

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

**RECUPERAÇÃO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS GERADAS NA INDÚSTRIA DE
PRODUTOS LÁCTEOS POR SISTEMA HÍBRIDO PARA FINS DE REUSO.**

DALILA MARIA FORMENTINI SCHMITT

TOLEDO – PR - BRASIL

Março de 2018

DALILA MARIA FORMENTINI SCHMITT

**RECUPERAÇÃO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS GERADAS NA INDÚSTRIA DE
PRODUTOS LÁCTEOS POR SISTEMA HÍBRIDO PARA FINS DE REUSO.**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química, área de concentração em **Desenvolvimento de Processos.**

Orientadora: Prof. Dr^a. Márcia R. F. Klen

Co-orientadora: Prof. Dr^a. Márcia T. Veit

TOLEDO – PR – BRASIL

Março de 2018

Catálogo na Publicação elaborada pela Biblioteca Universitária
UNIOESTE/Campus de Toledo.
Bibliotecária: Marilene de Fátima Donadel - CRB – 9/924

F725r	<p>Formentini-Schmitt, Dalila Maria</p> <p>Recuperação de águas residuárias geradas na indústria de produtos lácteos por sistema híbrido para fins de reuso / Dalila Maria Formentini Schmitt. -- Toledo, PR : [s. n.], 2018.</p> <p>xiii, 108 f. : il. (algumas color.), figs., tabs.</p> <p>Orientadora: Prof. Dra. Márcia Regina Fagundes Klen Coorientadora: Prof. Dra. Márcia Teresinha Veit Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Campus de Toledo. Centro de Engenharias e Ciências Exatas.</p> <p>1. Engenharia química – Dissertações 2. Indústria de laticínios 3. Resíduos industriais 3. Água – Reuso 4. Águas residuais - Purificação – Flocculação 4. Moringa oleífera 5. Coagulação 6. Nanofiltração 7. Sedimentação e depósitos I.Klen, Márcia Regina Fagundes, orient. II. Veit, Márcia Teresinha, coorient. III. T.</p> <p>CDD 20. ed. 660.28424 628.1622</p>
-------	--

DEDICATÓRIA

Para meus filhos queridos, Augusto e Beatriz, que me ensinaram a arte de amar incondicionalmente.... e

para Rafael, meu esposo maravilhoso, que proporcionou a existência desse amor.

AGRADEDIMENTOS

Agradeço a Deus pelo dom da vida, proteção, força, saúde, oportunidades e aprendizados.

A minha família, de modo especial ao meu esposo Rafael, pela compreensão e auxílio dispensado de forma integral nos momentos mais difíceis dessa jornada. Aos meus filhos Augusto e Beatriz, pela compreensão dos momentos de ausência.

As orientadoras Dr^a. Márcia Regina Fagundes Klen e Dr^a. Márcia Teresinha Veit, pela amizade, motivação, apoio e disponibilidade a mim dedicados no decorrer do Doutorado. Obrigada pela confiança.

Aos colegas de curso, professores e secretárias - Cleusa, Anna e Dirce - do programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Unioeste pela atenção.

A aluna de mestrado Carina Triques, pela contribuição nos experimentos e disponibilidade para me auxiliar em Maringá.

A professora Dr^a. Rosângela Bergamasco pela disponibilização do Laboratório de Gestão, Controle e Preservação Ambiental (LGCPA) da UEM para realização dos ensaios de nanofiltração. De forma especial ao doutorando Gustavo Pisano Mateus, pelo auxílio nos experimentos realizados e também às pós-doutoras Quelen Letícia Shimabuku, Letícia Nishi, pela atenção.

A professora Dr^a. Daniela Estelita Goes Trigueros, pelas contribuições nos estudos estatísticos.

A Sooro de Marechal Cândido Rondon, que gentilmente forneceu a água residuária utilizada ao longo de toda a pesquisa.

A Capes – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior e ao CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pelo suporte financeiro.

A bibliotecária, Sr^a Marilene de Fátima Donadel pela confecção da ficha catalográfica deste trabalho.

A todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

“Deus resiste aos soberbos, mas dá sua graça aos humildes.”

Provérbios 3,34

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	iv
LISTA DE TABELAS.....	vii
LISTA DE ABREVIACÕES.....	ix
RESUMO	x
ABSTRACT.....	xii
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1. INDÚSTRIA DE PRODUTOS LÁCTEOS	4
2.2. SORO DE LEITE.....	5
2.2.1. PROCESSAMENTO DO SORO DE LEITE	6
2.2.2. ÁGUA RESIDUÁRIA DA INDÚSTRIA DE PRODUTOS LÁCTEOS	8
2.2.3. CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DAS ÁGUAS RESIDUÁRIAS DA INDÚSTRIA DE PRODUTOS LÁCTEOS	9
2.3. TRATAMENTO DAS ÁGUAS RESIDUÁRIAS DA INDÚSTRIA DE PRODUTOS LÁCTEOS.....	10
2.3.1. ESTUDOS RECENTES SOBRE TRATAMENTO DAS ÁGUAS RESIDUÁRIAS DA INDÚSTRIA DE PRODUTOS LÁCTEOS	11
2.4. COAGULAÇÃO/ FLOCULAÇÃO/SEDIMENTAÇÃO	16
2.4.1. POTENCIAL ZETA E MECANISMOS DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO	17
2.4.2. COAGULANTES NATURAIS.....	21
2.4.3. MORINGA	21
2.4.4. UTILIZAÇÃO DAS SEMENTES DE MORINGA.....	24
2.5. PLANEJAMENTOS FATORIAIS E METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA.....	26
2.6. SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS	29
2.6.1. TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS POR MEMBRANAS.....	33
2.6.2. NANOFILTRAÇÃO E TRATAMENTOS HÍBRIDOS	34
3. MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.1. COLETA E CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA RESIDUÁRIA	38
3.2. EXTRAÇÃO DO COAGULANTE DE MORINGA (CM)	39
3.2.1. MÉTODOS DE EXTRAÇÃO	39
3.2.2. SAIS DE EXTRAÇÃO	40
3.3. EXPERIMENTOS DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO/SEDIMENTAÇÃO (C/F/S)	40
3.3.1. REMOÇÃO DE TURBIDEZ EM FUNÇÃO DOS DIFERENTES MÉTODOS DE EXTRAÇÃO	41

3.3.2. REMOÇÃO DE TURBIDEZ EM FUNÇÃO DOS DIFERENTES SAIS.....	41
3.3.3. PLANEJAMENTOS EXPERIMENTAIS	42
3.3.5. POTENCIAL ZETA DA ÁGUA RESIDUÁRIA E DO COAGULANTE DE MORINGA.....	45
3.4. EXPERIMENTOS DE NANOFILTRAÇÃO	45
3.4.1. CARACTERIZAÇÃO DA MEMBRANA PÓS NANOFILTRAÇÃO	48
3.5. CARACTERIZAÇÃO FINAL DA ÁGUA RESIDUÁRIA TRATADA	49
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
4.1. CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA RESIDUÁRIA.....	50
4.2. EXPERIMENTOS DE COAGULAÇÃO/ FLOCULAÇÃO E SEDIMENTAÇÃO	51
4.2.1. REMOÇÃO DE TURBIDEZ EM FUNÇÃO DOS MÉTODOS DE EXTRAÇÃO	51
4.2.2. REMOÇÃO DE TURBIDEZ EM FUNÇÃO DOS DIFERENTES SAIS DE EXTRAÇÃO	52
4.2.3. PLANEJAMENTOS EXPERIMENTAIS	59
4.2.4 POTENCIAL ZETA DA ÁGUA RESIDUÁRIA E DO COAGULANTE DE MORINGA.....	79
4.3. EXPERIMENTOS DE NANOFILTRAÇÃO	81
4.4. CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA RESIDUÁRIA TRATADA	88
5. CONCLUSÃO	92
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93
ANEXOS	105
A – Tabela ANOVA para planejamento 2 ³	105
B – Tabela ANOVA para planejamento 3 ²	106
C – Tabela ANOVA para planejamento 3 ³	107

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Processo simplificado de produção de Queijo.....	4
Figura 2.2. Fluxograma de uma indústria transformadora de soro de leite.....	7
Figura 2.3. Potenciais elétricos associados à dupla camada elétrica, na interface sólido-líquido.....	18
Figura 2.4. Árvore e sementes de <i>Moringa oleífera</i> Lam.....	22
Figura 2.5. Características dos processos de separação por membranas.....	30
Figura 2.6. Diferentes modos operacionais para filtração por membranas.....	31
Figura 3.1. Esquema do Módulo de Nanofiltração.....	46
Figura 4.1. Remoção de turbidez para os diferentes métodos de extração do coagulante de Moringa (MI – Moringa integral, MS – Moringa seca, MSD – Moringa seca e desengordurada) extraído com KCl 1,0 mol L ⁻¹ (concentração de 3000mgL ⁻¹).....	51
Figura 4.2. Curva de sedimentação para o coagulante de Moringa M-K (extraído com KCl) na concentração de 2000 mg L ⁻¹ e para o coagulante de Moringa M-Mg (extraído com MgCl ₂) e M-Ca (extraído com CaCl ₂) na concentração de 1000 mg L ⁻¹	53
Figura 4.3. Remoção de turbidez (RT) e cor aparente (RC) para concentrações distintas do coagulante de Moringa M-K (extraído com KCl) no pH 4,7 e 7. Legenda: a presença de letras indica tratamento significativo; letras minúsculas para pH 4,7 e letras maiúsculas para pH 7; letras diferentes representam tratamentos com diferentes significâncias entre si.....	55
Figura 4.4. Remoção de turbidez (RT) e cor aparente (RC) para concentrações distintas do coagulante de Moringa M-Mg (extraído com MgCl ₂) no pH 4,7 e 7. Legenda: a presença de letras indica tratamento significativo.....	56

Figura 4.5. Remoção de turbidez (RT) e cor aparente (RC) para concentrações distintas do coagulante de Moringa M-Ca (extraído com CaCl_2) no pH 4,7 e 7.....	57
Figura 4.6. Diagrama de pareto para planejamento 2^3 , ao nível de significância de 5%.....	61
Figura 4.7. Diagrama de pareto para planejamento 3^2 , ao nível de significância de 5%.....	63
Figura 4.8. Função desejabilidade para eficiência de remoção de turbidez no planejamento 3^2	65
Figura 4.9. Remoção de turbidez em diferentes tempos de sedimentação.....	66
Figura 4.10. Médias marginais de remoção de turbidez para a variável C_{CaCl_2} em função da variação de CM no pH 5,0 (a), no pH 7,5 (b) e no pH 10,0 (c), para um intervalo de confiança de 95,0 %.....	68
Figura 4.11. Diagrama de pareto para planejamento 3^3 , ao nível de significância de 5 %.....	69
Figura 4.12. Resultados obtidos segundo função desejabilidade para eficiência de remoção de turbidez, para planejamento 3^3	69
Figura 4.13. Diagrama de pareto para BBD, ao nível de significância de 5%.....	72
Figura 4.14. (a) Valores observados versus valores preditos para eficiência de remoção de turbidez. (b) Distribuição de probabilidade normal dos resíduos.....	74
Figura 4.15. Superfícies de resposta e curvas de contorno para remoção de turbidez como função de: (a), (b) CM e C_{CaCl_2} no pH = 12; (c), (d) pH e CM com $C_{\text{CaCl}_2} = 0,9 \text{ mol L}^{-1}$; (e), (f) C_{CaCl_2} e pH com CM = 300 mg L^{-1}	76
Figura 4.16. Resultados otimizados segundo função desejabilidade para eficiência de remoção de turbidez.....	78
Figura 4.17. Potencial Zeta para coagulante de Moringa (CM) extraído com solução de cloreto de cálcio $0,9 \text{ mol L}^{-1}$ e para água residuária de processamento de soro de leite, no pH de 2 a 12.....	80

- Figura 4.18. Fluxo de permeado dos experimentos de nanofiltração, sob diferentes condições de pré-tratamento C/F/S (pH) e sem pré-tratamento (Bruto). Faixa de 0 a 60 minutos corresponde ao fluxo de água destilada, de 60 a 120 minutos, água residuária e de 120 a 180, água destilada novamente.....82
- Figura 4.19. Efeito da resistência total nos experimentos de nanofiltração, sob diferentes condições de pré-tratamento C/F/S e sem pré-tratamento (Bruto). Faixa de 0 a 60 minutos corresponde ao fluxo de água destilada, de 60 a 120 minutos, água residuária e de 120 a 180, água destilada novamente.....83
- Figura 4.20. Percentuais de *fouling* da membrana, obtidos sob diferentes tratamentos.....84
- Figura 4.21. Micrografias eletrônicas de varredura: (a) membrana NF-270 limpa; (b) Membrana Bruto-NF; (c) Membrana (300/0,9/10-CFS)-NF; (d) Membrana (300/0,9/11-CFS)-NF.....85
- Figura 4.22. Espectros de EDX: (a) Membrana NF-270 limpa; (b) Membrana Bruto-NF; (c) Membrana (300/0,9/10-CFS)-NF; (d) Membrana (300/0,9/11-CFS)-NF.....87
- Figura 4.23. Eficiência dos diferentes tratamentos estudados: C/F/S, C/F/S/NF e Bruto/NF; em termos de percentuais de remoção de cor aparente, turbidez, DQO, dureza total e cálcio.....90

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Características físico-químicas do soro de leite.....	6
Tabela 2.2 – Características Físico-Químicas das Águas Residuárias da Indústria de Produtos Lácteos.....	10
Tabela 2.3 – Comparação de tratamentos para água residuária da indústria de produtos lácteos.....	15
Tabela 3.1. Concentrações utilizadas para avaliar a extração de CM com diferentes sais.....	42
Tabela 3.2. Planejamentos experimentais.....	43
Tabela 3.3. Fatores e níveis estudados nos planejamentos experimentais 2^3 , 3^2 , 3^3 e BB.....	43
Tabela 3.4. Experimentos de nanofiltração.....	46
Tabela 3.5. Métodos de análise e equipamentos utilizados na caracterização final.....	49
Tabela 4.1. Caracterização da água residuária da indústria de produtos lácteos.....	50
Tabela 4.2. Resultados de remoção de turbidez para os coagulantes M-K, M-Mg e M-Ca em diferentes concentrações e pH.....	53
Tabela 4.3. Níveis, fatores estudados e remoções de turbidez do planejamento fatorial 2^3	60
Tabela 4.4. Remoções de turbidez médias e respectivos desvios padrões do planejamento fatorial 3^2	62
Tabela 4.5. Níveis, fatores e seus respectivos valores preditos segundo a função desejabilidade.....	64
Tabela 4.6. Médias de % RT e desvios padrões do planejamento fatorial 3^3	67

Tabela 4.7. Níveis dos fatores e seus respectivos valores preditos segundo a função desejabilidade, para fatorial 3^3	70
Tabela 4.8. Níveis, fatores estudados e remoções de turbidez do BB.....	71
Tabela 4.9. Análise de variância (ANOVA) para modelo quadrático obtido no BB.....	73
Tabela 4.10. Níveis dos fatores e seus respectivos valores preditos para o BB segundo a função desejabilidade.....	77
Tabela 4.11. Caracterização da água residuária tratada em diferentes etapas.....	88

LISTA DE ABREVIÇÕES

CM	Coagulante de Moringa
C/F/S	Coagulação/Floculação/Sedimentação
M-K	Coagulante de Moringa extraído com cloreto de potássio
M-Mg	Coagulante de Moringa extraído com cloreto de magnésio
M-Ca	Coagulante de Moringa extraído com cloreto de cálcio
R_c	Resistência por concentração e polarização (m^{-1})
R_f	Resistência devido ao <i>fouling</i> (m^{-1})
R_m	Resistência intrínseca da membrana (m^{-1})
R_t	Resistência total (m^{-1})
TML	Tempo de Mistura Lenta
TMR	Tempo de Mistura Rápida
VML	Velocidade de Mistura Lenta
VMR	Velocidade de Mistura Rápida
MS	Coagulante de Moringa triturada e seca
MSD	Coagulante de Moringa triturada, seca e desengordurada
MI	Coagulante de Moringa integral
C_{CaCl_2}	Concentração de cloreto de cálcio
BB	Panejamento Box Behnken
NF	Nanofiltração
J	Fluxo de permeado ($L h^{-1} m^{-2}$)
$J_{inicial}$	fluxo com água deionizada inicial ($L h^{-1} m^{-2}$)
J_{final}	fluxo com água deionizada final ($L h^{-1} m^{-2}$)
A_m	área superficial de filtração da membrana
T	tempo (min)

Gregas

Δt	espaço de tempo (s)
η	viscosidade dinâmica do permeado (Pa s)
ρ	densidade da solução a ser nanofiltrada ($Kg L^{-1}$)

RECUPERAÇÃO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS GERADAS NA INDÚSTRIA DE PRODUTOS LÁCTEOS POR SISTEMA HÍBRIDO PARA FINS DE REÚSO.

AUTOR: DALILA MARIA FORMENTINI SCHMITT

ORIENTADOR: PROF^a. DR^a. MÁRCIA R. FAGUNDES KLEN

CO-ORIENTADOR: PROF^a. DR^a. MÁRCIA T. VEIT

Tese de Doutorado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual do Oeste do Paraná: Rua da Faculdade, n 645; CEP: 85.903-000, Toledo – Paraná – Brasil, defendida em 05 de março de 2018.

RESUMO

O processo de industrialização do soro de leite gera águas residuárias que necessitam de atenção especial, quanto ao seu tratamento e disposição final. Atualmente, muitas técnicas de tratamento avançadas são estudadas com o objetivo de produzir águas tratadas de elevada qualidade, para fins de reuso. Dentro deste contexto, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência de um sistema de tratamento híbrido, composto por coagulação/floculação/sedimentação (C/F/S) e nanofiltração (NF), para fins de reuso industrial. No processo de C/F/S, foi avaliado o uso das sementes de *Moringa oleífera* Lam (Moringa) como coagulante natural. Foram avaliados diferentes métodos e soluções salinas (KCl, MgCl₂.6H₂O e CaCl₂.2H₂O) na extração dos componentes ativos das sementes. A nanofiltração foi realizada com membranas planas de poliamida pelo princípio de filtração tangencial. O método de extração no qual a Moringa integral foi triturada diretamente com a solução salina destacou-se dentre os avaliados, por utilizar um número menor de etapas. A extração com o cloreto de cálcio dihidratado, demonstrou ser mais eficiente, em comparação aos sais cloreto de magnésio hexahidratado e cloreto de potássio. A etapa de C/F/S foi otimizada através de planejamentos fatoriais em série, nos quais, utilizou-se a remoção de turbidez como variável resposta.

Foi obtida uma remoção de turbidez de 91,52 %, ao utilizar 300 mg L⁻¹ de coagulante de Moringa (CM), extraído com solução salina de CaCl₂.2H₂O (0,9 mol L⁻¹) e pH 10,0. O modelo quadrático empírico obtido, validado pela ANOVA e teste “F”, juntamente com a função desejabilidade, demonstraram ser possível obter remoção de turbidez de 92,04 % (± 9,13 %), nas seguintes condições: CM = 300 mg L⁻¹; C_{CaCl₂}= 0,9 mol L⁻¹ e pH = 11,0. O tempo de sedimentação foi reduzido de 40 para 25 minutos. O desempenho de CM para remoção de turbidez demonstrou ser dependente do pH alcalino (8,0 a 11,0). No processo de nanofiltração avaliou-se a influência de C/F/S otimizado como pré-tratamento, compondo o tratamento híbrido C/F/S/NF, em comparação ao tratamento por NF direto (Bruto-NF), na pressão de 4 bar. Elevadas remoções de cor aparente (99,7 %), turbidez (99,1 %), DQO (88,9%), dureza total (66,3 %) e cálcio (63,7 %) foram obtidas utilizando o sistema de tratamento híbrido, que proporcionou redução de 81,2% no *fouling* da membrana, em comparação ao tratamento Bruto-NF. O sistema híbrido proposto possibilita o reuso desta água dentro da indústria.

Palavras chave: água residuária láctea, coagulante natural, *Moringa oleífera*, coagulação/floculação/sedimentação, pH, cálcio, sistema híbrido, nanofiltração.

RECOVERY OF WASTEWATERS GENERATED BY THE DAIRY INDUSTRY APPLYING A HYBRID SYSTEM FOR REUSE PURPOSES

AUTHOR: DALILA MARIA FORMENTINI SCHMITT

ADVISOR: PROF. MÁRCIA R. FAGUNDES KLEN, PhD

CO-ADVISOR: PROF. MÁRCIA T. VEIT, PhD

Doctoral thesis; Graduate Program in Chemical Engineering; State University of Western Paraná; 645 Faculdade Street, ZIP: 85.903-000, Toledo – Paraná – Brazil, defended on March 5th, 2018.

ABSTRACT

The whey industrialization process generates effluents that need a special attention regarding treatment and final disposal. Currently, many advanced treatment techniques have been studied in order to provide a treated water with high quality for reuse purposes. In this context, this work aimed at evaluating the efficiency of a hybrid system based on coagulation/flocculation/sedimentation (C/F/S) and nanofiltration (NF) for industrial reuse purposes. In the C/F/S process, the use of *Moringa oleifera* Lam (Moringa) seeds as a natural coagulant was evaluated. Different methods and saline solutions (KCl, MgCl₂.6H₂O, and CaCl₂.2H₂O) were studied when extracting the active components from the seeds. Nanofiltration was performed with polyamide membranes based on the tangential flow filtration principle. The extraction method that utilized the whole Moringa, ground directly with the saline solution, was highlighted among the evaluated ones, by using a smaller number of steps. The extraction with calcium chloride dehydrated demonstrated the best efficiency, compared to the magnesium chloride hexahydrate and potassium chloride. The C/F/S step was optimized through serial factorial designs, in which the turbidity removal was the response variable. It was obtained a turbidity removal of 91.52% when using 300 mg L⁻¹ of the Moringa coagulant (MC), extracted with a saline CaCl₂.2H₂O solution (0.9 mol L⁻¹) and a pH value of 10.0. The empirical quadratic model

obtained, validated by the ANOVA and F-test, in conjunction with the desirability function, demonstrated the possibility to obtain turbidity removals of 92.04 % (\pm 9.13%) with the following conditions: MC = 300 mg L⁻¹, C_{CaCl₂} = 0.9 mol L⁻¹ e pH = 11.0. The sedimentation time was reduced from 40 to 25 minutes. The MC performance concerning the turbidity removal proved to be dependent on the alkaline pH (8.0 to 11.0). In the nanofiltration process, it was evaluated the influence of the C/F/S optimized as a pre-treatment, comparing the hybrid C/F/S/NF and the direct NF at 4 bar. High removals of apparent color (99.7%), turbidity (99.1%), COD (88.9%), total hardness (66.3%), and calcium (63.7%) were obtained using the hybrid treatment system, providing a removal of 81.2% in the membrane fouling, compared to the raw NF treatment. The proposed hybrid system allows the reuse of this wastewater in the industry.

Keywords: dairy wastewater, natural coagulant, *Moringa oleifera*, coagulation/flocculation/sedimentation, pH, calcium, hybrid system, nanofiltration.

1. INTRODUÇÃO

As atividades antropogênicas relacionadas ao crescimento industrial rápido, que ocorre principalmente nos países em desenvolvimento têm ocasionado a contaminação do ar, do solo e principalmente da água superficial (AFROZ, *et al.*, 2014).

Apenas 0,03% das reservas mundiais de água estão disponíveis para as atividades humanas e a inadequada gestão dos recursos hídricos, tem contribuído para uma significativa redução do fornecimento de água potável (ALLEGRE *et al.*, 2004; WEE & ARIS, 2017).

A indústria de alimentos, assim como a indústria de produtos lácteos, em comparação com outras atividades industriais, necessita de grandes volumes de água potável (SUÁREZ *et al.*, 2014).

O Brasil é o 5º maior produtor mundial de leite. Em 2013, somente as queijarias industrializaram 11 bilhões de litros de leite (SANTOS *et al.*, 2013).

A microrregião de Toledo, no Oeste do Paraná, é referência na produção de leite no estado, o que possibilitou o surgimento de diversas indústrias de produtos lácteos, incluindo indústrias de processamento do soro de leite, oriundo da produção de queijos, antes um resíduo altamente poluente para o meio ambiente e agora um insumo para a indústria alimentícia (BIEGER & RINALDI, 2009).

Entretanto, mesmo com a gestão adequada do soro de leite, a indústria de produtos lácteos, gera águas residuárias que necessitam de atenção especial quanto ao seu tratamento e disposição final.

Atualmente, a reutilização das águas residuárias é ambientalmente e economicamente necessária, devido principalmente à restrição cada vez maior dos parâmetros de qualidade para descarte pós-tratamento e o enfrentamento de um cenário de escassez e reduzida qualidade das águas superficiais.

O uso de águas residuárias tratadas tem sido evitado na indústria alimentícia, devido ao possível contato direto com a matéria-prima e ocorrência de contaminações (ANDRADE *et al.*, 2014).

Porém, a reutilização ganha força para substituição das águas dos sistemas de arrefecimento ou aquecimento, bem como, lavagens de pisos, caminhões e áreas externas (ANDRADE *et al.*, 2014). Isto tem motivado o desenvolvimento de muitas pesquisas, com a finalidade de obter águas residuais tratadas de elevada qualidade.

A separação por membranas tem evoluído e é apresentada como uma tecnologia promissora para tratamento de águas residuárias principalmente devido à elevada eficiência de remoção de poluentes, pouco espaço físico para sua alocação, facilidade de operação e integração a outros processos de tratamentos (CHEN, 2016).

Segundo CHEN (2016), a aplicação de nanofiltração para tratamento das águas residuárias da indústrias de produtos lácteos, oferece uma abordagem confiável para produzir água reutilizável.

Outro assunto que desperta o interesse da comunidade científica, refere-se ao estudo dos coagulantes naturais, os quais apresentam baixo custo e são biodegradáveis, enquanto que os coagulantes de uso convencional, como os sais de ferro e alumínio, apresentam comprovados efeitos nocivos sobre a saúde humana (NDABIGENGESERE & NARASIAH, 1998; YIN, 2010).

Um dos coagulantes naturais mais estudados da atualidade são as sementes de *Moringa oleífera* Lam (Moringa). A solução coagulante extraída das sementes é capaz de remover até 99 % da turbidez de águas superficiais e residuárias (NDABIGENGESERE *et al.*, 1995; NISHI *et al.*, 2012; VIEIRA *et al.*, 2012; FORMENTINI-SCHMITT *et al.*, 2014).

Diante deste cenário, a investigação de tecnologias tradicionais aliadas ao uso de novas tecnologias, é essencial para o crescimento econômico sustentável, atendendo às novas demandas do mercado e exigências legais.

Para atender a essa necessidade, é possível fazer uso de tratamento híbrido (NISHI *et al.*, 2012; FORMENTINI-SCHMITT *et al.*, 2013; ANDRADE *et al.*, 2014), no qual ocorre a combinação de um tratamento primário e/ou secundário, como a

coagulação/floculação com uso de coagulantes naturais, a um tratamento terciário, a exemplo da nanofiltração.

A melhoria na estratégia de gestão pode reduzir a carga poluidora e o volume das águas residuárias geradas, contribuindo assim para o desempenho dos tratamentos híbridos que visam a produção de águas de elevada qualidade para fins de reuso.

Dentro deste contexto, o presente estudo visa investigar, a recuperação de águas residuárias geradas na indústria de produtos lácteos, por sistema híbrido que utilize os tratamentos combinados de coagulação/floculação/sedimentação e nanofiltração para fins de reuso. Este objetivo geral encontra-se dividido nos seguintes objetivos específicos:

- Avaliar diferentes métodos de extração dos componentes ativos das sementes de Moringa;
- Avaliar o desempenho de diferentes soluções de sais mono e bivalentes na extração das soluções coagulantes de Moringa;
- Otimizar o processo de coagulação/floculação/sedimentação através da aplicação da metodologia de superfície de resposta;
- Avaliar efeitos do pH e íon cálcio sobre o *fouling* da membrana na etapa de nanofiltração;
- Alcançar os melhores níveis de redução dos parâmetros: DQO, cor aparente, turbidez, dureza total e cálcio das águas residuárias da indústria de produtos lácteos, para fins de reuso industrial.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. INDÚSTRIA DE PRODUTOS LÁCTEOS

A indústria de produtos lácteos está inserida entre as atividades industriais que apresentam elevado consumo de água potável, conseqüentemente, é geradora de grandes volumes de águas residuárias (BENSADOK *et al.*, 2011).

As atividades deste ramo agroindustrial estão baseadas no processamento de leite cru transformando-o em diversos produtos como: iogurtes, sorvetes, manteiga, queijos e vários tipos de sobremesas por meio de diferentes processos, tais como: pasteurização, coagulação, filtração, centrifugação, refrigeração entre outros (RIVAS *et al.*, 2010). Um processo simplificado de produção de queijo é apresentado na Figura 2.1.

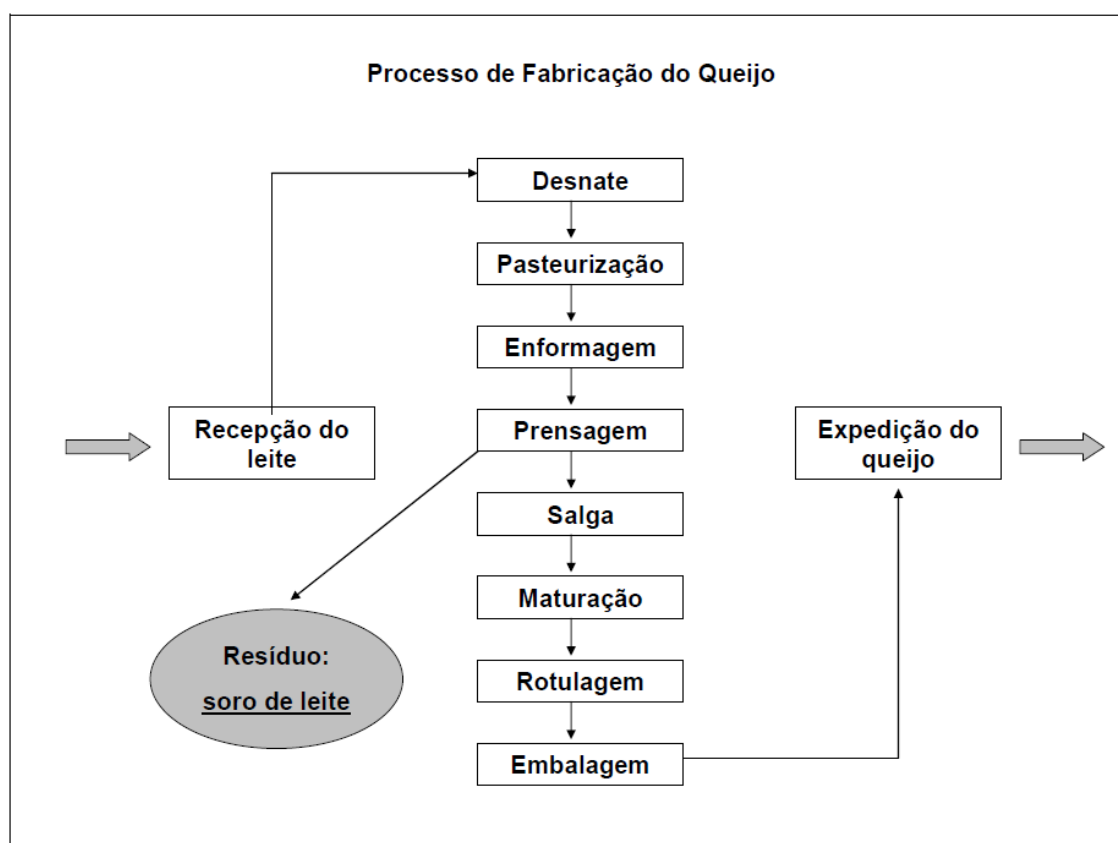


Figura 2.1. Processo simplificado de produção de Queijo (BIEGER & RINALDI, 2009).

De acordo com a FAO (*Food and Agricultural Organization*) o queijo é um dos principais produtos agrícolas em todo o mundo, sendo que a União Europeia domina a produção e consumo (YADAV *et al.*, 2015).

Para cada um a dois quilogramas de queijo produzido, oito a nove quilogramas de soro são gerados, e apenas 50% desse total é processado (BALDASSO *et.al.*, 2011).

Para CARVALHO *et al.* (2013), uma indústria de produtos lácteos pode gerar três tipos de águas residuárias: o soro de leite (resultado da produção de queijos), um segundo soro (resultante da produção de ricota) e as águas residuárias provenientes da lavagem de pisos e equipamentos.

2.2. SORO DE LEITE

O soro de leite é a parte líquida produzida durante o processo de coagulação da caseína do leite para a fabricação de queijos. Apresenta uma coloração amarelo-esverdeada e seu pH pode variar de 3,3 a 9,0 (PRAZERES *et. al.*, 2012).

