

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**PERFORMANCE DO PROCESSO DE
COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO NO TRATAMENTO
DO EFLUENTE LÍQUIDO GERADO NA
GALVANOPLASTIA**

AUTOR: LUIZ GUSTAVO DE LIMA VAZ

Dezembro – 2009
Toledo, PR – Brasil.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**PERFORMANCE DO PROCESSO DE
COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO NO TRATAMENTO
DO EFLUENTE LÍQUIDO GERADO NA
GALVANOPLASTIA**

LUIZ GUSTAVO DE LIMA VAZ

Engenheiro Químico, UNIOESTE, 2007

Orientador: Prof.^a Dra. Márcia Regina Fagundes Klen

Co-orientadores: Prof.^a Dra. Márcia Teresinha Veit

Prof. Dr. Edson Antonio da Silva

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

Dezembro – 2009

Toledo, PR – Brasil.

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

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

V393p Vaz, Luiz Gustavo de Lima
Performance do processo de coagulação/floculação no
tratamento de efluente líquido gerado na galvanoplastia / Luiz
Gustavo de Lima Vaz. -- Toledo, PR : [s. n.], 2009.
83 f.

Orientadora: Dr^a Márcia Regina Fagundes Klen
Co-orientadora: Dr^a. Márcia Teresinha Veit
Co-orientador: Dr^o. Edson Antonio da Silva
Dissertação (Mestre em Engenharia Química) -
Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Campus de Toledo.
Centro de Engenharias e Ciências Exatas.

1. Engenharia química 2. Efluentes industriais -
Tratamento 3. Coagulação e floculação 4. Águas residuais -
Purificação 5. Metais pesados - Remoção 6. Resíduos
industriais – Galvanoplastia 7. Efluentes – Extração -
Quitosana I.Klen, Márcia Regina Fagundes, Orient. II. Veit,
Márcia Teresinha, Orient. III. Silva, Edson Antonio da, Orient.
IV. T.

CDD 20. ed. 660.284245

628.43

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CENTRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão da Tese submetida por Luiz Gustavo de Lima Vaz, à Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em **17 de Dezembro de 2009**.

COMISSÃO JULGADORA

Prof.^a Márcia Regina Fagundes Klen, Dr. Eng.

Orientador

Prof.^a Márcia Teresinha Veit, Dr. Eng.

Co-orientador

Prof. Edson Antônio da Silva, Dr. Eng.

Co-orientador

Prof.^a Rosângela Bergamasco, Dr. Eng.

Membro

Prof. Salah Din Muhamud Hasan, Dr. Eng.

Membro

Prof. Fernando Palu, Dr. Eng.

Membro

"O futuro tem muitos
nomes
para os fracos é o
inalcançável
para os temerosos, o
desconhecido
para os valentes é a
oportunidade".

Victor Hugo

AGRADECIMENTOS

A Deus, em primeiro lugar, pelo dom da vida, saúde, força, oportunidades, pelo Seu encaminhamento deste o início deste Mestrado.

Aos meus pais que incansavelmente me auxiliaram nesta jornada, aos meus irmãos Luiz Donato e Luiz Henrique pela infinita compreensão de minha ausência, pelo amor, carinho e apoio.

A minha querida noiva Andressa, pelo companheirismo, amor e constante incentivo.

Aos orientadores, Márcia Fagundes, Márcia Veit e Edson, pela amizade, acompanhamento, confiança em mim depositada e orientação para que este trabalho fosse realizado da melhor forma possível.

A todos os colegas conquistados ao longo desta caminhada.

A aluna de iniciação científica Giovana pela contribuição nos experimentos.

Ao Capes – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior e ao CNPq - Conselho Nacional de Pesquisa pelo suporte financeiro.

Certamente devo não ter citado alguns nomes de muitos que me ajudaram de maneira direta ou mesmo que indireta neste trabalho, mas agradeço sinceramente a todos.

SUMÁRIO

Lista de Figuras	vi
Lista de Tabelas	viii
Nomenclatura.....	xi
Resumo	xii
Abstract	xiii
1. Introdução	1
2. Revisão Bibliográfica.....	4
2.1 O Processo de Galvanização	4
2.1.1 Zincagem.....	10
2.1.2 Cobreação.....	12
2.1.3 Estanhagem	14
2.1.4 Niquelação.....	15
2.1.5 Cromagem	16
2.2 Efluentes do Processo de Galvanização.....	17
2.2.1 Tratamento de Efluentes do Processo de Galvanização por Diferentes Processos	19
2.3 Coagulação/Floculação	21
2.3.1 Mecanismos de Coagulação	22
2.3.1.1 Compressão da Camada Difusa	22
2.3.1.2 Adsorção e Neutralização de Carga.....	23
2.3.1.3 Varredura	23
2.3.1.4 Adsorção e Formação de Pontes	23
2.4 Coagulantes	23
2.4.1 Coagulantes Inorgânicos	24
2.4.1.1 Sulfato de Alumínio.....	24

