBO, N. DE A.; PRADO, J. M. DO; MENEGUZZI, A.; BERNARDES, A. M.; PINHO, M. **Microfiltration for the recovery of polyphenols from winery effluents**. *Separation and Purification Technology* vol.143, p. 12–18, 2015.

GIRARD, B., FUKUMOTO, L. R. **Membrane processing of fruit juices and beverages: a review**. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*.vol.40, p.91-157, 2000.

GRAHAM, N.; FANG, G.; GEOFFREY, F.; MARK, W.**Characterisation and coagulation performance of a tannin-base d cationic polymer: A preliminary assessment**.*Colloids and Surfaces a: Physicochemical Enginnerig Aspects*, vol. 3, p. 9–16, 2008.

GUIDA, M.; MATTEI, C. D.; ROCCA, G.; MELLUSO, S. M. **Optimization of alum-coagulation/flocculation for COD and TSS removal from five municipal wastewater**. *Desalination*, vol. 211, p. 113–127, jun. 2007.

GUIZARD, C.; AMBLARD, P. **Current Status and Prospects for Ceramic Membrane Applications**. *In: Handbook of membrane separations: chemical, pharmaceutical, food, and biotechnological applications*. 2009.

GUZMÁN, LUIS; VILLABONA, Á.; CANDELARIA, T.; GARCÍA, R. **Reducción de La Turbidez del Agua Usando Coagulantes Naturales: Una Revisión**. *Rev. U.D.C.A Actualidade & Divulgacion Científica*, vol. 16, p. 253-262, 2013.

HABERT, A.C.; BORGES, C.P.; NOBREGA, R. **Processos de separação com membranas**. Rio de JaneiroE- papers. Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós Graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE) – Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, 2006. 180 p.

HAMILTON, M. A.; RUSSO, R. C.; THURSTON, R. V. **Trimmed SpearmanKarbermethod for estimating median lethal concentration in toxicity bioassays**.*Environmental Science Technology*, vol. 11, p. 714-719, 1979.

HARFORD, A. J.; HOGAN, A.C; VAN, D. R. A. **Ecotoxicological assessment of a polyelectrolyte flocculant**. *Water Research*, vol. 45, p. 6393–6402, 2010.

HARUN, R.; SINGH, M.; FORDE, G. M.; DANQUAH, M. K.;**Bioprocess engineeringof microalgae to produce a variety of consumer products**.*Renewble Sustainble Energy*, vol. 14, p. 1037–1047, 2010.

HESPANHOL, I. **Termos de referência para a elaboração de proposta de resolução sobre reúso de água no Brasil**. Grupo Técnico de Reúso – GT Reúso. Câmara Técnica

de Ciência e Tecnologia, Conselho Nacional de Recursos Hídricos – CNRH, não publicado (2003a).

HOSSEIN, T.N.; REZA, R. **Some biochemical properties of rhodanese from liver of rainbow trout.** In: International Conference Medical, Biological, Pharmaceutical Sciences, p. 1-3, 2011.

HUANG, H; LEE, N.; YOUNG, T.; AMY, G.; J.C.LOZIER; J.G.JACANGELO. **Natural organic matter fouling of low-pressure, hollow-fiber membranes: effects of NOM source and hydrodynamic conditions,** Water Research, vol.41, p. 3823–3832, 2007.

IBGE. Pesquisa mensal de previsão e acompanhamento de safras agrícolas no ano civil. **Levantamento Sistemático da Produção Agrícola,** v. 25, n. 12, Dez. 2012. Disponível em: <www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/lspa/lspa_201212.pdf>. Acesso em 11 de set. 2014.

ISMAIL, I.; MONEM, N. A.; FATEEN, S. E.; ABDELAZEEM, W. **Treatment of a synthetic solution of galvanization effluent via the conversion of sodium cyanide into an insoluble safe complex.** *Journal of Hazardous Materials,* v. 166, p.978-983, 2009.

JOO, D.J.; W.S. SHIN; J.H. CHOI, S.J. CHOI, M.C. KIM, M.H. HAN, T.W. HA, Y.H. KIM. **Decolorization of reactive dyes using inorganic coagulants and synthetic polymer, Dyes Pigm.** *Journal of Cleaner Production.* vol. 73, p. 59–64, fev. 2007.

JUNIOR, A. O.; PAWLOWSKY, U. **Avaliação de tecnologias avançadas para o reúso de água em indústria metal-mecânica.** Engenharia sanitária ambiental, vol.12, p. 305-316, 2007.

JUNIOR, R. M. **Reúso de Água em Indústria Metalúrgica Rolamenteira – Estudo de Caso da Skf Do Brasil Ltda.** São Paulo. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 2006. 140 p. Dissertação (Mestrado).

KAEWKANNETRA, P. T.; IMAI F.J. GARCIA-GARCIA; T.Y. CHIU. **Cyanide removal from cassava mill wastewater using *Azotobacter vinelandii* TISTR 1094 with mixed microorganisms in activated sludge treatment system.** *Journal of Hazardous Materials* vol. 172, p. 224–228, 2009.

KERR, JENNIFER L.; LUMSDEN, J. S; SPENCER, K. R.; EDYTA J. J.; GREG, G. G. **Effects Of Anionic Polyacrylamide Products On Gill Histopathology In Juvenile Rainbow Trout (*Oncorhynchus Mykiss*).** *Environment al Toxicology and Chemistry,* vol. 33, p. 1552–1562, 2014.

KIM, HYUN-CHUL; XIA, S.; JIN-HUI, H.; BRIAN, A. D. **Treating laundry waste water: Cationic polymers for removal of contaminants and decreased fouling in microfiltration.** *Journal of Membrane Science,* vol. 456, p. 167–174, 2014.

KIM, SEUNG-H.; MOON, SEONG-YONG; YOON, CHO-H.; YIM, SEONG-K.; CHO, JAE-W.. **Role of coagulation in membrane filtration of wastewater for reuse.***Desalination*, vol. 173, p. 301–307, 2005.

KRALJ, A. K. **The re-usages of wastewater within industry: the positive impact of contaminants.** *Journal of Cleaner Production*, vol. 95, p. 124-130, 2015.

KUCZMAN, OSVALDO. **Tratamento anaeróbio de efluente de fecularia em reator horizontal de uma fase.** Cascavel: Universidade Estadual do Oeste do Paraná em Engenharia Agrícola, 2007. Dissertação (Mestrado)

LAMB, L.H. ; DECUSATI, O.G. **Manufacturing process for quaternary ammonium tannate, a vegetable coagulating and flocculating agente.** US Patent 6,478,986 B1 (2002).

LEE, CHAI SIAH; ROBINSON, J; CHONG, MEI FONG. **A review on application of flocculants in wastewater treatment.***Process Safety and Environmental Protection*. vol.92, p. 489–508, 2014.

LIBÂNIO, M; LIBÂNIO, P. A. C.; COSTA, B. M. P. **Avaliação da relevância do carbono orgânico total como parâmetro de caracterização de águas de abastecimento.** *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, vol. 5, p. 41-55, 2000.

LIMA, R. A.; SANTOS, W. R. DOS; PAIVA, S. C. DE; ALBUQUERQUE, C. D. DA C.; SALGUEIRO, A. A. **TRATAMENTO FÍSICO-QUÍMICO DA MANIPUEIRA.** XIII Congresso Brasileiro de Mandioca. 2009.

LIMONS, R.da S. **Avaliação do Potencial de Utilização da Macrofitas Aquáticas Secas Salvinia SP. no tratamento de efluentes de fecularia.** Toledo. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. 2008, 101p. Dissertação (Mestrado).

LITTLE EE, CALFEE RD, THEODORAKOS P, BROWN ZA, JOHNSON CA. **Toxicity of cobalt-complexed cyanide to *Oncorhynchus mykiss*, *Daphnia magna*, and *Ceriodaphnia dubia*. Potentiation by ultraviolet radiation and attenuation by dissolved organic carbon and adaptive UV tolerance.** *Environmental Science Pollution Research*, vol.4 p. 333-337, 2007.