A produção mundial é estimada em 180 a 190 milhões de toneladas ao ano (YADAV *et al.*, 2015). Contém aproximadamente 55% dos nutrientes presentes no leite originalmente (PANESAR *et al.*, 2007). Por este motivo alguns autores consideram o soro de leite como o leite livre de caseína e gordura (CARVALHO *et al.*, 2013).

Segundo PANESAR *et al.* (2007), as técnicas utilizadas para promover a precipitação da caseína para produção dos queijos, influenciam diretamente nas características do pH do soro.

O soro ácido é obtido após a adição de fermentos biológicos ou adição de ácidos orgânicos ou minerais, enquanto que a produção de soro com pH entre 6 e 7 é obtida quando se utiliza enzimas proteolíticas como a quimosina para fabricação de queijos (CARVALHO *et al.*, 2013).

A presença de nutrientes residuais do leite no soro de leite, como a lactose, proteínas, lipídios e sais minerais, é potencialmente aplicável na produção de uma variedade de produtos de alto valor agregado (PANESAR *et al.*, 2007). Sua composição básica é apresentada na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Características físico-químicas do soro de leite.

Componente	Composição (g L⁻¹)
Sólidos Totais	63 – 70
Lactose	44 – 46
Proteínas	6 – 8
Cálcio	1,2 – 1,6
Fosfatos	2 – 4,5
Lactatos	6,4
Cloretos	1,1

Fonte: adaptado de Jelen (2003), citado por PANESAR *et al.* (2007).

A conversão do soro de leite de “resíduo” à insumo, é considerada como uma inovação tecnológica na cadeia de produção agroindustrial do leite (BIEGER & RINALDI, 2009).

Inúmeras tecnologias avançadas estão disponíveis para processamento do soro de leite. Após processado, o mesmo pode ser utilizado na fabricação de produtos de elevado valor funcional e nutricional, bem como, na indústria farmacêutica.

2.2.1. PROCESSAMENTO DO SORO DE LEITE

A industrialização do soro de leite proporciona a produção de compostos fracionados como proteínas, lactose e gordura, que podem ser utilizados como importantes ingredientes na indústria de alimentos (PRAZERES *et al.*, 2012).

Este processamento é baseado na concentração seletiva das proteínas existentes no soro através da filtração por membranas, transformando-as em produtos de alto valor agregado (BALDASSO *et al.*, 2011). Todavia, o processo de industrialização do soro de leite também gera águas residuárias que necessitam de atenção especial.

A Figura 2.2 mostra um fluxograma para produção de produtos de soro de leite concentrado.

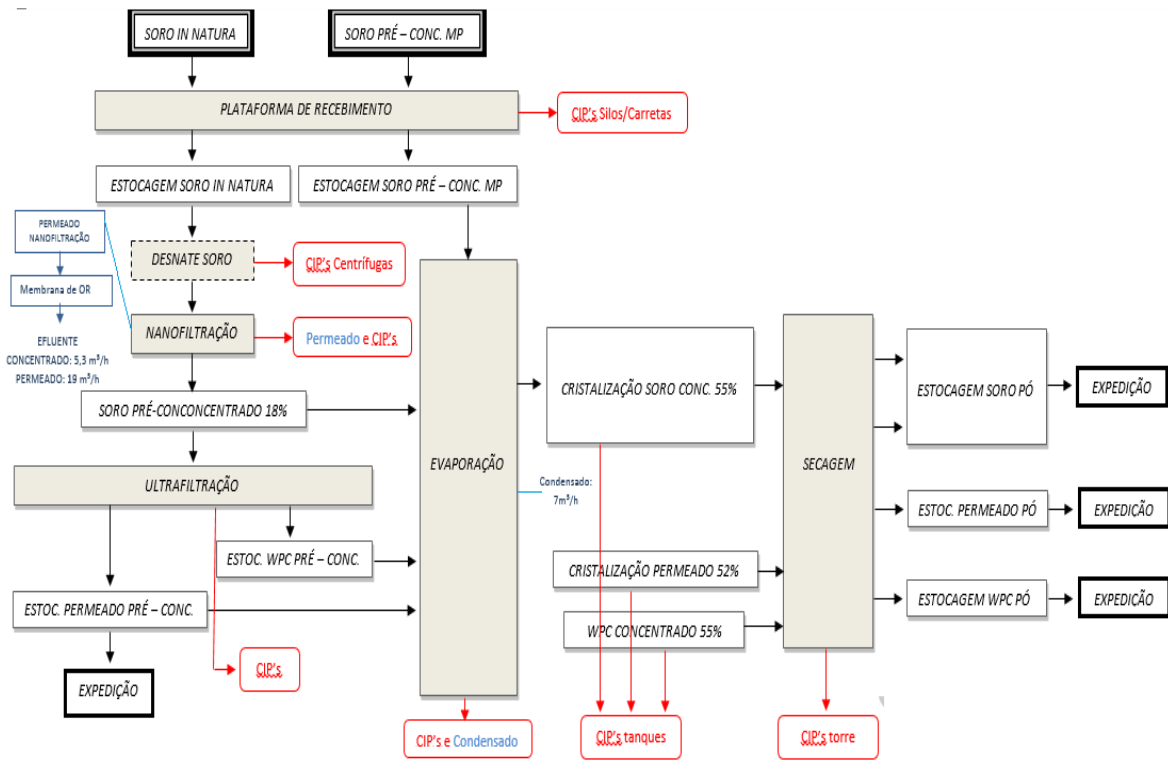


Figura.2.2. Fluxograma de uma indústria transformadora de soro de leite (Fonte: Soro Indústria de Produtos Lácteos Ltda).

Segundo YADAV *et al.* (2015), as águas residuárias oriundas do processamento de produtos lácteos podem ser tratadas em conjunto, com exceção do soro de leite, devido a presença de componentes complexos que dificultariam o tratamento.

Se o soro de leite chegar aos corpos receptores sem tratamento adequado, poderá reduzir drasticamente o oxigênio dissolvido, ocasionando graves danos ambientais (PRAZERES *et al.*, 2012).

Portanto, uma boa gestão deste subproduto dentro da indústria de produtos lácteos, seja através de um tratamento adequado ou reutilização, é fundamental, tanto sob o ponto de vista econômico quanto ambiental.

2.2.2. ÁGUA RESIDUÁRIA DA INDÚSTRIA DE PRODUTOS LÁCTEOS

As operações de higienização como limpeza de silos, tanques, pasteurizadores, homogeneizadores, tubulações, caminhões tanque, entre outras, geram um grande volume de resíduos líquidos que oscila entre 0,2 a 10 litros de efluente por litro de leite processado, com uma média de 2,5 litros (TCHAMANGO *et al.*, 2010; KUSHWAHA, *et al.*, 2010).

Ao se comparar a carga orgânica do soro de leite com a carga orgânica de esgotos domésticos, conclui-se que o soro de leite apresenta uma carga cem vezes maior que a dos esgotos domésticos. (MOCKAITIS *et al.*, 2006).

O soro de leite apresenta elevada condutividade, devido a presença de sais como o NaCl, utilizado durante a produção de queijo. Além disso, ocorre presença de outros compostos minerais como sais de cálcio e potássio (CARVALHO *et al.*, 2013).

O pH ácido, favorece o crescimento da biomassa filamentosa e a baixa capacidade de tamponamento do soro de leite é responsável pela rápida acidificação em tratamentos biológicos (PRAZERES *et al.*, 2012).

A lactose é o principal responsável pela carga orgânica, mas, um grande número de microrganismos não pode usá-la diretamente como fonte de carbono, dificultando o tratamento biológico deste tipo de despejo. (CARVALHO *et al.*, 2013).

Alguns diferentes procedimentos que ocorrem dentro da indústria de produtos lácteos, são responsáveis pelas características variáveis das águas residuárias deste tipo de indústria, como:

1. Soro de leite não utilizado para produção de queijo cottage ou ricota e adicionado diretamente às águas de lavagens;
2. Soro de leite que utilizado na produção do queijo cottage ou ricota e o segundo soro adicionado às águas de lavagens;
3. Soro de leite valorizado e não adicionado às águas de lavagens (CARVALHO *et al.*, 2013).

A variabilidade também pode ser atribuída às características do leite cru e do volume de água de lavagem utilizada, além de fatores como país, fábrica, metodologia aplicada, tipo de leite industrializado e a consciência ambiental da indústria (CARVALHO *et al.*, 2013).

2.2.3. CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DAS ÁGUAS RESIDUÁRIAS DA INDÚSTRIA DE PRODUTOS LÁCTEOS

As características físico-químicas das águas residuárias de produtos lácteos e os volumes gerados, podem variar significativamente, dependendo dos produtos finais, métodos de fabricação e operação utilizados na indústria (CARVALHO *et al.*, 2013).

Para PATTNAIK *et al.* (2007), a gestão das águas residuárias, clima, condições de funcionamento e tipos de limpeza, também influenciam nas características das águas residuárias lácteas.

Dependendo do tipo e capacidade da indústria, a água residuária gerada pode apresentar valores de DQO superiores a 7.000 mg L⁻¹ (GIORDANO, 2006), influenciados principalmente por diferentes diluições de leite ou de outros produtos fabricados e águas contendo produtos ácidos ou alcalinos, utilizados na higienização de tanques e equipamentos de processo (CARVALHO *et al.*, 2013).

A natureza mutável das águas residuárias lácteas, faz do tratamento uma tarefa difícil. Sem um tratamento adequado, estes efluentes apresentam riscos ambientais graves (RIVAS *et al.*, 2010; PRAZERES *et al.*, 2012).

KUSHWAHA *et al.* (2010) sugerem tratamentos biológicos e físico-químicos para tratar as águas residuárias da indústria de produtos lácteos. No entanto, quando processos biológicos não são totalmente controlados, a decomposição da lactose e da caseína geram odores fortes e proliferação de insetos (PRAZERES *et al.*, 2012), ambas situações indesejáveis para a indústria.

As principais características físico-químicas das águas residuárias da indústria de produtos lácteos estão enumeradas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Características físico-químicas das águas residuárias da indústria de produtos lácteos.

Parâmetro Físico-Químico	Valor
pH	3,3 a 9,0
Sólidos suspensos totais (g L ⁻¹)	0,1 a 22
Fósforo (g L ⁻¹)	0,006 a 0,5
Nitrogênio Total Kjeldahl (g L ⁻¹)	0,01 a 1,7
Nitrogênio Amoniacal (mg L ⁻¹)	60 a 270
DQO (g L ⁻¹)	15
DBO (g L ⁻¹)	5
Gordura (g L ⁻¹)	0,07 a 2,9

Fonte: CARVALHO *et al.*, (2013).

Devido à presença de nitrogênio total e fósforo, as águas residuárias representam um risco considerável de eutrofização de mananciais de abastecimento. A eutrofização leva a muitos problemas de qualidade das águas, ocasionando aumento dos custos de purificação (PRAZERES *et al.*, 2012).

Segundo LÁSZLÓ *et al.* (2009), o tratamento de águas residuárias ganhou mais importância, principalmente em virtude da maior exigência da sociedade e dos órgãos competentes quanto à conservação dos recursos hídricos e do meio ambiente de forma geral.

2.3. TRATAMENTO DAS ÁGUAS RESIDUÁRIAS DA INDÚSTRIA DE PRODUTOS LÁCTEOS

Segundo ARVANITTOYANNIS & KASSAVETI (2008) os processos mais utilizados atualmente para tratamento das águas residuárias da indústria de laticínios são: tratamentos aeróbios e anaeróbios, separação por membranas, “wetlands”, coagulação/ floculação ou eletrocoagulação/ precipitação, biorremediação ou algumas combinações entre estes tratamentos.

Para se projetar uma estação de tratamento de águas residuárias, algumas questões precisam ser analisadas, como a qualidade do efluente tratado e destino final do mesmo (lançamento no corpo receptor, reuso ou outro destino) entre outras.

O tratamento de águas residuárias contempla três etapas principais:

- Etapa de tratamento primário ou pré-tratamento que pode utilizar métodos mecânicos, físicos e químicos;

- Etapa de tratamento secundário ou purificação usando método químico ou biológico e;
- Tratamento adequado do lodo gerado.

O tratamento primário está associado à remoção de partículas em suspensão (colóides ou dispersões) e líquidos imiscíveis. É um estágio obrigatório antes do tratamento secundário, caso contrário as partículas não removidas prejudicariam o tratamento posterior, tornando-o menos eficiente e ocasionando danos aos equipamentos utilizados nesta etapa (RENAULT *et al.*, 2009).

Em alguns casos, um tratamento terciário pode ser exigido para remover o restante de poluentes ou substâncias produzidas durante a etapa secundária, como exemplo existe o caso da remoção dos sais produzidos pela mineralização da matéria orgânica (RENAULT *et al.*, 2009).

KUSHWAHA *et al.* (2010), destacam que as técnicas de tratamento para as águas residuárias provenientes da indústria de laticínios geralmente estão associadas aos processos tradicionais que combinam tratamento físico (ou físico-químico) com tratamento biológico.

Entretanto, a moderada eficiência destes para remoção de compostos eutrofizantes, bem como as desvantagens específicas de cada tratamento biológico levam à busca de sistemas que atendam às necessidades crescentes referentes à qualidade do efluente tratado (KUSHWAHA *et al.*, 2010).

As indústrias buscam tratamentos com menos efeitos adversos ao meio ambiente, com custo acessível e possibilidade de reuso de água residuária tratada.

Este assunto tem despertado o interesse de muitos pesquisadores, principalmente com relação aos tratamentos alternativos combinados aos tratamentos convencionais, com o objetivo de atender às novas demandas do mercado e as exigências legais.

2.3.1. ESTUDOS RECENTES SOBRE TRATAMENTO DAS ÁGUAS RESIDUÁRIAS DA INDÚSTRIA DE PRODUTOS LÁCTEOS

ANDRADE *et al.* (2014), estudaram a aplicação de biorreator de membranas (MBR) como tratamento secundário e nanofiltração (NF) como tratamento terciário para fins de reutilização de águas residuárias da indústria de produtos lácteos, objetivando determinar as melhores condições de operação da nanofiltração (NF).

Os autores alcançaram alta eficiência nas remoções de DQO e nutrientes apenas com o biorreator (MBR), no entanto, a concentração de sólidos dissolvidos no permeado ainda impediu sua reutilização. Com o objetivo de eliminar estes sólidos, o fluxo permeado do biorreator foi tratado pelo processo de separação por membranas (NF) em diferentes velocidades de fluxo.

O sistema proposto (MBR + NF) demonstrou elevada eficiência global na remoção de DQO e Sólidos Totais. Segundo ANDRADE *et al.* (2014), a água residuária tratada poderia ser reutilizada como água de resfriamento, geração de vapor e lavagens de áreas externas e caminhões.

FORMENTINI-SCHMITT *et al.* (2013), estudaram a ultrafiltração (UF) direta e a combinação desta, ao tratamento por coagulação/ floculação/ sedimentação, utilizando Moringa como coagulante natural, para tratamento de água residuária da indústria de produtos lácteos.

Diferentes pressões de trabalho (1, 2 e 3 bar) foram estudadas em uma unidade de ultrafiltração de fluxo tangencial. A eficiência do processo foi avaliada em termos de remoção de DQO, cor aparente e turbidez, juntamente com requisitos característicos de processos de separação por membranas como: fluxo médio de permeado e percentual de *fouling*.

O percentual de *fouling* indica a ocorrência de danos irreversíveis na membrana. As maiores remoções para os parâmetros estudados ocorreram no tratamento combinado, a uma pressão de 2 bar.

Da mesma forma, os menores percentuais de *fouling*, também ocorreram no tratamento combinado, indicando que o pré-tratamento por coagulação/ floculação/ sedimentação causa menos danos irreversíveis à membrana, aumentando sua vida útil, o que não ocorre ao utilizar a ultrafiltração para tratamento direto da água residuária da indústria de produtos lácteos.

O processo combinado de coagulação/ floculação/ sedimentação seguido de ultrafiltração, para tratamento da água residuária da indústria de produtos lácteos segundo FORMENTINI-SCHMITT *et al.* (2013), produziu uma água de elevada qualidade, que poderia ser reutilizada dentro da própria indústria para fins não potáveis.

KUSHWAHA *et al.* (2010), destacaram em seus estudos que, os processos de tratamento aeróbios apresentam significativa desvantagem em comparação a outros tratamentos devido à alta demanda de energia elétrica e que apresenta custos elevados.

Os tratamentos anaeróbios por sua vez, não apresentam este custo, mas, refletem baixa remoção de nutrientes o que também é uma desvantagem, já que haverá necessidade de um tratamento adicional.

Por isso, os autores apresentaram um estudo utilizando a coagulação/ floculação com três diferentes coagulantes inorgânicos: policloreto de alumínio, sulfato de ferro e sulfato de alumínio-potássio; como alternativa para o tratamento de água residuária de laticínios (sintética). A eficiência do processo foi avaliada em termos de remoção de DQO.

Também foi proposto um estudo sobre a disposição final mais apropriada para o lodo gerado neste processo, já que o mesmo contém os metais dos sais utilizados para coagulação e portando, não é biodegradável ((KUSHWAHA *et al.*, 2010).

SUÁREZ *et al.* (2014), utilizaram o processo de osmose inversa (OI), em uma membrana com área superficial de 8,4 m²; para tratar a água residuária proveniente dos condensadores de uma indústria de produção de leite UHT (ultra-high-temperature), com a finalidade de obter água para produção de vapor em caldeira.

Os principais parâmetros utilizados para avaliação da qualidade do permeado foram: condutividade, DQO e pH. Inicialmente realizaram-se ensaios descontínuos para verificar o comportamento da membrana sob diferentes

condições de processo. Em seguida, a informação obtida durante os ensaios descontínuos foi utilizada para realizar ensaios contínuos de longo prazo.

As remoções de condutividade e DQO foram elevadas, mas, seria necessário um pós tratamento para ajustar adequadamente o pH do permeado. Os autores citaram que o retorno do investimento para instalação de uma unidade para tratamento de 20 m³/h de condensados ocorreria em 2,2 anos (SUÁREZ *et al.*, 2014).

O estudo de CHEN & LIU (2012), investigou a possibilidade e aplicabilidade de um sistema híbrido composto por coagulação/floculação e biorreator de membranas (MBR) na recuperação de águas residuárias da indústria de produtos lácteos.

Na coagulação, o policloreto de alumínio (PAC) foi o coagulante mais eficaz na remoção de turbidez. O estudo destacou a importância da etapa de coagulação para estabilização da água residuária antes da passagem pelo biorreator MBR e este, foi muito importante para remoção de turbidez e alumínio.

O sistema híbrido proposto alcançou altos níveis de remoção de DQO e comprovou ser uma alternativa para recuperar águas residuárias da indústria de produtos lácteos para fins de reuso (CHEN & LIU, 2012).

Alguns resultados de estudos recentes com diferentes propostas de tratamentos da água residuária da indústria de produtos lácteos são apresentados na Tabela 2.3.

Esses estudos utilizaram em sua maioria água residuária real e isso é muito importante, pois, proporciona resultados mais aplicáveis à realidade da indústria de produtos lácteos. Ao contrário de estudos que utilizam água sintética, formulada em laboratório a partir de leite em pó, cujas características nem sempre estão de acordo com a realidade das indústrias.

Uma vez que, estes despejos além de descartes eventuais de leite “in natura” podem conter águas de enxágue com quantidades variáveis de produtos

químicos que foram utilizados na higienização, soro de leite e óleos e graxas dependendo dos produtos fabricados em cada indústria.

Tabela 2.3 – Comparação de tratamentos para água residuária da indústria de produtos lácteos.

Água residuária Ind. Prod. Lácteos	Tratamento	pH ótimo	Remoção (%)			Referências
			DQO	Turbidez	Cor Aparente	
Real	Biorreator (MBR) – Nanofiltração	8,9	99,9	-	99,3	ANDRADE <i>et al.</i> (2014)
Real	Coagulação/ floculação <i>Moringa</i> <i>oleífera</i> – ultrafiltração	-	98,5	99,9	99,9	FORMENTINI-SCHMITT <i>et al.</i> (2013)
Sintética	Coagulação/floculação PAC	8,0	69,2	-	-	KUSHWAHA <i>et al.</i> (2010)
Real	Osmose Inversa	5,0 7,3	97,8	-	-	SUÁREZ <i>et al.</i> (2014)
Real	Coagulação/ floculação PAC – Biorreator MBR	7,5	98,0	98,9	-	CHEN & LIU (2012)

Outro ponto importante relacionado aos estudos da Tabela 2.3 é que todos indicaram tratamentos secundários ou terciários, ou seja, tratamentos avançados que proporcionam qualidade superior às águas tratadas viabilizando o reuso destas, dentro da própria unidade geradora.

Mas, observa-se uma carência de estudos com coagulantes naturais de baixo custo para tratamento de águas residuárias desta modalidade industrial, presente em todas as regiões do Brasil. Apenas um dos estudos apresentou essa proposta, outros dois estudos utilizaram coagulantes inorgânicos.

Segundo CARVALHO *et al.* (2013), o tratamento convencional mais utilizado em águas residuárias provenientes da indústria de produtos lácteos de modo geral é o tratamento biológico, mas, o pH baixo e a presença de grandes quantidades de sais como NaCl, KCl e CaCl₂ dificulta esse tipo de tratamento.

Uma alternativa ao tratamento biológico é o tratamento físico-químico que utiliza entre outras, as técnicas de coagulação e floculação, classificadas por CARVALHO *et al.* (2013), como simples e econômicas.

2.4. COAGULAÇÃO/ FLOCULAÇÃO/SEDIMENTAÇÃO

A coagulação/floculação/sedimentação é um processo frequentemente aplicado na etapa primária de tratamento de águas superficiais e de águas residuárias. É um complexo processo que envolve a agitação de materiais em suspensão, espécies químicas dissolvidas e dispersão da substância empregada como coagulante (RENAULT *et al.*, 2009).

Ocorre então, a desestabilização das partículas coloidais levando a formação de flocos, ou seja, consiste em transformar partículas insolúveis ou de matéria orgânica natural dissolvida em grandes agregados o que facilita a remoção dos mesmos seja através de sedimentação, flotação ou filtração (DUCOSTE, 2002; RENAULT *et al.*, 2009; YIN, 2010).

Segundo GHERNAOUT (2014), a coagulação se mostra muito eficiente na remoção de compostos hidrofóbicos de alto peso molecular (ácidos orgânicos húmico e fúlvico), presentes na matéria orgânica natural, que pode ser quantificada e analisada através de métodos como: carbono orgânico total (COT), carbono orgânico dissolvido (COD), absorção de luz ultravioleta (UVvis 254 nm) e demanda química de oxigênio (DQO) (HUANG *et al.*, 2014).

É considerado um dos estágios mais importantes do tratamento físico-químico de águas, pois, nele ocorre a redução de materiais suspensos e coloidais, responsáveis pela turbidez das águas e também ocorre a redução de matéria orgânica (ARVANITTOYANNIS & KASSAVETI, 2008).

No processo convencional de coagulação/ floculação de águas superficiais, os coagulantes são largamente utilizados e podem ser inorgânicos, polímeros orgânicos, sintéticos ou naturais.

Os cátions trivalentes como Fe^{3+} e Al^{3+} são muito eficazes na desestabilização dos coloides, esses cátions estão presentes nos coagulantes inorgânicos comuns como sulfato de alumínio e cloreto férrico, por este motivo, estes sais são amplamente utilizados no tratamento de águas superficiais e residuárias (HUANG *et al.*, 2014)

Entretanto, os coagulantes inorgânicos apresentam muitas limitações como: redução do poder coagulante frente à baixas temperaturas das águas, interferências significativas no pH final da água tratada, geração de grandes volumes de lodos e efeitos comprovados sobre a saúde humana (YIN, 2010).

O mal de Alzheimer está relacionado com a presença de alumínio residual na água tratada (NDABIGENGESERE & NARASIAH, 1998).

2.4.1. POTENCIAL ZETA E MECANISMOS DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO

As partículas em suspensão ou estado coloidal apresentam cargas elétricas em suas superfícies. De maneira geral, estas cargas são negativas devido à adsorção seletiva de íons eletronegativos. Logo, o processo de coagulação/floculação se desenvolve baseado nas cargas negativas das impurezas presentes (GHERNAOUT, 2014).

A força eletrostática de repulsão, criada entre as cargas de mesmo sinal impede a aproximação, colisão e formação de flocos, desta forma, é necessário alterar o estado físico destas partículas, através da adição de produtos químicos, para facilitar sua remoção (GHERNAOUT, 2014).

Nas dispersões coloidais aquosas, além de ocorrer interações repulsivas de duplas camadas elétricas (DCE), também ocorrem interações atrativas de van der Waals, entre outras interações (JAFELICCI JUNIOR & VARANDA, 1999).

A dupla camada elétrica (DCE) é formada pelas cargas superficiais e pelo excesso de íons com carga oposta (contra-íons) adsorvidos na partícula, deixando o meio circundante eletricamente neutro. A dupla camada pode ser dividida em

duas regiões, camada compacta, que apresenta elevada concentração de íons, e camada difusa com concentração de íons menor que na camada compacta (DI BERNARDO & DANTAS, 2005).

A carga negativa da partícula e os íons positivos presentes na interface sólido-líquido formam a camada compacta. Íons negativos aproximam-se da camada compacta e atraem íons positivos, formando a camada difusa (Figura 2.3).

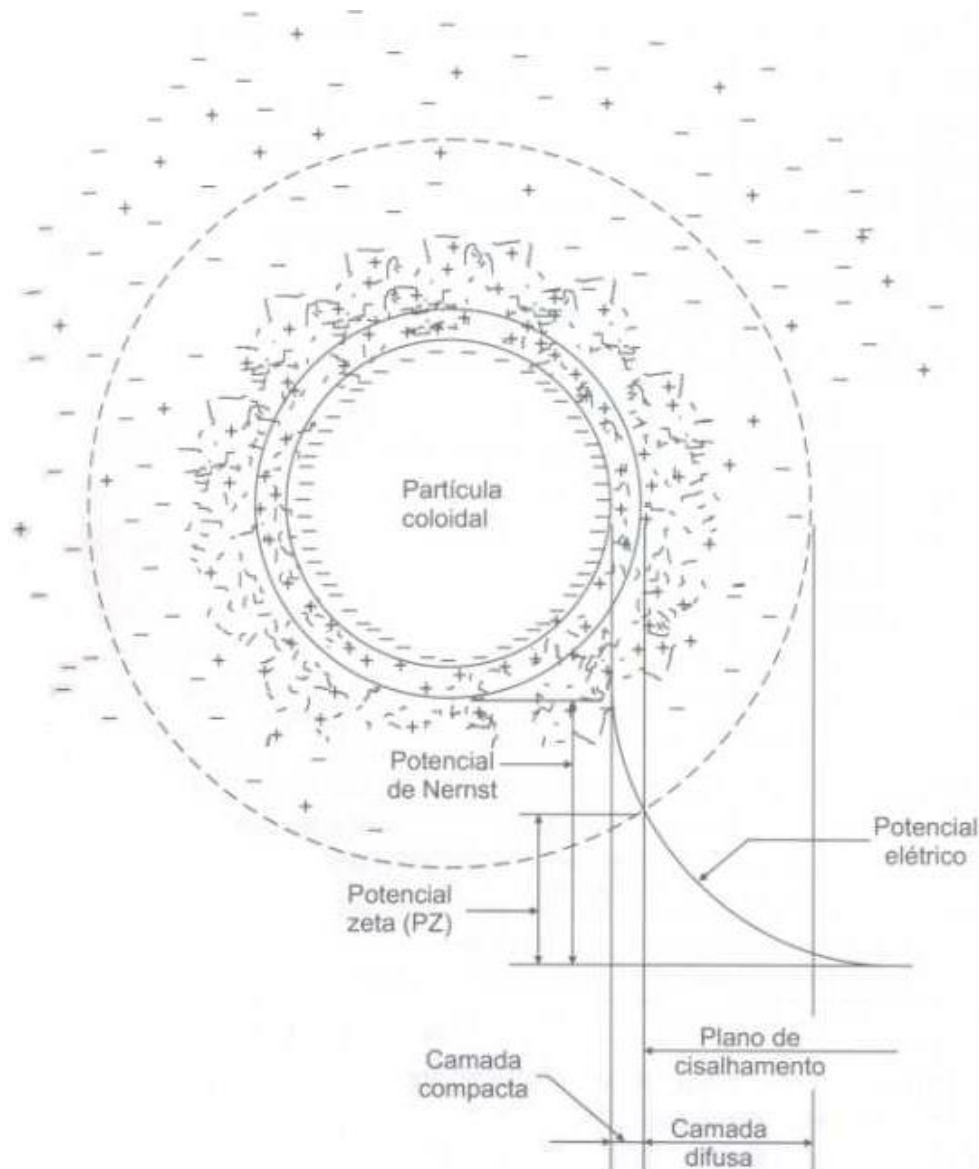


Figura 2.3. Potenciais elétricos associados à dupla camada elétrica, na interface sólido-líquido (DI BERNARDO & DANTAS, 2005).

A distribuição dos íons positivos e negativos desde a superfície da partícula até o interior da solução (meio de dispersão) gera diferentes potenciais elétricos (JAFELICCI JUNIOR & VARANDA, 1999).

O potencial elétrico causado pela presença do colóide na água diminui com a distância e é denominado Potencial de Nernst (PN). Há uma distância mínima entre a superfície do colóide e os íons de carga contrária, na qual o potencial elétrico decresce linearmente; em seguida, a redução é exponencial, passando pela fronteira das camadas compacta e difusa, região em que o potencial elétrico é chamado de Potencial Zeta (PZ) (DI BERNARDO & DANTAS, 2005).

Ao aplicar uma diferença de potencial elétrico em uma amostra de água contendo colóides negativos ocorre que, certa porção do meio em torno da partícula, “caminha” junto com esta ao eletrodo positivo, caracterizando o Plano de Cisalhamento. Logo, diferença de potencial entre o Plano de Cisalhamento e o meio envolvente é denominada Potencial Zeta (DI BERNARDO & DANTAS, 2005).

Quanto mais negativo for o PZ (< -30 mV) mais forte será a força repulsiva entre as partículas e mais estável é a suspensão coloidal (DINGER, 2006). Logo, para se obter êxito no processo de coagulação/floculação, com formação adequada de flocos, é necessário reduzir PZ e promover o encontro das partículas entre si (DI BERNARDO & DANTAS, 2005).

O pH no qual as partículas em suspensão apresentarem carga eletrostática superficial igual a zero ($PZ = 0$) é chamado de Ponto Isoelétrico (PIE). Neste ponto, a suspensão coloidal é extremamente instável, o que garante a floculação das partículas (DINGER, 2006).

Para FAST *et al.* (2014), as cargas podem ser neutralizadas pela introdução de cátions presentes nos agentes coagulantes naturais ou inorgânicos e este processo promove a formação de flocos.

Segundo YIN (2010) existe quatro mecanismos clássicos de coagulação: (a) compressão da dupla camada elétrica; (b) varredura, (c) adsorção e neutralização de cargas e (d) adsorção e formação de pontes.

Quando há presença de sais juntamente com os coagulantes ocorre a compressão da dupla camada elétrica, que desestabiliza as partículas. A floculação por varredura ocorre quando um coagulante encapsula partículas em suspensão em flocos coloidais leves (YIN, 2010).

A adsorção e neutralização de cargas refere-se a sorção de duas partículas com íons de cargas opostas, enquanto que a adsorção e formação de pontes ocorre quando um coagulante possui uma cadeia polimérica que adsorve partículas suspensas (YIN, 2010).

Coagulantes poliméricos (polímeros de alto peso molecular geralmente estão associados aos mecanismos (c) e (d), pois, suas estruturas de cadeias longas possuem grande número de sítios de adsorção não ocupados (YIN, 2010).

Algumas etapas são requeridas para se obter a coagulação/floculação, tais como:

- Redução do potencial Zeta;
- Fornecimento de energia para provocar agitação e aumentar o número de choques;
- Adição de produtos químicos que auxiliem na formação de aglomerados de partículas (RICHTER & AZEVEDO NETO, 2003).

Na coagulação/ floculação o ponto essencial do processo é a dosagem e condição ótima para aplicação do coagulante, etapas de grande importância no tratamento. Uma vez que, as reações químicas envolvidas no processo são muito rápidas e dependem da energia de agitação, dose do coagulante, pH e alcalinidade da água (MIERZWA & HESPANHOL, 2005).

Após a coagulação, a água com partículas desestabilizadas é submetida ao processo de floculação. Nessa etapa, as partículas sólidas colidem entre si e formam agregados maiores e mais pesados passíveis de separação (MIERZWA & HESPANHOL, 2005).

A floculação ocorre sob condições de agitação lenta. Os gradientes que produzem tensão cisalhante nos flocos existentes são limitados para que não ultrapassem a capacidade de resistência ao cisalhamento dessas partículas (RICHTER & AZEVEDO NETO, 2003).