2.4.1.2 Cloreto Férrico	25
2.4.2 Coagulantes Orgânicos.....	25
2.4.2.1 <i>Moringa oleifera</i> Lam.....	26
2.4.2.2 Quitosana	27
2.4.2.1 Tanfloc SG e Acquapol C1	27
2.5 Planejamento Experimental	28
3. Materiais e Métodos	30
3.1 Materiais	30
3.1.1 Caracterização do Efluente de Galvanoplastia.....	30
3.1.2 Soluções Coagulantes.....	30
3.1.2.1 Solução Padrão de Sulfato de Alumínio	30
3.1.2.2 Solução Padrão de Cloreto Férrico	31
3.1.2.3 Solução Padrão de <i>Moringa oleifera</i> Lam.....	31
3.1.2.4 Solução Padrão de Quitosana	31
3.1.2.5 Solução Padrão de Tanfloc SG e Acquapol C1	31
3.2 Métodos.....	31
3.2.1 Testes de Precipitação	31
3.2.2 Ensaios de Coagulação/Floculação	32
3.2.2.1 Ensaios Preliminares.....	32
3.2.2.2 Planejamento Experimental	33
4. Resultados e Discussão	37
4.1 Caracterização do Efluente	37
4.2 Testes de Precipitação	38
4.3 Ensaios de Coagulação/Floculação.....	38
4.3.1 Planejamento de Plackett e Burman (PB12).....	45
4.3.2 Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR)	52

5. Conclusões	72
6. Sugestões.....	74
7. Bibliografia.....	75
Apêndice	80
Anexo	83

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fluxograma de um processo de galvanoplastia com indicação dos pontos de geração de efluentes.....	6
Figura 2. Aparato experimental utilizado nos ensaios de coagulação/floculação	32
Figura 3. Porcentagem de remoção de cor (a) e turbidez (b) em tempos de sedimentação distintos utilizando sulfato de alumínio em diferentes concentrações	39
Figura 4. Porcentagem de remoção de cor (a) e turbidez (b) em tempos de sedimentação distintos utilizando cloreto férrico em diferentes concentrações.....	40
Figura 5. Porcentagem de remoção de cor (a) e turbidez (b) em tempos de sedimentação distintos utilizando quitosana em diferentes concentrações	41
Figura 6. Porcentagem de remoção de cor (a) e turbidez (b) em tempos de sedimentação distintos utilizando sementes de moringa em diferentes concentrações.....	42
Figura 7. Porcentagem de remoção de cor (a) e turbidez (b) em tempos de sedimentação distintos utilizando Tanfloc SG em diferentes concentrações.....	43
Figura 8. Porcentagem de remoção de cor (a) e turbidez (b) em tempos de sedimentação distintos utilizando Acquapol C1 em diferentes concentrações	44
Figura 9. Gráficos de Pareto para as respostas a) cor, b) turbidez, c) sólidos sedimentáveis e d) DQO do coagulante quitosana, para nível de significância de 5%	52
Figura 10. Gráfico de Pareto para a resposta cor utilizando o coagulante quitosana com nível de significância de 5%	56
Figura 11. Gráfico dos valores preditos versus resíduos para a resposta cor	57
Figura 12. Gráfico da probabilidade normal dos resíduos para a resposta cor.....	57
Figura 13. Superfície de resposta TMR versus C para a resposta cor	58
Figura 14. Superfície de resposta TML versus C para a resposta cor	59
Figura 15. Superfície de resposta TML versus TML para a resposta cor	59
Figura 16. Gráfico de Pareto para a resposta turbidez utilizando o coagulante quitosana com nível de significância de 5%	61
Figura 17. Gráfico dos valores preditos versus resíduos para a resposta turbidez	62