MACKERETH, F.Y.H.; HERON, J.G.; TALLING, J. **Water analysis: some revised methods for limnologists.** *Fresh biological association*. vol. 36, 1978, 120 p.

MANCUSO, P. C. S.; SANTOS, H. DOS F. **Reuso de água.** Ed. Manole Ltda. São Paulo, 2003, 48p.

MANGRICH, A. S.; DOUMER, M. E.; MALLMANN, A. S.; WOLF, C. R. **Química Verde no Tratamento de Águas: Uso de Coagulante Derivado de Tanino de *Acacia mearnsii*.** *Revista Virtual Química*, vol. 6, p. 2-15, 2014.

MATOS, A. T. **Práticas de manejo e tratamento de resíduos agroindustriais.** Viçosa: Associação dos Engenheiros Agrícolas de Minas Gerais, 2004, 52p.

MATOS, A. T.; CABANELLAS, C. F. G.; CECON, P. R.; MOZART S. B.; CLÁUDIO S. M. **Efeito da Concentração de Coagulantes e do pH da Solução Na Turbidez Da Água, em Recirculação, Utilizada do Processamento dos Frutos do Cafeeiro.** Engenharia Agrícola, v.27, p.544-551, 2007.

MATSUI, Y. T. M.; S. SAKUMA; GOJO, T.; MAMIYA, H.; SUZUOKI, T. I. **Virus inactivation in aluminum and polyaluminum coagulation.** *Environmental Science Technology*, vol. 37, pp. 5175–5180, 2003.

MELO, F. R.; FERREIRA, P. A.; RUIZ, A. H.; MATOS, A. T.; OLIVEIRA, L. B. **Alterações Físicas e Químicas em Três Solos Tratados com Água Residuária de Mandioca.** Revista Irriga, Botucatu, v. 10, p. 383-392, 2005.

MELÓN, J.A. P.; CARBAJO, J.B.; PETRE, A.L.; ROSAL, R.; GARCÍA-CALVO, E. **Coagulation–Fenton coupled treatment for ecotoxicity reduction in highly polluted industrial wastewater.** *Journal of Hazardous Materials*, vol. 181, p. 127–132, 2010.

MENEGHETTI, C. D. C.; DOMINGUES, J. L. **Características nutricionais e uso de subprodutos da agroindústria na alimentação de bovinos.** Revista Eletrônica Nutritime, vol.5, p.512-536, 2008.

MEYER, B.N.; FERRIGNI, N.R.; PUTNAM, J.E.; JACOBSEN, L.B.; NICHOLS, D.E.; MCLAUGHLIN, J.L. **Brine Shrimp: A convenient general bioassay for active plant constituents.** *Journal of Medicinal Plant Research*, v. 45, p. 35–36, 1982.

MIERZWA, J. C. **O uso racional e o reúso como ferramentas para o gerenciamento de águas e efluentes na indústria – estudo de caso da Kodak Brasileira.** São Paulo. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2002. 399 p. Tese (Doutorado).

MIRZOYAN, N.; TAL, Y.; GROSS, A. **Anaerobic digestion of sludge from intensive recirculating aquaculture systems: Review.** *Aquaculture* vol.306, p. 1–6, 2010.

MOHAMMAD, A. W.; CHING, Y.; YING, P. L.; GEN, H. N. **Ultrafiltration in Food Processing Industry: Review on Application, Membrane Fouling, and Fouling Control.** *Food Bioprocess Technology*, vol. 5, p.1143–1156, 2012.

MOHAMMADI, T.; ESMAEELIFAR, A. **Wastewater treatment using ultrafiltration at a vegetable oil factory.** *Journal of Membrane Science*, vol. 166, p. 329–337, 2004.

MORAVIA, W. G.; LANGE, L. C.; AMARAL, M. C. S.. **Avaliação da microfiltração para remoção do lodo gerado no processo oxidativo avançado empregando o reagente de Fenton no tratamento de lixiviado de aterro sanitário.** Engenharia Sanitária Ambiental, vol.16, p. 379-386, 2011.

MUKHERJEE, A.; PARIATAMBY, J.N.; SAHU, B. S. G. **Clarification of rubber mill wastewater by a plant based biopolymer—comparison with common inorganic coagulants.** *Journal Chemical Technology Biotechnology*, vol. 88, p. 1864–1873, 2013.

MUSIKAVONG, C.; WATTANACHIRA, S.T.F.; MARHABA, P. PAVASANT., **Reduction of organic matter and trihalomethane formation potential in reclaimed**

water from treated industrial estate wastewater by coagulation, *Journal Hazardous Materials*, vol.127, p. 48–57, 2005.

NASU, E. das G. CARVALHO. **Composição Química da Manipueira e sua Potencialidade no Controle de *Meloidogyne incógnita* em Tomateiro no Oeste do Paraná**. Marechal Cândido Rondon. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. 2008, 176 p. Dissertação (Mestrado).

NETA, L. S. DE F.; HABERT, A. C.; BORGES, C. O P. **Cerveja Microfiltrada: Processo e Qualidade**. *Brazilian Journal Food Technology*, 5º SIPAL, p. 1-8, mar. 2005.

NEVES, L.; MANAGÓ, B. L.; CAVALLINI, G. S.; VIDAL, C. M. DE S.; SOUZA, J. B. DE. **Aplicação De Coagulante Natural Á Base De Tanino Na Coagulação/Floculação Para Tratamento De Efluente De Indústria De Papel E Celulose**. The 47th ABTCP *International Pulp and Paper Congress*, p.7-9. 2014.

NG-YIN, C.; MOHAMMAD, A. W.; NG, L. Y.; JAHIM, J. MD. **Membrane fouling mechanisms during ultrafiltration of skimmed coconut milk**. *Journal of Food Engineering*, vol.142, p.190–200, 2014.

NICOLAISEN, B. **Developments in membrane technology for water treatment**. *Desalination*, vol. 153, p. 355-360, 2002.

NIPPER, M.G.; ROPER D. S.; WILLIAMS, E.K.; MARTINS, M.L.; VAN DAN, L.; MILLS, G.N. **Sediment toxicity and benthic communities in mildly contaminated mudflats**. *Environmental Toxicology And Chemistry*. vol.17, p. 502-510, 2000.

OLADOJA, N. A. **Headway on natural polymeric coagulants in water and wastewater treatment operations**. *Journal of Water Process Engineering*, vol.6, p.174–192, 2015.

OLIVEIRA J. M. de; AREND, C. DE O.; GERBER, W. D. **Dossiê Técnico - Toxicidade em efluentes industriais**. Centro Nacional de Tecnologias Limpas - CNTL SENAI-RS, 2011.

OLIVEIRA, I. M. DE; CRUZ, V.; VISCONTE, L. L. Y.; PACHECO, É. B. A. V.; DEZOTTI, M. **Tannin Treated Water for use in the Emulsion Polymerization of SBR**. *Polímeros*, vol. 23, p. 326-330, 2013.

OLIVI, P.; COSTA, C. R. **A toxicidade em Ambientes Aquáticos: discussão e métodos de Avaliação**. *Quimica Nova*, vol. 31, p. 1820-1830, 2008.

PAM- MEMBRANAS SELETIVAS Ltda. **Manual de Operação da Unidade de Bancada de MF/UF**. 2011.

PAM-MEMBRANAS SELETIVAS Ltda. **Certificado de Qualidade Módulos N° 108 e 104**. 2012.

PANTAROTO, S.; CEREDA, M.P. Linamarina e sua decomposição no ambiente. In: CEREDA, M.P. **Manejo, uso e tratamento de subprodutos da industrialização da**

mandioca. v.4. São Paulo: Fundação Cargill, p.38-47, 2000. (Série culturas de tuberosas amiláceas latino americanas).