O processo de sedimentação ou decantação é a etapa subsequente, e tem por objetivo separar da água os flocos formados na etapa de floculação. Esta

separação é resultado da ação da gravidade e inércia sobre os flocos e a água (RICHTER & AZEVEDO NETO, 2003).

A desvantagem do uso de sais metálicos inorgânicos como coagulantes é a formação de grandes quantidades de lodos que necessitam de uma destinação final correta. Além disso, os flocos formados pela coagulação tradicional não sedimentam facilmente devido a sua baixa densidade (FAST *et al.*, 2014).

Devido às inúmeras desvantagens creditadas aos coagulantes inorgânicos os coagulantes naturais ou biopolímeros naturais apresentam-se como uma alternativa viável e sustentável, pois, além de não serem tóxicos, são biodegradáveis (FAST *et al.*, 2014).

2.4.2. COAGULANTES NATURAIS

Os coagulantes químicos inorgânicos são utilizados em larga escala no tratamento de água superficial para consumo humano, entretanto, como já citado anteriormente, esses coagulantes apresentam inúmeras desvantagens.

Por estes motivos, intensificou-se nos últimos anos, o estudo dos coagulantes naturais ou biopolímeros naturais, como uma alternativa viável e sustentável, pois, são biodegradáveis, não-tóxicos, produzem volumes menores de lodo e com menor teor de metais.

Como exemplo tem-se a *Moringa oleífera* Lam (Moringa), um dos coagulantes naturais mais estudados entre a comunidade científica atualmente, devido ao seu poder coagulante (YIN, 2010).

2.4.3. MORINGA

A Moringa é uma planta de clima tropical, originária da Índia e pertence à família *Moringaceae*. Ela apresenta propriedades nutricionais e medicinais e um alto poder coagulante para tratamento de água (NISHI *et al.*, 2012).



Figura 2.4. (a) Árvore de *Moringa oleífera* Lam – Moringa. (b) Sementes com casca (esquerda) e sem casca (direita) (Fonte: Autor).

Para VIEIRA *et al.* (2012), os estudos que utilizam a Moringa estão se tornando muito atraentes devido a rusticidade da planta que se adapta fácil ao clima e apresenta rápido crescimento. Além disso, as sementes de Moringa apresentam baixo custo e alto rendimento.

Muitas partes da árvore de Moringa são utilizadas na medicina tradicional; suas sementes podem conter até 40% de óleo comestível, com teor de ácidos graxos saturados superiores a 80%. Tanto as sementes quanto a torta (subproduto da extração do óleo) contêm as proteínas responsáveis pela coagulação (BHUARTWAT *et al.*, 2007).

BHATIA *et al.* (2007), citaram em seus estudos a utilização do extrato de Moringa como coagulante para tratamento de água em países da África e sul da Ásia e propõem, que a torta obtida após a extração dos compostos ativos das sementes, sejam utilizadas como fertilizantes na agricultura e na alimentação animal, devido ao alto teor protéico.

Em relação à remoção de turbidez, BHATIA *et al.* (2007), realizaram estudos com amostras sintéticas de água, cujos índices de remoção variaram entre 80 à 99%.

Ainda em termos de turbidez, MUYIBI & EVISON (1995), também obtiveram elevada remoção, na ordem de 80 à 99,5%, além da remoção de bactérias, que variou entre 90 à 99%.

Os principais mecanismos de coagulação envolvidos ao se utilizar a Moringa, segundo BHATIA *et al.* (2007), são a adsorção e neutralização de cargas.

BHATIA *et al.* (2007) sugerem que as sementes apresentam compostos ativos que agem no sistema coloidal presente na água superficial, neutralizando as cargas e formando ligações entre as partículas. Este processo é responsável pela formação dos flocos para posterior sedimentação (NISHI *et al.*, 2012).

O estudo de NDABIGENGESERE *et al.* (1995), foi o primeiro a tentar elucidar de forma abrangente a atividade das sementes de Moringa como coagulante.

Esta atividade se deve a presença (nas sementes) de proteínas catiônicas solúveis em água. Estas proteínas catiônicas são densamente carregadas (complexo de proteínas composta por duas sub-unidades com carga positiva), com uma massa molar de 13 kDa e ponto isoelétrico entre 10 e 11 (NDABIGENGESERE *et al.*, 1995; YIN, 2010).

Outros estudos posteriores como o de OKUDA *et al.* (2001), afirmam que o composto ativo extraído com uma solução salina concentrada, não é uma proteína, polissacarídeo ou um lipídeo, mas, um polieletrólito orgânico com peso molecular de cerca de 3,0 kDa.

Segundo YIN (2010), mesmo que muitos estudos concordem que o composto ativo é uma proteína catiônica os estudos apresentados por OKUDA *et al.* (2001), não podem ser desconsiderados, pois, pode haver uma infinidade de agentes coagulantes não identificados na Moringa.

Estudos recentes, conduzidos por BAPTISTA *et al.* (2017), investigaram as proteínas presentes nas sementes de Moringa e revelaram que as globulinas e albuminas representam respectivamente, 53% e 44% das proteínas totais da semente.

Das frações avaliadas, a albumina e a globulina apresentaram elevado potencial coagulante na remoção de cor, turbidez e UV_{254nm}, de águas com baixa turbidez (50 NTU), sem aumentar excessivamente a matéria orgânica.

Para OKUDA *et al.* (2001), a capacidade de coagulação da Moringa pode ser aumentada pela adição de cátions bivalentes (Ca²⁺, Mg²⁺).

Portanto, a investigação do uso de Moringa para tratar os mais diversos tipos de águas superficiais, industriais e residuárias atrai constantemente o interesse da comunidade científica.

2.4.4. UTILIZAÇÃO DAS SEMENTES DE MORINGA

A extração dos compostos ativos das sementes de Moringa já vem sendo estudada há vários anos. Um dos primeiros estudos que relatou os possíveis mecanismos envolvidos na coagulação, bem como, quais seriam os agentes ativos, foi o estudo realizado por NDABIGENGESERE *et al.* (1995).

Neste estudo, os pesquisadores verificaram que os compostos ativos, estavam presentes nas sementes secas submetidas à extração com água, na qual, foram encontrados compostos coagulantes no extrato filtrado e não filtrado.

Para NDABIGENGESERE *et al.* (1995), os compostos ativos eram proteínas catiônicas solúveis em água e esta informação foi confirmada através das medições do Potencial Zeta.

O objetivo das medições do Potencial Zeta era determinar o mecanismo de coagulação, do qual dependem as forças eletrostáticas entre as cargas, exercidas pelas partículas coloidais. Foi possível detectar através destas medições que, o mecanismo que predomina durante o processo de coagulação é a adsorção e neutralização de cargas (NDABIGENGESERE *et al.*, 1995).

MUYIBI & EVISON (1995), utilizaram as sementes de Moringa para verificar seu potencial no abrandamento de águas com dureza elevada, obtendo bons resultados. Os autores efetuaram a extração dos componentes ativos de Moringa com água destilada, e relataram que a solução deve ser preparada para uso imediato, caso contrário, ocorre degradação dos compostos ativos.

OKUDA *et al.* (1999), desenvolveram um novo método de extração dos compostos coagulantes das sementes de Moringa, utilizando soluções salinas de NaCl e outros sais e o compararam com a extração apenas com água. Os pesquisadores observaram que a extração com solução salina de NaCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ aumentou 7,4 vezes o poder coagulante do extrato, quando comparado à extração somente com água destilada.

MADRONA *et al.* (2010), também avaliaram diferentes soluções para extração do coagulante de Moringa, dentre elas, extração com diferentes concentrações de KCl (0,01, 0,1 e 1 mol L^{-1}) e extração com água destilada.

Ao avaliar a remoção de cor e turbidez de águas superficiais com coagulantes de Moringa, MADRONA *et al.* (2010), confirmaram remoções mais elevadas de cor e turbidez, ao utilizar o coagulante extraído com solução salina de elevada molaridade ($\text{KCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$) em comparação à extração somente com água.

FORMENTINI-SCHMITT *et al.* (2014), também estudaram a extração do coagulante de Moringa com diferentes sais de elevada molaridade ($\text{KCl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{NaCl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$) para tratabilidade de águas residuárias da indústria de laticínios. O estudo demonstrou que o coagulante extraído com $\text{KCl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ foi superior ao coagulante extraído com $\text{NaCl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$, obteve-se remoção de 98,3% de cor aparente, 97,1% de turbidez e 58,9% de DQO.

Diferentes formas de extração dos componentes ativos presentes nas sementes foram relatadas. As sementes de Moringa foram trituradas juntamente com a solução salina (MADRONA *et al.*, 2010; FORMENTINI-SCHMITT *et al.*, 2014), pulverizadas antes de misturá-las à solução salina (OKUDA *et al.*, 1999; PRASAD, 2009). O pó da semente previamente desengordurada (DEZFOOLI *et al.*, 2016) também foi utilizado, portanto, uma avaliação quanto ao método de extração pode ser realizada.

Os estudos citados anteriormente confirmam a importância da Moringa como coagulante natural, e justificam o interesse da comunidade científica quanto à investigação quanto ao seu uso e forma de extração, para tratar os mais diversos tipos de águas superficiais, industriais ou residuais.

2.5. PLANEJAMENTOS FATORIAIS E METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA

Para maior eficiência do processo de coagulação/floculação/ sedimentação, fatores como: pH inicial da água residuária, dosagem do coagulante e condições de mistura, são de extrema importância. Para GARDE *et al.* (2017), o pH da água residuária é o fator mais importante para o bom desempenho do coagulante.

Muitos experimentos que estudam o processo de coagulação/floculação/ sedimentação, condicionam a remoção de turbidez à variação de apenas um fator interferente, mantendo os outros fatores constantes, ignorando possíveis interações entre os fatores (NOURANI *et al.*, 2016).

Estudos multivariados executados através de planejamentos experimentais, cujos níveis dos fatores (variáveis) são alternados simultaneamente, possibilitam a redução do número de experimentos, ocasionando economia de reagentes e tempo, além da otimização também simultânea dos fatores estudados (NOVAES *et al.*, 2017).

Os planejamentos experimentais são muito úteis para estudar, desenvolver e otimizar uma ampla gama de sistemas de engenharia. Segundo MÄKELÄ 2017,

originalmente, esse método foi desenvolvido por Fisher na década de 1930, através de planejamentos fatoriais e análise de variância (ANOVA).

A ANOVA é uma técnica estatística utilizada para analisar variância e subdividir a variação total de um conjunto de dados e componentes associados a fontes específicas de variação, com o objetivo de testar hipóteses para os parâmetros do modelo (PRASAD, 2009; MARCANDEYA *et al.*, 2017).

Planejamentos fatoriais completos ou fracionários, podem ser utilizados no início de um estudo experimental, permitindo realizar uma triagem das variáveis, evidenciando as mais significativas e quantificando suas interações (NOVAES *et al.*, 2017), além de mostrar quais variáveis e condições serão relevantes para os planejamentos subsequentes (MÄKELÄ, 2017).

O termo “otimização” para BEZERRA *et al.* 2008, refere-se à estimular o melhor desempenho de um processo para obtenção de um resultado máximo. Uma das técnicas mais utilizadas para otimização é a metodologia de superfície de resposta (MSR), inicialmente discutida por Box e Wilson na década de 1950 (BEZERRA *et al.* 2008; MÄKELÄ, 2017).

NOVAES *et al.* 2017, destacam que a MSR é a combinação de técnicas de planejamentos experimentais, análise de regressão e métodos de otimização, que avaliam o ajuste de modelos matemáticos empíricos aos dados experimentais obtidos.

O modelo matemático empírico obtido no planejamento experimental deve descrever o comportamento dos dados experimentais e fazer previsões estatísticas válidas, dentro da região estudada pelo planejamento original, incluindo a relevância e a significância estatística dos efeitos de cada fator estudado, além dos efeitos de interação (MÄKELÄ, 2017; NOVAES *et al.* 2017).

A MSR pode ser utilizada para quantificar e interpretar as relações entre as respostas e os efeitos dos fatores (variáveis), apresentando alta eficiência, poder de modelagem e capacidade de exploração dos sistemas estudados (NOVAES *et al.* 2017).

Na análise de variância (ANOVA), a qual permite a validação estatística (KHAYET *et al.*, 2011) do modelo empírico obtido, os dados obtidos são separados em variação gerada pelo próprio sistema e erros ou incertezas que sempre estão presentes nos dados experimentais (empíricos) (MÄKELÄ, 2017).

Um modelo estatisticamente válido, contém informações sobre os efeitos das condições experimentais na direção e magnitude da resposta medida. Os experimentos necessários são realizados de forma a maximizar a informação que pode ser extraída de um número limitado de experimentos (MÄKELÄ, 2017).

Para correta aplicação da MSR, os experimentos podem ser iniciados utilizando um planejamento fatorial para modelos de primeira ordem (dois níveis) e caso a variável resposta não possa ser descrita por uma função linear, planejamentos de três níveis devem ser utilizados, os quais incluem termos quadráticos, como o Box-Behnken Design (BEZERRA *et al.*, 2008).

Se o estudo contemplar a otimização de mais de uma variável resposta, a aplicação da função desejabilidade pode ser utilizada. Segundo NOVAES *et al.* 2017, a função desejabilidade foi proposta por Derringer e Suich em 1980 e é uma metodologia que se baseia na transformação de cada resposta individual em uma escala adimensional de desejabilidades individuais (d_i).

A escala de desejabilidades individuais pode variar de 0 (resposta inaceitável) a 1 (resposta desejada), o que torna possível a combinação de resultados para obtenção da desejabilidade global (D). O cálculo da desejabilidade individual podem ser utilizado para determinar o valor máximo que pode ser obtido dentro da região estudada (NOVAES *et al.* 2017).

O uso de planejamentos fatoriais associado à metodologia de superfície de resposta, fornece informações importantes sobre o processo, auxilia na determinação de uma condição operacional ótima, de forma a também satisfazer as propriedades operacionais, minimizando erros, custos e impactos ambientais (Box *et al.* (1978) citado por RODRIGUES & IEMMA, 2005; NOURANI *et al.*, 2016).

2.6. SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

É um processo de separação realizado por meio de membranas sintéticas, confeccionadas em material polimérico ou cerâmico; podem ser porosas ou semipermeáveis; de configurações variadas, como placas planas, fibras ocas, tubulares e enroladas em espiral.

As membranas são utilizadas para separar água de partículas sólidas de pequenos diâmetros, moléculas e até mesmo compostos iônicos dissolvidos, agindo como uma barreira seletiva, permitindo a passagem de algumas espécies e a retenção de outras. Para que o processo de separação ocorra, utiliza-se um gradiente de pressão hidráulica como força motriz (RAVAZZINI *et al.*, 2005).

Dentre os processos de separação por membranas para tratamento de água destacam-se a microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), a nanofiltração (NF) e a osmose inversa (OI). O que difere cada uma das categorias é o diâmetro dos poros das membranas e o tipo e intensidade da força motriz que promove a separação dos contaminantes.

As membranas de osmose inversa são mais restritivas, ao passo que as de microfiltração são as menos restritivas. Portanto a capacidade de separação está relacionada com a pressão utilizada no processo e o diâmetro do poro da membrana (MIERZWA *et al.*, 2008). As características que diferenciam os processos de separação por membranas são ilustradas na Figura 2.4.

Denomina-se permeado o líquido clarificado que atravessa a membrana e concentrado o material que fica retido devido ao peso molecular de corte ser superior à abertura do poro da membrana.

O processo de separação por membranas difere-se dos processos convencionais de filtração devido a algumas características principais, como:

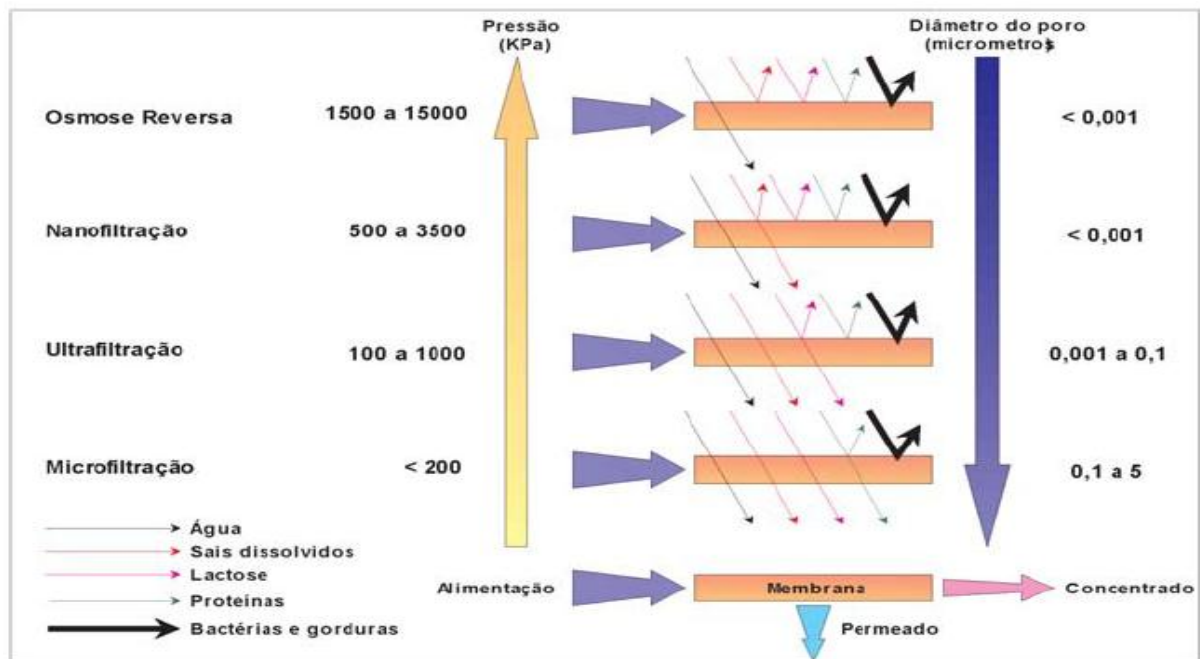


Figura 2.5. Características dos processos de separação por membranas. Fonte: MIERZWA & HESPANHOL (2005)

- As membranas são eficientes para separação de: partículas sólidas de pequenas dimensões, compostos orgânicos e inorgânicos dissolvidos;
- A pressão de operação dos sistemas de separação por membranas é significativamente maior que nos processos de filtração convencional. (MIERZWA & HESPANHOL, 2005)

Para RAVAZZINI *et al.* (2005), as vantagens quanto à utilização da filtração por membranas estão associadas ao fato de ser um processo puramente físico, com uso reduzido de substâncias químicas e ainda:

- As plantas podem ser redimensionadas e adaptadas rapidamente devido a sua modularidade;
- A operação pode ser descontínua e atender mudanças sazonais no fluxo de água.

Basicamente, existem dois modos operacionais diferentes para a filtração por membranas, como pode ser observado na Figura 2.5. O primeiro é chamado de fluxo normal convencional (*dead-end*), no qual o fluido é levado diretamente em direção à superfície de membrana, perpendicularmente, sob uma pressão aplicada.

As partículas de maior diâmetro não atravessam a membrana e acumulam na sua superfície, sendo uma desvantagem operacional. No segundo modo de operação tem-se a filtração com fluxo tangencial (*cross-flow*). (KONRADT-MORAES, 2009).

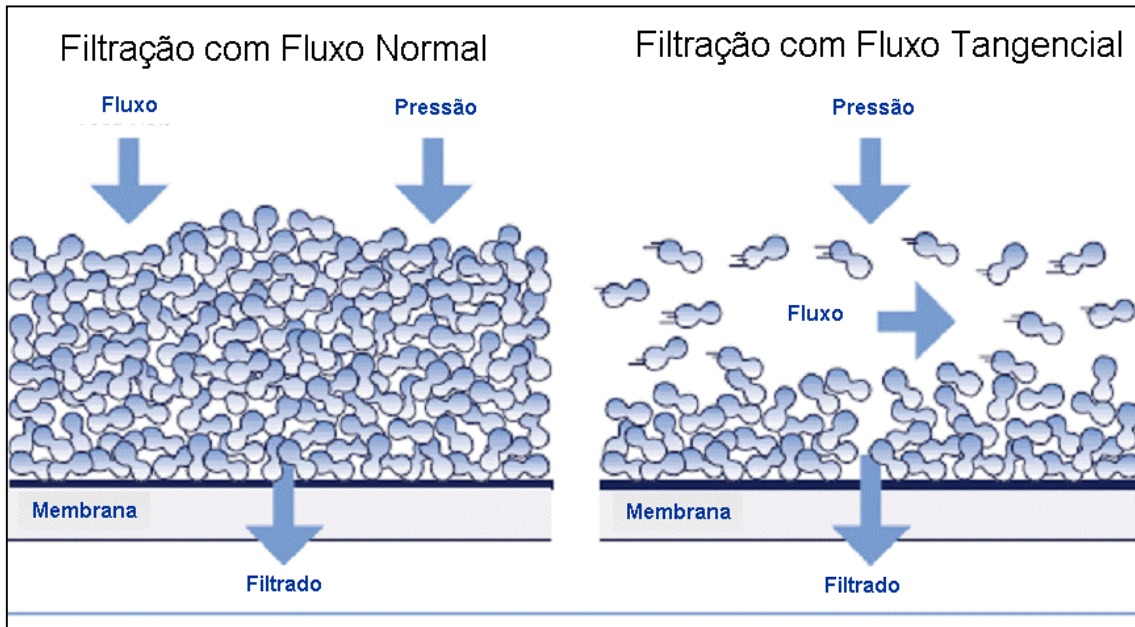


Figura 2.6. Diferentes modos operacionais para filtração por membranas. Fonte: adaptado (KONRADT-MORAES, 2009)

Segundo RAVAZZINI *et al.* (2005), na filtração tangencial, o fluxo de água de alimentação é paralelo a superfície da membrana, então devido a pressão transmembrana parte do fluxo de alimentação é permeado através da membrana, mas, a maior parte do fluxo inicial de alimentação passa ao longo da membrana e é recirculado ao tanque de alimentação.

Tal modo de funcionamento impede a concentração excessiva do material transportado sobre a superfície da membrana, isso permite um aproveitamento da turbulência gerada pelo fluxo.

Logo, uma tensão de cisalhamento tangente à superfície da membrana é criada, o que ajuda a reduzir o *fouling* e a produção pode ser mantida em níveis acima dos que são possíveis na filtração com fluxo normal (RAVAZZINI *et al.*, 2005).

O desempenho de uma membrana pode ser definido através de dois fatores simples, o fluxo (taxa de fluxo volumétrico do fluido passando através da membrana por unidade de área da membrana por unidade de tempo) e a seletividade para solutos e particulados em líquidos e gases que é a retenção (fração do soluto na alimentação retida pela membrana).

A variação típica do fluxo de permeado com o tempo consiste em um rápido decréscimo inicial seguido de um longo e gradual declínio até a estabilização do fluxo, isso ocorre devido ao fenômeno de polarização e concentração e outros fenômenos associados, que são destacados a seguir:

- Adsorção das moléculas de soluto na superfície da membrana e/ou no interior de seus poros, através de interações físico-químicas entre o material acumulado e a membrana e entre as próprias espécies que constituem este material, também conhecida como resistência devido a adsorção (R_a).
- Entupimento de poros por moléculas ou partículas em suspensão constituída pela ação mecânica de bloqueio de poros, que pode ocorrer tanto na superfície da membrana como no seu interior, dependendo da sua morfologia, conhecida como resistência devido ao bloqueio dos poros (R_p);
- Depósito de material em suspensão sobre a superfície da membrana conformação de uma espécie de torta (“cake”), podendo ocorrer a geleificação da solução na região, chamada de resistência devido a formação de torta ou gel (R_c) (KONRADT-MORAES, 2009).

O conjunto destes fenômenos, em sua maioria de natureza irreversível, é denominado *fouling*. A extensão deste fenômeno depende da natureza da solução a ser tratada e também de maneira acentuada, das condições de operação do sistema de membrana.

O *fouling* é um problema que compromete a eficiência do tratamento gerando custos adicionais, ao passo que, o tratamento de águas residuárias deve implicar em baixos custos de operação para ser economicamente viável (FORMENTINI-SCHMITT *et al.*, 2013).

O estudo de métodos apropriados para minimizar os efeitos do *fouling* sobre as membranas é de extrema importância, pois, possibilita a viabilidade econômica do tratamento (PULIDO, 2015).

Para TURK *et al.* (2005), o *fouling* é dependente do tempo e envolve interações específicas entre a membrana ou os solutos adsorvidos na mesma, com outros solutos presentes no fluxo de alimentação, caracterizado pelo declínio irreversível do fluxo de permeado.

Estudos de membranas utilizadas na separação de proteínas (albumina bovina) demonstram que fatores como: pH e força iônica da solução (incluindo a presença de cálcio e magnésio), podem interferir significativamente no *fouling* (OUAMMOU *et al.*, 2007; MO *et al.*, 2008). Portanto, para evitar que ocorra *fouling* severo, o pH da solução deve estar distante do ponto isoelétrico e deve ser utilizada força iônica moderada.

Logo, a filtração por membranas requer atenção quanto às características do material a ser tratado, se necessita de pré-tratamento ou não e também um bom procedimento de limpeza, pois, o *fouling* pode influenciar diretamente nos custos e ciclo de vida da membrana.

O percentual de *fouling* de uma membrana, bem como as resistências que o ocasionam, pode ser calculado através da correta análise de dados experimentais, sendo que existe uma resistência que é intrínseca à própria membrana, chamada de resistência hidráulica (R_m), as demais resistências como R_a , R_p e R_c quando somadas a R_m resultam na resistência total (R_t) da membrana (LISTIARINI *et al.*, 2009).

2.6.1. TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS POR MEMBRANAS

Segundo PULIDO (2015), o uso de membranas para o tratamento de águas residuárias surgiu há 30 anos. No entanto, no início, a tecnologia não era capaz de manter desempenho satisfatório, principalmente devido aos problemas de *fouling*.

Consequentemente, esse fato gerou falta de confiança nas tecnologias de membranas nas duas últimas décadas.

A disponibilidade de novas tecnologias, envolvendo os processos de membranas e a atenção especial para inibição dos mecanismos de *fouling*, tem aumentado as perspectivas para o uso dessa tecnologia no tratamento de águas residuárias.

O rápido aumento do volume de águas residuárias produzidas mundialmente, abre um novo mercado para as tecnologias de membranas. Muitas instalações de tratamento de águas residuais municipais utilizam tecnologias de membranas, que estão em ampla expansão (PULIDO, 2015).

Os processos que envolvem o uso de membranas são altamente seletivos, o que permite atingir padrões elevados de qualidade da água tratada (baixo teor de sólidos em suspensão e microorganismos) e são mais rentáveis do que outros processos convencionais, pois, requerem espaços menores e podem substituir vários processos de tratamento por um único (PULIDO, 2015).

Da mesma forma, SANCHÉZ-SANCHÉZ *et al.* (2010), afirmaram que a implantação de legislações cada vez mais restritivas e a necessidade de reutilização da água, proporcionou um grande aumento na utilização de sistemas de filtração terciária (MF, UF, NF, OI).

Esta nova configuração do cenário ambiental está viabilizando projetos de reuso do efluente como água industrial, irrigação e muitas outras aplicações de água não potável.

2.6.2. NANOFILTRAÇÃO E TRATAMENTOS HÍBRIDOS

A Nanofiltração (NF) é um processo intermediário entre a Ultrafiltração e a Osmose Inversa, e apresenta vantagens importantes, tais como: eficiente remoção de solutos dissolvidos, incluindo íons e compostos orgânicos de alta massa molar;

com requisitos de menores pressões de trabalho e fluxos mais elevados que a Osmose Inversa (ANDRADE *et al.*, 2014).

Estudos comprovam que NF é um sistema eficiente para tratamento secundário ou terciário, visando a produção de água para fins de reuso industrial (ANDRADE *et al.*, 2014; CHEN *et al.*, 2016).

Contudo, a avaliação das condições ótimas de funcionamento de cada sistema de NF específico permite a melhoria do desempenho global do processo, seja em termos de qualidade do permeado como em controle de *fouling*.

O uso de NF para tratamento de vários tipos de águas residuárias é relatado na literatura, por exemplo: curtume (DASGUPTA *et al.*, 2015), têxtil (ONG *et al.*, 2014) e indústria de produtos lácteos (ANDRADE *et al.*, 2014; CHEN *et al.*, 2016). Mas, ainda existe uma carência de estudos que utilizam água residuária real nos tratamentos propostos.

As águas residuárias da indústria de produtos lácteos são caracterizadas pela elevada DQO causada principalmente pela presença de produtos lácteos e agentes de limpeza. Para LAZLO *et al.* (2009), a filtração por membranas é um método eficaz para redução de DQO, mas o material protéico deste tipo de despejo causa o *fouling* severo da membrana.

Para SARKAR *et al.* (2006), a separação por membranas ajuda a resolver problemas relacionados à qualidade da água que é utilizada nos processos produtivos de várias indústrias alimentícias.

Os resíduos protéicos encontrados neste tipo de efluente, contribuem para o *fouling* da membrana, portanto tratamentos preliminares ao processo de separação por membranas como a coagulação/floculação são necessários para melhorar a produtividade e vida útil da membrana.

Para CHEN *et al.* (2016), os processos de separação por membranas no tratamento de águas residuárias evoluíram muito, principalmente devido à elevada eficiência de remoção, facilidade de operação e integração com outros processos.

Os autores destacaram também que o uso de NF e OI no tratamento de águas residuárias da indústria de produtos lácteos, oferece uma abordagem confiável para produzir água reutilizável e se possível for, recuperar nutrientes também.

Normalmente as proteínas do leite e sais como o fosfato de cálcio, ainda existentes nas águas residuárias, formam na superfície da membrana, uma camada de gel de elevada resistência hidráulica. Por isso, um tratamento antecedendo a NF pode obter bons resultados.

CHEN *et al.* (2016), propuseram um sistema híbrido envolvendo precipitação isoeletrica/ nanofiltração/ fermentação anaeróbica para reuso total das águas residuárias da indústria de produtos lácteos e obtiveram bons resultados.

A precipitação isoeletrica no pH 4,80 e subsequente centrifugação, promoveu a redução de proteínas como a caseína, o que reduziu o entupimento da membrana de forma significativa.

A precipitação isoeletrica ocorreu com ácido acético e butírico produzidos pela fermentação anaeróbica do retentado da NF, o desempenho foi comparável à precipitação com ácido clorídrico.

CHEN *et al.* (2016), concluíram que o sistema híbrido de precipitação isoeletrica/ nanofiltração/ fermentação anaeróbica se traduziu em uma abordagem viável para reciclar totalmente o recurso a partir de águas residuárias da indústria de produtos lácteos.

Foi constatado que o método para extrair as proteínas é simples e de baixo custo, o que proporcionou um melhor desempenho da etapa de nanofiltração, na qual o *fouling* irreversível reduziu de 86,1% para 5,9% (CHEN *et al.*, 2016).

Observa-se, que existe uma grande lacuna para estudos utilizando tratamentos híbridos que promovam a redução do *fouling* nos processos de separação por membranas (nanofiltração), principalmente tratamentos envolvendo coagulantes naturais de baixo custo. Desta forma, a técnica poderá ser difundida no meio industrial e tornar-se mais eficiente e economicamente viável.

Os sistemas que utilizam separação por membranas apresentam benefícios ambientais muito interessantes, haja vista que, as águas residuárias tratadas por nanofiltração apresentam elevada qualidade, o que possibilita diversas finalidades para seu reuso.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

A pesquisa foi dividida em 5 etapas principais:

- Avaliação de diferentes métodos de extração do coagulante de Moringa;
- Avaliação de diferentes sais (KCl, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ e $CaCl_2 \cdot 2H_2O$) para extração do coagulante de Moringa;
- Otimização do processo de coagulação/floculação e sedimentação através de planejamentos fatoriais;
- Nanofiltração;
- Caracterização final da água residuária tratada.

3.1. COLETA E CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA RESIDUÁRIA

A água residuária proveniente do processamento do soro de leite, foi coletada na Sooro Indústria de Produtos Lácteos, localizada na cidade de Marechal Cândido Rondon, no estado do Paraná.

A coleta foi realizada na calha Parshall de saída do tanque de equalização, que antecede a entrada do sistema de tratamento biológico da indústria. O tanque de equalização, garantiu a homogeneidade na coleta simples de quatro lotes de amostras, cada lote com volume de 70 litros.

Os critérios seguidos para que diferentes lotes apresentassem características físico-químicas próximas foram: mesmo horário de coleta (início da tarde), produção completa de produtos e análises de pH e turbidez no local.

A água residuária foi caracterizada após a coleta, através dos seguintes parâmetros físico-químicos: temperatura (termômetro de mercúrio), cor aparente, DQO, dureza, (espectrofotômetro DR 3900 Hach), turbidez (turbidímetro 2100P Hach), pH (pHmetro digital Digimed DM-22) e condutividade (condutivímetro Tecnal R-TEC-04P-MP). A água residuária foi armazenada em refrigerador à temperatura média de 4°C.