Figura 18. Gráfico da probabilidade normal dos resíduos para a resposta turbidez.....	62
Figura 19. Superfície de resposta TMR versus C para a resposta turbidez	63
Figura 20. Superfície de resposta TML versus C para a resposta turbidez	63
Figura 21. Superfície de resposta TML versus TML para a resposta turbidez	64
Figura 22. Gráfico de Pareto para a resposta DQO utilizando o coagulante quitosana com nível de significância de 5%	65
Figura 23. Gráfico dos valores preditos versus resíduos para a resposta DQO.....	66
Figura 24. Gráfico da probabilidade normal dos resíduos para a resposta DQO	66
Figura 25. Superfície de resposta TMR versus C para a resposta DQO	67
Figura 26. Superfície de resposta TML versus C para a resposta DQO.....	68
Figura 27. Superfície de resposta TML versus TML para a resposta DQO.....	68
Figura 28. Gráficos estatísticos para a função desirability global.....	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Soluções típicas de deposição de zinco	11
Tabela 2. Soluções típicas de deposição de cobre	13
Tabela 3. Soluções típicas de deposição de estanho.....	14
Tabela 4. Soluções típicas de deposição de níquel.....	16
Tabela 5. Concentração de cada coagulante utilizado nos ensaios de coagulação/ floculação.....	32
Tabela 6. Concentrações de coagulante utilizadas no PB12	34
Tabela 7. Valores das variáveis utilizadas no PB 12.....	34
Tabela 8. Matriz do planejamento saturado de Plackett e Burman (PB12).....	35
Tabela 9. Parâmetros caracterizados das águas de lavagem do efluente coletado de galvanoplastia.....	37
Tabela 10. Maior porcentagem de remoção de cor e turbidez, faixa de trabalho e tempo de sedimentação de cada agente coagulante/floculante	44
Tabela 11. Matriz com resultados das porcentagens de remoção de cor, turbidez e DQO e geração de sólidos sedimentáveis para o coagulante Sulfato de Alumínio no PB12	45
Tabela 12. Matriz com resultados das porcentagens de remoção de cor, turbidez e DQO e geração de sólidos sedimentáveis para o coagulante Cloreto Férrico no PB12	46
Tabela 13. Matriz com resultados das porcentagens de remoção de cor, turbidez e DQO e geração de sólidos sedimentáveis para o coagulante Quitosana no PB12.....	47
Tabela 14. Matriz com resultados das porcentagens de remoção de cor, turbidez e DQO e geração de sólidos sedimentáveis para o coagulante sementes de <i>Moringa oleifera</i> Lam no PB12	48
Tabela 15. Matriz com resultados das porcentagens de remoção de cor, turbidez e DQO e geração de sólidos sedimentáveis para o coagulante Tanfloc SG no PB12	49
Tabela 16. Matriz com resultados das porcentagens de remoção de cor, turbidez e DQO e geração de sólidos sedimentáveis o coagulante Acquapol C1 no PB12.....	50
Tabela 17. Concentrações e variáveis utilizadas no DCCR	53

Tabela 18. Matriz do Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR).....	53
Tabela 19. Matriz do DCCR com resultados de cor, turbidez, sólidos sedimentáveis e DQO para o coagulante Quitosana.....	54
Tabela 20. Tabela de efeitos gerada pelo programa estatístico para a resposta cor (intervalo de confiança de 95%)	55
Tabela 21. Análise de variância (ANOVA) para a resposta cor (intervalo de confiança de 95%)	56
Tabela 22. Tabela de efeitos gerada pelo programa estatístico para a resposta turbidez (intervalo de confiança de 95%).....	60
Tabela 23. Análise de variância (ANOVA) para a resposta turbidez (intervalo de confiança de 95%).....	61
Tabela 24. Tabela de efeitos gerada pelo programa estatístico para a resposta DQO (intervalo de confiança de 95%).....	64
Tabela 25. Análise de variância (ANOVA) para a resposta DQO (intervalo de confiança de 95%)	65
Tabela 26. Características do efluente após ensaio de coagulação/floculação utilizando as condições otimizadas pelo software	70
Tabela A-1. Porcentagem de remoção de cor e turbidez utilizando Sulfato de Alumínio em diferentes tempos de sedimentação	80
Tabela A-2. Porcentagem de remoção de cor e turbidez utilizando Cloreto Férrico em diferentes tempos de sedimentação	80
Tabela A-3. Porcentagem de remoção de cor e turbidez utilizando Quitosana em diferentes tempos de sedimentação	81
Tabela A-4. Porcentagem de remoção de cor e turbidez utilizando sementes de Moringa em diferentes tempos de sedimentação	81
Tabela A-5. Porcentagem de remoção de cor e turbidez utilizando Tanfloc SG em diferentes tempos de sedimentação	82
Tabela A-6. Porcentagem de remoção de cor e turbidez utilizando Acquapol C1 em diferentes tempos de sedimentação	82

Tabela A-7. Valores de F tabelado para o teste F com nível de significância de 5% 83

NOMENCLATURA

TMR	Tempo de Mistura Rápida	min
TML	Tempo de Mistura Lenta	min
VMR	Velocidade de Mistura Rápida	rpm
VML	Velocidade de Mistura Lenta	rpm
C	Concentração	ppm
PB	Planejamento Saturado de Plackett e Burman	
DCCR	Delineamento Composto Central Rotacional	
F_{calc}	F calculado	
F_{Tab}	F tabelado	
SQ_{reg}	Soma Quadrática da Regressão	
MQ_{reg}	Média Quadrática da Regressão	
MQ_{res}	Média Quadrática dos Resíduos	
GL	Graus de Liberdade	

VAZ, Luiz Gustavo de Lima. Performance do Processo de Coagulação/Floculação no Tratamento do Efluente Líquido Gerado na Galvanoplastia. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná.