PAPONG, S.; MALAKUL, P.; TRUNGKAVASHIRAKUN, R.; WENUNUN, P.; CHOM-IN, T.; NITHITANAKUL, M.; SAROBOL, E. **Comparative assessment of the environmental profile of PLA and PET drinking water bottles from a life cycle perspective.** *Journal of Clean Production*, p. 539-330, feb. 2014.

PARRON, L. M.; DAPHNE H. DE F. M.; C. M. PEREIRA. **Manual de procedimentos de amostragem e análise físico-química de água.** ISSN 1980-3958; 219 - Colombo: Embrapa Florestas, 2011.

PEDROSO, K.; VANDERLY, J.; SILVA, T. L. DA; DIAS, P. Z. **Avaliação Do Tratamento Do Lixiviado Do Aterro Sanitário De Maringá, Paraná, Por Processo De Coagulação/Floculação Com TanflocSG®.** *Revista de Engenharia e Tecnologia*, vol. 4, p.87-98, ago. 2012.

PEREIRA, L.S.; OWEIS, T.; ZAIRI, A.; **Irrigation management under water scarcity.** *Agriculture Water Management*, vol.57, p. 175–206, 2002.

PIMENTEL, M. F.; SILVA JÚNIOR, F. C. G.; SANTAELLA, S. T.; COUTO, L. C. **O Uso de Artemia sp. como Organismo-Teste para Avaliação da Toxicidade das Águas Residuárias do Beneficiamento da Castanha de Caju Antes e Após Tratamento em Reator Biológico Experimental.** *Journal Brazilian Society Ecotoxicology*, vol. 6, p. 15-22, 2011.

PINTO, P. H. M.; CAMILI, E. A.; CABELLO, C. **Avaliação Da Redução De Matéria Orgânica do Tratamento do Efluente Líquido de Extração De Fécula De Mandioca por Processo De Biodigestão Anaeróbia .** *Revista Raízes e Amidos Tropicais*, vol. 6, p.280-285, 2010.

PIO, A. A. **B.Conservação e Reúso das águas em edificações.**São Paulo. Prol Editora Gráfica- FIESP - Federação das Indústrias do Estado de São Paulo2005. 152p.

PONTELLO, C. J. **Efeito da Cobertura plástica no desempenho de uma lagoa anaeróbia tratando efluente de indústria de fécula de mandioca.** Cascavel. Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE). 2005, 69p. Dissertação (Mestrado).

PORTARIA MS nº 2.914 de Dezembro de 2011. **Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade.**

RADJENOVIC, J.; MARIN, M.;IVAN, M.C.; MIRA, P.; DAMIÀ, B.. **Membrane Bioreactor (MBR) as an Advanced Wastewater Treatment Technology.** *Environmental Chemistry*, vol. 5, p. 37–10, 2008.

RAMACHANDRA, R. H.G. **Mechanisms of flux decline during ultrafiltration of dairy products and influence of pH on flux rates of whey and buttermilk.** *Desalination*, vol.144, p. 319 – 324, 2002.

RENAULT, F.; Sancey, B.; Badot, P.-M.; Crini, G. **Chitosan for coagulation/flocculation processes—an eco-friendly approach.** *European Polymer Journal*, vol. 45, p. 1337–1348, 2009.

Resolução nº 54, de 28 de novembro de 2005. **Estabelece modalidades, diretrizes e critérios gerais para a prática de reuso direto não potável de água, e da outras providências.** Ministério do Meio Ambiente – Conselho Nacional de Recursos hídricos.

RIBAS, M. M. F.; BARANA, A. C.. **Start-up adjustment of a plug-flow digester for cassava wastewater (manipueira) Treatment.***Science Agricola*, Piracicaba, v. 60, p. 223-229, jun. 2003.

RIZZO, L. ; V. BELGIORNO, M. GALLO; S. MERIÇ, **Removal of THMs precursors from a high-alkaline surface water by enhanced coagulation and behaviour of THMFP toxicity on *D. magna*.** *Desalination*, vol. 176, p. 177–188, 2005.

ROCHA, J. Cesar. **Substâncias húmicas aquáticas interação com espécies metálicas.**São Paulo: Editora UNESP 2003.

RODRIGUES, J. P. M.; CALIARI, M.; ASQUIERI, E. R. **Caracterização e análise sensorial de biscoitos de polvilho elaborados com diferentes níveis de farelo de mandioca.** *Ciência Rural*, Santa Maria, vol. 41, n. 12, p. 2196-2202, 2011.

ROXKO, M. **Análise da conjuntura agropecuária safra 2010/2011 - mandioca.** Curitiba: Secretaria da Agricultura e do Abastecimento, Departamento de Economia Rural, 2011. 14 p.

SALAH, A.; MOHAMMADI, T.; BEHBAHANI, R. M.; HEMMATI, M. **Asymmetric polyethersulfone ultrafiltration membranes for oily wastewater treatment: Synthesis, characterization, ANFIS modeling, and performance.***Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 3, p. 170–178, 2015.

SÁNCHEZ-MARTÍN, J.; GONZÁLEZ-VELASCO, M.; BELTRÁN-HEREDIA, J.. **Surface water treatment with tannin-based coagulants from Quebracho (*Schinopsis balansae*).***Chemical Engineering Journal*, vol.165, p. 851–858, 2010.

SANGHI, R. B.; BHATTACHARYA, V. SINGH. **Use of *Cassia javahikai* seed gum and gum-g-polyacrylamide as coagulant aid for the decolourization of textile dye solutions** *Bioresource Technology*, vol.97, p. 1259–1264, 2006.

SASTRE ANA MARIA, ANIL KUMAR PABBY, SYED S.H. RIZVI.**Membrane Applications in Chemical and Pharmaceutical Industries and in Conservation of Natural Resources: Introduction 2008.** London. CRC Press, 2008. 1184 p.

SAVITHA S.; SUBRAMANIAM S.; KRISHNASAMY S.; FENG H. L. **A prototype of proposed treatment plant for sago factory effluente.** *Journal of Cleaner Production*, vol.17 p. 1363–1372, 2009.

SCHLLEMER M. APARECIDA. **Preparação e caracterização de biofilmes à base de Manipueira para imobilização de caulinita intercalada com ureia.** Pato Branco - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2013, 183 p. Dissertação (Mestrado).

SCHNEIDER, R.P.; TSUTIYA, M.T. **Membranas Filtrantes para o Tratamento de Água, Esgoto e Água de Reuso.** 1º Ed. – São Paulo: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2001. 234 p.

SEAB-DERAL- Secretário de Estado da Agricultura e abastecimento. **Análise da conjuntura agropecuária. Mandioca Safra 2014-2015.** Disponível em:<http://www.agricultura.pr.gov.br/arquivos/File/deral/Prognosticos/mandioca_2014_15.pdf>. Acesso em 08 de set. 2015.

SELÇUK, H.; D. KAPTAN AND S. MERIÇ, **Coagulation of textile wastewater using alum and Fe(III) salts.***Fresenius Environmental. Bull.* vol. 13, p. 1045–1048, ago. 2004.

SILVA, T. O. DA; ROCHA, A. W. S.; TERAN, F. J. C. **Microfiltração como processo de tratamento avançado para efluente industrial de abatedouro de bovinos.**Engenharia Ambiental - Espírito Santo do Pinhal, vol. 8, p. 023-030, 2011.

SKORONSKI, EVERTON; BRUNO NIERO;MYLENA FERNANDES;MAURICIO VICENTE ALVES;VIVIANE TREVISAN. **Estudo da aplicação de tanino no tratamento de água para abastecimento captada no rio Tubarão, na cidade de Tubarão, SC** Ambiente & Água - Revista Ambiental Água, vol.9, p. 1-9, dec. 2014.

SOUZA,C. P. DE. **Tratamento físico-químico do lixiviado do Aterro de Feira de Santana-Bahia.** Feira de Santana. Universidade Estadual de Feira de Santana. 2010, 187 p. Dissertação (mestrado).