Todas as análises foram realizadas em triplicata e seguiram as metodologias descritas no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 1998).

3.2. EXTRAÇÃO DO COAGULANTE DE MORINGA (CM)

As sementes de Moringa foram gentilmente cedidas pela Universidade Federal de Sergipe, localizada em Aracaju, Sergipe, Brasil.

3.2.1. MÉTODOS DE EXTRAÇÃO

As sementes de Moringa foram descascadas, uma porção foi mantida em sua forma integral (MI). Outra foi triturada (granulometria menor que 850 μm) e seca (MS) em estufa de secagem com renovação/circulação de ar (Marconi modelo MA035/1) a 40°C por 24 horas e armazenada em dessecador. Desta porção seca, uma parcela foi desengordurada (MSD) seguindo a metodologia de ALI *et al.* (2010).

Para extração dos compostos ativos, 5 g de sementes (integral, seca ou seca e desengordurada) foram adicionadas à 100 mL de solução salina de KCl concentrada (1,0 mol L⁻¹) em liquidificador industrial e trituradas por 2 minutos. Em seguida, o material foi mantido sob agitação magnética por 30 minutos para extração dos componentes ativos presentes nas sementes e após foi filtrado à vácuo. O procedimento seguiu metodologia adaptada de HEREDIA & SÁNCHEZ-MARTÍN (2009)

Três diferentes soluções coagulantes de Moringa foram preparados, para uso imediato nos experimentos de coagulação/floculação/sedimentação (C/F/S). As dosagens dos coagulantes foram retiradas diretamente dos extratos (misturas filtradas), os quais apresentavam concentrações iniciais de 50 g L⁻¹.

3.2.2. SAIS DE EXTRAÇÃO

O sais KCl, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ e $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, foram utilizados no preparo de diferentes soluções salinas concentradas ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$). Estas soluções foram utilizadas na extração dos compostos ativos das sementes de Moringa, seguindo a metodologia descrita no item 3.2.1, para semente integral (HEREDIA & SÁNCHEZ-MARTÍN, 2009). Três soluções coagulantes distintas de Moringa foram obtidas – M-K, M-Mg e M-Ca.

3.2.2.1. DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE $CaCl_2$ NA EXTRAÇÃO

Soluções de cloreto de cálcio dihidratado ($CaCl_2 \cdot 2H_2O$) em diferentes concentrações ($0,1 / 0,3 / 0,5 / 0,6 / 0,9 \text{ mol L}^{-1}$), foram obtidas a partir de uma solução estoque ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$).

Estas soluções foram utilizadas na extração dos compostos ativos das sementes de Moringa, seguindo a metodologia descrita no item 3.2.1, para semente integral (HEREDIA & SÁNCHEZ-MARTÍN, 2009). Ao todo, foram obtidas cinco soluções coagulantes distintas de Moringa.

3.3. EXPERIMENTOS DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO/SEDIMENTAÇÃO (C/F/S)

Os experimentos de C/F/S foram conduzidos em um jarrest (Milan), com capacidade para 6 ensaios, utilizou-se 500 mL de água residuária em cada jarro.

Em todos os experimentos, as respectivas quantidades do coagulante de Moringa (dependentes do tipo de sal e concentração a ser estudada), foram adicionadas nos devidos recipientes do jarrest, em seguida iniciou-se a agitação.

A velocidade de mistura rápida utilizada foi 100 rpm por 2 minutos, velocidade de mistura lenta de 20 rpm por 10 minutos (BHUPTAWAT *et al.*, 2007; FORMENTINI-SCHMITT *et al.*, 2013).

Após transcorrido o tempo de sedimentação estabelecido para cada experimento, realizou-se a coleta de aproximadamente 50 mL do sobrenadante, para as respectivas determinações analíticas.

3.3.1. REMOÇÃO DE TURBIDEZ EM FUNÇÃO DOS DIFERENTES MÉTODOS DE EXTRAÇÃO

Nos experimentos que avaliaram a remoção de turbidez em função dos métodos de extração, realizados em duplicata, utilizou-se um tempo de sedimentação de 60 minutos e o pH da água residuária não foi ajustado. A concentração de CM, extraído com KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, foi de 3000 mg L^{-1} .

3.3.2. REMOÇÃO DE TURBIDEZ EM FUNÇÃO DOS DIFERENTES SAIS

3.3.2.1. ENSAIOS PRELIMINARES

Os ensaios preliminares foram realizados com $2000, 2500$ e 3000 mg L^{-1} de solução coagulante M-K, e $250, 750$ e 1250 mg L^{-1} de solução coagulante M-Mg e de M-Ca. Ajustes do pH (4,7 e 7) da água residuária com soluções concentradas ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$) de NaOH e HCl foram efetuados conforme a necessidade.

O tempo de sedimentação total foi de 60 minutos e o comportamento do parâmetro turbidez foi verificado a cada 5 minutos, desta forma determinou –se o tempo de sedimentação e as faixas de concentração das soluções coagulantes a serem investigadas posteriormente.

3.3.2.2. VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO COAGULANTE DE MORINGA E pH DO MEIO

Com base nos resultados preliminares, o poder coagulante das sementes de Moringa foi avaliado a partir do uso de diferentes sais utilizados para extração dos

compostos ativos (M-K, M-Mg e M-Ca). Para o ajuste do pH (4,7 e 7) da água residuária foram utilizadas soluções concentradas ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$) de NaOH e HCl. As concentrações estudadas para cada solução coagulante são apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Concentrações utilizadas para avaliar a extração do coagulante de Moringa com diferentes sais.

Soluções Coagulantes	Concentrações (mg L^{-1})					
M-K	1600	1800	2000	2200	2400	2600
M-Mg	300	500	700	900	1100	1300
M-Ca	300	500	700	900	1100	1300

Estes experimentos foram realizados em duplicata, investigou-se a remoção de cor aparente e turbidez em função do pH do meio (4,7 e 7) e das concentrações de CM relacionadas na Tabela 3.1. O tempo de sedimentação utilizado para M-K foi de 40 minutos, enquanto que para M-Mg e M-Ca foi de 25 minutos.

3.3.3. PLANEJAMENTOS EXPERIMENTAIS

Com base nos resultados obtidos nos experimentos do item 3.3.2.2, alguns planejamentos fatoriais foram estudados.

Investigou-se a influência dos seguintes fatores e suas interações: dosagem do coagulante de Moringa (CM), concentração da solução salina de cloreto de cálcio (C_{CaCl_2}), pH e tempo de sedimentação (TS), na eficiência de remoção de turbidez na coagulação/floculação/sedimentação (C/F/S), conforme a sequência apresentada na Tabela 3.2.

Para o planejamento experimental 3^2 , foi fixado CM de 100 mg L^{-1} e C_{CaCl_2} de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, enquanto que para os demais planejamentos experimentais fixou-se um tempo de sedimentação de 25 minutos.

Tabela 3.2. Planejamentos experimentais.

Planejamento fatorial	Variável resposta	Fatores
2^3 ^{*a}	Remoção de turbidez	dose de coagulante (CM) Concentração de CaCl_2 (C_{CaCl_2}) pH
3^2 ^{*b}	Remoção de turbidez	pH Tempo de sedimentação
3^3 ^{*c}	Remoção de turbidez	dose de coagulante (CM) Concentração de CaCl_2 (C_{CaCl_2}) pH
Box Behnken (BB) ^{*d}	Remoção de turbidez	dose de coagulante (CM) Concentração de CaCl_2 (C_{CaCl_2}) pH

*a 8 experimentos, com triplicata no ponto central

*b 9 experimentos, com triplicata

*c 27 experimentos, com triplicata

*d 12 experimentos, com triplicata no ponto central

O ajuste do pH da água residuária foi realizado com soluções de NaOH e HCl ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$). A Tabela 3.3 mostra os fatores estudados em cada planejamento e seus respectivos níveis.

Tabela 3.3. Fatores e níveis estudados nos planejamentos experimentais 2^3 , 3^2 , 3^3 e BB.

Planejamento	Fatores (Variáveis)	Níveis		
		-1	0	+1
2^3	CM (mg L^{-1})	200	500	800
	C_{CaCl_2} (mol L^{-1})	0,1	0,5	0,9
	pH	5,0	7,0	9,0
3^2	pH	5,0	7,5	10,0
	TS (minutos)	10	25	40
3^3	CM (mg L^{-1})	100	200	300
	C_{CaCl_2} (mol L^{-1})	0,1	0,5	0,9
	pH	5,0	7,5	10,0
BB	CM (mg L^{-1})	150	225	300
	C_{CaCl_2} (mol L^{-1})	0,3	0,6	0,9
	pH	8	10	12

3.3.4. ANÁLISE ESTATÍSTICA

3.3.4.1. ANOVA E TESTE DE COMPARAÇÃO DE MÉDIAS

O teste de Tukey, utilizado para comparação de médias, foi aplicado para verificar a significância dos diferentes métodos e sais de extração de CM.

Os planejamentos experimentais estudados foram avaliados através da análise de variância (ANOVA), a qual identificou os efeitos significativos dos fatores estudados. Todas as análises estatísticas foram verificadas através do programa Statistica 7.0 (Statsoft) ao nível de significância de 5%.

3.3.4.2. ANÁLISE DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA

A metodologia de análise de superfície de resposta foi utilizada na modelagem quadrática empírica. Desta forma, a concentração de coagulante CM (X_1), concentração de cloreto de cálcio C_{CaCl_2} - (X_2) e pH (X_3), foram selecionadas como variáveis independentes e a eficiência da remoção de turbidez (Y) como variável resposta. O comportamento do sistema pode ser explicado seguindo o modelo quadrático (equação 3.1) com interações de segunda ordem e respectivos coeficientes b_0, b_i, b_{ii}, b_{ij} (PRASAD, 2009):

$$Y = b_0 + \sum b_i X_i + \sum b_{ii} X_i^2 + \sum b_{ij} X_i X_j \quad (3.1)$$

A viabilidade do modelo foi verificada através da análise de resíduos, análise de variância (ANOVA), teste F e valores do coeficiente de determinação do modelo (R^2) e R^2 ajustado.

3.3.4.3. FUNÇÃO DESEJABILIDADE

A função desejabilidade foi aplicada como ferramenta de otimização, na obtenção da função máxima desejável para a variável resposta remoção de turbidez.

3.3.5. POTENCIAL ZETA DA ÁGUA RESIDUÁRIA E DO COAGULANTE DE MORINGA

Verificou-se o comportamento do potencial zeta da água residuária e do coagulante de Moringa extraído com $0,9 \text{ mol L}^{-1}$ de CaCl_2 em uma ampla faixa de pH (2 a 12). Esta análise foi realizada no equipamento Beckman Coulter Delsa™ de Nano Zeta Potencial, analisador de tamanho de partícula submicron e software Particle Analyzer Delsa™ Nano UI 3.73 (Malvern Instruments).

Este procedimento foi realizado no Laboratório de Gestão, Controle e Preservação Ambiental, da Universidade Estadual de Maringá

3.4. EXPERIMENTOS DE NANOFILTRAÇÃO

Os experimentos de nanofiltração, realizados no Laboratório de Gestão, Controle e Preservação Ambiental, da Universidade Estadual de Maringá, foram conduzidos em um módulo de Nanofiltração (Pam Membranas) com princípio de filtração tangencial, constituído de um suporte em aço inoxidável contendo a membrana, tanque de alimentação com capacidade para 5 L, manômetros e válvulas para controle de fluxo e pressão transmembrana. Um esquema do módulo utilizado é apresentado na Figura 3.1.

A membrana utilizada nos experimentos foi a NF 270, membrana plana de poliamida (Dow Chemical Company®), que apresenta raio de poro médio de 0,42 nm (MATEUS *et al.*, 2017) e área superficial de filtração de $0,000962113 \text{ m}^2$. A temperatura média registrada durante os experimentos foi de 25°C e pressão de trabalho exercida sobre as membranas de 4 bar.

Após tratamento da água residuária pelo processo de C/F/S em duas diferentes condições estabelecidas pelo modelo empírico validado (pH 10 e pH 11), a mesma foi submetida à nanofiltração, constituindo um tratamento híbrido (C/F/S/NF).

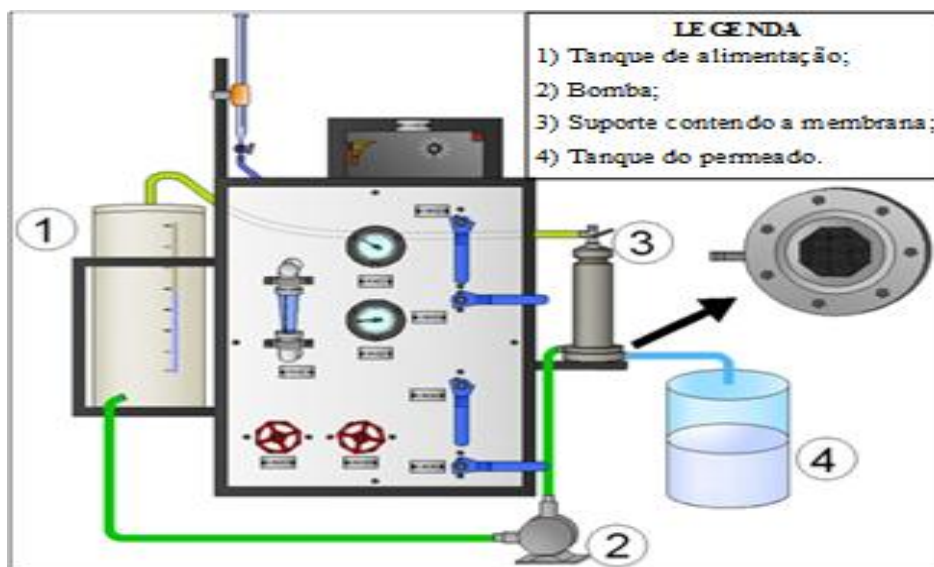


Figura 3.1. Esquema do Módulo de Nanofiltração (Fonte: Laboratório de Gestão, Controle e Preservação Ambiental, Universidade Estadual de Maringá).

Para efeito de comparação, um experimento de nanofiltração foi conduzido com água residuária sem ajuste de pH ou pré-tratamento. Foram realizados um total de 3 experimentos, conforme Tabela 3.4

Tabela 3.4. Experimentos de nanofiltração.

Experimento	Condições utilizadas no pré-tratamento C/F/S		
	CM (mg L ⁻¹)	C _{CaCl₂} (mol L ⁻¹)	pH
300/0,9/10	300	0,9	10
300/0,9/11	300	0,9	11
Bruto	-	-	Natural (4,82)

Cada experimento de nanofiltração, apresentou duração total de 180 minutos, caracterizado por três etapas: fluxo de água deionizada, fluxo de água residuária em estudo e por fim fluxo de água deionizada novamente (60 minutos cada etapa).

Os experimentos sempre foram iniciados com água deionizada para caracterização do fluxo da membrana. Amostras do permeado foram coletadas em tempos pré-determinados e o tempo de coleta foi verificado.

Os fluxos de permeado foram calculados conforme a equação 3.2, na qual J representa o fluxo permeado, m é a massa de água coletada, $\rho(25^{\circ}\text{C})$ é a densidade

da água à 25 °C, Δt é o intervalo de tempo em que a amostra foi coletada e A_m é a área superficial de filtração da membrana:

$$J = \left(\frac{m}{\rho(25^\circ\text{C})} \right) \cdot \Delta t \cdot A_m \quad 3.2$$

Após caracterização do fluxo inicial com a água deionizada, iniciava-se a nanofiltração da água residuária, na qual amostras de permeado também eram coletadas em tempos pré-determinados e o tempo de coleta era verificado. Em seguida, verificava-se novamente o fluxo de permeado com água deionizada.

Os fluxos de água deionizada iniciais (J_i) e finais (J_f) foram utilizados para calcular o *fouling* da membrana, conforme equação 3.3:

$$\% \text{ Fouling} = \frac{(J_i - J_f)}{J_i \times 100} \quad 3.3$$

As resistências da membrana de nanofiltração foram determinadas conforme o modelo de resistência em série, similar a metodologia utilizada por LÁSZLÓ *et al.*, (2009) na qual a resistência total (R_t) é dividida em resistência da membrana (R_m), resistência externa (R_e) e resistência interna do fouling (R_i).

O cálculo das resistências foi efetuado conforme equações 3.4, 3.5, 3.6 e 3.7, nas quais P é a pressão de trabalho utilizada durante os experimentos (4 bar), η é a viscosidade dinâmica do permeado ($1,003 \times 10^{-3}$ Pa s), J_a é o fluxo da água residuária e J_f é o fluxo de água deionizada final:

$$R_t = R_m + R_i + R_e \quad 3.4$$

$$R_m = P / \eta \times J_a \quad 3.5$$

$$R_i = (P / \eta \times J_f) - R_m \quad 3.6$$

$$R_e = (P / \eta \times J_a) - R_m - R_i \quad 3.7$$

Ao final de cada experimento completo de nanofiltração, o módulo passava por uma lavagem com solução de hipoclorito de sódio 1%. Em seguida efetuava-se o enxague com água deionizada.

Amostras da água residuária tratada, produzida nos diferentes experimentos de nanofiltração, foram armazenadas para verificação da eficiência do tratamento híbrido proposto.

3.4.1. CARACTERIZAÇÃO DA MEMBRANA PÓS NANOFILTRAÇÃO

Esta caracterização foi realizada na Universidade Estadual de Maringá.

3.4.1.1. MICROSCOPIAS ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ENERGIA DE DISPERSÃO POR RAIOS X (EDX)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) produz imagens de alta resolução (aumento de até 2×10^5 vezes), o que permite verificar a morfologia externa de uma amostra e sua composição elementar por energia de dispersão de raio-X (EDX).

A imagem é formada pela incidência de um feixe de elétrons na superfície da amostra, resultando na emissão de elétrons secundários retro espalhados e absorvidos pelos Raios-X característicos (VERSIANI, 2008).

As membranas foram secas em estufa a 40°C para evitar a carbonização do material e em seguida alocadas no suporte específico deste tipo de análise, chamado de "stub".

A avaliação das características morfológicas das membranas utilizadas nos experimentos de nanofiltração foram realizadas no equipamento Microscope SS50 Superscan (Shimadzu), utilizando filamento de tungstênio com uma tensão de aceleração de 15 kV como fonte de elétrons. As amostras foram preparadas através do recobrimento com uma fina camada de Au em um metalizador a uma voltagem de 20 kV.

3.5. CARACTERIZAÇÃO FINAL DA ÁGUA RESIDUÁRIA TRATADA

A água residuária submetida ao tratamento híbrido por coagulação/ floculação/ sedimentação e nanofiltração foi caracterizada quanto aos parâmetros: cor aparente, turbidez, pH, dureza total, cálcio, DQO e potencial zeta, conforme descrito na Tabela 3.5.

Tabela 3.5. Métodos de análise e equipamentos utilizados na caracterização final.

Análise	Método de Análise (APHA, 1998)	Equipamento
Cor	Espectrofotométrico	Espectrofotômetro DR 3900 Hach
Turbidez	Nefelométrico	Turbidímetro 2100P Hach
pH	Potenciométrico	pHmetro digital Digimed DM-22
DQO	Espectrofotométrico	Espectrofotômetro DR 3900 Hach
Dureza Total	Espectrofotométrico, método de calmagita colorimétrica*	Espectrofotômetro DR 3900 Hach
Cálcio	Espectrofotométrico, método de calmagita colorimétrica*	Espectrofotômetro DR 3900 Hach
Potencial Zeta	Espalhamento de luz eletroforético, cromatografia por exclusão de tamanho	Beckman Coulter Delsa™ de Nano Zeta Potencial, analisador de tamanho de partícula submicron e software Particle Analyzer Delsa™ Nano UI 3.73

*Método 8030, HACH Company.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA RESIDUÁRIA

As águas residuárias da indústria de produtos lácteos podem apresentar características físico-químicas variáveis devido a fatores como: variedade de produtos fabricados, procedimentos de higienização específicos de cada indústria bem como a gestão do soro produzido entre outros (PRAZERES *et al.*, 2012; CARVALHO *et al.*, 2013).

A Tabela 4.1 apresenta os resultados obtidos através da caracterização físico-química, dos quatro lotes de água residuária da indústria de produtos lácteos utilizados durante o estudo.

Tabela 4.1. Caracterização da água residuária da indústria de produtos lácteos.

Parâmetro	Unidade	1º Lote	2º Lote	3º Lote	4º Lote
Cor aparente	mg _{Pt-Co} L ⁻¹	4075 ± 64	3530 ± 85	3757 ± 89	4390 ± 99
Turbidez	NTU	631 ± 6	573 ± 18	676 ± 11	577 ± 28
pH	-	4,73 (± 0,2)	4,45 (± 0,1)	4,72 (± 0,05)	4,82 (± 0,03)
Condutividade*	µS cm ⁻¹	1868 ± 4,2	-	-	-
DQO	mgO ₂ L ⁻¹	3200 ± 28	3125 ± 49	3292 ± 53	3311,5 ± 37,5
Dureza	mg L ⁻¹ CaCO ₃	191,6 ± 7,1	211,3 ± 6,2	187,6 ± 13,2	237,5 ± 11,1
Temperatura	°C	25,5 ± 0,1	23,2 ± 0,1	24,7 ± 0,1	25,1 ± 0,1
Potencial Zeta**	mV	-	-	-	- 5,76 ± 0,60

* Realizado somente na caracterização do primeiro lote.

** Realizado somente na caracterização do quarto lote.

Os elevados valores de cor aparente e turbidez observados na Tabela 4.1 demonstraram a necessidade de um tratamento primário como a coagulação/floculação seguida de sedimentação. Uma vez que, neste tipo de tratamento, ocorre a redução de materiais suspensos e coloidais, responsáveis pela turbidez das águas (ARVANITOYANNIS & KASSAVETI, 2008).

4.2. EXPERIMENTOS DE COAGULAÇÃO/ FLOCULAÇÃO E SEDIMENTAÇÃO

4.2.1. REMOÇÃO DE TURBIDEZ EM FUNÇÃO DOS MÉTODOS DE EXTRAÇÃO

Diferentes métodos de extração foram utilizados para preparar as soluções coagulantes de sementes de Moringa, com a finalidade de verificar a influência destes na remoção de turbidez.

Na Figura 4.1 observa-se que as diferentes soluções de CM, preparadas através de métodos distintos, alcançaram percentuais de remoção de turbidez superiores a 71%. A maior remoção de turbidez foi 86%, obtida com o coagulante Moringa integral + KCl 1,0 mol L⁻¹ (MI).

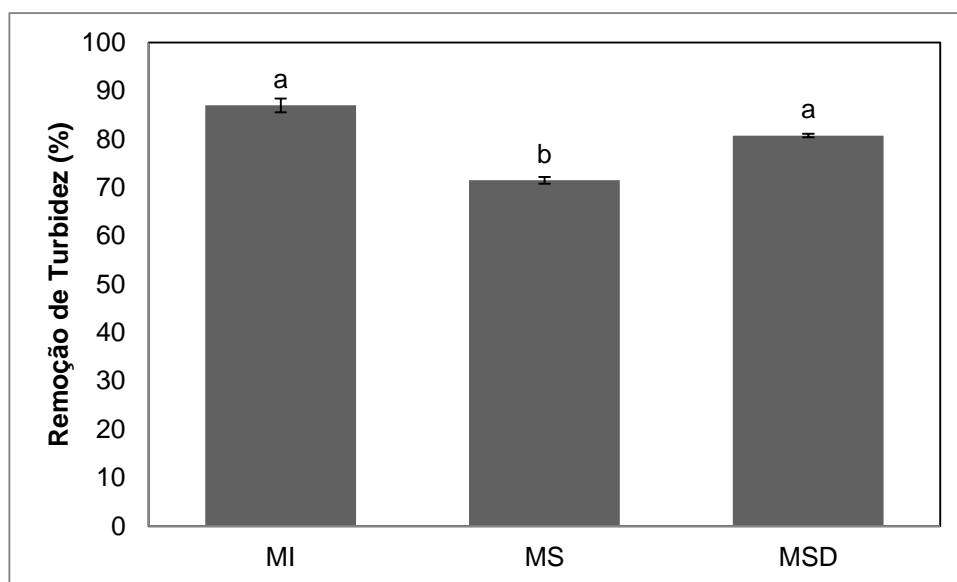


Figura 4.1. Remoção de turbidez para os diferentes métodos de extração do coagulante de Moringa (MI – Moringa integral, MS – Moringa seca, MSD – Moringa seca e desengordurada) extraído com KCl 1,0 mol L⁻¹ (concentração de 3000 mg L⁻¹). Legenda: a presença de letras diferentes indica tratamentos com diferentes significâncias entre si ($p < 0,05$).

Ao se utilizar o método de extração com Moringa triturada, seca e desengordurada + KCl 1,0 mol L⁻¹ (MSD), também se obteve uma remoção elevada de 81%.

O teste de comparação de médias (Tukey), mostrou que as remoções de turbidez obtidas ao utilizar os métodos MI e MSD não diferem entre si, ou seja, a diferença não é significativa (p -valor=0,086).

Entretanto, o método de extração MSD exigiu três etapas adicionais: trituração, secagem e a remoção de gordura da semente, isto pode elevar o custo de produção deste tipo de coagulante.

Logo, o método no qual se utilizou a Moringa integral triturada diretamente com a solução salina de KCl 1,0 mol L⁻¹ (MI) foi considerado eficiente e econômico, pois, apresentou os melhores resultados de remoção de turbidez, sem necessidade de secagem ou remoção de gordura das sementes.

4.2.2. REMOÇÃO DE TURBIDEZ EM FUNÇÃO DOS DIFERENTES SAIS DE EXTRAÇÃO

Após definição do método de extração do coagulante de Moringa (semente triturada diretamente com solução salina), houve a necessidade de avaliar diferentes sais utilizados na extração, pois, OKUDA *et al.* (2001), verificaram que a extração do coagulante de Moringa com soluções de sais que apresentam cátions bivalentes (Mg²⁺ e Ca²⁺) aumentou significativamente a atividade de coagulação.

Novos experimentos foram realizados para verificar diferentes concentrações de coagulantes extraídos com diferentes soluções salinas.

4.2.2.1. EXPERIMENTOS PRELIMINARES

Os resultados de remoção de turbidez obtidos nos experimentos preliminares, definiram a faixa de concentração dos coagulantes a ser estudada, bem como evidenciaram a necessidade de ajuste de pH da água residuária, além de indicarem o tempo de sedimentação ideal para cada coagulante estudado.

Os resultados apresentados na Tabela 4.2, mostraram que o ajuste do pH da água residuária proveniente da indústria de produtos lácteos, de 4,7 para 7, proporcionou uma remoção superior de turbidez, observada em todos os coagulantes utilizados.

Tabela 4.2. Resultados de remoção de turbidez para os coagulantes M-K, M-Mg e M-Ca em diferentes concentrações e pH.

C (mg L ⁻¹)	M-K			M-Mg			M-Ca		
	2000	2500	3000	250	750	1250	250	750	1250
pH 4,7	54,1	60,3	64,6	56,7	63,5	67,6	62,5	67,3	66,1
pH 7,0	87,9	91,0	96,5	72,5	85,4	93,6	89,0	93,1	91,8

É importante destacar que, apesar de M-K no pH 7 ter apresentado maiores remoções de turbidez que os coagulantes M-Mg e M-Ca no mesmo pH, foram necessárias concentrações mais elevadas deste coagulante (3000 mg L⁻¹) para obtenção de resultados semelhantes aos apresentados por M-Mg (1250 mg L⁻¹) e M-Ca (1250 mg L⁻¹). Esses resultados são corroborados pelos estudos de OKUDA *et al.* (2001) e CARVALHO *et al.*, (2016).

A partir deste resultado preliminar, utilizou-se 2000 mg L⁻¹ de M-K, 1000 mg L⁻¹ de M-Mg e 1000 mg L⁻¹ de M-Ca, respectivamente, para verificar o comportamento da turbidez ao longo do tempo (Figura 4.2).

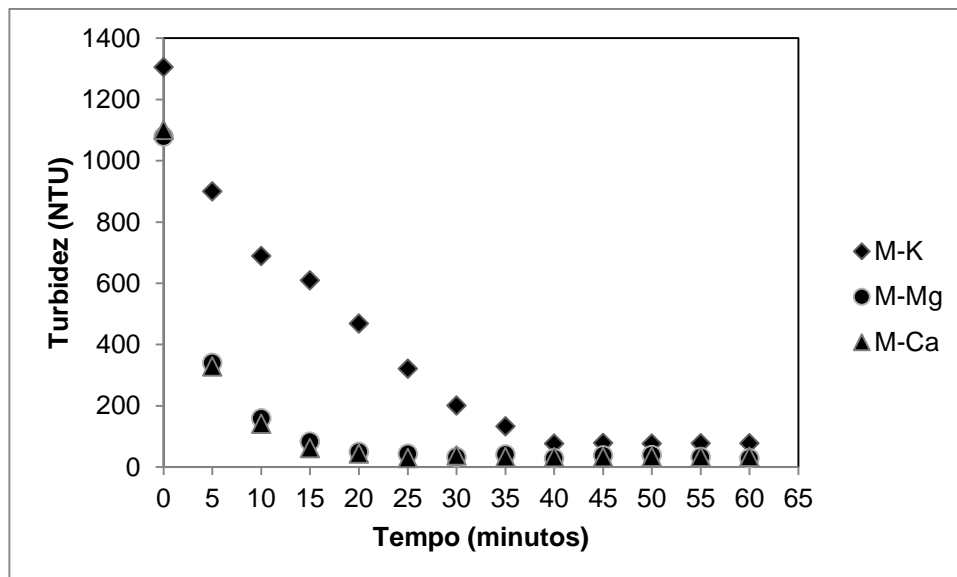


Figura 4.2. Curva de sedimentação para o coagulante de Moringa M-K (extraído com KCl) na concentração de 2000 mg L⁻¹ e para o coagulante de Moringa M-Mg (extraído com MgCl₂) e M-Ca (extraído com CaCl₂) na concentração de 1000 mg L⁻¹.

Observa-se na Figura 4.2, que a sedimentação com o coagulante M-Mg e M-Ca ocorreu em menor tempo (20 minutos) que com o coagulante M-K (40 minutos).

Os resultados destes experimentos preliminares, baseados na remoção de turbidez, definiram a faixa de concentração dos coagulantes avaliada nos estudos subsequentes (1600 a 2600 mg L⁻¹ para M-K e de 300 a 1300 mg L⁻¹ para M-Mg e M-Ca).

Também verificou-se a necessidade do ajuste de pH da água residuária, além da definição do tempo de sedimentação ideal para cada coagulante estudado, considerando uma margem de segurança (25 minutos para M-Mg e M-Ca e 40 minutos para M-K).

4.2.2.2. VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO COAGULANTE DE MORINGA E pH DO MEIO

Estes experimentos foram realizados para avaliar as remoções de turbidez e cor aparente, relacionadas ao pH do meio (4,7 e 7) e diferentes concentrações dos coagulantes estudados (M-K, M-Mg e M-Ca), a fim de determinar qual sal utilizado na extração do coagulante de Moringa, proporcionou melhores resultados.

A Figura 4.3 mostra as taxas de remoção de turbidez e cor aparente para o coagulante M-K no pH 4,7 e 7. É possível verificar que a maior remoção (89,9 %) ocorreu para o parâmetro turbidez, na concentração de 1800 mg L⁻¹ de M-K no pH 7,0. Nesta mesma concentração e pH, também foi observada a melhor remoção de cor aparente (81,3 %).

O ajuste de pH proporcionou as melhores remoções nos dois parâmetros analisados, em todas as concentrações de M-K estudadas, com isso, foi possível alcançar remoções de 16,6 e 32 % superiores para cor aparente e turbidez respectivamente.