RESUMO

Os processos de galvanização geram efluentes com elevados teores de metais pesados e grande quantidade de materiais dissolvidos e suspensos, ocasionando altos valores de cor e turbidez, respectivamente. Devido a estas características o efluente das indústrias de galvanoplastia requerem processos eficientes para alcançar os níveis de concentração e parâmetros físico-químicos recomendados pela legislação ambiental. Neste contexto o presente trabalho avaliou a eficiência de coagulantes orgânicos (sementes de *Moringa oleifera* Lam, quitosana, Tanfloc SG e Acquapol C1) e inorgânicos (sulfato de alumínio e cloreto férrico) na primeira etapa de tratamento de efluente de galvanoplastia, por meio de um planejamento de Plackett e Burman (PB12) seguido de um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR). As seguintes variáveis foram estudadas: concentração (C), velocidade de mistura rápida (VMR) e lenta (VML) e tempo de mistura rápida (TMR) e lenta (TML), com 30 min de sedimentação, sendo as variáveis de resposta analisadas para cada coagulante: cor, turbidez, sólidos sedimentáveis e DQO. Dentre os agentes coagulantes/floculantes testados, após a realização do PB12, a melhor combinação de resultados para a remoção dos parâmetros estudados ocorreu com a quitosana. As condições operacionais otimizadas pelo programa estatístico foram: TMR de 100 rpm, TML de 20 rpm, VMR e VML de 6 e 30 min, respectivamente, concentração de 12,67 ppm e tempo de sedimentação de 30 min. Nestas condições espera-se remover 89,44% de cor, 96,87% de turbidez e 35,81% de DQO. Com base nos resultados obtidos a quitosana se apresentou um coagulante promissor para o tratamento do efluente de galvanoplastia.

VAZ, Luiz Gustavo de Lima. Performance Process Coagulation/Flocculation in the Treatment of Effluent Generated in Electroplating. 2009. Dissertation (Master in Chemical Engineering) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná.

ABSTRACT

The process of electroplating effluents with high levels of heavy metals and large amounts of dissolved and suspended materials, resulting in high values of color and turbidity, respectively. Because of these characteristics, the effluent of electroplating industries require efficient processes to achieve the levels of concentration and physical and chemical parameters recommended by the environmental legislation. In this context we evaluated the efficiency of organic coagulants (seeds of *Moringa oleifera* Lam, chitosan, Tanfloc SG and Acquapol C1) and inorganic (aluminum sulfate and ferric chloride) in the first stage of wastewater treatment of electroplating through a planning saturated Plackett and Burman (PB12) followed by a central composite rotational design (DCCR). The following variables were studied: concentration (C), velocity of rapid mixing (VMR) and slow (VML) and time of rapid mix (TMR) and slow (TML), with 30 min of sedimentation, and the response variables analyzed for each coagulant: color, turbidity, settleable solids and COD. Among the agents coagulants/flocculants tested after the completion of PB12, the best combination of results for the removal of the studied parameters occurred with chitosan. The operating conditions were optimized by the statistical program: TMR of 100 rpm, TML of 20 rpm, VMR and VML of 6 and 30 min, respectively, concentration of 12.67 ppm and sedimentation time of 30 min. These conditions it is expected to remove 89.44% of color, 96.87% of turbidity and 35.81% of COD. Based on the results obtained chitosan presented a promising coagulant to the wastewater treatment of electroplating.

1. INTRODUÇÃO

A degradação dos recursos hídricos nas últimas décadas tem despertado a atenção da comunidade mundial, em virtude do comprometimento da quantidade e qualidade da água.

Devido ao custo oneroso para o tratamento das águas e a deterioração dos recursos hídricos, os órgãos fiscalizadores estão estabelecendo Leis e Normas Ambientais cada vez mais restritivas quanto ao despejo de efluentes.

No Brasil, a legislação federal Resolução nº 357, de 17/03/05 do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. O Artigo 24 estabelece que: o descarte de efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderá ser feito direta ou indiretamente, nos corpos de água, após o devido tratamento e desde que obedeçam as condições, padrões e exigências dispostas nesta Resolução e em outras normas aplicáveis.

Diversos ecossistemas aquáticos são comumente contaminados por efluentes contendo metais pesados e elevada concentração de substâncias, tais como nitrogênio, fósforo, compostos orgânicos, gerando grande quantidade de materiais dissolvidos e suspensos, ocasionando altos índices de cor e turbidez.

A água que possui turbidez faz com que as partículas em suspensão reflitam a luz, fazendo com que esta não chegue aos organismos aquáticos, já a cor nas águas acaba por suprimir os processos fotossintéticos nos cursos d'água (DA SILVA *et al.*, 2004). A alta toxicidade e o efeito cumulativo nos níveis tróficos das cadeias alimentares é causada por metais pesados, sendo por este motivo a legislação de controle de emissão extremamente rigorosa com estes poluentes, que apresentam periculosidade tanto ao ecossistema como à saúde humana.

Neste contexto, os processos de galvanização geram em geral graves problemas de poluição nos ecossistemas aquáticos devido aos seus despejos conterem metais pesados e grande quantidade de materiais dissolvidos e suspensos, ocasionando altos valores de cor e turbidez, respectivamente.

A indústria da galvanoplastia se apresenta como uma fonte geradora de efluentes contendo metais pesados (cromo, cobre, zinco, níquel, cádmio, chumbo), uma vez que

emprega em seus processos de eletrodeposição uma variedade de soluções metálicas e um volume considerável de águas de lavagem que, dependendo do porte da indústria, situa-se entre 250 e 2.000 L/h, havendo instalações em que esta quantidade ultrapassa os 10.000 L/h (BRAILE & CAVALCANTI, 1993). Em relação à vazão dos efluentes, estes variam consideravelmente, dependendo do tamanho das seções de galvanização, havendo relatos desde 8 até 1500 m³/dia (VEIT, 2006).