SOUZA, L. DA S.; FIALHO J. DE F. **Cultivo da Mandioca para a Região do Cerrado.** Embrapa Mandioca e Fruticultura Sistemas de Produção, vol. 8, 2003.

SOUZA, R. P. DE; GIRARDI, F.; SANTANA, V. S.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C.; GIMENES, M. L. **Vinasse treatment using a vegetable-tannin coagulant and photocatalysis.** *Acta Scientiarum. Technology* Maringá, vol. 35, p. 89-95, 2013.

SOUZA, S. de O.; SILVA, A. P. B.; SILVA, R. M.; OLIVEIRA, L. C.; GOVEIA, D.; BOTERO, W. G. **Resíduos De Casas De Farinha Do Agreste Alagoano: Perspectivas De Utilização.** *Brazilian Journal of Biosystems Engineering* vol. 9, p. 65-73, 2015.

SPERLING, V. M. **Princípios básicos do tratamento de esgotos - Princípios do tratamento biológico de águas residuárias.** Belo Horizonte, UFMG. v.2. 1996.

SPINELLI, V. A. **Quitosana: polieletrólito natural para o tratamento de água potável.** Florianópolis. Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC. 2001. Dissertação (Mestrado).

SUHARTINI, S.; HIDAYAT, N.; ROSALIANA, E. **Influence of powdered Moringa oleifera seeds and natural filter media on the characteristics of tapioca starch**

wastewater. *International Journal Of Recycling of Organic Waste in Agriculture*, p. 2-12, aug. 2013.

SUHARTINI, S.; HIDAYAT, N.; ROSALIANA, E. **Influence of powdered Moringa oleifera seeds and natural filter media on the characteristics of tapioca starch wastewater.** *International Journal Of Recycling of Organic Waste in Agriculture*, p. 11, aug. 2013.

SUMISHA, A.; ARTHANAREESWARAN, G.; THUYAVAN, Y. L.; ISMAIL, A. F; CHAKRABORTY, S. **Treatment of laundry wastewater using polyethersulfone/polyvinylpyrrolidone ultrafiltration membranes.** *Ecotoxicology and Environmental Safety*. vol.121, p.174–179, 2015.

SUPRAPTI, L. **Tepung Tapioka Pembuatan dan Pemanfaatannya (Tapioca Starch: Processing and Utilisation).** Penerbit Kanisius, Yogyakarta, 2005.

TRATAMENTO DE ÁGUA. **Tanfloc.** Disponível em: <<http://www.tratamentodeagua.com.br/informativos/acervo.php?cp=est&chave=37>>. Acesso em 10 jul. 2015.

UBALUA, A. O. **Cassava wastes: Treatment options and value addition alternatives.** *African Journal Biotechnology*, vol.6, p. 2065-2073, sep. 2007.

UYOH, E. A.; UDENSI, O.; NATUI, V.; URUA, I. **Effect of different processing methods on cyanide content of garri from four cultivars of cassava.** *Journal of Food Agriculture and Environment*, vol.5, p. 105-107, 2007.

VALLE, T. L.; LORENZI, J. O. **Variedades Melhoradas De Mandioca Como Instrumento De Inovação, Segurança Alimentar, Competitividade E Sustentabilidade: Contribuições Do Instituto Agrônomo De Campinas (IAC)1.** *Cadernos de Ciência & Tecnologia*, Brasília, vol. 31, n. 1, p. 15-34, abr. 2014.

VAZ, LUIZ G. DE L.; KLEN, M. R. F.; VEIT, M. T.; SILVA, S. E. A. DA; BARBIERO T. A.; BERGAMASCO R. **Avaliação da eficiência de diferentes agentes coagulantes na remoção de cor e turbidez em efluente de galvanoplastia.** *Eclética Química*, vol.35 p. 45 - 54, 2010.

VAZ, LUIZ G. DE LIMA. **Performance do Processo de Coagulação/Floculação no Tratamento do Efluente Líquido Gerado na Galvanoplastia.** Toledo. Universidade Estadual do Oeste do Paraná Centro Programa De Pós-Graduação Em Engenharia Química, 2009. 144 p.

VIDAL, C. M. S.; CAMPOS, J. R. **Coagulação associada à microfiltração para o tratamento avançado de esgoto sanitário.** *Ambiência*, vol.5, p. 101-114. 2009.

WARD, R.J.S.; MCCROHAN, C.R.; WHITE, K.N.. **Influence of aqueous aluminium on the immune system of the freshwater crayfish *Pacifasticus leniusculus*.** *Aquatic Toxicology*, vol. 77, p.222–228, 2006.

WEBER, C. C.; CYBIS, L. F.; BEAL, L. LUIZ. **Conservação da água aplicada a uma indústria de papelão ondulado.** Engenharia Sanitária Ambiental, vol.15, p. 291-300, set. 2010.

WHO-World Health Organization Regional Office for the Eastern Mediterranean Regional Centre for Environmental Health Activities. **A compendium of standards for wastewater Reuse in the Eastern Mediterranean Region.** 2006, 24p.

WOSIACKI, G.; CEREDA, M. P. **Valorização de resíduos de processamento da mandioca.** Ciências Exatas e da Terra, C. Agrárias e Engenharia UEPG, vol.8, p.27-43, 2002.

XU, W.; GAO, B.; MAO, R.; QINYAN, Y. **Influence of floc size and structure on membrane fouling in coagulation-ultrafiltration hybrid process—The role of Al13 species.** *Journal of Hazardous Materials*, vol.193, p. 249–256, 2011.

YIN C.-Y. **Emerging usage of plant-based coagulants for water and wastewater treatment.** *Process Biochemistry*, vol. 45, pp. 1437–1444, 2010.

ZHOU, Y.; LIANG, Z.; YANXIN, W. **Decolorization and COD removal of secondary yeast wastewater effluents by coagulation using aluminum sulfate.** *Desalination*, vol.225, p. 301–311, 2008.

ZOLETT, E. REGINA; JABUR, A. SARTORI. **Uso De Polímero Natural A Base De Tanino (Tanfloc) Para O Tratamento De Água Para O Consumo Humano.** XX Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos, 2013.

ANEXO A



TANFLOC POP

1. PRODUTO

TANFLOC POP é um Coagulante/Floculante catiônico de baixo peso molecular, fabricado através de modificações químicas orgânicas a partir de um insumo essencialmente vegetal. A obtenção dessa matéria-prima crucial para a produção do **TANFLOC POP** se faz através do processo de extração de tanino da casca da Acácia.

2. APRESENTAÇÃO

TANFLOC POP LÍQUIDO é acondicionado em bombonas de polietileno com 50 kg ou containeres de 1000 kg.

TANFLOC POP PÓ é fornecido em sacos de 25 kg, podendo ser na forma paletizada se requerida.

3. ANÁLISE TÍPICA

TANFLOC POP

| Aspecto físico | LÍQUIDO* | PÓ FINO HIGROSCÓPICO |
|---------------------------------------|-----------|----------------------|
| Umidade ao embalar (%) | - | 4,5 – 6,5 |
| Viscosidade (s, 25 °C Copo Ford n° 4) | Máx. 50 | Não Aplicável |
| pH (xarope) | 1,3 - 2,3 | - |
| pH (sol. aq. 10% p/v) | - | 1,8 – 2,7 |

*Solvente: exclusivamente água.

4. PROPRIEDADES

O agente Coagulante/Floculante **TANFLOC POP**, por ser um produto 100% natural, isento de metais, é capaz de atuar em diversos tipos de aplicações no mais variável espectro de efluentes, em conformidade com testes preliminares (*Jar-Test*) e orientações da equipe de Assistência Técnica e Desenvolvimento da Tanac S.A.

TANFLOC POP atua no tratamento de água e efluentes em geral, não alterando o pH da água tratada, isso devido à propriedade de não consumir a alcalinidade do meio onde atua. Ao mesmo tempo, é efetivo em uma ampla faixa de pH, além de possuir a capacidade de complexar com diversos metais presentes em águas e efluentes.