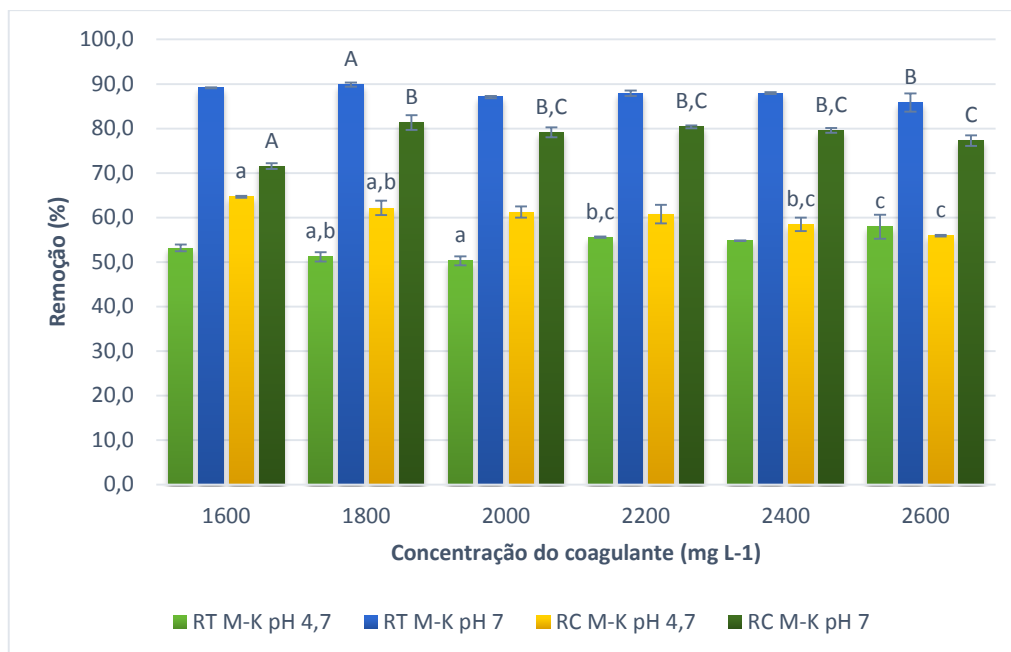


Figura 4.3. Remoção de turbidez (RT) e cor aparente (RC) para concentrações distintas do coagulante de Moringa M-K (extraído com KCl) no pH 4,7 e 7. Legenda: a presença de letras indica tratamento significativo; letras minúsculas para pH 4,7 e letras maiúsculas para pH 7; letras diferentes representam tratamentos com diferentes significâncias entre si.

No pH 4,7 as remoções não ultrapassaram 57,9 % para turbidez e 64,7 % para cor aparente, mesmo utilizando-se concentrações de coagulante entre 1600 a 2600 mg L⁻¹ (variação de 1000 mg L⁻¹).

O teste de comparação de médias (Tukey), mostrou que a concentração de 1800 mg L⁻¹ em pH 7, na qual foram obtidos os melhores resultados, é estatisticamente diferente apenas da concentração de 2600 mg L⁻¹ (pvalor = 0,029) para turbidez. Enquanto que para cor aparente, a concentração de 1800 mg L⁻¹ em pH 7 é estatisticamente diferente de 1600 e 2600 mg L⁻¹ (p valor = 0,0007 e 0,049 respectivamente).

A Figura 4.4 mostra as taxas de remoção de turbidez e cor aparente para o coagulante M-Mg. É possível observar que as maiores remoções para esses parâmetros foram de 85,6 % e 75,9 % respectivamente, ambas obtidas na concentração de 700 mg L⁻¹ e pH 7.

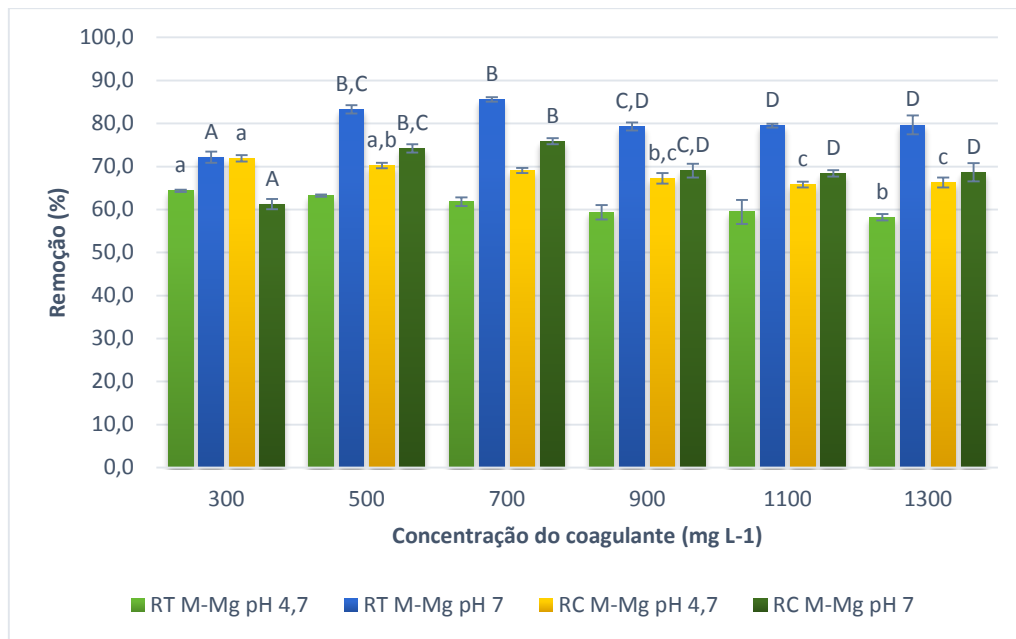


Figura 4.4. Remoção de turbidez (RT) e cor aparente (RC) para concentrações distintas do coagulante de Moringa M-Mg (extraído com $MgCl_2$) no pH 4,7 e 7. Legenda: a presença de letras indica tratamento significativo. Legenda: a presença de letras indica tratamento significativo; letras minúsculas para pH 4,7 e letras maiúsculas para pH 7; letras diferentes representam tratamentos com diferentes significâncias entre si.

No experimento com M-Mg, assim como verificado com M-K, o ajuste do pH para 7 possibilitou um incremento das remoções nos parâmetros estudados. A remoção de cor aparente aumentou 4 pontos percentuais em relação ao pH 4,7, enquanto que para turbidez foi possível aumentar a remoção em 21 pontos percentuais.

O teste de Tukey, mostrou que a concentração de 700 mg L^{-1} , na qual foram observadas as maiores remoções de turbidez e cor aparente, não é estatisticamente diferente da concentração de 500 mg L^{-1} (pvalor = 0,470), o que implica em dizer que, é possível utilizar esta concentração ligeiramente menor e obter resultados similares aos observados em 700 mg L^{-1} .

O teste de Tukey também mostrou que para a remoção de turbidez, as concentrações estudadas que se apresentaram estatisticamente diferentes foram apenas 300 e 1300 mg L^{-1} (pvalor = 0,037), enquanto que ao ajustar o pH para 7, a concentração 300 mg L^{-1} foi estatisticamente diferente de todas as demais concentrações avaliadas (pvalor < 0,05), ou seja, o pH 7 permite que se utilize concentrações menores de coagulante e se obtenha resultados satisfatórios.

A Figura 4.5 mostra as taxas remoção de turbidez e cor aparente para o coagulante M-Ca no pH 4,7 e 7. É possível observar que as maiores remoções para estes parâmetros foram de 85,0 % e 78,5 % respectivamente, ambas obtidas na concentração de 300 mg L⁻¹ e pH 7.

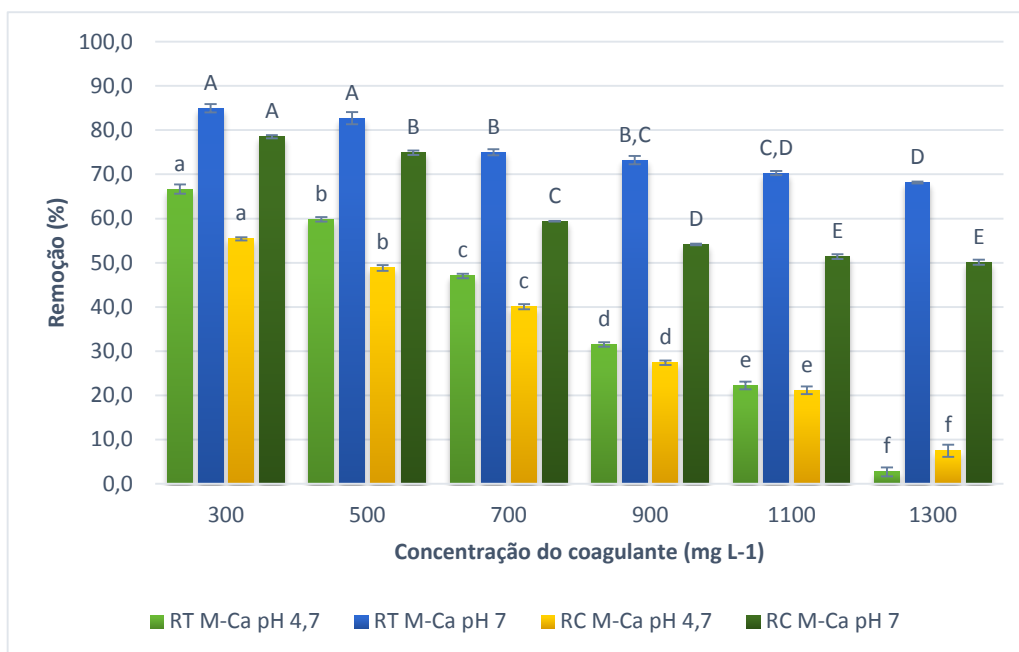


Figura 4.5. Remoção de turbidez (RT) e cor aparente (RC) para concentrações distintas do coagulante de Moringa M-Ca (extraído com CaCl₂) no pH 4,7 e 7. Legenda: a presença de letras indica tratamento significativo; letras minúsculas para pH 4,7 e letras maiúsculas para pH 7; letras diferentes representam tratamentos com diferentes significâncias entre si.

O experimento realizado com M-Ca foi o único no qual o teste de Tukey demonstrou que todos os tratamentos (concentrações de coagulante) no pH 4,7 e 7 foram diferentes entre si. Neste experimento foi possível obter remoções expressivas na primeira faixa estudada (300 mg L⁻¹).

O ajuste do pH de 4,7 para 7, melhorou as eficiências de remoção dos parâmetros cor aparente e turbidez em todas as concentrações de todos os coagulantes estudados (M-K, M-Mg e M-Ca), a única exceção ocorreu na remoção de cor aparente em 300 mg L⁻¹ de M-Mg.

Este resultado está de acordo com OKUDA *et al.*, (2001) e MADRONA *et al.* (2010), que estudaram a remoção de turbidez, no tratamento de água utilizando coagulante extraído das sementes de Moringa. Ambos os autores observaram,

remoção de turbidez superior no pH acima de 8 e baixa remoção no pH inferior a 7.

Os experimentos de C/F/S, para avaliação de diferentes tipos de sais utilizados na extração de CM, mostraram algumas vantagens importantes dos coagulantes extraídos com os sais $MgCl_2$ e $CaCl_2$ (M-Mg e M-Ca), em relação ao extraído com sal KCl (M-K).

Esse fato pode ser explicado pelo estudo de OKUDA *et al.* (2001), que mostrou que a atividade de coagulação da Moringa é aumentada quando íons bivalentes como o Mg^{2+} e Ca^{2+} estão presentes na solução coagulante e não é tão significativa na presença de íons monovalentes como o K^+ .

Uma desvantagem de CM segundo OKUDA *et al.* (2001) e CARVALHO *et al.* (2016), se refere ao aumento do carbono orgânico total (COT) na água tratada, devido a origem orgânica das sementes, sendo assim, a opção de utilizar quantidades menores de coagulante deve ser observada.

Portanto, as concentrações ideais verificadas para M-Mg e M-Ca de 500 e 300 $mg L^{-1}$ respectivamente, representam menos de 30 % do volume de M-K utilizado para obter resultados de remoção similares (1800 $mg L^{-1}$), contribuindo para não aumentar demasiadamente o carbono orgânico total na água residuária tratada.

Outra vantagem referente ao uso de M-Mg e M-Ca sobre M-K, é o tempo necessário para que ocorra sedimentação. Observou-se que ao utilizar os coagulantes extraídos com sais bivalentes, foi possível reduzir o tempo de sedimentação entre 37,5 a 50,0 %, em relação ao tempo de sedimentação de M-K (40 minutos).

Logo, a possibilidade de tratar a água residuária da indústria de produtos lácteos com quantidades menores de CM e reduzir o tempo de sedimentação, devido à extração com sal bivalente, é um diferencial a ser observado.

Entre os coagulantes extraídos com sais bivalentes, M-Mg e M-Ca apresentaram resultados similares para remoção de turbidez e cor aparente, mas,

foram necessários 500 mg L⁻¹ de M-Mg para obter resultados similares aos apresentados empregando apenas 300 mg L⁻¹ de M-Ca. Logo, optou-se por continuar os experimentos avaliando apenas M-Ca.

4.2.3. PLANEJAMENTOS EXPERIMENTAIS

Com os planejamentos fatoriais estudados, foi possível avaliar a eficiência do coagulante extraído das sementes de Moringa com o sal cloreto de cálcio dihidratado, sob diferentes aspectos (fatores) como: concentração da solução salina utilizada na extração do coagulante, concentração do coagulante e pH.

O estudo através de planejamentos fatoriais, permitiu verificar a existência de interações entre os fatores estudados, bem como a significância de cada fator, dentro do processo de Coagulação/floculação/sedimentação (C/F/S).

Ao todo, quatro planejamentos foram utilizados, com o objetivo de conhecer adequadamente, sob o aspecto estatístico, todo processo além de verificar maiores detalhes não observados nos experimentos anteriores.

4.2.3.1. FATORIAL 2³

Neste fatorial, alguns aspectos verificados nos experimentos anteriores foram novamente evidenciados. Isto pode ser observado na Tabela 4.3, que apresenta os percentuais de remoção de turbidez obtidos no planejamento fatorial 2³ (Tabela ANOVA – Anexo A).

A maior remoção de turbidez observada foi de 94,1 % (Tabela 4.3), verificada no experimento oito, entretanto, para os demais, também se obteve elevados valores de remoção de turbidez, superiores a 71,3 %, com exceção do experimento 3 (52,0%).

Tabela 4.3. Níveis, fatores estudados e remoções de turbidez do planejamento fatorial 2³.

Experimento	CM (mg L ⁻¹)	C _{CaCl₂} (mol L ⁻¹)	pH	RT (%)
1	200	0,1	5	74,4
2	800	0,1	5	52,0
3	200	0,9	5	81,1
4	800	0,9	5	78,3
5	200	0,1	9	71,3
6	800	0,1	9	90,6
7	200	0,9	9	87,0
8	800	0,9	9	94,1
9,10,11	500	0,5	7	83,1 ± 1,39

Embora os resultados sejam satisfatórios, é importante relatar que o processo de C/F/S não apresenta eficiência para produzir água potável, para isso é necessário o uso de uma tecnologia avançada, como a nanofiltração (ANG *et al.*, 2016a).

Com base nos resultados da Tabela 4.3, é possível verificar que no pH ácido (5), a remoção de turbidez foi mais influenciada pelo fator C_{CaCl₂} do que CM. Entretanto, elevadas concentrações de CM, aliadas a baixas concentrações de C_{CaCl₂} não são satisfatórias para o processo de coagulação/floculação e sedimentação, ocasionando baixas remoções de turbidez (52,0 %).

No pH alcalino (9), as maiores concentrações dos fatores CM e C_{CaCl₂}, promoveram a maior remoção de turbidez observada neste planejamento.

Um acréscimo na remoção de turbidez de 19,3 % foi observado ao elevar a dosagem de CM de 200 para 800 mg L⁻¹, na mesma concentração de C_{CaCl₂} para ambos (0,1 mol L⁻¹), ou seja, neste pH o efeito para CM foi positivo.

Obteve-se remoções de turbidez mais acentuadas ao elevar a concentração de C_{CaCl₂} de 0,1 para 0,9 mol L⁻¹ (pH 9). Foram observados acréscimos de 15,7 % e 3,5 % para 200 e 800 mg L⁻¹ respectivamente. Logo, a influência do fator C_{CaCl₂} torna-se mais significativa, no pH alcalino, quando se utiliza baixas concentrações de CM.

Nos experimentos em pH 7 e níveis intermediários de CM e C_{CaCl_2} , remoções de turbidez acima de 80,0 % foram obtidas. Estes resultados mostram que houve interação entre CM, C_{CaCl_2} e pH proporcionando uma diminuição na remoção de turbidez (Figura 4.6).

O pH foi o fator que exerceu maior influência sobre o processo de C/F/S estudado no planejamento fatorial 2^3 (Figura 4.6). É possível afirmar que o pH ácido prejudicou a ação de CM enquanto que o pH alcalino contribuiu para o aumento da eficiência na remoção de turbidez.

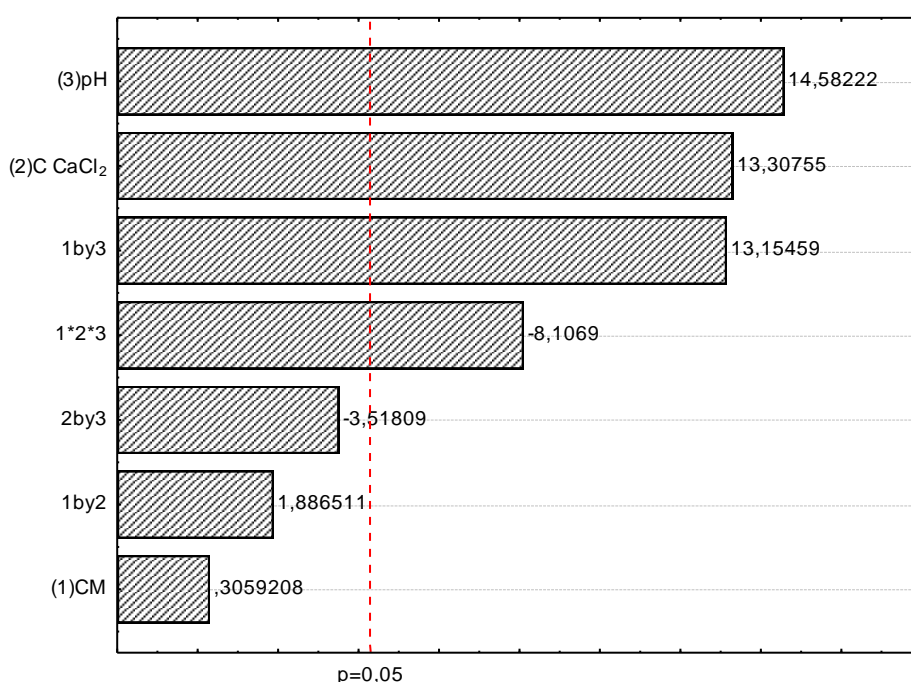


Figura 4.6. Diagrama de pareto para planejamento 2^3 , ao nível de significância de 5%.

O efeito positivo do fator pH (5 para 9) mostrou ser mais influente na presença de concentrações elevadas de CM (800 mg L^{-1}). Obteve-se um aumento de 38,6 % na remoção de turbidez, ao empregar concentração de C_{CaCl_2} de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ no pH 9, comparativamente a mesma concentração no pH 5.

O aumento de C_{CaCl_2} melhorou significativamente a remoção de turbidez, os efeitos foram todos positivos, seja pH ácido ou alcalino. No pH ácido e com 800 mg L^{-1} de CM, a concentração mais elevada de C_{CaCl_2} aumentou remoção de turbidez em 26,3%, por isso, este fator (C_{CaCl_2}) foi o segundo mais significativo neste estudo.

Neste planejamento fatorial 2³, o fator CM não foi significativo (p-valor > 0,05) (Figura 4.6), pois, os efeitos se anularam, logo, a faixa utilizada (200 a 800 mg L⁻¹) pode estar acima da concentração de coagulante necessária. Porém, sua interação com o fator pH foi tão importante quanto o efeito de C_{CaCl2}.

Nos planejamentos seguintes novas regiões foram investigadas, optou-se por planejamentos de 3 níveis para incluir a avaliação de termos quadráticos.

4.2.3.2. FATORIAL 3²

Neste planejamento fatorial, foram utilizadas concentrações de CM e C_{CaCl2} de 100 mg L⁻¹ e 0,1 mol L⁻¹, respectivamente. O objetivo foi avaliar o comportamento do fator pH, sob influência mínima de CM e C_{CaCl2} e nestas condições, verificar sua possível interação com um novo fator, o tempo de sedimentação (TS).

Os resultados apresentados na Tabela 4.4, mostraram que baixos percentuais de remoção de turbidez foram obtidos, resultado previsível devido as baixas concentrações fixadas para CM e C_{CaCl2} (Tabela ANOVA – Anexo B).

Tabela 4.4. Níveis, fatores estudados e remoções de turbidez médias do fatorial 3².

Ensaio	pH	TS	RT (%) (Média)	Desvio padrão
1	5,0	10	13,2	0,4
2	5,0	25	13,4	0,6
3	5,0	40	10,1	1,5
4	7,5	10	4,9	1,8
5	7,5	25	14,7	0,4
6	7,5	40	8,3	1,7
7	10,0	10	52,1	0,1
8	10,0	25	52,0	0,1
9	10,0	40	52,0	0,2

É possível observar que as maiores remoções foram obtidas em pH alcalino, o que também confirma neste planejamento, a importância do fator pH ao utilizar CM, demonstrado pelo seu efeito positivo no processo (Figura 4.7).

Comportamento este, também observado por OKUDA *et al.* (2001), os autores estudaram a atividade de coagulação baseada na remoção de turbidez em

pH na faixa de 2 a 11 e observaram elevada atividade coagulante em pH acima de 8 e baixa atividade em pH inferior a 7.

Os resultados obtidos no pH 5 e 7,5 mostraram que nessa faixa estudada, o TS não deve exceder 25 minutos, pois, remoções de turbidez ligeiramente menores em TS de 40 minutos foram observadas.

Este fato pode indicar que houve uma interação entre TS e pH. A Figura 4.7, mostra que o termo quadrático do pH apresenta interações com os termos lineares e quadráticos do TS.

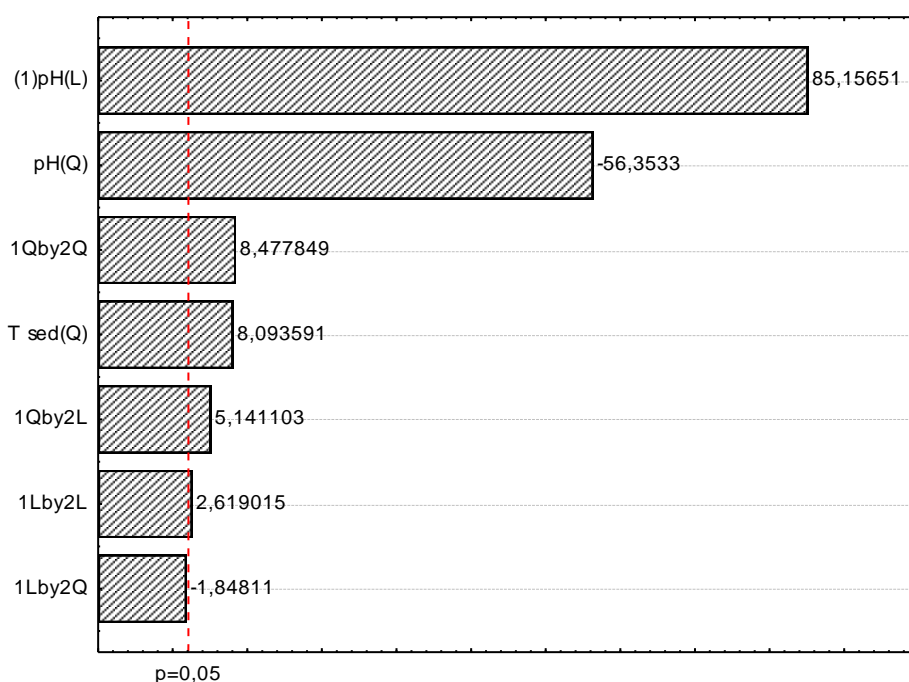


Figura 4.7. Diagrama de Pareto para planejamento 3^2 , ao nível de significância de 5%.

Os resultados da Tabela 4.4 mostram que o pH alcalino (10), além de contribuir para as maiores remoções de turbidez, influencia no TS, pois, em 10 minutos, obteve-se uma remoção de 52,1% de turbidez, a qual manteve-se praticamente constante nos demais tempos estudados.

É possível afirmar que em uma condição de pH alcalino, os fatores CM e C_{CaCl_2} mesmo que em baixas concentrações, contribuíram para a remoção de turbidez em menor TS. Os valores preditos pela função desejabilidade, conforme Tabela 4.5 e a Figura 4.8, podem confirmar essa informação.

Tabela 4.5. Níveis, fatores e seus respectivos valores preditos segundo a função desejabilidade.

Fator	Nível	Predito
		(RT %)
pH	5,000	11,822
pH	5,625	7,525
pH	6,250	5,901
pH	6,875	6,949
pH	7,500	10,670
pH	8,125	17,064
pH	8,750	26,131
pH	9,375	37,871
pH	10,000	52,283
T sed	10,000	51,419
T sed	13,750	52,136
T sed	17,500	52,655
T sed	21,250	52,976
T sed	25,000	53,099
T sed	28,750	53,025
T sed	32,500	52,753
T sed	36,250	52,283
T sed	40,000	51,616

Vários estudos de coagulação/floculação com extratos salinos de Moringa utilizaram tempos de sedimentação que variaram entre 30 minutos (NDABIGENGESERE & NARASIAH, 1998; PRASAD, 2009; BAPTISTA *et al.*, 2015) e 60 minutos (OKUDA *et al.*, 1999; FORMENTINI-SCHMITT *et al.*, 2014).

Alguns estudos utilizaram 120 minutos (YURTSERVER & SENGIL, 2009). Entretanto, nesse planejamento experimental 3², observou-se de acordo com a Figura 4.7, que em virtude da interação entre os fatores pH e TS, é possível reduzir significativamente o TS, em relação aos tempos usualmente empregados.

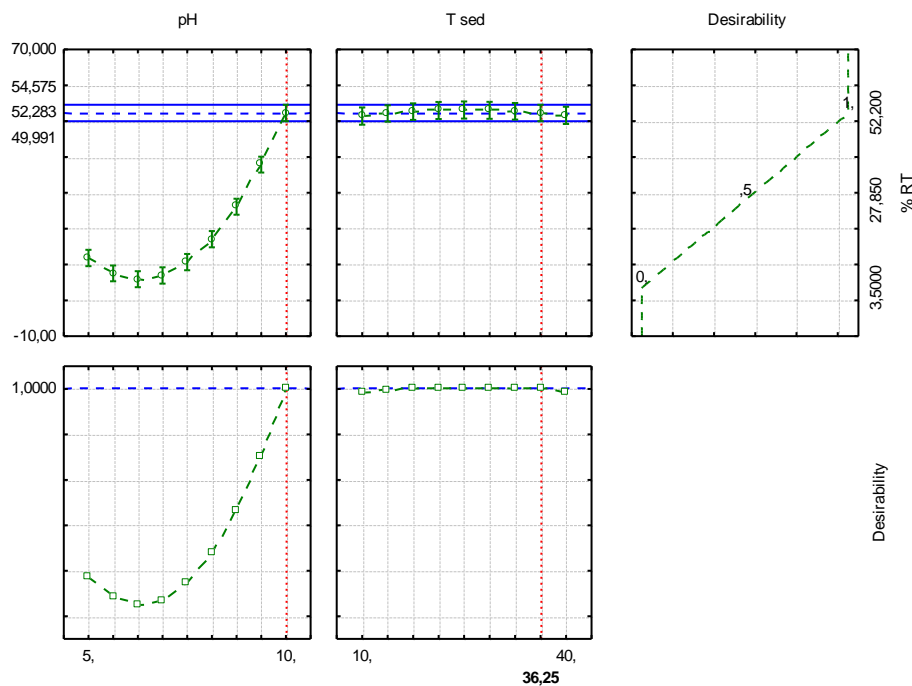


Figura 4.8. Função desejabilidade para eficiência de remoção de turbidez no planejamento 3^2 .

Apesar de PRAZERES *et al.* (2016), afirmarem que ocorre precipitação química de compostos presentes no soro de leite, no intervalo de pH de 8,5 a 12,5, verificou-se que a adição de CM aliada ao pH alcalino possibilitou a aglomeração dos flocos, proporcionando uma sedimentação mais rápida e um incremento na remoção de turbidez (Figura 4.9).

FENG *et al.* (2017), utilizando quitosana como coagulante, observaram que a velocidade de sedimentação aumentou significativamente no pH alcalino (9) quando comparado ao efeito no pH ácido (3). Os tempos de sedimentação que eram de 225 minutos no pH ácido passaram para apenas 5 minutos no pH alcalino.

Portanto, é possível considerar o pH alcalino como um facilitador, todavia, a presença do coagulante é imprescindível para formação de flocos e melhor eficiência do processo de sedimentação.

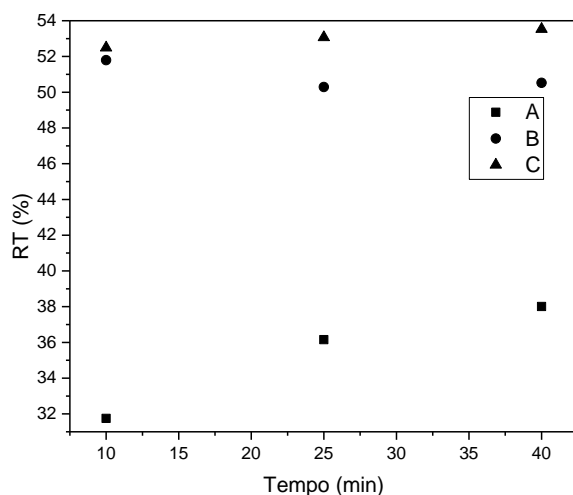


Figura 4.9. Remoção de turbidez em diferentes tempos de sedimentação, para: A – efluente bruto sem ajuste de pH, B – efluente no pH 10, C – efluente no pH 10 com adição de CM = 100 mg L⁻¹ extraído com C_{CaCl2} 0,1 mol L⁻¹.

4.2.3.3. FATORIAL 3³

No planejamento fatorial 3³, investigaram-se os fatores CM (100 – 200 – 300 mg L⁻¹), C_{CaCl2} (0,1 – 0,5 – 0,9 mol L⁻¹), pH (5 – 7,5 – 10) e a variável resposta %RT (remoção de turbidez), com algumas diferenças em relação aos planejamentos anteriores, a principal alteração ocorreu na concentração de CM (Tabela ANOVA – Anexo C).

A Tabela 4.6 apresenta os resultados médios para remoção de turbidez (% RT) e desvios padrão obtidos no planejamento 3³. Observa-se remoções de turbidez acima de 80,0 % para os experimentos nos quais a faixa de pH estudada foi de 7,5 e 10, a maior remoção de turbidez observada foi de 96,28 % no pH 10.

Em pH ácido (5), o efeito de CM é positivo, enquanto que o efeito de C_{CaCl2} é negativo, isto pode ser observado na Figura 4.10 (a), a qual, mostra que houve redução no percentual de remoção de turbidez ao elevar C_{CaCl2}.

Portanto, para obter remoções de turbidez neste cenário, a importância do fator concentração do coagulante se sobrepõe ao fator concentração da solução salina, confirmado pelos valores de remoção de turbidez que variaram de 58,93 %

(CM = 100 mg L⁻¹ e C_{CaCl2} = 0,9 mol L⁻¹) a 70,70 % (CM = 300 mg L⁻¹ e C_{CaCl2} = 0,1 mol L⁻¹). Sendo assim, o pH ácido não é ideal para obter o máximo rendimento de CM.

Tabela 4.6. Níveis, fatores estudados e remoções de turbidez médias do fatorial 3³.

CM (mg L ⁻¹)	C _{CaCl2} (mol L ⁻¹)	pH	% RT	Desvio Padrão
(x1)	(x2)	(x3)	(Media)	
100	0,1	5,0	60,79	8,72
100	0,1	7,5	24,22	10,74
100	0,1	10,0	39,76	12,94
100	0,5	5,0	64,24	4,97
100	0,5	7,5	25,91	9,86
100	0,5	10,0	59,18	6,12
100	0,9	5,0	58,93	15,82
100	0,9	7,5	27,14	13,69
100	0,9	10,0	80,70	3,81
200	0,1	5,0	66,66	7,63
200	0,1	7,5	42,28	19,64
200	0,1	10,0	60,02	10,04
200	0,5	5,0	63,95	1,30
200	0,5	7,5	75,93	19,44
200	0,5	10,0	89,88	3,28
200	0,9	5,0	62,09	5,48
200	0,9	7,5	81,94	9,46
200	0,9	10,0	93,68	2,49
300	0,1	5,0	70,70	4,71
300	0,1	7,5	82,12	7,52
300	0,1	10,0	79,72	7,85
300	0,5	5,0	68,06	7,84
300	0,5	7,5	90,52	2,24
300	0,5	10,0	95,70	0,57
300	0,9	5,0	62,38	10,86
300	0,9	7,5	93,41	0,59
300	0,9	10,0	96,28	1,59

No pH levemente alcalino (7,5) foram obtidos os resultados mais extremos com relação as remoções de turbidez, alguns não satisfatórios e outros significativos nesta faixa de pH, os quais variaram de 24,22 % a 93,41 %.

Nesse pH (7,5) o fator que mais influenciou foi CM seguido de C_{CaCl2} e a interação entre ambos os fatores, todos com resultado positivo, ou seja, ao elevar as concentrações utilizadas destes fatores foi possível melhorar significativamente a remoção de turbidez, Figura 4.10 (b).