Vários são os processos convencionais de tratamento disponíveis para a remoção de metais dissolvidos em efluentes líquidos industriais, entre eles pode-se citar a precipitação química (seguida de coagulação e floculação), a evaporação, a troca iônica (adsorventes orgânicos naturais ou resinas), as tecnologias de membrana (ultrafiltração, eletrodialise e osmose inversa), os processos eletroquímicos e os de adsorção.

Tradicionalmente, entre os processos convencionais de remoção de metais pesados de soluções, o processo de precipitação química é o mais utilizado pelas indústrias de tratamento de superfícies (aproximadamente 75%), uma vez que se apresenta como um método relativamente simples e econômico, com o inconveniente de gerar grandes quantidades de lodo (COSTA, 1998; VEIT, 2006).

O processo de precipitação química é indicado para efluentes contendo altas concentrações de metais (>100 mg/L), pois em concentrações diluídas o precipitado apresenta baixa cinética de sedimentação, havendo necessidade da adição extra de outros sais (como FeCl₃ e Al₂(SO₄)₃) ou de polieletrólitos (COSTA, 1998). São comumente utilizados como agentes neutralizantes, hidróxidos, carbonatos, sulfetos ou alguma combinação destes (COSTA, 1998). Geralmente a primeira etapa do tratamento de efluentes contendo metais pesados é a coagulação química a qual provavelmente influencia significativamente as etapas de tratamento subsequentes. Dada a importância deste processo de separação é fundamental estudos do comportamento dos agentes coagulantes nesta etapa. Existem vários tipos de coagulantes de origem química e vegetal. Os principais coagulantes químicos utilizados são: sulfato químico, cloreto férrico, hidroxicloreto de alumínio e sulfato férrico (PAVANELLI, 2001).

Devido a inconvenientes do uso de coagulantes químicos no processo de coagulação, a citar, a geração de um lodo químico não biodegradável, pesquisas têm apontado o uso de biopolímeros no tratamento de diversos tipos de efluentes.

Alguns biopolímeros estão sendo investigados mais intensamente que outros, como é o caso da *Moringa oleifera* Lam (DA SILVA *et al.*, 2003) e da Quitosana (MORAES *et al.*, 2005). Em geral, os estudos são aplicados ao tratamento de águas para fins potáveis.

Assim, há lacunas sobre o conhecimento acerca da aplicação de biopolímeros, em especial os de origem vegetal, no tratamento de diferentes águas residuárias industriais (DA SILVA *et al.*, 2003).

A concentração de metais pesados nos efluentes de galvanoplastia é elevada, o efluente depois de submetido ao tratamento primário ainda apresenta concentrações de metais pesados acima dos padrões permitidos para emissão em corpos receptores, desta forma torna-se necessário uma etapa subsequente de tratamento para garantir que sejam alcançados os níveis de concentrações exigidos pelas leis ambientais.

O presente trabalho teve como objetivo principal estudar o processo de coagulação/floculação no tratamento primário do efluente líquido de galvanoplastia. Este objetivo geral encontra-se dividido nos seguintes objetivos específicos:

- ✓ Avaliar a eficiência de coagulantes orgânicos (quitosana, sementes de *Moringa oleifera* Lam, Tanfloc SG e Acquapol C1) e inorgânicos (sulfato de alumínio e cloreto férrico) utilizados no processo coagulação/floculação;
- ✓ Determinar as condições ótimas operacionais (C, TMR, TML, VMR e VML) do processo de coagulação/floculação, utilizando a ferramenta estatística de planejamento experimental.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O PROCESSO DE GALVANIZAÇÃO

São diversas as indústrias de grande escala que produzem efluentes com metais pesados dissolvidos por consequência de seus processos. Destacam-se as indústrias de mineração, as termoelétricas, os curtumes e as de galvanoplastia.

Os efluentes líquidos das indústrias ou dos setores de eletrodeposição, anodização e outros tratamentos de superfícies metálicas são constituídos, principalmente, pelas águas de lavagem de peças que seguem as operações de desengraxe alcalino, decapagem ácida e eletrodeposição (METCALF & EDDY, 1991). Estes poluentes são tóxicos e não biodegradáveis, tendem a permanecer no meio indefinidamente, circulando e eventualmente acumulando durante toda a cadeia alimentar, conduzindo a perigos sérios ecológicos e a saúde humana em consequência de sua solubilidade e mobilidade (VIJAYARAGHAVAN *et al.*, 2005).

No Brasil, segundo a legislação federal Resolução nº 357, de 17/03/05 do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e de outras providências. Assim, normatiza seu Artigo 24: o efluente de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados direta ou indiretamente, nos corpos de água, após o devido tratamento e desde que obedeçam as condições, padrões e exigências dispostas nesta Resolução e outras normas aplicáveis. Segundo esta Resolução, os valores máximos dos parâmetros inorgânicos de lançamento de efluentes tais como: os íons metálicos cromo, cobre, zinco, níquel e estanho são: 0,5 mg/L para o cromo, 1,0 mg/L para o cobre, 5,0 mg/L para o zinco, 2,0 mg/L para o níquel e 4,0 mg/L para estanho.