5. APLICAÇÃO

TANFLOC POP pode ser aplicado diretamente, quando na forma líquida, ou sob a forma de uma solução diluída, sozinho ou em combinação com outros agentes Coagulantes/Floculantes e auxiliares.

Recomenda-se **TANFLOC POP** nas seguintes áreas de aplicação:

- Tratamento de efluentes de indústrias de papel e papelão;
- Efluentes de metalurgia, curtumes, indústrias alimentícias e químicas, em tratamento primário e secundário;
- Efluentes petroquímicos, no tratamento secundário de sistemas integrados;
- Tratamento de água de abastecimento, em plantas convencionais e compactas.

)



TANFLOC SG



Certificado por NSF International
ANSI/NSF Standard 60
Dosagem máxima para águas de abastecimento: 1,5 mg/L

1. PRODUTO

TANFLOC SG é um polímero orgânico-catiônico de baixo peso molecular, de origem essencialmente vegetal e que atua como:

- Coagulante
- Floculante
- Auxiliar de coagulação no tratamento de águas em geral

TANFLOC SG é capaz de atuar em um amplo espectro de aplicações, em conformidade com testes preliminares (jar-test) e orientações da equipe de assistência técnica e desenvolvimento de produto da Tanac SA.

2. APRESENTAÇÃO

TANFLOC SG LÍQUIDO é acondicionado em bombonas de polietileno com 50 kg ou containeres de 1000 kg.

TANFLOC SG PÓ é fornecido em sacos de 25 kg, podendo ser na forma paletizada se requerida.

3. ANÁLISE TÍPICA

TANFLOC SG

| Aspecto físico | LÍQUIDO* | PÓ FINO HIGROSCÓPICO |
|-------------------------------------|-----------|----------------------|
| Umidade ao embalar (%) | - | 4,5 – 6,5 |
| Viscosidade (s, 25°C Copo Ford n°4) | Máx. 50 | Não Aplicável |
| pH (xarope) | 1,3 - 2,3 | - |
| pH (sol. aq. 10% p/v) | - | 1,8 – 2,7 |

*Solvente: exclusivamente água.

4. PROPRIEDADES

TANFLOC SG atua em sistemas de partículas coloidais, neutralizando cargas e formando pontes entre estas partículas, sendo este o processo responsável pela formação de flocos e conseqüente sedimentação.

TANFLOC SG não altera o pH da água tratada, por não consumir a alcalinidade do meio, ao mesmo tempo em que é efetivo em uma faixa de pH de 4,5 – 8,0.

5. APLICAÇÃO

TANFLOC SG pode ser aplicado diretamente, quando na forma líquida, ou sob a forma de uma solução diluída, sozinho ou em combinação com outros agentes como Sulfato de Alumínio, Cloreto Férrico, etc.

Recomenda-se **TANFLOC SG** nas seguintes áreas de aplicação:

- Efluentes de metalurgia, papel e papelão, curtumes, indústrias alimentícias e químicas, em tratamento primário e secundário.
- Efluentes petroquímicos, no tratamento secundário de sistemas integrados.
- Indústria cerâmica, na recuperação de esmaltes e separação de argilas.
- Efluentes de abatedouros de aves, no processo de flotação.
- Tratamento de água de abastecimento, em plantas convencionais e compactas.



TANFLOC SL

1. PRODUTO

TANFLOC SL é um polímero orgânico-catiônico de baixo peso molecular, de origem essencialmente vegetal e que atua como:

- Coagulante
- Flocculante
- Auxiliar de coagulação no tratamento de águas em geral.

TANFLOC SL é capaz de atuar em um amplo espectro de aplicações, em conformidade com testes preliminares (jar-test) e orientações da equipe de assistência técnica e desenvolvimento de produto da Tanac SA.

2. APRESENTAÇÃO

TANFLOC SL LÍQUIDO é acondicionado em bombonas de polietileno com 50 kg ou containeres de 1.000 kg.

TANFLOC SL PÓ é fornecido em sacos de 25 kg, podendo ser na forma paletizada se requerida.

3. ANÁLISE TÍPICA

TANFLOC SL

| Aspecto físico | LÍQUIDO* | PÓ FINO HIGROSCÓPICO |
|--------------------------------------|-----------|----------------------|
| Umidade ao embalar (%) | - | 4,5 – 6,5 |
| Viscosidade (s, 25 °C Copo Ford n°4) | Máx. 50 | Não aplicável |
| pH (xarope) | 1,3 - 2,3 | - |
| pH (sol. aq. 10% p/v) | - | 1,8 – 2,7 |

*Solvente: exclusivamente água.

4. PROPRIEDADES

TANFLOC SL atua em sistemas de partículas coloidais, neutralizando cargas e formando pontes entre estas partículas, sendo este o processo responsável pela formação de flocos e conseqüente sedimentação.

TANFLOC SL não altera o pH da água tratada, por não consumir a alcalinidade do meio, ao mesmo tempo em que é efetivo em uma faixa de pH de 4,5 – 8,0.

5. APLICAÇÃO

TANFLOC SL pode ser aplicado diretamente, quando na forma líquida, ou sob a forma de uma solução diluída, sozinho ou em combinação com outros agentes como Sulfato de Alumínio, Cloreto Férrico, etc.

Recomenda-se **TANFLOC SL** nas seguintes áreas de aplicação:

- Efluentes de metalurgia, papel e papelão, curtumes, indústrias alimentícias e químicas, em tratamento primário e secundário.
- Efluentes petroquímicos, no tratamento secundário de sistemas integrados.
- Indústria cerâmica, na recuperação de esmaltes e separação de argilas.
- Efluentes de abatedouros de aves, no processo de flotação.
- Tratamento de água de abastecimento, em plantas convencionais e compactas.

Acquapol WW

INDICAÇÕES

É mais indicado para efluentes que necessitam de uma maior redução de óleos e graxas, pois promove a sua diminuição por meio da absorção nos flocos formados pela ação do Acquapol. Pode ser aplicado tal como apresentado ou diluído.

CARACTERÍSTICAS

| | |
|--------------------------------------|-------------------------------|
| Aspecto físico | líquido castanho escuro |
| Peso específico (g/cm ³) | 1,10 a 1,20 g/cm ³ |
| Caráter iônico | catiônico |

EMBALAGEM

ACQUAPOL WW pode ser comercializado em bombonas de 60L, containers de 1100Kg ou a granel.

ESTOCAGEM

ACQUAPOL WW mantém suas características por 9 meses quando estocado em ambiente seco e ventilado, protegido da luz solar e em recipiente fechado.

RECOMENDAÇÕES

Sendo um produto orgânico e não tóxico, o manuseio não requer cuidados especiais. Em caso de contato com a pele, porém, lavar abundantemente com água e sabão. Para mais informações, favor consultar a Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos (FISPQ) deste Produto.



Acquapol S5T

INDICAÇÕES

É mais indicado para efluentes que necessitam de uma maior redução de fósforo, pois devido à sua formulação aditivada, promove a diminuição do teor deste elemento por meio da interação eletrostática com grupos ativos do Acquapol.

Pode ser aplicado tal como apresentado ou diluído.

CARACTERÍSTICAS

| | |
|--------------------------------------|-------------------------|
| Aspecto físico | líquido castanho escuro |
| Peso específico (g/cm ³) | 1,07 a 1,17 |
| Caráter iônico | catiônico |

EMBALAGEM

ACQUAPOL S5T pode ser comercializado em bombonas de 60L, containers de 1050Kg ou a granel.

ESTOCAGEM

ACQUAPOL S5T mantém suas características por 6 meses quando estocado em ambiente seco e ventilado, protegido da luz solar e em recipiente fechado.

RECOMENDAÇÕES

Sendo um produto orgânico e não tóxico, o manuseio não requer cuidados especiais. Em caso de contato com a pele, porém, lavar abundantemente com água e sabão. Para mais informações, favor consultar a Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos (FISPQ) deste Produto.