Nos experimentos em pH 10, observou-se comportamentos dos fatores CM e C_{CaCl_2} similares aos obtidos em pH 7,5, ou seja, efeito positivo e de interação para ambos.

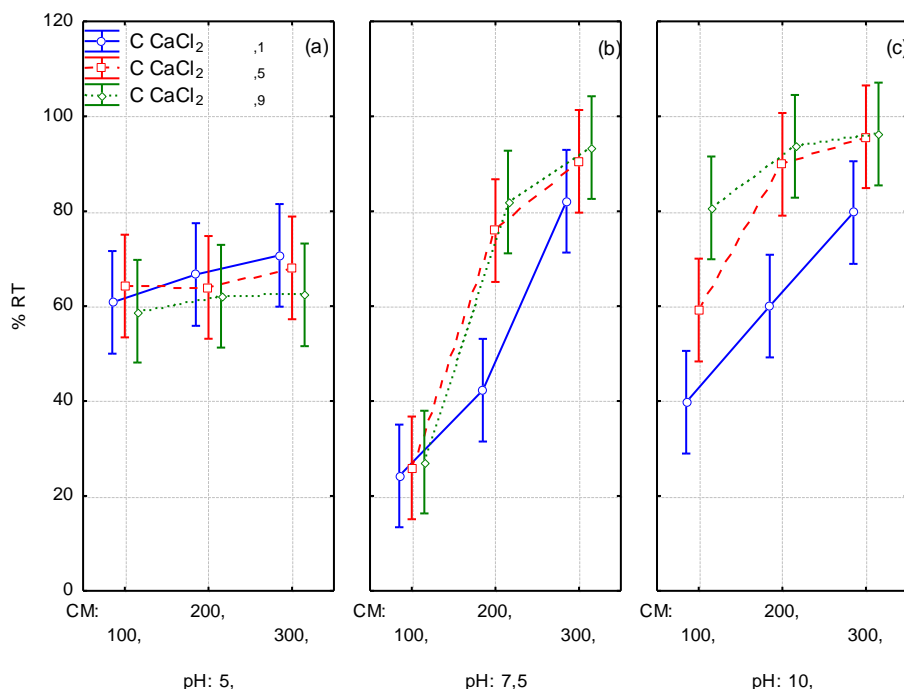


Figura 4.10. Médias marginais de remoção de turbidez para a variável C_{CaCl_2} em função da variação de CM no pH 5 (a), no pH 7,5 (b) e no pH 10 (c), para um intervalo de confiança de 95,0 %.

A Figura 4.10 (c) evidencia que é possível obter resultados similares de remoção de turbidez utilizando concentrações intermediárias de $CCaCl_2$ e CM, no pH alcalino. Os resultados de remoção de turbidez observados, são próximos uns dos outros, mesmo variando a concentração de CM de 200 para 300 mg L⁻¹ e $CCaCl_2$ de 0,5 para 0,9 mol L⁻¹.

Embora no fatorial 2³ CM não tenha se apresentado como significativo, neste fatorial 3³, o mesmo apresentou efeito positivo e tornou-se o fator mais influente (significativo), como pode ser verificado na Figura 4.11.

Em meio mais alcalino, CM extraído com solução salina proporcionou a máxima eficiência de remoção de turbidez (96,28 %). Por isso, a interação entre CM e pH e o fator C_{CaCl_2} exerceram a segunda e terceira maior influência respectivamente, neste fatorial estudado, conforme Figura 4.11.

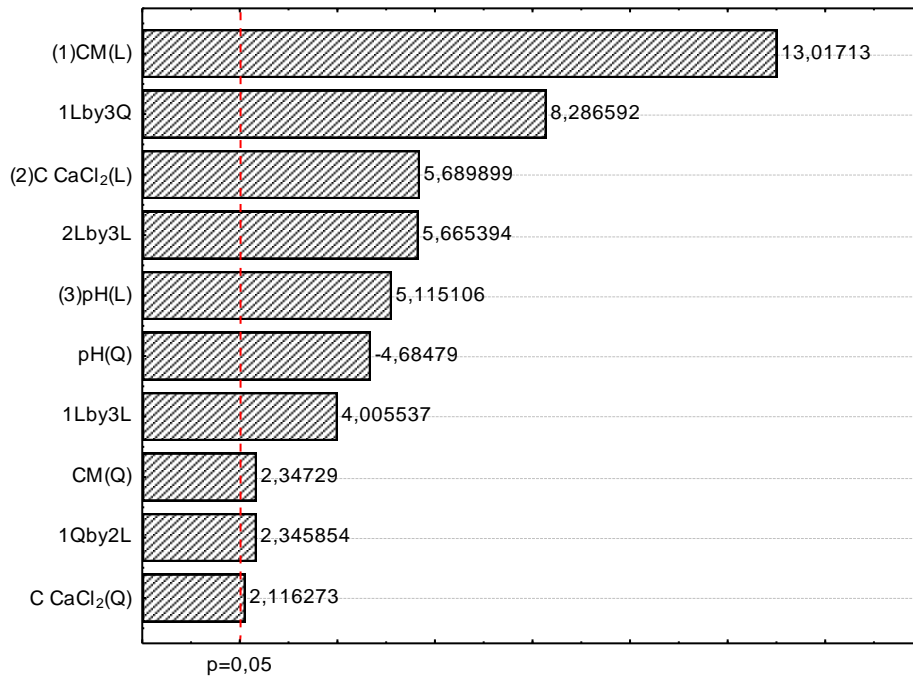


Figura 4.11. Diagrama de pareto para planejamento 3^3 , ao nível de significância de 5%.

O simples fato de mudar a região investigada, pode alterar toda a ordem de significância dos fatores, bem como seus efeitos e interações entre si.

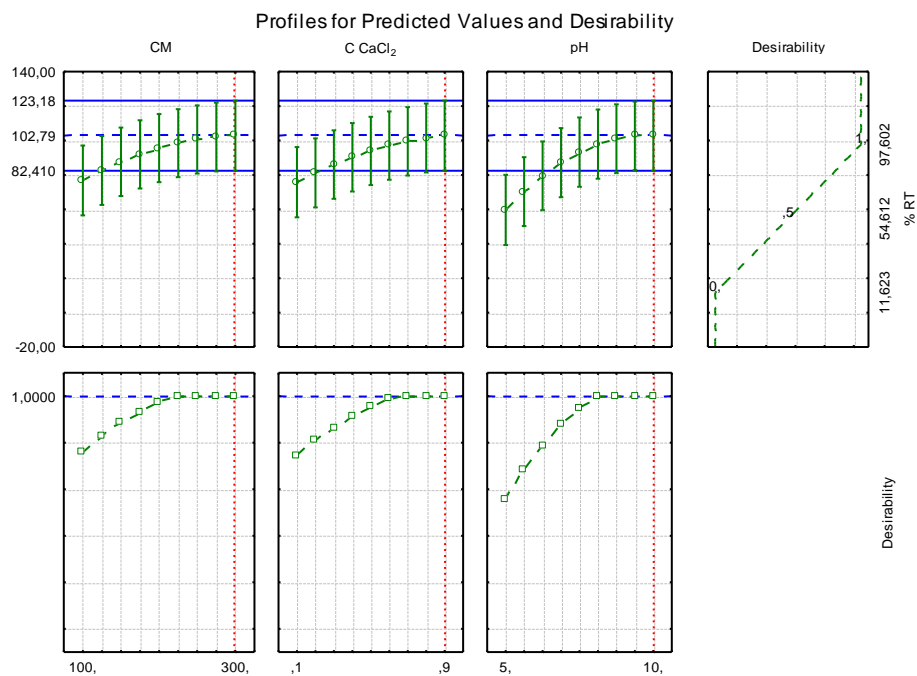


Figura 4.12. Resultados obtidos segundo função desejabilidade para eficiência de remoção de turbidez, para planejamento 3^3 .

Para otimização da eficiência de remoção de turbidez, observou-se a Tabela 4.7 e a Figura 4.12 para destacar uma nova região a ser investigada através de um BB (Box-Behnken).

Tabela 4.7. Níveis dos fatores e seus respectivos valores preditos segundo a função desejabilidade, para fatorial 3^3 .

Fator	Nível	Predito (RT %)
CM	100	76,808
CM	125	82,576
CM	150	87,624
CM	175	91,952
CM	200	95,560
CM	225	98,449
CM	250	100,617
CM	275	102,065
CM	300	102,794
C CaCl₂	0,1	75,762
C CaCl₂	0,2	81,181
C CaCl₂	0,3	86,017
C CaCl₂	0,4	90,270
C CaCl₂	0,5	93,941
C CaCl₂	0,6	97,028
C CaCl₂	0,7	99,533
C CaCl₂	0,8	101,455
C CaCl₂	0,9	102,794
pH	5,000	59,650
pH	5,625	70,310
pH	6,250	79,465
pH	6,875	87,115
pH	7,500	93,260
pH	8,125	97,910
pH	8,750	101,037
pH	9,375	102,668
pH	10,000	102,794

Conforme os dados da Tabela 4.7 e Figura 4.12, obtidos através da função desejabilidade é possível afirmar que em condições experimentais de CM acima de 150 mg L⁻¹, C_{CaCl₂} de 0,3 mol L⁻¹ e pH acima de 7, as remoções de turbidez poderão ser superiores à 85%.

4.2.3.4. BOX-BEHNKEN – BB

Para otimização do processo de C/F/S da água residuária da indústria láctea, foram novamente explorados os efeitos e possíveis interações dos fatores CM (150 – 225 – 300 mg L⁻¹), C_{CaCl₂} (0,3 – 0,6 – 0,9 mol L⁻¹) e pH (8 – 10 – 12), em uma nova região de estudo, através de um BB. A Tabela 4.8 apresenta os resultados dos experimentos realizados.

Tabela 4.8. Níveis, fatores estudados e remoções de turbidez do BB.

Experimento	CM (mg L ⁻¹) (X1)	C _{CaCl₂} (mol L ⁻¹) (X2)	pH (X3)	RT (%)
1	150	0,3	10	42,72
2	300	0,3	10	51,74
3	150	0,9	10	46,52
4	300	0,9	10	91,52
5	150	0,6	8	39,78
6	300	0,6	8	15,54
7	150	0,6	12	34,46
8	300	0,6	12	60,65
9	225	0,3	8	33,59
10	225	0,9	8	39,67
11	225	0,3	12	31,74
12	225	0,9	12	55,98
13,14,15,16,17,18	225	0,6	10	59,15 ± 3,72

Os resultados mostrados na Tabela 4.8 indicaram novamente que o pH alcalino (10), juntamente com os níveis superiores dos fatores CM (300 mg L⁻¹) e C_{CaCl₂} (0,9 mol L⁻¹) influenciaram significativamente na obtenção da maior remoção de turbidez observada no BB, de 91,52 % (± 3,72). Portanto neste planejamento BB, assim como nos planejamentos 2³ e 3² o fator pH foi o mais influente (Figura 4.13).

Ao comparar os resultados obtidos no experimento 1 com o obtido no experimento 2, observou-se a influência positiva do fator CM, pois ao dobrar sua dosagem foi possível obter um ganho de remoção de 9,02 % (± 3,72). O gráfico de pareto (Figura 4.13) mostra que o fator CM foi tão influente quanto o fator C_{CaCl₂}, foram respectivamente, o terceiro e o segundo mais influentes neste planejamento (significância > 5 %).

O fator C_{CaCl_2} também mostrou sua importância, foi possível aumentar a remoção de turbidez simplesmente pelo fato de aumentar a concentração do cloreto de cálcio utilizado na extração do coagulante, mantendo os outros fatores constantes (experimentos 1 e 2).

Entretanto, a interação entre os fatores CM e C_{CaCl_2} trouxe maiores ganhos que o efeito individual de cada fator, como pode ser verificado ao comparar os resultados obtidos nos experimentos 1 e 4 da Tabela 3.8 realizados no pH 10. O incremento na remoção de turbidez foi de 48,8 % ($\pm 3,72$). Por isso, as interações entre CM e C_{CaCl_2} e CM e pH destacam-se na Figura 4.13.

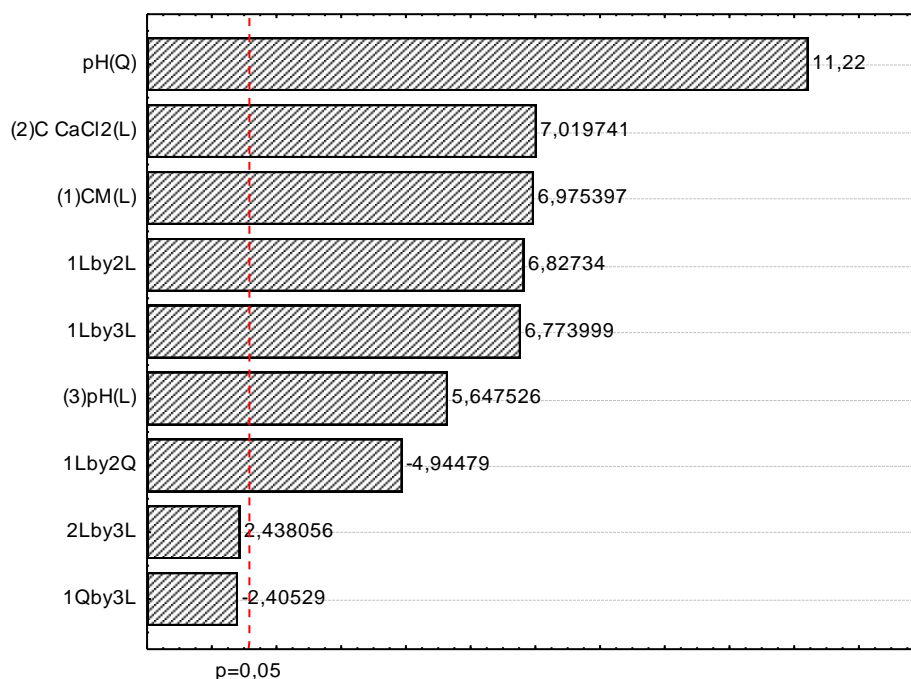


Figura 4.13. Diagrama de Pareto para BB, ao nível de significância de 5 %.

O Box Behnken é utilizado para otimização de processos (FERREIRA *et al.*, 2007), portanto, os dados experimentais observados na Tabela 4.8 foram utilizados no desenvolvimento do modelo empírico para resposta %RT, em função de MC (X1), C_{CaCl_2} (X2) e pH (X3), de acordo com a Equação 3.1. O modelo é apresentado na Equação 4.1:

$$\%RT = - 224,379 - 0,947(X1) - 134,783(X2) + 78,425(X3) - 4,983(X3)^2 + 0,245(X1)(X2) + 0,129(X1)(X2)^2 + 0,095(X1)(X3) - 2 \times 10^{-5}(X1)^2(X3) + 7,563(X2)(X3) \quad E (4.1)$$

Para validação estatística do modelo obtido, foi utilizada a análise de variância (ANOVA), os resultados podem ser observados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9. Análise de variância (ANOVA) para modelo quadrático obtido no BB.

Fatores	g.l	SQ	MSQ	F	p-valor
CM: X1	1	674,292	674,292	48,6562	0,000932
CaCl ₂ : X2	1	682,892	682,892	49,2768	0,000905
pH: X3	1	442,004	442,004	31,8946	0,002416
pH: (X3) ²	1	1744,601	1744,601	125,8885	0,000098
X1:X2	1	645,971	645,971	46,6126	0,001028
X1:(X2) ²	1	338,848	338,848	24,4509	0,004304
X1:X3	1	635,917	635,917	45,8871	0,001066
(X1) ² :X3	1	80,176	80,176	5,7854	0,061219
X2:X3	1	82,375	82,375	5,9441	0,058794
Regressão	9	5327,077	591,897	43,975	
Falta de ajuste	3	38,391	12,797	0,9234	0,493599
Erro Puro	5	69,292	13,858		
Resíduo	8	107,683	13,460		
Total	17	5434,76			

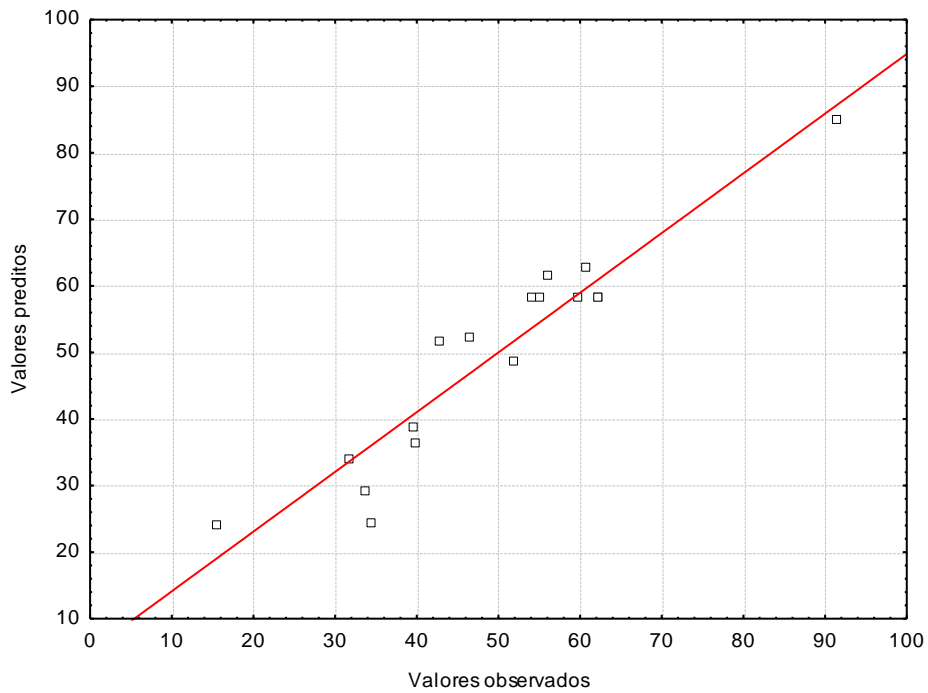
$$R^2 = 0,9774 \quad R^2_{aj} = 0,9519 \quad F_{(9; 8; 0,05)} = 3,39 \quad F_{falta\ ajuste\ (3; 5; 0,05)} = 5,41$$

A ANOVA (Tabela 4.9) para a resposta %RT em função das variáveis CM (X1) C_{CaCl₂} (X2) e pH (X3), mostra que o modelo de regressão explica 97,74 % ($R^2 = 0,9774$) dos resultados obtidos experimentalmente (MORADI & GHANBARI, 2014).

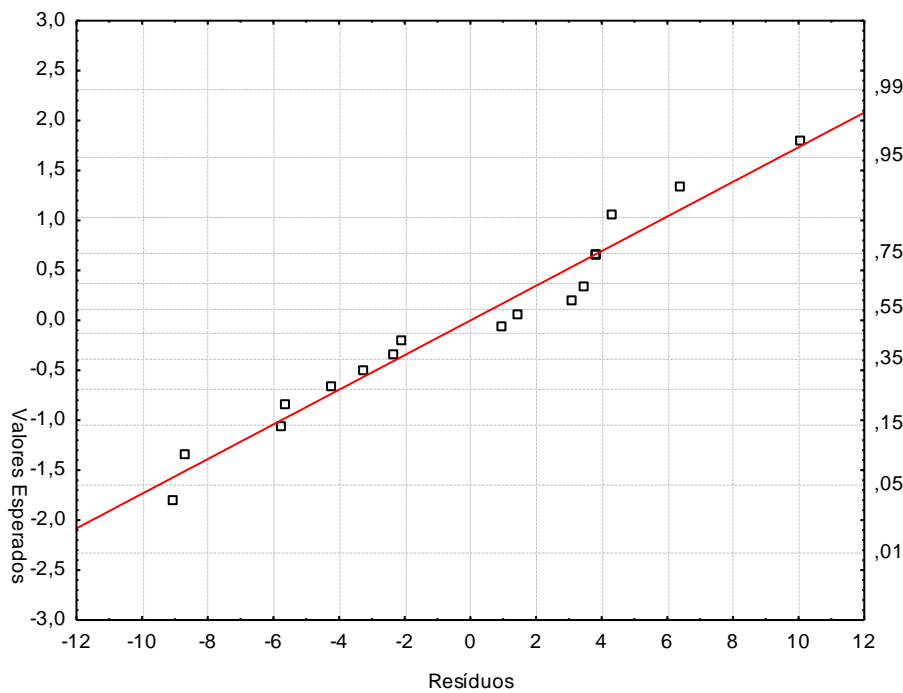
Ao aplicar o teste “F” para validação do modelo (MONTGOMERY, 1997), conforme dados obtidos na análise de variância, foi observado que o valor de “F” calculado é muito maior que o valor de “F” tabelado ($43,975 / 3,39 = 12,972$) o que demonstra que o modelo de regressão é válido para um intervalo de confiança de 95,0 %.

Quanto a falta de ajuste do modelo, observou-se que a mesma não é significativa ($p\text{-valor} > 0,05$), pois, o valor de “F” calculado (para a falta de ajuste) é menor que “F” tabelado, o que também corrobora a validação do modelo.

A análise gráfica dos resíduos sugere que o modelo de regressão, apresenta uma boa correlação entre os valores observados experimentalmente e os valores preditos pelo modelo de regressão, logo, observou-se um bom ajuste aos dados experimentais (Figura 4.14 (a)).



(a)



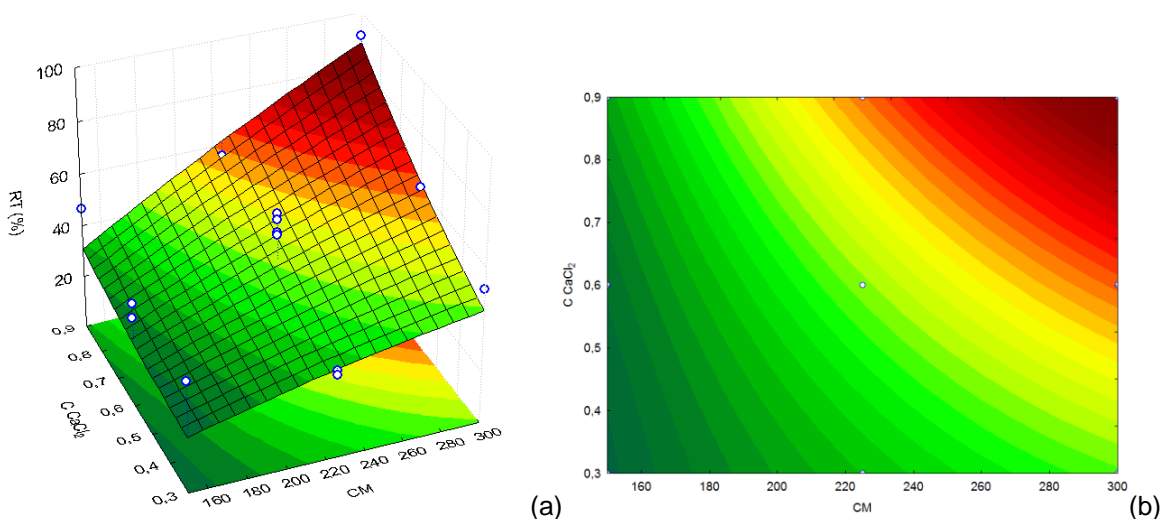
(b)

Figura 4.14. (a) Valores observados versus valores preditos para eficiência de remoção de turbidez. (b) Distribuição de probabilidade normal dos resíduos.

Ao observar a Figura 4.14 (b), verificou-se que os resíduos também seguiram uma distribuição normal. Portanto, a análise gráfica dos resíduos, juntamente com a ANOVA e teste “F”, comprovam a validade do modelo quadrático proposto (MARCANDEYA *et al.*, 2017; MORADI & GHANBARI *et al.*, 2014).

Como pode ser visto, o modelo quadrático validado mostrou bons ajustes aos dados experimentais, portanto foi considerado adequado para previsões e otimizações, obtendo-se as superfícies de resposta e respectivas curvas de contorno apresentadas na Figura 4.15.

Segundo NOURANI *et al.* (2016) e MARCANDEYA *et al.* (2017), a observação das curvas de contorno mostra que as formas elípticas ou de sela, apontam interações significativas entre as variáveis independentes estudadas, entretanto, linhas paralelas sugerem a inexistência de interações.



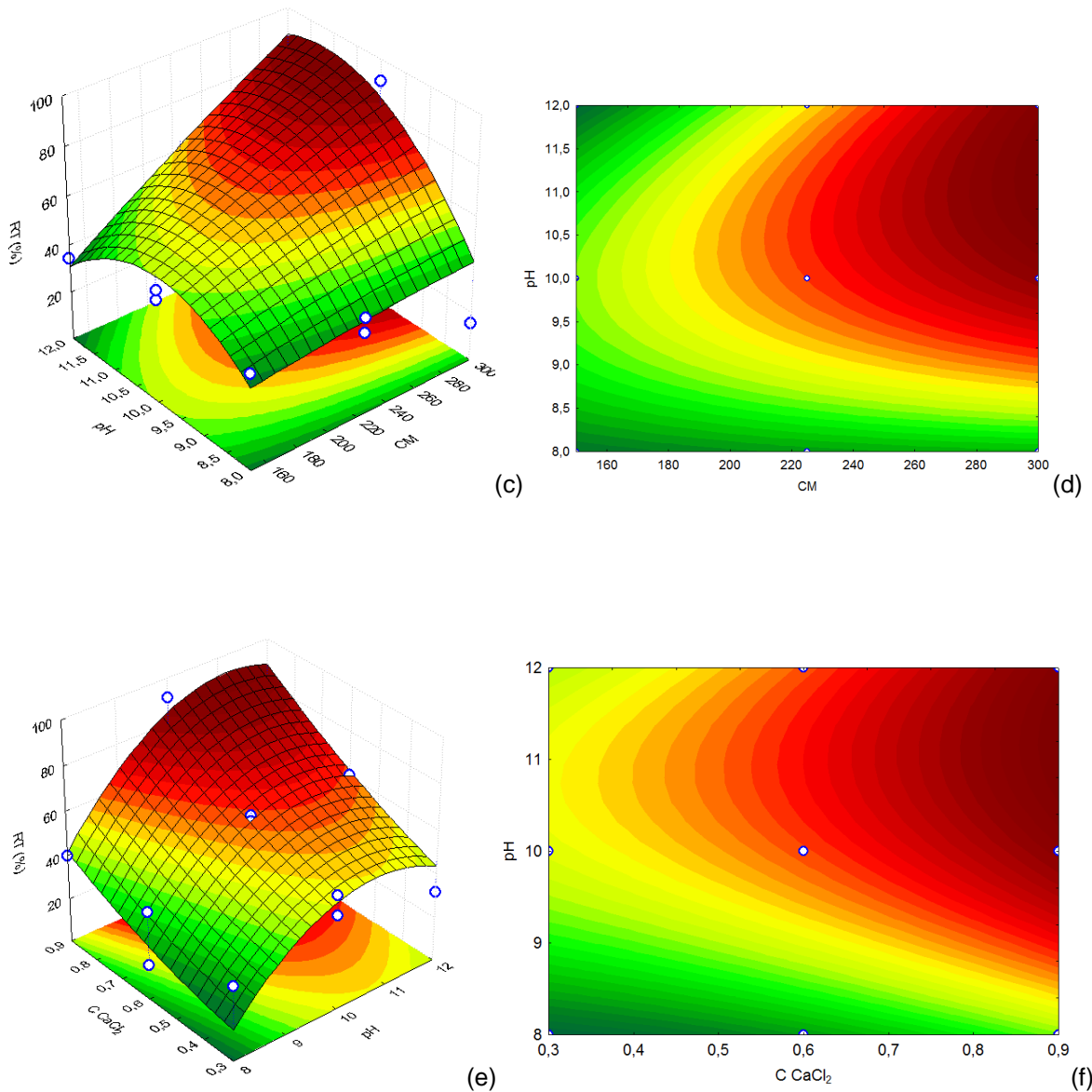


Figura 4.15. Superfícies de resposta e curvas de contorno para variável remoção de turbidez como função de: (a), (b) CM e C_{CaCl_2} no pH = 12; (c), (d) pH e CM com $C_{CaCl_2} = 0,9 \text{ mol L}^{-1}$ e (e), (f) C_{CaCl_2} e pH com CM = 300 mg L^{-1} .

As Figuras 4.15 (a) e (b) indicam que o ponto de máxima remoção de turbidez está localizado na região que compreende a combinação dos níveis superiores dos fatores C_{CaCl_2} ($0,9 \text{ mol L}^{-1}$) e CM (300 mg L^{-1}) em pH 12. Porém, as figuras 4.15 (c), (d) e também (e) e (f) mostram que o pH ideal está entre 10 e 11, mantendo os níveis superiores dos fatores CM e C_{CaCl_2} .

A metodologia de superfície de resposta (MSR) juntamente com a função desejabilidade, que é uma técnica de otimização numérica (KIM, 2016) fornecem

importantes informações, indicando em quais níveis de cada fator serão obtidas as maiores remoções de turbidez.

Conforme os dados da Tabela 4.10 e Figura 4.16, é possível afirmar que em condições experimentais de CM de 300 mg L⁻¹, C_{CaCl2} de 0,9 mol L⁻¹ e pH de 11 as maiores remoções de turbidez poderão ser alcançadas (92,04 ± 3,72 %).

O uso da MSR mostrou que é possível obter elevadas remoções de turbidez utilizando concentrações de solução salina 10 % menos concentradas que as usualmente utilizadas nos estudos com Moringa. A grande maioria destes estudos utilizaram concentrações de 1 mol L⁻¹ (OKUDA *et al.*, 2001; FORMENTINI-SCHMITT *et al.*, 2013; CARVALHO *et al.*, 2016; MATEUS *et al.*, 2017)

Tabela 4.10. Níveis dos fatores e seus respectivos valores preditos para o BBD segundo a função desejabilidade.

Fator	Nível	Predito (RT %)
CM	150	46,582
CM	187,5	59,096
CM	225	70,845
CM	262,5	81,827
CM	300	92,043
C_{CaCl2}	0,3	51,038
C_{CaCl2}	0,45	58,682
C_{CaCl2}	0,6	68,065
C_{CaCl2}	0,75	79,185
C_{CaCl2}	0,9	92,043
pH	8	41,412
pH	9	68,256
pH	10	85,133
pH	11	92,043
pH	12	88,987

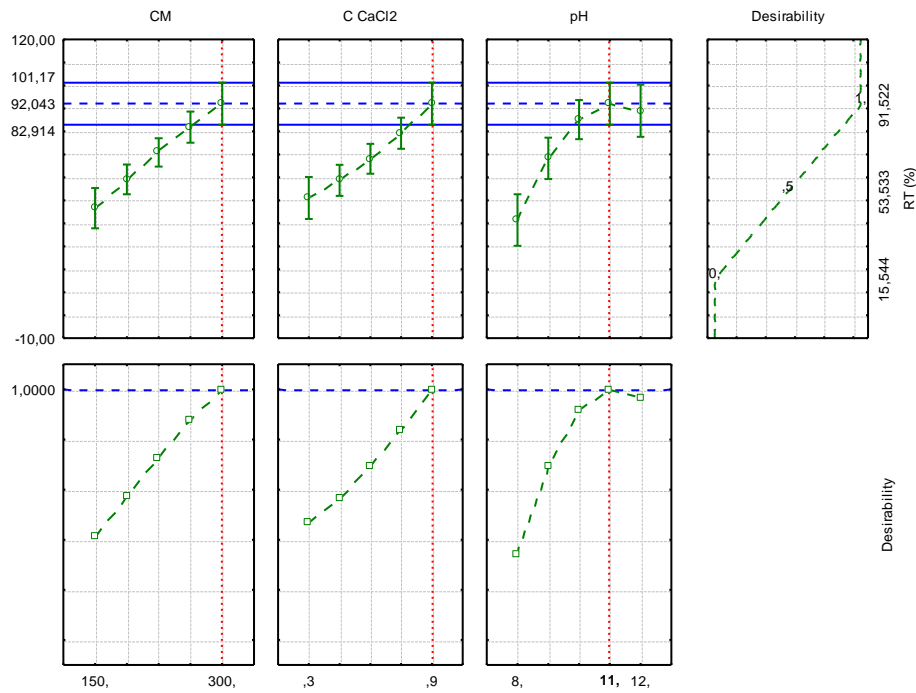


Figura 4.16. Resultados otimizados segundo função desejabilidade para eficiência de remoção de turbidez.

Para o fator CM, as doses utilizadas também foram menores que as usualmente empregadas, FORMENTINI-SCHMITT *et al.* 2013 e MATEUS *et al.* 2017, aplicaram doses entre cinco e dez vezes mais elevadas, respectivamente, além de utilizar solução salina mais concentrada (KCl 1,0 mol L⁻¹), para tratamento de uma água residual semelhante à utilizada neste estudo.

Esta redução na dosagem de coagulante pode estar relacionada a fatores como o desempenho do cloreto de cálcio utilizado na extração dos compostos ativos presentes na semente Moringa.