Os processos de galvanização geram em geral graves problemas de poluição nos ecossistemas aquáticos devido os seus despejos, por conterem metais pesados e apresentarem ainda grande quantidade de materiais dissolvidos e suspensos, ocasionando altos valores de cor e turbidez, respectivamente.

As indústrias de galvanoplastia dedicam-se ao tratamento de superfícies metálicas ou plásticas, com materiais diversos, tais como: cádmio, cobre, níquel, estanho, ouro, prata,

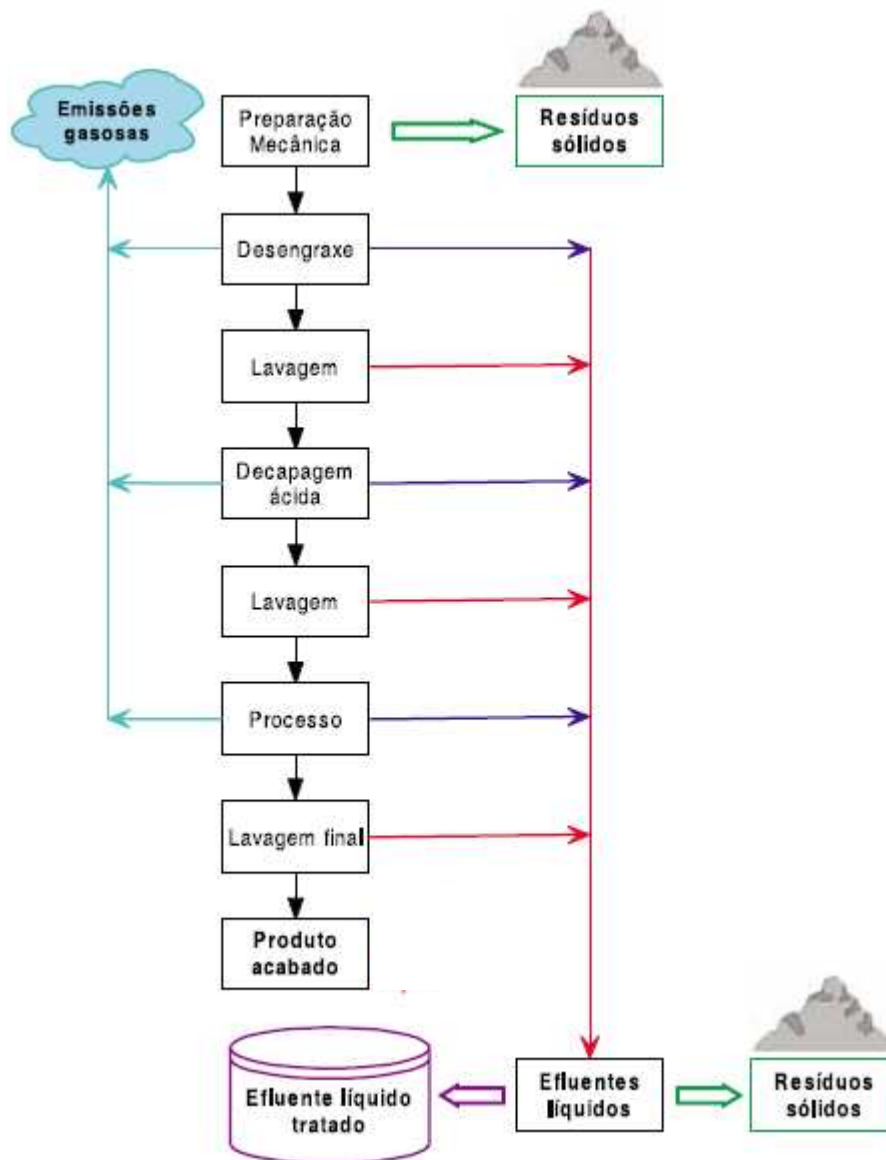
cromo ou zinco, mediante processos químicos ou eletrolíticos (PASQUALINI, 2004), permitindo, assim, principalmente um aumento na resistência à corrosão da peça.

Os objetivos da utilização do tratamento de superfície são a proteção à corrosão, acabamentos decorativos e acabamentos funcionais. Como principais razões para a utilização da eletrodeposição galvânica sobre peças metálicas, pode-se destacar (Verlag (1973) citado por VEIT (2006)):

- melhorar a aparência;
- prevenir a corrosão do material base;
- promover resistência ao desgaste e a incidência de manchas;
- mudar o coeficiente de atrito;
- mudar as propriedades elétricas superficiais;
- alterar o comportamento superficial com relação aos agentes pigmentantes;
- prevenir a carbonização;
- alterar dimensões.