® = registered Trademark of
BASF Corporation

Zetag[®] 8185

Solid Grade Cationic Polyelectrolyte

Chemical Nature

Copolymer of acrylamide and quaternized cationic monomer

Application Areas

Polyelectrolyte for the conditioning of a variety of municipal and industrial substrates prior to mechanical or static solid/liquid separation. This product is not compliant for use in potable water applications.

Benefits

Highly effective across a wide range of applications including mechanical dewatering, thickening, flotation, and clarification. Operation over a wide pH range (4-9).

Typical Properties

| | |
|-------------------|--------------------------|
| Product type: | Powder |
| Physical form: | Off-white granular solid |
| Cationic charge: | High |
| Molecular weight: | Very high |
| Specific gravity: | 0.75 |
| Bulk density: | 46.8 lb/ft ³ |
| Ph 1% solution: | 4-6 |

| Apparent Viscosity/(cP) @ 25 °C | | | |
|---------------------------------|-------|-------|-------|
| Concentration | 0.25% | 0.50% | 1.0% |
| Viscosity | 650 | 1,150 | 2,600 |

Storage

Under normal storage conditions within the temperature range 5 – 25 °C (41-77 °F) this product will be stable for at least 24 months. Storage outside the above specified temperature range for long periods may adversely affect the product over a long period and should thus be avoided, if possible.

It is recommended that stock solutions at 0.25 - 0.5% are prepared regularly and for maximum effect such solutions should be used within 5 days. Beyond this period some loss in efficiency of the product may occur.

ANEXO B

TABELA Distribuição F de Snedecor $\alpha = 0,05$

| <i>gl</i> Denom. | Graus de liberdade no numerador | | | | | | | | | |
|---------------------|---------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| 1 | 161,45 | 199,50 | 215,71 | 224,58 | 230,16 | 233,99 | 236,77 | 238,88 | 240,54 | 241,88 |
| 2 | 18,51 | 19,00 | 19,16 | 19,25 | 19,30 | 19,33 | 19,35 | 19,37 | 19,38 | 19,40 |
| 3 | 10,13 | 9,55 | 9,28 | 9,12 | 9,01 | 8,94 | 8,89 | 8,85 | 8,81 | 8,79 |
| 4 | 7,71 | 6,94 | 6,59 | 6,39 | 6,26 | 6,16 | 6,09 | 6,04 | 6,00 | 5,96 |
| 5 | 6,61 | 5,79 | 5,41 | 5,19 | 5,05 | 4,95 | 4,88 | 4,82 | 4,77 | 4,74 |
| 6 | 5,99 | 5,14 | 4,76 | 4,53 | 4,39 | 4,28 | 4,21 | 4,15 | 4,10 | 4,06 |
| 7 | 5,59 | 4,74 | 4,35 | 4,12 | 3,97 | 3,87 | 3,79 | 3,73 | 3,68 | 3,64 |
| 8 | 5,32 | 4,46 | 4,07 | 3,84 | 3,69 | 3,58 | 3,50 | 3,44 | 3,39 | 3,35 |
| 9 | 5,12 | 4,26 | 3,86 | 3,63 | 3,48 | 3,37 | 3,29 | 3,23 | 3,18 | 3,14 |
| 10 | 4,96 | 4,10 | 3,71 | 3,48 | 3,33 | 3,22 | 3,14 | 3,07 | 3,02 | 2,98 |
| 11 | 4,84 | 3,98 | 3,59 | 3,36 | 3,20 | 3,09 | 3,01 | 2,95 | 2,90 | 2,85 |
| 12 | 4,75 | 3,89 | 3,49 | 3,26 | 3,11 | 3,00 | 2,91 | 2,85 | 2,80 | 2,75 |
| 13 | 4,67 | 3,81 | 3,41 | 3,18 | 3,03 | 2,92 | 2,83 | 2,77 | 2,71 | 2,67 |
| 14 | 4,60 | 3,74 | 3,34 | 3,11 | 2,96 | 2,85 | 2,76 | 2,70 | 2,65 | 2,60 |
| 15 | 4,54 | 3,68 | 3,29 | 3,06 | 2,90 | 2,79 | 2,71 | 2,64 | 2,59 | 2,54 |
| 16 | 4,49 | 3,63 | 3,24 | 3,01 | 2,85 | 2,74 | 2,66 | 2,59 | 2,54 | 2,49 |
| 17 | 4,45 | 3,59 | 3,20 | 2,96 | 2,81 | 2,70 | 2,61 | 2,55 | 2,49 | 2,45 |
| 18 | 4,41 | 3,55 | 3,16 | 2,93 | 2,77 | 2,66 | 2,58 | 2,51 | 2,46 | 2,41 |
| 19 | 4,38 | 3,52 | 3,13 | 2,90 | 2,74 | 2,63 | 2,54 | 2,48 | 2,42 | 2,38 |
| 20 | 4,35 | 3,49 | 3,10 | 2,87 | 2,71 | 2,60 | 2,51 | 2,45 | 2,39 | 2,35 |
| 21 | 4,32 | 3,47 | 3,07 | 2,84 | 2,68 | 2,57 | 2,49 | 2,42 | 2,37 | 2,32 |
| 22 | 4,30 | 3,44 | 3,05 | 2,82 | 2,66 | 2,55 | 2,46 | 2,40 | 2,34 | 2,30 |
| 23 | 4,28 | 3,42 | 3,03 | 2,80 | 2,64 | 2,53 | 2,44 | 2,37 | 2,32 | 2,27 |
| 24 | 4,26 | 3,40 | 3,01 | 2,78 | 2,62 | 2,51 | 2,42 | 2,36 | 2,30 | 2,25 |
| 25 | 4,24 | 3,39 | 2,99 | 2,76 | 2,60 | 2,49 | 2,40 | 2,34 | 2,28 | 2,24 |
| 26 | 4,23 | 3,37 | 2,98 | 2,74 | 2,59 | 2,47 | 2,39 | 2,32 | 2,27 | 2,22 |
| 27 | 4,21 | 3,35 | 2,96 | 2,73 | 2,57 | 2,46 | 2,37 | 2,31 | 2,25 | 2,20 |
| 28 | 4,20 | 3,34 | 2,95 | 2,71 | 2,56 | 2,45 | 2,36 | 2,29 | 2,24 | 2,19 |
| 29 | 4,18 | 3,33 | 2,93 | 2,70 | 2,55 | 2,43 | 2,35 | 2,28 | 2,22 | 2,18 |
| 30 | 4,17 | 3,32 | 2,92 | 2,69 | 2,53 | 2,42 | 2,33 | 2,27 | 2,21 | 2,16 |
| 35 | 4,12 | 3,27 | 2,87 | 2,64 | 2,49 | 2,37 | 2,29 | 2,22 | 2,16 | 2,11 |
| 40 | 4,08 | 3,23 | 2,84 | 2,61 | 2,45 | 2,34 | 2,25 | 2,18 | 2,12 | 2,08 |
| 45 | 4,06 | 3,20 | 2,81 | 2,58 | 2,42 | 2,31 | 2,22 | 2,15 | 2,10 | 2,05 |
| 50 | 4,03 | 3,18 | 2,79 | 2,56 | 2,40 | 2,29 | 2,20 | 2,13 | 2,07 | 2,03 |
| 100 | 3,94 | 3,09 | 2,70 | 2,46 | 2,31 | 2,19 | 2,10 | 2,03 | 1,97 | 1,93 |

APÊNDICEA- Análise de Variância (ANOVA) e testes de Tukey dos coagulantes utilizados nos ensaios preliminares para as respostas cor e turbidez (p-valor > 0,05)