De acordo com OKUDA *et al.*, 2001, a presença de íons Ca²⁺ auxiliam nas ligações químicas de cada molécula do composto ativo com o material coagulado. Isso resulta em uma estrutura semelhante à rede que pode adsorver e transportar o material coagulado, o que não aconteceria na presença de íons univalentes (CARVALHO *et al.*, 2016).

O Ca²⁺ aumenta a força iônica (FI) da solução, contribuindo quatro vezes mais que cátions univalentes. No entanto, para obter efeitos suficientes, é importante usar concentrações de soluto superiores a 0,1 mol L⁻¹ (RECORD *et al.*,

1998; PREGRAM *et al.*, 2010), justificando os efeitos significativos e positivos do fator C_{CaCl_2} neste estudo.

Para CARVALHO *et al.*, 2016, os cátions Ca^{2+} também auxiliam no processo de coagulação, promovendo a compressão da dupla camada elétrica do colóide. Além disso, o cloreto de cálcio tem um desempenho relevante no aumento da solubilidade de proteínas na água, chamado efeito “salting-in” (GRUNDL *et al.*, 2017).

Muitos autores relataram que o agente coagulante presente nas sementes de Moringa é formado por proteínas catiônicas (NDABIGENGESERE *et al.*, 1995; MADRONA *et al.*, 2010; BAPTISTA *et al.*, 2015; NORDMARK *et al.*, 2016; BAPTISTA *et al.*, 2017; CAMACHO *et al.*, 2017).

Para BAPTISTA *et al.* (2017), a globulina e a albumina representam os maiores valores da fração protéica encontrada na Moringa, 53% e 44%, respectivamente. Portanto, o uso do cloreto de cálcio na extração de CM garantiu maior quantidade de proteínas no coagulante, comparado à uma extração apenas com água (MADRONA *et al.*, 2010).

4.2.4 POTENCIAL ZETA DA ÁGUA RESIDUÁRIA E DO COAGULANTE DE MORINGA

O estudo de potencial zeta, foi realizado para verificar a carga elétrica líquida e ponto isoelétrico (PIE) da água residuária e do coagulante, sob a influência da variação de pH do meio, com o objetivo de identificar os possíveis mecanismos envolvidos no estudo de coagulação/floculação.

YANG *et al.* 2010, afirmaram que as partículas coloidais encontram-se dispersas no meio aquoso devido à repulsão entre suas cargas negativas, por estarem distantes de seu ponto isoelétrico (PIE), o que mantém a estabilidade do sistema.

Como o objetivo da coagulação/floculação é desestabilizar esse sistema, o potencial zeta do efluente após adição do coagulante deve estar próximo de zero

(PIE), para que ocorra uma redução das repulsões e consequente aproximação e aglomeração das partículas (KULMYRZAEV *et al.*, 2000; CAMACHO *et al.* 2017).

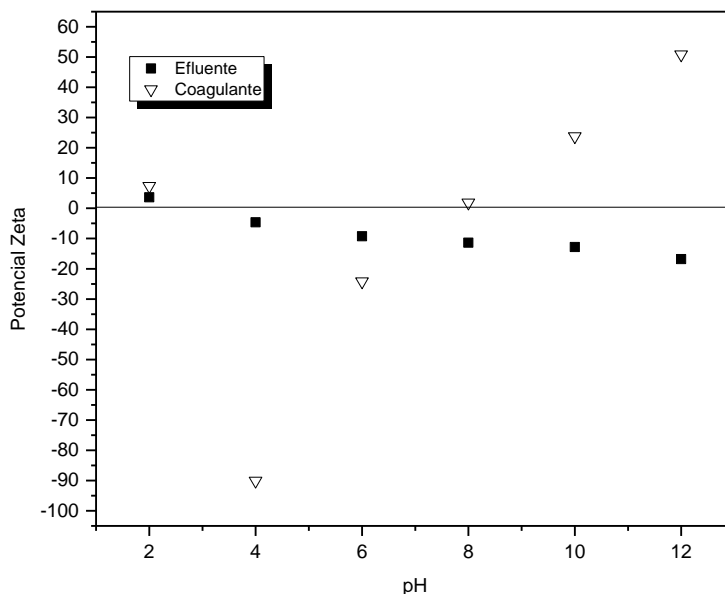


Figura 4.17. Potencial Zeta para coagulante de Moringa (CM) extraído com solução de cloreto de cálcio $0,9 \text{ mol L}^{-1}$ e para água residuária de processamento de soro de leite, no pH de 2 a 12.

Ao observar a Figura 4.17, verifica-se que o potencial zeta da água residuária em seu pH natural (4,82) era de - 5,76 mV e chegou a - 17,38 mV no pH 12. O ponto isoelétrico (PIE), ou seja, o pH no qual o número de cargas elétricas positivas das moléculas são iguais ao número de cargas negativas (carga nula), ocorreu no pH próximo de 3.

Alguns estudos (NDABIGENGESERE & NARASIAH, 1998; KWAAMBWA & RENNIE 2011; CAMACHO *et al.* 2017) sugerem que o PIE das proteínas da Moringa encontra-se no pH entre 10 e 11. Porém, observou-se que o PIE do coagulante de Moringa extraído com cloreto de cálcio, ocorreu no pH próximo de 2,5 e também no pH 8. Portanto, entre o pH de 2,5 e 8 o coagulante apresentou carga negativa, justificando as baixas remoções de turbidez observadas em pH ácido no decorrer de todo o estudo.

O coagulante em seu pH natural (3,43) apresentou potencial zeta também negativo de - 42 mV, porém no pH acima de 8, o potencial zeta passou a ser positivo, o que justificaria o melhor desempenho de CM no pH alcalino.

Segundo KWAAMBWA & RENNIE (2011), as proteínas existentes nas sementes de Moringa apresentam grupos de ionização tanto positivos quanto negativos.

As cargas negativas são resultantes da dissociação de grupos –COOH em meio alcalino, e neste caso, poderia ocorrer adsorção preferencial de cátions como o Ca^{2+} (como contra-íon), o que resultaria no aumento da carga líquida positiva do coagulante, resultado em um potencial zeta positivo (Figura 4.17).

Para KULMYRZAEV *et al.* (2000), os íons multivalentes como o Ca^{2+} , são mais eficientes em interações eletrostáticas e ligações com cargas opostas do que os monovalentes.

No pH acima de 8, o potencial zeta do efluente é negativo, enquanto que para o coagulante é positivo. Um dos mecanismos de coagulação/floculação que pode ocorrer neste caso é o adsorção e neutralização de cargas (MILLER *et al.*, 2008).

Entretanto, o mecanismo de adsorção e formação de pontes também deve ser considerado, devido à presença dos íons Ca^{2+} e cadeias poliméricas das proteínas presentes na Moringa (YIN, 2010; ANG *et al.*, 2016b)

4.3. EXPERIMENTOS DE NANOFILTRAÇÃO

Nos experimentos de nanofiltração (NF), investigou-se a influência de um pré-tratamento (C/F/S) otimizado, em comparação à NF da água residuária em seu estado natural (Bruto), sobre uma membrana plana de poliamida (NF-270).

Na Figura 4.18 são apresentadas comparações entre os fluxos de permeado obtidos nos experimentos de nanofiltração.

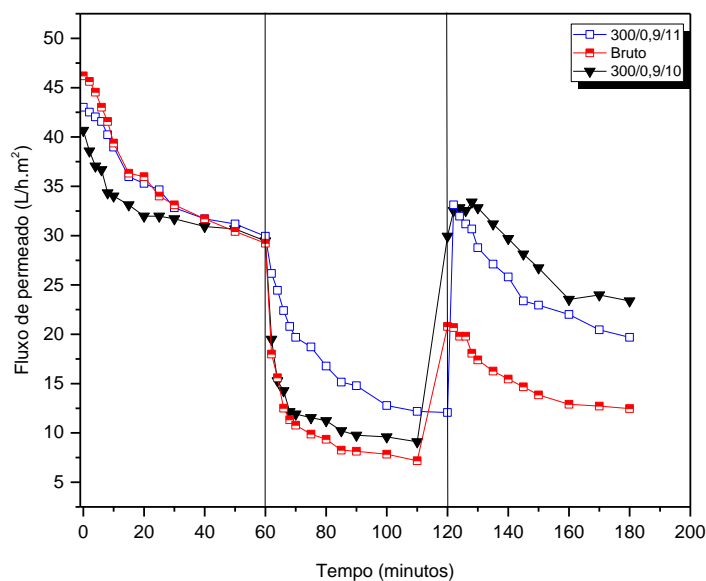


Figura 4.18. Fluxo de permeado dos experimentos de nanofiltração, sob diferentes condições de pré-tratamento C/F/S (pH) e sem pré-tratamento (Bruto). Faixa de 0 a 60 minutos corresponde ao fluxo de água destilada, de 60 a 120 minutos, água residuária e de 120 a 180, água destilada novamente.

Na Figuras 4.18, foi observado que no tempo de 0 a 60 minutos (água deionizada) os fluxos foram muito próximos. No intervalo de tempo de 60 a 120 minutos (água residuária), o maior fluxo de permeado ocorreu no experimento que utilizou o tratamento 300/0,9/11 (concentração coagulante/ concentração cloreto de cálcio/ pH), o qual foi otimizada segundo BBD e função desejabilidade (Figura 4.16).

Para MATEUS *et al.* (2017), a combinação de diferentes tratamentos em um tratamento híbrido aumentam o fluxo transmembrana, contribuindo para a viabilidade da NF e aumentando a vida útil da membrana. Porém outros fatores como hidrofiliicidade, carga superficial da membrana, e pH do soluto podem influenciar na eficiência da NF (LUO & DING, 2011; ANG *et al.*, 2016b)

A água residuária submetida a NF sem pré-tratamento (Bruto-NF) apresentou o menor fluxo de permeado observado no período de 60 a 180 minutos, conseqüentemente apresentou o maior *fouling* e maior resistência total observada nas Figuras 4.19 e 4.20, respectivamente.

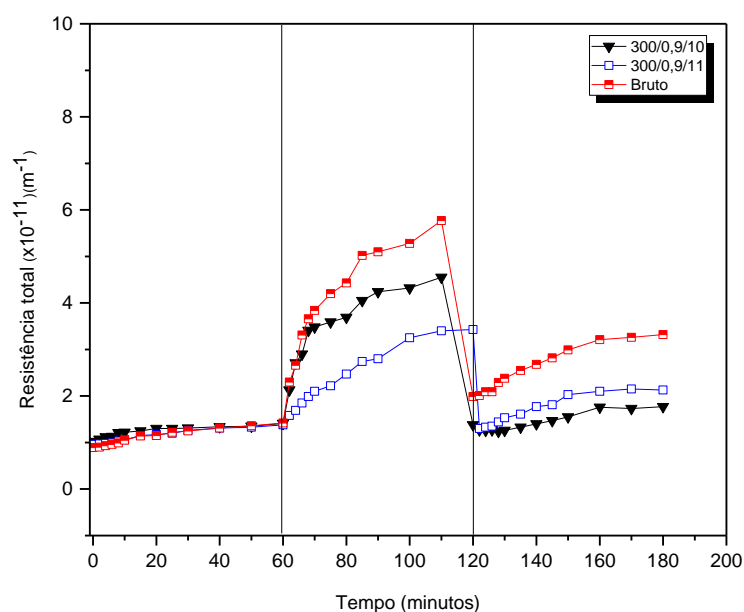


Figura 4.19. Efeito da resistência total nos experimentos de nanofiltração, sob diferentes condições de pré-tratamento C/F/S e sem pré-tratamento (Bruto). Faixa de 0 a 60 minutos corresponde ao fluxo de água destilada, de 60 a 120 minutos, água residuária e de 120 a 180, água destilada novamente.

A Figura 4.19 mostra que a resistência total aumentou significativamente após 60 minutos de filtração. Possivelmente, a formação de uma camada de sujidades (“cake layer”) sobre a membrana se intensificou reduzindo o fluxo de permeado e aumentando a resistência total, principalmente para Bruto-NF.

Para GUO *et al.* (2009), a filtração direta de águas residuárias com elevada carga orgânica, provoca graves incrustações na membrana (*fouling*) de difícil remoção, causando danos irreversíveis.

É importante destacar que a maior recuperação do fluxo de permeado (Figura 4.18) na etapa final (120 a 180 minutos), foi observada no tratamento 300/0,9/10, o que influenciou nos resultados observados na Figura 4.19 e 4.20, ocasionando a menor resistência total e *fouling* observados neste estudo.

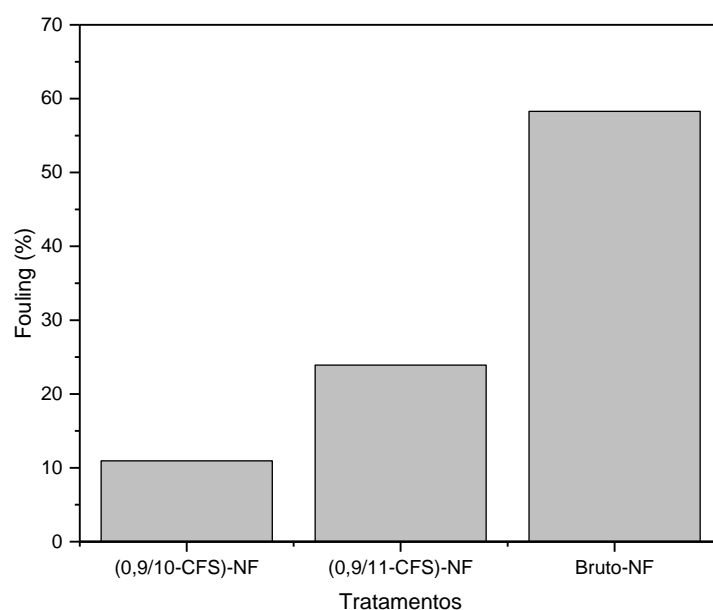


Figura 4.20. Percentuais de *fouling* da membrana, obtidos sob diferentes tratamentos.

Para CHEN *et al.* (2016), o *fouling* mais severo ocorre quando o potencial zeta da água residuária está próximo de seu PIE, pois as repulsões eletrostáticas entre as partículas presentes na água e a membrana diminuem, ocasionando maior interação entre ambas, conseqüentemente maior incrustação sobre a membrana e um declínio de fluxo contínuo.

ANG *et al.* (2016a) destacaram que a membrana NF-270 apresenta uma superfície lisa (Figura 4.21 (a)) e carregada negativamente, com potencial zeta de -41,3 mV em pH 9. Portanto, para que ocorra uma filtração eficiente com menor *fouling* é importante garantir que o potencial zeta da água residuária seja negativo, o que pode ser realizado ajustando o pH para uma faixa mais alcalina.

A repulsão eletrostática entre a membrana e as partículas presentes na água residuária retardam a formação de incrustações e previne o declínio de fluxo severo (CHEN *et al.*, 2016). Esta condição foi alcançada ao promover o ajuste do pH da água residuária durante o pré-tratamento C/F/S, pois o pH alcalino promoveu a recuperação das cargas negativas da membrana e das partículas, aumentando as repulsões.

Possivelmente, as repulsões eletrostáticas no pH ácido (Bruto) foram mais fracas que no pH alcalino, ocasionando o maior *fouling* observado neste estudo.

Para CHEN *et al.* (2016), a membrana NF 270 é adequada para efluentes lácteos, pois apresenta alto desempenho anti-*fouling* devido a hidrofiliidade e superfície lisa.

LUO & DING (2011) afirmaram que o pH entre 8 e 11 aumenta a permeabilidade hidráulica da membrana NF-270, devido ao aumento da hidrofiliidade superficial, porém também aumenta a polarização por concentração dos solutos, logo este efeito negativo pode anular o efeito positivo, justificando a eficiência semelhante entre os tratamentos em pH 10 e 11.

O ajuste do pH efetuado para otimizar o pré tratamento C/F/S, auxiliou na melhor eficiência observada na NF, em comparação ao Bruto-NF, além das outras vantagens do tratamento híbrido comentadas anteriormente.

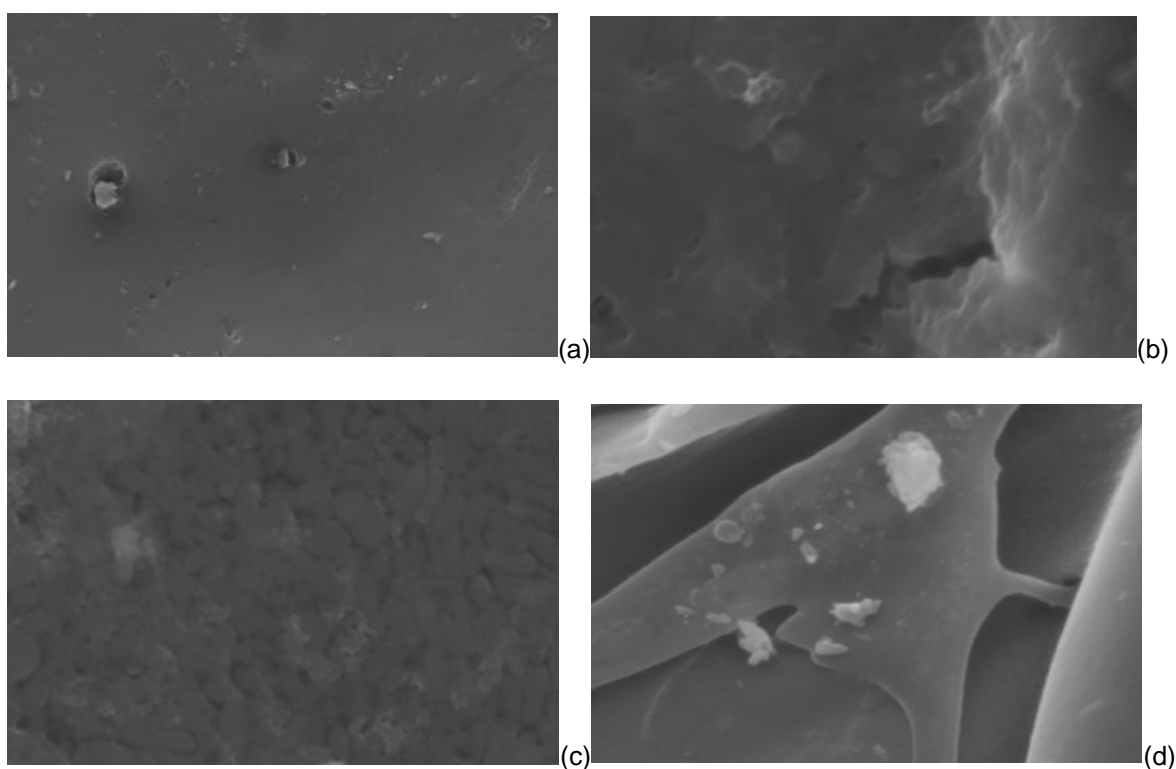
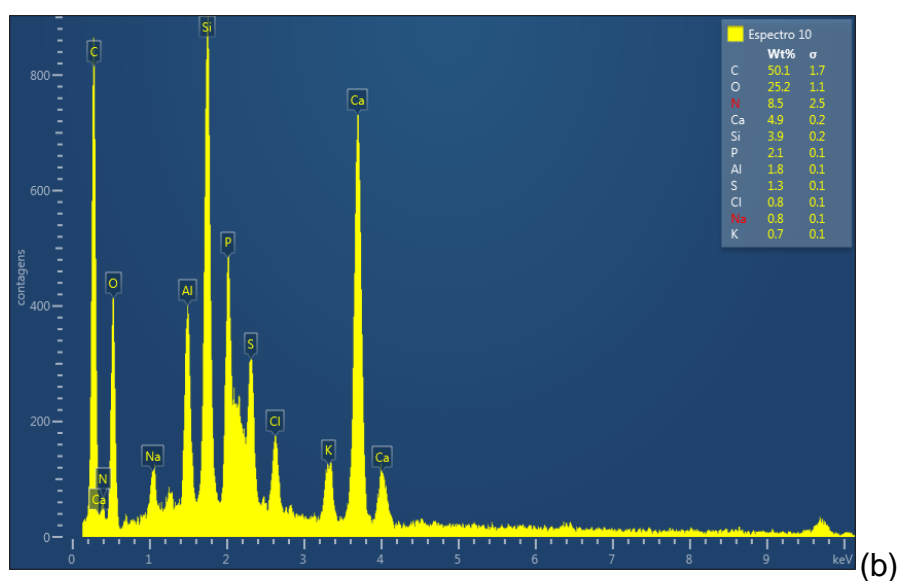
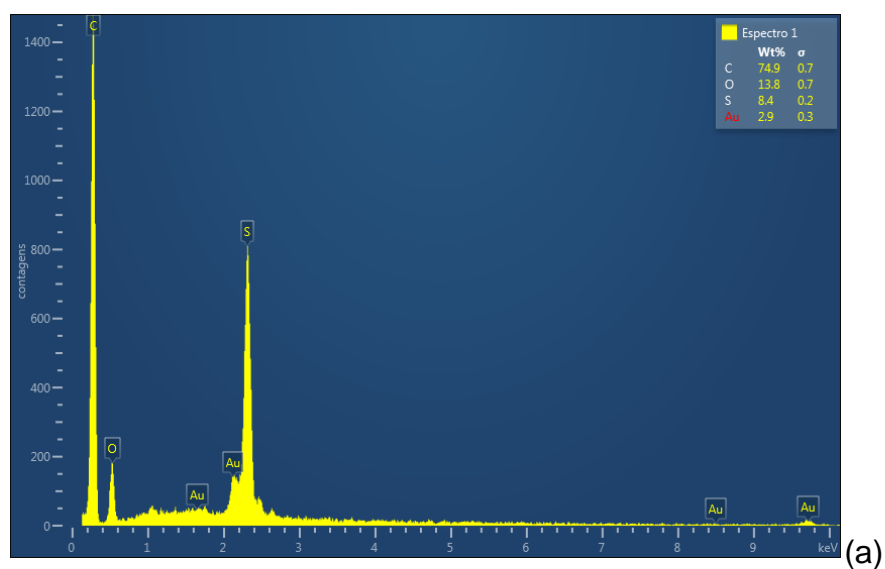


Figura 4.21. Micrografias eletrônicas de varredura: (a) membrana NF-270 limpa; (b) Membrana Bruto-NF; (c) Membrana (300/0,9/10-CFS)-NF; (d) Membrana (300/0,9/11-CFS)-NF.

As micrografias das membranas utilizadas nos experimentos mostram a presença de sujidades (Figuras 4.21 (b, c, d)), responsáveis pelo *fouling*. Observa-se que a superfície da membrana limpa (antes NF) é plana (Figura 4.21 (a)).

Um processo de incrustação e resistência da membrana característico de cada tratamento estudado pode ser verificado nas imagens. Na Figura 4.21 (b), uma camada homogênea e espessa, derivada da deposição de partículas da própria água residuária, ocasionou bloqueio dos poros e alta resistência. Nas Figuras 4.21(c) e (d), observa-se a formação de uma camada um pouco menos homogênea, característica de “cake layer”, o que indica processo de incrustação reversível (MATEUS, 2017).



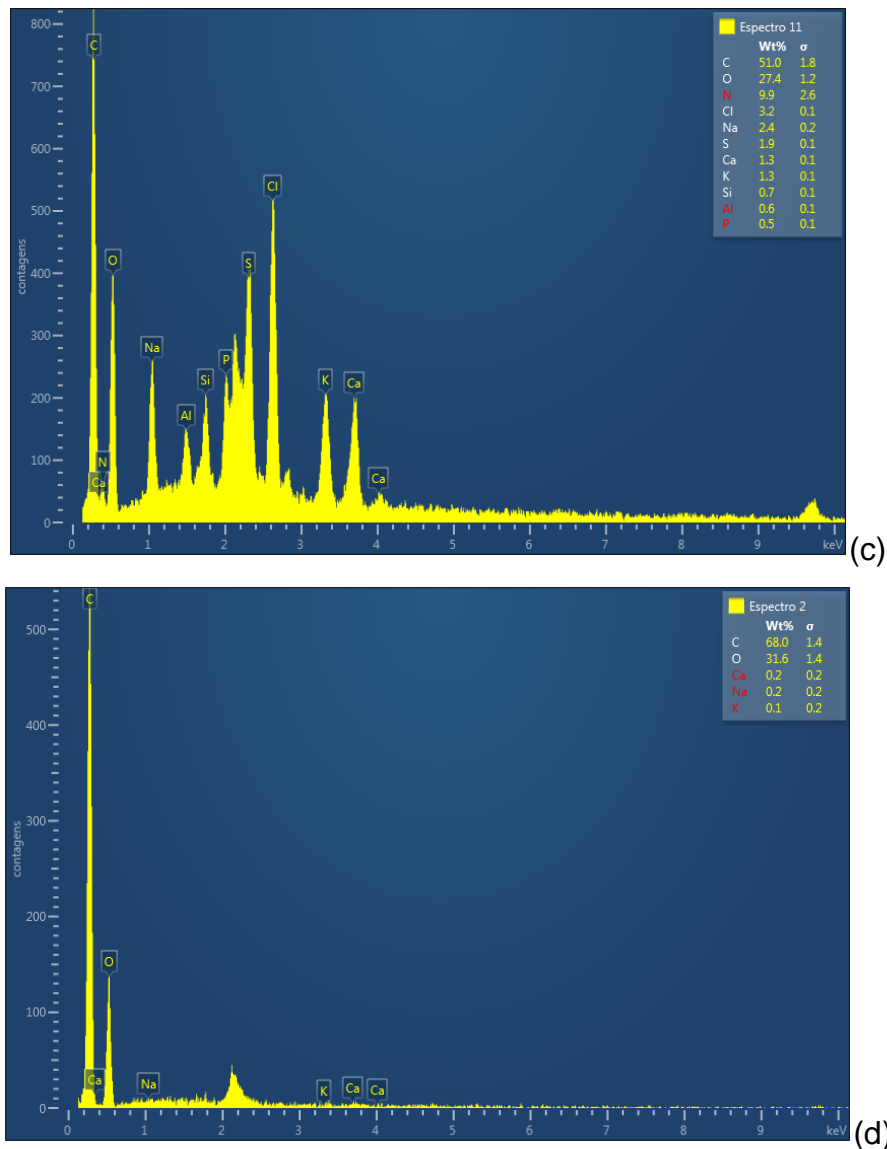


Figura 4.22. Espectros de EDX: (a) Membrana NF-270 limpa; (b) Membrana Bruto-NF; (c) Membrana (300/0,9/10-CFS)-NF; (d) Membrana (300/0,9/11-CFS)-NF.

LIN *et al.* (2015) relataram que a presença de íons Ca^{2+} pode agravar o *fouling* da membrana. Porém, devido ao pH do meio, esta ação pode ser minimizada (ANG *et al.*, 2016b).

Nota-se que o elemento cálcio está presente em todos os espectros de EDX relativos às membranas utilizadas nos experimentos de NF (Figuras 4.22 (b), (c), (d)).

O maior percentual de cálcio elementar foi encontrado na membrana do tratamento Bruto-NF (Figura 4.22 (b)), experimento conduzido em meio ácido que favoreceu a menor repulsão entre as partículas carregadas ocasionando uma

neutralização de cargas, que para NF não é adequado, pois, aumenta muito o *fouling* da membrana (ANG *et al.*, 2016a).

As membranas utilizadas nos experimentos de NF com pré-tratamento, possivelmente por utilizarem pH alcalino que aumenta as repulsões eletrostáticas, apresentaram menores percentuais de cálcio elementar que Bruto-NF, como pode ser observado nas Figuras 4.22 (c) e (d) e conseqüentemente menor *fouling*.

4.4. CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA RESIDUÁRIA TRATADA

A caracterização da água residuária no decorrer das etapas do sistema híbrido foi realizada. Os resultados podem ser observados na caracterização da água residuária (Tabela 4.11).

Tabela 4.11. Caracterização da água residuária tratada em diferentes etapas.

Parâmetro	Bruto	Pós-C/F/S		Pós-NF		
		0,9/10	0,9/11	Bruto	0,9/10	0,9/11
Cor (mg Pt-Co L ⁻¹)	4486 (±25)	542 (±18)	382 (±21)	62 (±2,6)	12,7 (±1,5)	20,3 (±2,3)
Turbidez (NTU)	577,3 (±2,5)	18 (±2)	19,5 (±2)	8,4 (±0,4)	5,05 (±0,2)	6,9 (±0,15)
pH	4,8 (±0,04)	9,02 (±0,05)	10,98 (±0,08)	7,7 (±0,02)	9,05 (±0,02)	10,4 (±0,02)
DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	3331,5 (±65,8)	2863 (±77)	3290 (±45)	1296,9 (±11,4)	370,25 (±1,06)	352,13 (±39,4)
Dureza Total (mg L ⁻¹ CaCO ₃)	275,8 (±3,6)	572,7 (±4,5)	567,8 (±5,8)	129,9 (±2,04)	92,98 (±2,16)	85,5 (±2,9)
Cálcio (mg L ⁻¹)	97,6 (±2,2)	210,2 (±1,5)	211,3 (±2,7)	47,3 (±0,5)	35,4 (±0,4)	30,7 (±0,9)
Potencial Zeta (mV)	-5,6 (±0,5)	-12,64 (±0,5)	-14,35 (±1,08)	-11,5 (±0,29)	-11,7 (±1,63)	-10,54 (±2,23)

O sistema híbrido que utilizou o tratamento (300/0,9/10-CFS)-NF, alcançou padrões de qualidade muito próximos aos limites estabelecidos na legislação vigente para água potável (Portaria MS n. 2914 de 12/12/2011): cor aparente até 15 mg Pt-Co L⁻¹, turbidez até 5 NTU, pH de 6 a 9, dureza total até 500 mg L⁻¹.

Entretanto, o parâmetro DQO está acima do limite permitido para lançamento direto ou indireto em corpos receptores, referente a atividade Laticínios (Anexo 7 - Resolução CEMA 070/09) cujo limite é 200 mg L⁻¹.

Os resultados de potencial zeta para cada etapa de tratamento auxiliam na elucidação dos possíveis mecanismos envolvidos no tratamento C/F/S, justificando alguns resultados obtidos para a concentração de cálcio.

O potencial zeta após o tratamento C/F/S, permaneceu mais negativo comparativamente a condição Bruto, um dos fatores responsáveis foi o ajuste do pH, que forneceu cargas negativas às partículas.

No pH alcalino CM apresentou potencial zeta positivo (Figura 4.17), o que pode favorecer a neutralização de cargas durante o C/F/S, porém, este mecanismo não foi o único responsável pelo processo de coagulação das partículas.

O potencial zeta após C/F/S permaneceu negativo, indicando que tenha ocorrido o mecanismo de adsorção e formação de pontes, devido a presença de íons Ca^{2+} e cadeias poliméricas das proteínas presentes na Moringa (YIN, 2010; ANG *et al.*, 2016b).

Para ANG *et al.* (2016b), o pH alcalino garante potencial zeta negativo durante NF. No tratamento Bruto-NF o pH era ácido e o potencial zeta mais elevado, o que ocasiona redução das interações entre íons Ca^{2+} naturalmente presentes na água residuária e as partículas coloidais. Portanto, os íons Ca^{2+} ao invés de formarem complexos com as partículas em solução, apresentaram maior afinidade com as cargas negativas da membrana, confirmando a maior presença de cálcio elementar na Figura 4.22 (b) em relação as Figuras 4.22 (c) e (d).

Em contrapartida, nos tratamentos (300/0,9/10-CFS)-NF e (300/0,9/11-CFS)-NF, com pH mais alcalino, o potencial zeta mais negativo foi mantido, favorecendo a repulsão eletrostática entre a membrana e partículas coloidais da água residuária, justificando os percentuais menores de cálcio encontrados nos espectros destes tratamentos.

ANG *et al.* (2016a), concluíram que para membranas de NF como a NF-270, a repulsão eletrostática favorecida pelo pH alcalino, desempenha um importante papel na prevenção do *fouling* da membrana, o que pode justificar os resultados obtidos no presente estudo.

As remoções obtidas ao final de cada etapa de tratamento para os parâmetros cor aparente, turbidez, DQO, dureza total e cálcio, são mostradas na Figura 4.23. O sistema híbrido proposto proporcionou elevadas remoções nos parâmetros avaliados.

As remoções para cor e turbidez foram superiores a 98 % em todos os tratamentos com NF. A remoção de DQO só foi significativa também após NF, pois nos tratamentos C/F/S, a remoção para este parâmetro não superou 14 %.

A condição otimizada de C/F/S (300/0,9/11) previa uma remoção de turbidez de 92,04 % ($\pm 9,13$), enquanto que a remoção obtida foi superior, chegando a 96,62%.

Segundo o modelo empírico validado a remoção de turbidez prevista para a condição 300/0,9/10 na C/F/S seria de 85,13 % ($\pm 11,21$), enquanto que a remoção obtida também foi superior, chegando a 96,88 %.