A galvanoplastia é um processo químico que consiste no depósito de finas camadas de um metal sobre superfícies de corpos metálicos ou não, por meios químicos ou eletroquímicos, a partir de soluções aquosas que contêm metais, tais como, o cromo, o níquel, o cobre, o zinco, o cádmio, entre outros, seguidos de enxágues com água para limpeza (COSTA, 1998).

O processo de galvanização, basicamente envolve uma sequência de banhos consistindo de etapas de pré-tratamento, de revestimento e de conversão de superfície. Entre estas etapas, a peça sofre um processo de lavagem. Desta forma, são originados efluentes líquidos, emissões gasosas e resíduos sólidos que necessitam de tratamento específico (CPRH, 2001). No fluxograma apresentado pela Figura 1, são mostrados os pontos de geração de poluente de um típico processo.



Fonte: CPRH (2001)

Figura 1. Fluxograma de um processo de galvanoplastia com indicação dos pontos de geração de efluentes

A tecnologia da galvanização é semelhante para todos os metais base, diferindo somente em detalhes de operações. Em todos os tratamentos de superfície metálica, a superfície a ser recoberta deve estar limpa, isto é, isenta de qualquer substância estranha, esta condição é fundamental para que se consiga um revestimento de boa aderência, uniforme e aparência. O processo de preparação da superfície consiste, basicamente, das seguintes etapas (CPRH, 2001):

- ✓ Acabamento mecânico;

- ✓ Remoção de óleos e graxas (desengraxe);
- ✓ Remoção de camada de óxido (decapagem).

O acabamento mecânico se faz necessário para dar a uma peça estampada, fundida, forjada, extrudada, injetada, etc., condições de perfeição técnica para receber um acabamento superficial decorativo, protetor ou funcional (Verlag (1973) citado por VEIT (2006)). Este acabamento consiste de três etapas: escovação, lixamento e polimento (CPRH, 2001).

A escovação tem a finalidade de remover camadas de óxido, resíduos de tinta, resíduos de solda, para isso normalmente se utilizam escovas de aço ou latão (CPRH, 2001).

O lixamento remove rebarbas e dá acabamento em quinas, sendo também utilizado para a remoção de camadas mais aderentes de óxido ou de excesso de soldas e nivelamento. Nessa etapa, são utilizados rolos de esmeril ou de lixas, lixas de correia, dentre outras formas (CPRH, 2001).

O polimento permite deixar a superfície da peça extremamente lisa, sob o ponto de vista macroscópico, reduzindo com isso a área a ser tratada, pois uma superfície lisa necessita uma quantidade menor de metal a ser depositado em relação a uma superfície áspera. A superfície não apresentando fissuras, poros ou frisos, também evita que íons fiquem retidos nesses locais, facilitando a posterior oxidação, ou então graxas que impeçam um contato elétrico perfeito (Verlag (1973) citado por VEIT (2006)). Neste processo, são utilizados rolos de feltro, tecido simples, tecido e sisal. O material abrasivo é transferido para esses rolos, através de barras abrasivas, compostas por um material aglomerante e o abrasivo. Os abrasivos utilizados são: esmeril (óxido de alumínio e de ferro com 57 a 75 % de óxido de alumínio), corundum (óxido de alumínio natural), carbeto de silício e alumina (óxido de alumínio artificial). Dentre estes abrasivos, o mais utilizado é a alumina (CPRH, 2001).

Após o pré-tratamento mecânico as peças são submetidas ao pré-tratamento químico chamado desengraxamento. O desengraxamento funciona como uma etapa preliminar e obrigatória para a deposição, atuando de forma específica e, visa a eliminar óleos e graxas que se encontram aderidos às peças metálicas. Tais contaminantes são provenientes de diversas fontes: do contato com as mãos; de óleos empregados para proteção durante o armazenamento e o transporte; de óleos usados nas operações de corte;

de estampagem; de trefilagem; de pastas de polimento, etc. (Okubo (2002) citado por VEIT (2006)).

Para as diferentes propriedades das graxas e óleos que aderem aos metais, três processos principais de desengraxamento são usados na prática: com solventes orgânicos ou emulsões, o alcalino e o alcalino eletrolítico.

O desengraxamento com solventes tem se ampliado nos últimos anos devido à eliminação simples e rápida de toda classe de óleos e graxas, entretanto, apresenta como desvantagem o seu alto custo e a sua toxidez (cancerígeno). Já o desengraxamento com emulsões apresenta uma qualidade insuficiente para a posterior eletrodeposição, necessitando ainda de um desengraxamento mais fino, alcalino por imersão e/ou eletrolítico (Okubo (2002) citado por VEIT (2006)). Exemplos típicos de solvente utilizados são o tri e tetracloroetileno e o percloroetileno (CPRH, 2001).