A1

✓ Tanfloc POP

| | Turbidez | | | | | Cor | | | | |
|-------------------|----------|----|----------|--------|----------|----------|----|----------|--------|----------|
| | SQ | GL | MQ | F | p | SQ | GL | MQ | F | p |
| Intercepto | 67568,40 | 1 | 67568,40 | 37538 | 0,000000 | 48302,5 | 1 | 48302,5 | 695,00 | 0,000001 |
| Tratamento | 4692,60 | 4 | 1173,15 | 651,75 | 0,000001 | 2761,00 | 4 | 690,25 | 9,9317 | 0,01345 |
| Erro | 9,00 | 5 | 1,80 | | | 347,50 | 5 | 69,50 | | |
| Soma | 72539,4 | 10 | 7253,94 | | | 51.410,5 | 10 | 5.1410,5 | | |

Análise de Variância (ANOVA)

Teste de Tukey para comparações de médias de remoção (%) de turbidez e cor dos tratamentos testados (concentrações de coagulante)

| Tratamento (ppm) | Turbidez (%) | | | | | Cor (%) | | | | |
|------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | {1} | {2} | {3} | {4} | {5} | {1} | {2} | {3} | {4} | {5} |
| | 41,00 | 92,5 | 91,0 | 92,5 | 96,0 | 38,5 | 78,5 | 83,0 | 66,0 | 81,5 |
| {1} 160 | | 0,000 280 | 0,000 280 | 0,000 280 | 0,000 280 | | 0,0249 49 | 0,01 6082 | 0,100 011 | 0,018 549 |
| {2} 320 | 0,0002 80 | | 0,161 836 | 1,000 000 | 0,010 327 | 0,024 949 | | 0,97 8720 | 0,603 017 | 0,995 255 |
| {3} 480 | 0,0002 80 | 0,161 836 | | 0,161 836 | 0,002 808 | 0,016 082 | 0,9787 20 | | 0,365 545 | 0,999 685 |
| {4} 640 | 0,0002 80 | 1,000 000 | 0,161 836 | | 0,010 327 | 0,100 011 | 0,6030 17 | 0,36 5545 | | 0,436 161 |
| {5} 800 | 0,0002 80 | 0,010 327 | 0,002 808 | 0,010 327 | | 0,018 549 | 0,9952 55 | 0,99 9685 | 0,436 161 | |

A2

✓ Tanfloc SL

| | Turbidez | | | | | Cor | | | | |
|-------------------|------------------|----|--------------|--------------|--------------|--------------|----|--------------|--------------|--------------|
| | SQ | GL | MQ | F | p | SQ | GL | MQ | F | p |
| Intercepto | 568 51,6 0 | 1 | 56850, 40 | 94250, 67 | 0,00 0000 | 43296, 40 | 1 | 43296, 40 | 21648, 20 | 0,0000 00 |
| Tratamento | 243 8,60 | 4 | 601,85 | 1016,0 8 | 0,00 0000 | 1701,6 0 | 4 | 425,40 | 212,70 | 0,0000 09 |
| Erro | 3,00 | 5 | 0,60 | | | 10,00 | 5 | 2,00 | | |
| Soma | 589 89 | 10 | 5899,2 | | | 45008 | 10 | 45008 | | |

Teste de Tukey para comparações de médias de remoção (%) de turbidez e cor dos tratamentos testados (concentrações de coagulante)

| Tratamento (ppm) | Turbidez (%) | | | | | Cor (%) | | | | |
|------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | {1} | {2} | {3} | {4} | {5} | {1} | {2} | {3} | {4} | {5} |
| | 78,0 | 90,5 | 91,0 | 68,0 | 49,5 | 71,5 | 77,5 | 79,5 | 52,5 | 48,00 |
| {1} 160 | | 0,000 512 | 0,000 456 | 0,001 088 | 0,000 271 | | 0,0405 28 | 0,01 2588 | 0,000 423 | 0,000 298 |
| {2} 320 | 0,0005 12 | | 0,983 833 | 0,000 272 | 0,000 271 | 0,040 528 | | 0,64 5817 | 0,000 286 | 0,000 274 |
| {3} 480 | 0,0004 56 | 0,983 833 | | 0,000 272 | 0,000 271 | 0,012 588 | 0,6458 17 | | 0,000 278 | 0,000 272 |
| {4} 640 | 0,0010 88 | 0,000 272 | 0,000 272 | | 0,000 281 | 0,000 423 | 0,0002 86 | 0,00 0278 | | 0,112 532 |
| {5} 800 | 0,0002 71 | 0,000 271 | 0,000 271 | 0,000 281 | | 0,000 298 | 0,0002 74 | 0,00 0272 | 0,112 532 | |

A3

✓ Tanfloc SG

| | Turbidez | | | | | Cor | | | | |
|-------------------|------------------|----|--------------|--------------|--------------|--------------|----|--------------|--------------|--------------|
| | SQ | GL | MQ | F | p | SQ | GL | MQ | F | p |
| Intercepto | 648 02,5 0 | 1 | 64802, 50 | 28175, 00 | 0,00 0000 | 34692, 10 | 1 | 34692, 10 | 6307,6 55 | 0,0000 00 |
| Tratamento | 499 9,00 | 4 | 1249,7 5 | 543,37 | 0,00 0001 | 161,40 | 4 | 40,35 | 7,336 | 0,0253 59 |
| Erro | 11,5 0 | 5 | 2,30 | | | 27,50 | 5 | 5,50 | | |
| Soma | 698 13 | 10 | 6.981,3 | | | 34881 | | 34881 | | |

Teste de Tukey para comparações de médias de remoção (%) de turbidez e cor dos tratamentos testados (concentrações de coagulante)

| Tratamento (ppm) | Turbidez (%) | | | | | Cor (%) | | | | |
|------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | {1} | {2} | {3} | {4} | {5} | {1} | {2} | {3} | {4} | {5} |
| | 36,5 | 89,0 | 85,5 | 95,0 | 96,5 | 55,0 | 64,5 | 56,5 | 63,0 | 55,5 |
| {1} 160 | | 0,000 271 | 0,000 271 | 0,000 271 | 0,000 271 | | 0,0483 15 | 0,96 1542 | 0,089 367 | 0,999 385 |
| {2} 320 | 0,0002 71 | | 0,278 095 | 0,052 759 | 0,022 063 | 0,048 315 | | 0,08 9367 | 0,961 542 | 0,059 009 |
| {3} 480 | 0,0002 71 | 0,278 095 | | 0,008 124 | 0,004 285 | 0,961 542 | 0,0893 67 | | 0,171 661 | 0,990 996 |
| {4} 640 | 0,0002 71 | 0,052 759 | 0,008 124 | | 0,850 435 | 0,089 367 | 0,9615 42 | 0,17 1661 | | 0,110 717 |
| {5} 800 | 0,0002 71 | 0,022 063 | 0,004 285 | 0,850 435 | | 0,999 385 | 0,0590 09 | 0,99 0996 | 0,110 717 | |

A4

✓ Acquapol WW

| | Turbidez | | | | | Cor | | | | |
|-------------------|-------------|----|-------------|--------------|--------------|--------------|----|--------------|--------------|--------------|
| | SQ | GL | MQ | F | p | SQ | GL | MQ | F | p |
| Intercepto | 6938 8,9 | 1 | 69388, 9 | 99127, 00 | 0,00 0000 | 22657, 60 | 1 | 22657, 60 | 113288 ,0 | 0,00 0000 |
| Tratamento | 1042, 6 | 4 | 260,65 | 372,36 | 0,00 0002 | 355,40 | 4 | 88,85 | 444,2 | 0,00 0001 |
| Erro | 3,50 | 5 | 0,70 | | | 1,00 | 5 | 0,20 | | |
| Soma | 7043 5 | 10 | 7043,5 | | | 23014 | 10 | 23014 | | |