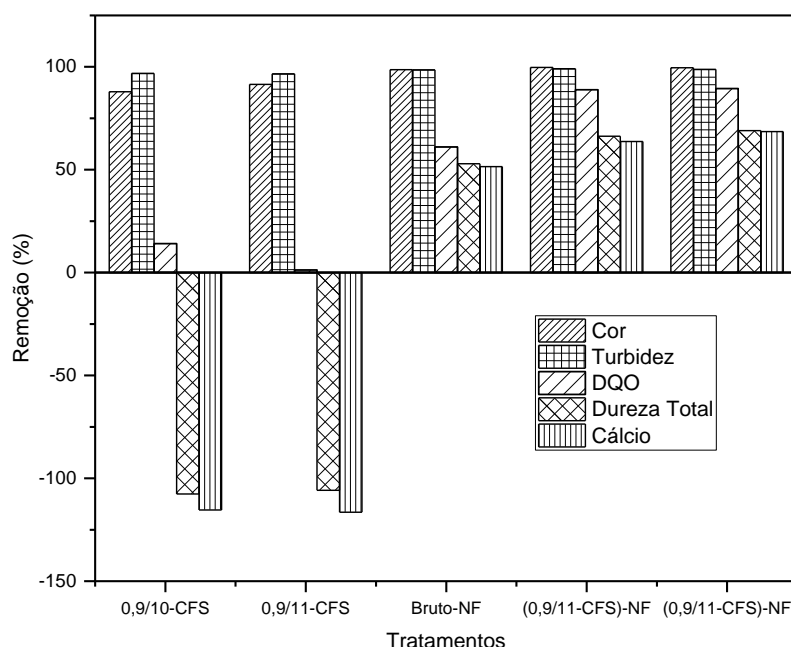


Figura 4.23. Eficiência dos diferentes tratamentos estudados: C/F/S, C/F/S/NF e Bruto/NF; em termos de percentuais de remoção de cor aparente, turbidez, DQO, dureza total e cálcio.

O coagulante CM extraído com cloreto de cálcio favoreceu elevadas remoções de turbidez (superiores à 96 %), conseqüentemente, houve um acréscimo nos parâmetros dureza total e cálcio avaliados após C/F/S (remoções com valores negativos). Porém, após NF, os valores residuais destes parâmetros, foram menores no sistema híbrido do que no Bruto-NF.

O tratamento C/F/S proposto neste estudo, de forma isolada, superou as remoções de cor e turbidez (53 e 60 % respectivamente) obtidas por MATEUS *et al.* (2017), em condições similares, ou seja, utilizando água residuária láctea e Moringa como coagulante, porém a extração foi realizada com sal monovalente e não houve ajuste de pH.

MATEUS *et al.* (2017), propuseram tratamento C/F/S seguido de microfiltração e nanofiltração, o que possibilitou uma remoção superior para a DQO (96 %) em comparação com o presente estudo (89 %).

5. CONCLUSÃO

O método de extração do coagulante de Moringa, no qual a Moringa integral foi triturada diretamente com a solução salina destacou-se dentre os avaliados, por utilizar um número menor de etapas, sem necessidade de secagem ou remoção de gordura das sementes. A extração de CM com cloreto de cálcio, foi eficiente e reduziu a dosagem de coagulante necessária, quando comparada à extração com o sal KCl.

A eficiência do coagulante de Moringa neste estudo foi dependente do pH alcalino (8,0 a 11,0), o qual, proporcionou elevadas remoções de turbidez e redução do tempo de sedimentação para 25 minutos.

A condição otimizada para a etapa de coagulação/floculação/sedimentação (C/F/S), na qual se utilizou 300 mg L^{-1} do coagulante de Moringa, extraído com solução salina de cloreto de cálcio $0,9 \text{ mol L}^{-1}$ e pH 11, proporcionou a remoção de 96,62 % da turbidez.

O pré-tratamento C/F/S foi fundamental para o melhor desempenho da nanofiltração (NF), garantindo um fluxo de permeado maior, menor resistência total e menor *fouling* da membrana, em comparação ao tratamento Bruto-NF.

O coagulante de Moringa é uma excelente alternativa aos coagulantes convencionais. Utilizado no sistema híbrido C/F/S/NF, auxiliou na obtenção das elevadas remoções nos parâmetros cor aparente, turbidez, DQO, dureza total e cálcio, possibilitando o reuso industrial desta água.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AFROZ, R.; MASUD. M. M.; AKHTAR, R.; DUASA, J. B. **Water pollution: challenges and future direction for water resource management policies in Malaysia.** *Environment and Urbanization Asia*, v. 5, p. 63-81, 2014.
- ALI, E. N.; MUYIBI, S. A., SALLEH, H. M.; ALAM, M. Z.; SALLEH, M. R. M. **Production of natural coagulant from Moringa oleifera seed for application in treatment of low turbidity water.** *Journal Water Resource and Protection*, v. 2, p. 259-266, 2010.
- ALLEGRE, C.; MAISSEU, M.; CHARBIT, F.; MOULIN, P. **Coagulation–flocculation–decantation of dye house effluents: concentrated effluents.** *Journal of Hazardous Materials*, n. B 116, p. 57-64, 2004.
- ANDRADE, L. H.; MENDES, F. D. S.; ESPINDOLA, J. C.; AMARAL, M. C. S. **Nanofiltration as tertiary treatment for the reuse of dairy wastewater treated by membrane bioreactor.** *Separation and Purification Technology*, v. 126, p. 21-29, 2014.
- ANG, W.L.; MOHAMMAD, A.W.; BENAMOR, A.; HILAL, N.; LEO, C.P. **Hybrid coagulation-NF membrane process for brackish water treatment: effect of antiscalant on water characteristics and membrane fouling.** *Desalination*, v. 393, p. 144-150, 2016a.
- ANG, W. L.; MOHAMMAD, A. W.; BENAMOR, A.; HILAL, N. **Hybrid coagulation–NF membrane processes for brackish water treatment: Effect of pH and salt/calcium concentration.** *Desalination*, v. 390, p. 25-32, 2016b.
- APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 20 ed. New York: American Public Health Association, 1998.
- ARVANITOYANNIS, I.; KASSAVETI, A. **Dairy waste management: treatment methods and potencial uses of treated waste.** *Waste Management for the Food Industries*, p.801-859, 2008.

- BALDASSO, C.; BARROS, T.C.; TESSARO, I.C. **Concentration and purification of whey proteins by ultrafiltration.** *Desalination*, v. 278, p. 381-386, 2011.
- BAPTISTA, A. T. A.; COLDEBELLA, P. F.; CARDINES, P. H. F.; GOMES, R. G.; VIEIRA, M. F.; BERGAMASCO R.; VIEIRA, A. M. S. **Coagulation-flocculation process with ultrafiltered saline extract of *Moringa oleifera* for the treatment of surface water.** *Chemical Engineering Journal*, v. 276, p. 166-173, 2015.
- BAPTISTA, A.T.A.; SILVA, M.O.; GOMES, R. G.; BERGAMASCO, R.; VIEIRA, M.F.; VIEIRA, A.M.S. **Protein fractionation of seeds of *Moringa oleifera* lam and its application in superficial water treatment.** *Separation and Purification Technology*, v. 180, p. 114-124, 2017.
- BENSADOK, K.; HANAFI, N. E.; LAPICQUE, F., Electrochemical treatment of dairy effluent using combined Al and Ti/Pt electrodes system , *Desalination* , v.280, 244–251, 2011.
- BEZERRA, M. A.; SANTELLI, R. E.; OLIVEIRA, E. P.; VILLAR, L. S.; ESCALEIRA, L. A. **Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry.** *Talanta*, v. 76, p. 965-977, 2008.
- BHATIA, S.; OTHMAN, Z.; AHMAD, A. B. **Pretreatment of palm oil mill effluent (POME) using *Moringa oleifera* seed's as natural coagulant.** *Journal of Hazardous Materials*, n. 145, p. 120-126, 2007.
- BHUPTAWAT, H.; FOLKARD, G.K.; CHAUDHARI, S. **Innovative physico-chemical treatment of wastewater incorporating *Moringa oleifera* seed coagulant.** *Journal of Hazardous Materials*, n. 142, p. 477–482, 2007.
- BIEGER, A.; RINALDI, R. N. **Reflexos do reaproveitamento de soro de leite na cadeia produtiva de leite do oeste do Paraná.** 47 ° Congresso da Sociedade Brasileira de Economia, Administração e Sociologia Rural, Apresentação Oral, 2009, Porto Alegre.

- CAMACHO, F.P.; SOUSA, V.S.; BERGAMASCO, R.; TEIXEIRA, M.R. **The use of *Moringa oleifera* as a natural coagulant in surface water treatment.** *Chemical Engineering Journal*, v. 313, p. 226-237, 2017.
- CARVALHO F.; PRAZERES A.R.; RIVAS J. **Cheese whey wastewater: Characterization and treatment.** *Science of the Total Environment*, v. 445-446, p. 385-396, 2013.
- CARVALHO, M.S.; ALVES, B.R.R.; SILVA, M.F.; BERGAMASCO R., CORAL, L.A.; BASSETI, F.J. **CaCl₂ applied to the extraction of *Moringa oleifera* seeds and the use for *Microcystis aeruginosa* removal.** *Chemical. Engeneering Jouranl*, v. 304, p. 469-475, 2016.
- CHEN, W.; LIU, J. **The possibility and applicability of coagulation-MBR hybrid system in reclamation of dairy wastewater.** *Desalination*, v. 285, p. 226-231, 2012.
- CHEN, Z.; LUO, J.; CHEN, X.; HANG, X.; SHEN, F.; WAN, Y. **Fully recycling dairy wastewater by an integrated isoelectric precipitation-nanofiltration-anaerobic fermentation process.** *Chemical Enginnering Journal*, v. 283, p. 476-485, 2016.
- DASGUPTA, J.; MONDAL, D. CHAKRABORTY, S.; SIKDER, J.; CURCIO, S. ARAFAT, H. A. **Nanofiltration based reclamation from tannery effluent following coagulation pretreatment.** *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 121, p. 22-30, 2015).
- DEZFOOLI, S.M.; UVERSKY, V.N.; FARAH, M.S.; BAHARUDIN, S.M.; HITAM, S.; BACHAMANN R.T. **A simplified method for the purification of an intrinsically disordered coagulant protein from defatted *Moringa oleifera* seeds,** *Process Biochemistry*, v. 51, p. 1085 – 1091, 2016.
- DI BERNARDO, L., DANTAS, A. D. B., Métodos e Técnicas de Tratamento de Água. 2ª ed. v. 1. São Carlos, RiMa, 2005.

- DINGER, D. **Medidas de pontos isoelétricos sem o uso de analisador de potencial zeta.** *Cerâmica Industrial*, v. 11 (3), p. 23-24, 2006.
- DUCOSTE, J. **A two-scale PBM for modeling turbulent flocculation in water treatment processes.** *Chemical Engineering Science*, n. 57, p. 2157-2168, 2002.
- FAST, S.A.; KOKABIAN B.; GUDE, V. G. **Chitosan enhanced coagulation of algal turbid waters – Comparison between rapid mix and ultrasound coagulation methods.** *Chemical Engineering Journal*, v. 244, p. 403-410, 2014.
- FENG, B.; PENG, J.; ZHU, X.; HUANG, W. **The settling behavior of quartz using chitosan as flocculant,** *Journal of Materials Research Technology*, v. 6 (1), p. 71-76, 2017.
- FERREIRA, S. L. C.; BRUNS, R. E.; FERREIRA, H. S.; MATOS, G. D.; DAVID, J. M.; BRANDÃO, G. C.; DA SILVA, E. G. P.; PORTUGAL L. A.; DOS REIS, P. S. **Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods.** *Analytica Chimica Acta*, v. 597, p. 179-186, 2007.
- FORMENTINI-SCHMITT, D. M.; ALVES, A. C. D.; VEIT, M. T.; BERGAMASCO, R.; VIEIRA, A. M. S.; FAGUNDES-KLEN, M. R. **Ultrafiltration Combined with Coagulation/ Flocculation/Sedimentation Using *Moringa oleifera* as Coagulant to Treat Dairy Industry Wastewater.** *Water Air Soil Pollut*, v. 224:1682, 2013.
- FORMENTINI-SCHMITT, D.M.; FAGUNDES-KLEN, M.R.; VEIT, M.T.; BERGAMASCO, R.; FERRANDIN, A. **Estudo da eficiência do composto ativo de *Moringa oleifera* extraída com soluções salinas na tratabilidade de águas residuárias da indústria de laticínios.** *Engevista*, v. 16, n.2, p. 221-231, 2014.
- GALAMBOS, I.; MOLINA, J. M.; JÁRAY, P.; VATAI, G.; BEKÁSSY-MOLNÁR, E. **High organic content industrial wastewater treatment by membrane filtration.** *Desalination*, n. 162, p. 117-120, 2004.

- GARDE, W.K.; BUCHBERGER, S.G.; WENDELL, D.; KUPFERLE, M. **Application of *Moringa oleifera* seed extract to treat coffee fermentation wastewater**, *Journal of Hazardous Materials*, v. 329, p. 102-109, 2017.
- GHERNAOUT, D. **The hydrophilic/hydrophobic ratio vs. Dissolved organics removal by coagulation – A review**. *Journal of King Saud University*, n. 26, p. 169-180, 2014.
- GIORDANO, G., **Tratamento e controle de efluentes industriais**. <http://www.Apost_EI_2004_1ABES_Mato_Grosso_UFMTT2> Acesso em 23/06/2012.
- GRUNDL, G.; MULLER, M. TOURAUD, D.; KUNZ, W. **Salting-out and salting-in effects of organic compounds and applications of the salting-out effect of Pentasodium phytate in different extraction processes**. *Journal of Molecular Liquids*, v. 236, p. 368-375, 2017.
- GUO, X.; ZHANG, Z.; FANG, L.; SU, L. **Study on ultrafiltration for surface water by a polyvinylchloride hollow fiber membrane**. *Desalination*, n. 238, p. 183-191, 2009.
- HEREDIA, J. B.; SÁNCHEZ-MARTÍN, J. **Removal of sodium lauryl sulphate by coagulation/flocculation with *Moringa oleifera* seed extract**. *Journal of Hazardous Materials*, v. 164, p. 713-719, 2009.
- HUANG, X.; GAO, B.; WANG, Y.; YUE, Q.; LI, Q.; ZHANG, Y. **Coagulation performance and flocs properties of a new composite coagulant: Polytitanium–silicate–sulfate**. *Chemical Engineering Journal*, n. 245, p. 173-179, 2014.
- JAFELICCI JR, M.; VARANDA, L.C. **O mundo dos colóides**. *Química Nova na Escola*, n. 9, 1999.
- KIM, S.C. **Application of response surface method as an experimental design to optimize coagulation-flocculation process for pre-treating paper wastewater**. *Journal Industrial Engeneering Chemistry*, v. 38, p. 93-102, 2016.

- KONRADT-MORAES, L. C. **Estudos dos processos de coagulação e floculação seguidos de filtração com membranas para obtenção de água potável.** Maringá: Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, 2009. 180 p. Tese (Doutorado).
- KULMYRZAEV, A.; CHANAMAI, R.; MACCLEMENTS, D.J. **Influence of pH and CaCl₂ on the stability of dilute whey protein stabilized emulsions.** *Food Research International*, v. 33, p. 15-20, 2000.
- KUSHWAHA, J.P.; SRIVASTAVA, V.C.; MALL, I.D. **Treatment of dairy wastewater by inorganic coagulants: parametric and disposal studies.** *Water Research*, v. 44, p. 5867-5874, 2010.
- KWAAMBWA, H. M.; RENNIE, A. R. **Interactions of Surfactants with a Water Treatment Protein from Moringa oleifera Seeds in Solution Studied by Zeta-Potential and Light Scattering Measurements.** *Biopolymers*, v. 97, p. 209-218, 2011.
- LÁSZLÓ, Z.; KERTÉSZ, S.; BESZÉDES, S.; HOVORKA-HORVÁTH, S.; SZABÓ, G.; HODÚR, C. **Effect of preozonation on the filterability of model dairy waste water in nanofiltration.** *Desalination*, n. 240, p. 170-177, 2009.
- LIN, T.; LU, Z. CHEN, W. **Interaction mechanisms of humic acid combined with calcium ions on membrane fouling at different conditions in an ultrafiltration system.** *Desalination*, v. 357, p. 26-35, 2015.
- LISTIARINI, K.; CHUN, W.; SUN, D. D.; LECKIE, J. O. **Fouling mechanism and resistance analyses of systems containing sodium alginate, calcium, alum and their combination in dead-end fouling of nanofiltration membranes.** *Journal of Membrane Science*, n. 344, p. 244-251, 2009.
- LUO, J.; DING, L. **Influence of pH on treatment of dairy wastewater by nanofiltration using shear-enhanced filtration system.** *Desalination*, v. 278, p. 150-156, 2011.
- MADRONA, G. S.; SERPELLONI, G. B.; VIEIRA, A. M. S.; NISHI, L.; CARDOSO, K. C.; BERGAMASCO, R. **Study of the effect of saline solution on the**

extration of the *Moringa oleifera* seed's active component for water treatment. *Water Air Soil Pollut*, published online: January, 2010. DOI 10.1007/s11270-009-0309-0.

MÄKELÄ, M. **Experimental design and response surface methodology in energy applications: A tutorial review.** *Conversion and Management*, v. 151, p. 630–640, 2017.

MARKANDEYA; DHIMAN, N.; SHUKLA, S.P.; KISKU, G.C. **Statistical optimization of process parameters for removal of dyes from wastewater on chitosan cenospheres nanocomposite using response surface methodology.** *Journal of Cleaner Production*, v. 149, p. 597-606, 2017.

MATEUS, G. A. P.; FORMENTINI-SCHMITT, D. M.; NISHI, L.; FAGUNDES-KLEN, M. R.; GOMES, R. G.; BERGAMASCO, R. **Coagulation/flocculation with *Moringa oleifera* and membrane filltration for dairy wastewater treatment.** *Water Air Soil Pollut*, 228:342, 2017.

MIERZWA, J. C.; SILVA, M. C. C. DA; RODRIGUES, L. DI B.; HESPANHOL, I.; **Tratamento de água para abastecimento público por Ultrafiltração: avaliação comparativa através dos custos diretos de implantação e operação com os sistemas convencional e convencional com carvão ativado.** *Revista Engenharia Sanitária Ambiental*, v. 13, n. 1, p. 78-87, janeiro-março, 2008.

MIERZWA, J. C.; HESPANHOL, I.; **Água na indústria: uso racional e reúso.** São Paulo: Oficina de Textos, 2005. Cap IV: Técnicas para o tratamento de água na indústria, p. 47-52 e 60-65.

MILLER, S. M.; FUGATE, E. I. CRAVER, E. O.; SMITH, J. A.; ZIMMERMAN, J. B. **Toward understanding the efficacy and mechanism of *Opuntia* spp. As a natural coagulant for potential application in water treatment.** *Environ. Sci. Technol.* v. 42, p. 4274–4279, 2008.

- MO, H.; TAY, K.G.; NG, H.Y. **Fouling of reverse osmosis membrane by protein (BSA): Effects of pH, calcium, magnesium, ionic strength and temperature.** *Journal of Membrane Science*, v. 315, p. 28-35, 2008.
- MOCKAITIS, G. RATUSZNEI, S. M.; RODRIGUES, J. A. D.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. **Anaerobic whey treatment by a stirred sequencing batch reactor (ASBR): effects of organic loading and supplemented alkalinity.** *Journal Environmental Management*, v. 79, n. 2, p. 198-206, 2006.
- MONTGOMERY, D.C. **Design and analysis of experiments**, fourth ed., John Wiley & Sons, New York, 1997.
- MORADI, M.; GHANBARI, F. **Application of response surface method for coagulation process in leachate treatment as pretreatment for Fenton process: biodegradability improvement.** *Journal Water Process Engeneering*, v. 4, p. 67-73, 2014.
- MUTHURAMAN, G.; SASIKALA, S. **Removal of turbidity from drinking water using natural coagulants.** *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 20, p. 1727-1731, 2014.
- MUYIBI, S. A.; EVISON, L. M. **Moringa oleifera seed's for softening hard water.** *Water Research*, v. 29, n. 4, p. 1099-1105, 1995.
- NDABIGENGESERE A.; NARASIAH, K. S. **Quality of water treated by coagulation using Moringa oleifera seeds.** *Water Research*, v. 32 p. 781-791, 1998.
- NDABIGENGESERE, A.; NARASIAH, K. S.; TALBOT, B. G. **Active agents and mechanism of coagulation of the turbid water using Moringa oleifera.** *Water Research*, v. 29, n. 2, p. 703-710, 1995.
- NISHI, L.; VIEIRA, A. M. S.; VIEIRA, M. F.; SILVA, G. F.; BERGAMASCO, R. **Application of hybrid process of coagulation/flocculation and membrane filtration for the removal of protozoan parasites from water.** *Procedia Engineering*, v. 42, p. 148-160, 2012.

- NORDMARK, B.; PRYBYCIEN, T.M.; TILTON, R.D. **Comparative coagulation performance study of *Moringa oleifera* cationic protein fractions with varying water hardness.** *Journal Environmental Chemical Engineering*, v. 4, p. 4690-4698, 2016.
- NOURANI, M.; BAGHDADI, M.; JAVAN, M.; BIDHENDI, G.N. **Production of a biodegradable flocculant from cotton and evaluation of its performance in coagulation-flocculation of kaolin clay suspension: optimization through response surface methodology (RSM).** *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 4, p. 1996-2003, 2016.
- NOVAES, C. G.; YAMAKI, R. T.; DE PAULA, V. F.; DO NASCIMENTO JÚNIOR, B. B.; BARRETO, J. A.; VALASQUES, G. S.; BEZERRA, M. A. **Otimização de métodos analíticos usando metodologia de superfícies de resposta - Parte I: variáveis de processo.** *Revista Virtual de Química*, v. 9, n. 3, 2017.
- OKUDA, T.; BAES, A. U.; NISHIJIMA, W.; OKADA, M. **Improvement of extraction method of coagulation active components from *Moringa oleifera* seed.** *Water Research*, v. 33, p. 3373-3378, 1999.
- OKUDA, T.; BAES, A. U.; NISHIJIMA, W.; OKADA, M. **Coagulation mechanism of salt solution extracted active component in *Moringa oleifera* seeds.** *Water Research*, v. 35, n. 3, p. 830-834, 2001.
- OUAMMOU, M.; TIJANI, N.; CALVO, J.I.; VELASCO, C. **Flux decay in protein microfiltration through charged membranes as a function of pH.** *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 298, p. 267-273, 2007.
- PANESAR, P.S.; KENNEDY J.F.; GANDHI D. N.; BUNKO K. **Bioutilisation of whey for lactic acid production.** *Food Chemistry*, v. 105, p. 1-14, 2007.
- PATTNAIK, R.; YOST, R. S.; PORTER, G.; MASUNAGA, T.; ATTANANDANA, T. **Improving multi-soil-layer (MSL) system remediation of dairy effluent.** *Ecological Engineering*, v. 32, p. 1-10, 2007.
- PEGRAM, L.M.; WENDORFF, T.; ERDMANN, R. SHKEL, I.; BELLISSIMO, D.; FELITSKY, D.J.; RECORD JR., M.T. **Why Hofmeister effects of many salts**

favor proteins folding but not DNA helix formation, *PNAS.*, v. (17) 107, p. 7716-7721, 2010.

PRASAD, R. K. **Color removal from distillery spent wash through coagulation using *Moringa oleifera* seeds: Use of optimum response surface methodology**. *Journal of Hazardous Materials*, n. 165, p. 804-811, 2009.

PRAZERES, A.R.; CARVALHO F.; RIVAS J. **Cheese whey management: A review**. *Journal of Environmental Management*, v. 110, p. 48-68, 2012.

PRAZERES, A.R.; RIVAS, J.; ALMEIDA, M.A.; PATANITA M.; DORES, J.; CARVALHO, F. **Agricultural reuse of cheese whey wastewater treated by NaOH precipitation for tomato production under several saline conditions and sludge management**. *Agricultural Water Management*, v. 167, p. 62-74, 2016.

PULIDO, J. M. O. **A review on the use of membrane technology and fouling control for olive mill wastewater treatment**. *Science of the Total Environment* (in press), doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.09.151, 2015.

RAVAZZINI, A. M.; VAN-NIEUWENHUIJZEN, A.F.V.; VAN-DER-GRAFF, J. H. M. **J. Direct ultrafiltration of municipal wastewater: comparison between filtration of raw sewage and primary clarifier effluent**. *Desalination*, n. 178, p. 51-62, 2005.

RECORD JR, M.T.; ZHANG, W.; ANDERSON, C.F. **Analysis of effects of salts and uncharged solutes on protein and nucleic acid equilibria and processes: a practical guide to recognizing and interpreting polyelectrolyte effects, Hofmeister effects, and osmotic effects of salts**. *Advances in Protein Chemistry*, v. 51, p.281-353, 1998.

RENAULT, F.; SANCEY, B.; BADOT, P. M.; CRINI, G. **Chitosan for coagulation/flocculation processes – An eco-friendly approach**. *European Polymer Journal*, n. 25, p. 1337-1348, 2009.

- RICHTER, C. A.; AZEVEDO NETTO, J. **Tratamento de água, Tecnologia atualizada**. São Paulo: EDGARD BLÜCHER, 2003.
- RIVAS, J. PRAZERES, A. R.; CARVALHO, F.; BELTRÁN, F. **Treatment of cheese whey wastewater: combined coagulation-clocculation and aerobic biodegradation**. *Journal Agricultural Food Chemistry*, v. 58, n. 13, p. 7871-7877, 2010.
- RODRIGUES, M.I.; IEMMA, A.F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos: uma estratégia seqüencial de planejamentos**. 1a. Ed. Campinas, SP. Casa do Pão Editora, 2005.
- SANCHÉZ-SANCHÉZ, A.; GARRIDO, J. M.; MÉNDEZ, R. **A comparative study of tertiary membrane filtration of industrial wastewater treated in a granular and flocculent sludge SBR**. *Desalination*, n. 250, p. 810-814, 2010.
- SANTOS, B.; NASCIMENTO, I. J.; REZENDE, F. A.; CANDIOTO, A. **Processo de industrialização do leite pasteurizado**. VIII Encontro de Engenharia de Produção Agroindustrial, 2013
- SARKAR, B.; CHHAKRABARTI, P. P.; VIJAYKUMAR, A.; KALE, V. **Wastewater treatment in dairy industries — possibility of reuse**. *Desalination*, n. 195, p. 141-152, 2006.
- SUÁREZ, A.; FIDALGO, T.; RIERA, F. A. **Recovery of dairy industry wastewaters by reverse osmosis: Production of boiler water**. *Separation and Purification Technology*, v. 133, p. 204-211, 2014.
- TCHAMANGO, S.; NANSEU-NJIKI, C. P.; NGAMENI, E.; HADJIEV, D.; DARCHEN, A. **Treatment of dairy effluents by electrocoagulation using aluminium electrodes**. *Science of the Total Environment*, n. 408, p. 947-952, 2010.
- TURK, S. S.; PETRINIC, I.; SIMONIC, M. **Laundry wastewater treatment using coagulation and membrane filtration**. *Resources Concervation and Recycling*, n. 44, p. 185-196, 2005.

- VERSIANI, L. C. F. Caracterização das propriedades coagulantes e adsorventes de íons Cd (II) em soluções aquosas apresentadas por biomateriais derivados da *Moringa oleífera*. Minas Gerais, 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Ouro Preto.
- VIEIRA, R. B.; VIEIRA, P. A.; CARDOSO, S. L.; RIBEIRO, E. J.; CARDOSO, V. L. **Sedimentation of mixed cultures using natural coagulation for the treatment of effluents generated in terrestrial fuel distribution terminals.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 231-232, p. 98-104, 2012.
- WEE, S. Y.; ARIS, A.Z. **Endocrine disrupting compounds in drinking water supply system and human health risk implication.** *Environmental International*, v.106, p. 207-233, 2017.
- YADAV, J. S. S.; YANA, S.; PILLI, S.; KUMAR, L.; TYAGI, R. D.; SURAMPALLI, R. Y. **Cheese whey: A potential resource to transform into bioprotein, functional/nutritional proteins and bioactive peptides.** *Biotechnology Advances*, n. 33, p. 756-774, 2015.
- YANG, Z.L.; GAO, B.Y.; YUE, Q.Y.; WANG, Y. **Effect of pH on the coagulation performance of Al-based coagulants and residual aluminium speciation during the treatment of humic acid-kaolin synthetic water.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 178, p. 596-603, 2010.
- YIN, C.Y. **Emerging usage of plant-based coagulants for water and wastewater treatment.** *Process Biochemistry*, v. 46, p. 1437-1444, 2010.
- YURTSEVER, M.; SENGIL, I.A. **Biosorption of Pb (II) ions by modified quebracho tannin resin.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 163, p. 58-64, 2009.

ANEXOS

A – Tabela ANOVA para planejamento 2³

Fatores	g.l	SQ	MSQ	F	p-valor
CM: x1	1	0,180	0,1800	0,0936	0,78857
CaCl2: x2	1	340,605	340,6050	177,0910	0,00559
pH: x3	1	408,980	408,9800	212,6412	0,00467
x1:x2	1	6,845	6,8450	3,5589	0,19986
x1:x3	1	332,820	332,8200	173,0433	0,00572
x2:x3	1	23,805	23,8050	12,3769	0,07215
x1:x2:x3	1	126,405	126,4050	65,7218	0,01487
Regressão	7	1239,639	177,09	11,214	
Curvatura	1	43,530	43,530	22,6324	0,04145
Erro Puro	2	3,847	1,923		
Resíduo	3	47,377	15,792		
Total	10	1287,016	128,701	2,962	-

Sendo os seguintes parâmetros de resíduos:

- Coeficiente de determinação: $R^2=0,9970$;
- Coeficiente de determinação ajustado: $R^2_{ajustado}=0,9850$

Aplicando-se o Teste-F para a Variância Total:

- $F_{calc}=MSQR/MSQr=11,214$
- $F_{tab}(7;3;0,05) = 8,89$

$F_{calc} > F_{tab}$

B – Tabela ANOVA para planejamento 3²

Fatores	g.l	SQ	MSQ	F	p-valor
pH: x1	1	7136,14	7136,142	7251,631	0,000000
pH: (x1) ²	1	3125,12	3125,123	3175,699	0,000000
T sed: (x2) ²	1	64,46	64,463	65,506	0,000000
x1: x2	1	6,75	6,750	6,859	0,017389
X1: (x2) ²	1	3,36	3,361	3,416	0,081086
(x1) ² :x2	1	26,01	26,010	26,431	0,000068
(x1) ² :(x2) ²	1	70,73	70,729	71,874	0,000000
Regressão	7	10432,57	1490,367	1597,39	
Falta ajuste	1	0,02	0,020	0,020	0,888220
Erro Puro	18	17,71	0,984		
Resíduo	19	17,73	0,933		
Total	26	10450,31	401,935		

Parâmetros de resíduos:

Coefficiente de determinação $R^2 = 0,9983$

Coefficiente de determinação ajustado $R^2_{ajustado} = 0,9977$

Teste F:

Regressão

F calc = 1597,39

F tab (7;19,0,05) = 2,54 – logo: Fcalc >>> F tab (1597,39/2,54 = 628,89)

Falta de ajuste

F calc = 0,02

F tab (1;18;0,05) = 4,41 – F calc < F tab – logo, falta de ajuste não significativa.

C – Tabela ANOVA para planejamento 3³

Fatores	g.l	SQ	MSQ	F	p-valor
Moringa: X1	1	14803,71	14803,7	169,4456	0,000000
Moringa: (X1) ²	1	481,36	481,36	5,5098	0,022606
CaCl2: X2	1	2828,46	2828,46	32,3750	0,000001
CaCl2: (X2) ²	1	391,28	391,28	4,4786	0,038947
pH: X3	1	2285,86	2285,86	26,1643	0,000004
pH: (X3) ²	1	1917,43	1917,43	21,9472	0,000019
(X1) ² :X2	1	480,78	480,78	5,5030	0,022685
X1:X3	1	1401,72	1401,72	16,0443	0,000191
X1:(X3) ²	1	5999,18	5999,18	68,6676	0,000000
X2:X3	1	2804,15	2804,15	32,0967	0,000001
Regressão	10	33393,93	3339,393	34,808	
Falta Ajuste	16	1997,96	124,87	1,4293	0,163405
Erro Puro	54	4717,74	87,37	-	-
Resíduo	70	6715,7	95,9386	-	-
Total	80	40109,63	501,37	-	-

$$R^2 = 0,8326 \quad \text{Adj } R^2 = 0,8086 \quad F_{10; 70; 0,05} = 1,968 \quad F_{\text{falta ajuste } 16; 54; 0,05} = 1,834$$

“F” calculado é maior que o valor de “F” tabelado ($34,808/1,968 = 17,69$) e falta de ajuste não significativa.