Teste de Tukey para comparações de médias de remoção (%) de turbidez e cor dos tratamentos testados (concentrações de coagulante)

| Tratamento (ppm) | Turbidez (%) | | | | | Cor (%) | | | | |
|------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | {1} | {2} | {3} | {4} | {5} | {1} | {2} | {3} | {4} | {5} |
| | 63,0 | 86,5 | 88,0 | 89,5 | 89,5 | 36,00 | 50,5 | 52,0 | 51,5 | 48,0 |
| {1} 160 | | 0,000 271 | 0,000 271 | 0,000 271 | 0,000 271 | | 0,0002 71 | 0,00 0271 | 0,000 271 | 0,000 271 |
| {2} 320 | 0,0002 71 | | 0,464 569 | 0,075 230 | 0,075 230 | 0,000 271 | | 0,09 4604 | 0,299 414 | 0,013 236 |
| {3} 480 | 0,0002 71 | 0,464 569 | | 0,464 569 | 0,464 569 | 0,000 271 | 0,0946 04 | | 0,792 891 | 0,001 730 |
| {4} 640 | 0,0002 71 | 0,075 230 | 0,464 569 | | 1,000 000 | 0,000 271 | 0,2994 14 | 0,79 2891 | | 0,003 073 |
| {5} 800 | 0,0002 71 | 0,075 230 | 0,464 569 | 1,000 000 | | 0,000 271 | 0,0132 36 | 0,00 1730 | 0,003 073 | |

A5

✓ Acquapol 5ST

| | Turbidez | | | | | Cor | | | | |
|-------------------|--------------|----|--------------|--------------|--------------|--------------|----|--------------|--------------|--------------|
| | SQ | GL | MQ | F | p | SQ | GL | MQ | F | p |
| Intercepto | 3226 2,40 | 1 | 32262, 40 | 2688,5 33 | 0,00 0000 | 40068, 90 | 1 | 40068, 90 | 7285,2 55 | 0,00 0000 |
| Tratamento | 6933, 60 | 4 | 1733,4 0 | 144,45 0 | 0,00 0024 | 2300,6 0 | 4 | 575,15 3 | 104,57 3 | 0,00 0053 |
| Erro | 60,00 | 5 | 12,00 | | | 27,50 | 5 | 5,50 | | |
| Soma | 3925 63. | 10 | 3.925,6 | | | 42397 | 10 | 42397 | | |

Teste de Tukey para comparações de médias de remoção (%) de turbidez e cor dos tratamentos testados (concentrações de coagulante)

| Tratamento (ppm) | Turbidez (%) | | | | | Cor (%) | | | | |
|------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | {1} | {2} | {3} | {4} | {5} | {1} | {2} | {3} | {4} | {5} |
| | 51,5 | 87,5 | 85,0 | 41,5 | 18,5 | 64,0 | 81,5 | 78,5 | 48,0 | 44,5 |
| {1} 160 | | 0,000 940 | 0,001 242 | 0,152 340 | 0,001 320 | | 0,0037 83 | 0,00 8596 | 0,005 604 | 0,002 369 |
| {2} 320 | 0,0009 40 | | 0,942 497 | 0,000 434 | 0,000 275 | 0,003 783 | | 0,71 4091 | 0,000 369 | 0,000 314 |
| {3} 480 | 0,0012 42 | 0,942 497 | | 0,000 506 | 0,000 278 | 0,008 596 | 0,7140 91 | | 0,000 456 | 0,000 360 |
| {4} 640 | 0,1523 40 | 0,000 434 | 0,000 506 | | 0,006 311 | 0,005 604 | 0,0003 69 | 0,00 0456 | | 0,606 506 |
| {5} 800 | 0,0013 20 | 0,000 275 | 0,000 278 | 0,006 311 | | 0,002 369 | 0,0003 14 | 0,00 0360 | 0,606 506 | |

A6

✓ Sulfato de Alumínio (Al₂SO₄)

| | Turbidez | | | | | Cor | | | | |
|-------------------|--------------|----|--------------|--------------|--------------|-------------|----|--------------|--------------|--------------|
| | SQ | GL | MQ | F | p | SQ | GL | MQ | F | p |
| Intercepto | 2246 7,60 | 1 | 22467, 60 | 7489,2 00 | 0,00 0000 | 12531, 6 | 1 | 12531, 60 | 15664, 50 | 0,00 0000 |
| Tratamento | 639,4 0 | 4 | 159,85 | 53,283 | 0,00 0274 | 964,4 | 4 | 241,10 | 301,38 | 0,00 0004 |
| Erro | 15,00 | 5 | 3,00 | | | 4,00 | 5 | 0,80 | | |
| Soma | 2312 2 | 10 | 2.312,2 | | | 13500 | | 13500 | | |

Teste de Tukey para comparações de médias de remoção (%) de turbidez e cor dos tratamentos testados (concentrações de coagulante)

| Tratamento (ppm) | Turbidez (%) | | | | | Cor (%) | | | | |
|------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | {1} | {2} | {3} | {4} | {5} | {1} | {2} | {3} | {4} | {5} |
| | 34,5 | 42,0 | 51,0 | 56,0 | 53,6 | 23,00 | 26,5 | 35,5 | 49,5 | 42,5 |
| {1} 160 | | 0,037 445 | 0,001 320 | 0,000 521 | 0,000 775 | | 0,0549 41 | 0,00 0391 | 0,000 271 | 0,000 272 |
| {2} 320 | 0,0374 45 | | 0,017 990 | 0,002 673 | 0,006 311 | 0,054 941 | | 0,00 1062 | 0,000 271 | 0,000 285 |
| {3} 480 | 0,0013 20 | 0,017 990 | | 0,152 340 | 0,631 098 | 0,000 391 | 0,0010 62 | | 0,000 317 | 0,003 073 |
| {4} 640 | 0,0005 21 | 0,002 673 | 0,152 340 | | 0,631 098 | 0,000 271 | 0,0002 71 | 0,00 0317 | | 0,003 073 |
| {5} 800 | 0,0007 75 | 0,006 311 | 0,631 098 | 0,631 098 | | 0,000 272 | 0,0002 85 | 0,00 3073 | 0,003 073 | |

A7

✓ Zetag® 8185

| | Turbidez | | | | | Cor | | | | |
|-------------------|--------------|----|--------------|--------------|--------------|--------------|----|--------------|--------------|--------------|
| | SQ | GL | MQ | F | p | SQ | GL | MQ | F | p |
| Intercepto | 7089 6,40 | 1 | 70896, 40 | 4121,8 84 | 0,00 0000 | 57456, 40 | 1 | 57456, 40 | 669,65 50 | 0,00 0002 |
| Tratamento | 1699, 60 | 4 | 424,90 | 24,703 | 0,00 1720 | 3364,6 0 | 4 | 841,15 | 9,8036 | 0,01 3836 |
| Erro | 86,00 | 5 | 17,20 | | | 429,00 | 5 | 85,80 | | |
| Soma | 7268 2 | 10 | 7.268,2 | | | 61250 | | 61250 | | |

Teste de Tukey para comparações de médias de remoção (%) de turbidez e cor dos tratamentos testados (concentrações de coagulante)

| Trata- mento (ppm) | Turbidez (%) | | | | | Cor (%) | | | | |
|--------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | {1} 93,0 | {2} 91,5 | {3} 86,5 | {4} 58,5 | {5} 91,5 | {1} 84,5 | {2} 82,0 | {3} 73,5 | {4} 27,5 | {5} 86,0 |
| {1} 150 | | 0,995 163 | 0,569 504 | 0,002 364 | 0,995 163 | | 0,7507 11 | 0,01 6506 | 0,000 271 | 0,942 061 |
| {2} 100 | 0,9951 63 | | 0,750 711 | 0,002 860 | 1,000 000 | 0,750 711 | | 0,04 6209 | 0,000 271 | 0,407 694 |
| {3} 50 | 0,5695 04 | 0,750 711 | | 0,005 865 | 0,750 711 | 0,016 506 | 0,0462 09 | | 0,000 272 | 0,009 587 |
| {4} 10 | 0,0023 64 | 0,002 860 | 0,005 865 | | 0,002 860 | 0,000 271 | 0,0002 71 | 0,00 0272 | | 0,000 271 |
| {5} 1 | 0,9951 63 | 1,000 000 | 0,750 711 | 0,002 860 | | 0,942 061 | 0,4076 94 | 0,00 9587 | 0,000 271 | |