O desengraxe alcalino de forma geral, remove a maior parte dos resíduos de óleo e de graxas, mas uma fina camada de resíduos persiste sobre a superfície da peça. Como o processo de revestimento necessita de uma superfície isenta desses resíduos, faz-se necessário realizar um segundo processo para a remoção total desses resíduos. Normalmente, o desengraxamento eletrolítico é empregado após o desengraxamento a quente (alcalino), com o propósito de formar uma superfície metálica microscopicamente limpa e totalmente molhada, o que permite uma galvanização isenta de manchas e com boa aderência. O desengraxante alcalino é composto por soluções quentes de sais e bases com as mais diversas composições, sendo os principais ingredientes, hidróxidos, carbonatos, fosfatos, silicatos e boratos (todos de sódio) juntamente com detergentes e outras substâncias tensoativas e pode ser aplicado de forma manual ou por imersão. O processo a ser utilizado dependerá da natureza do substrato e dos resíduos a serem removidos. Em geral, um banho de desengraxe dura cerca de duas semanas. Após esse período, há o descarte do banho (CPRH, 2001; VERLAG, 1973; Okubo (2002) citado por VEIT (2006)).

O banho de desengraxamento eletrolítico geralmente utiliza uma solução à base de compostos de cianeto ou sais de sódio. Este banho eletrolítico pode ser anódico, quando utiliza soluções ácidas, ou catódico, quando utiliza soluções alcalinas. O desengraxamento alcalino apresenta a composição dos banhos praticamente com as mesmas propriedades mencionadas para os banhos alcalinos, sendo considerado como uma combinação do processo alcalino com corrente elétrica (contínua) (Verlag (1973) citado por VEIT (2006)).

Em geral, este processo é considerado o mais eficiente devido à formação de gases (H_2 ou O_2), que arrastam as impurezas retidas em regiões de difícil acesso (CPRH, 2001).

A etapa de decapagem ácida consiste na remoção de óxidos, hidróxidos ou outros tipos de impurezas sólidas pela imersão da peça em uma solução ácida.

O processo decapante mais empregado utiliza soluções aquosas diluídas de ácidos minerais, tensoativos e inibidores. Os inibidores são substâncias que impedem a ação do ácido sobre o metal sem interferir na dissolução dos óxidos, e os agentes tensoativos são substâncias que reduzem a tensão superficial, facilitando a penetração e a molhabilidade, eliminando alguma sujeira orgânica superficial; os ácidos mais comumente usados na prática são os ácidos sulfúrico e clorídrico (Okubo (2002) citado por VEIT (2006)).

A operação de decapagem pode ser muito acelerada com o emprego de corrente elétrica, o que constitui a decapagem eletrolítica. Neste processo, o oxigênio e o hidrogênio desenvolvidos pela eletrólise ajudam mecanicamente a remoção da camada de óxido, ao mesmo tempo em que a solução decapante atua quimicamente na dissolução deste óxido.

Segundo Verlag (1973) citado por VEIT (2006), devido ao desenvolvimento da técnica e dos processos, torna-se difícil traçar uma separação nítida dos conceitos de “desengraxar” e “decapar”, uma vez que existem banhos desengraxantes com ação desoxidante, bem como banhos decapantes com propriedades desengraxantes.

Em cada estágio químico ou eletrolítico, um pouco de líquido permanecerá sobre a peça metálica, necessitando ser removido ou deslocado por meio de uma boa lavagem, para que não ocorra a subsequente contaminação dos banhos e o comprometimento do processo de eletrodeposição. A quantidade de líquido, introduzida ou carregada, depende de diversos fatores, entre eles pode-se citar: a forma e colocação das peças (bordos, furos e lugares ocultos), o tempo de espera entre um estágio e outro, concentração, temperatura, viscosidade, ou tensão superficial do líquido, e filmes que restam sobre a superfície metálica (Verlag (1973) citado por VEIT (2006)).

O processo propriamente dito de galvanização se inicia após a completa remoção de poeira, óleo, ferrugem ou outras impurezas (principalmente óxidos), e da perfeita lavagem das peças para remoção dos produtos desengraxantes e/ou decapantes.

No revestimento da superfície (eletrodeposição de metais) à deposição eletrolítica, o processo é dado pela aderência do metal que se desprende do ânodo atravessando o banho, a qual se chama de eletrólito, pela ação da eletricidade (PASQUALINI, 2004). A

habilidade de um banho produzir uma camada de revestimento com espessura relativamente uniforme numa superfície metálica com geometria macroscopicamente complexa é denominada poder de penetração. Geralmente os banhos ácidos de sais simples apresentam um baixo poder de penetração, enquanto que os banhos alcalinos de sais complexos apresentam um alto poder de penetração (Okubo (2002) citado por VEIT (2006)).

A forma e a estrutura de um depósito metálico obtido eletroliticamente depende não somente do metal base e do eletrodepositado, mas também das condições em que se processa a eletrólise. Uma grande diversidade de estruturas dos depósitos metálicos, desde depósitos lisos, aderentes e regulares, até os arborescentes formados de grossos cristais sobrepostos, podem ser obtidos variando-se as condições de eletrólise (temperatura, densidade de corrente, pH, agitação) (Verlag (1973) citado por VEIT (2006)).

No processo de eletrodeposição, geralmente, a qualidade do acabamento superficial é atribuída a duas propriedades dos banhos, o nivelamento (micro-penetração) e o abrillantamento. A adição de niveladores aos banhos eletrolíticos permite atenuar ou eliminar as microirregularidades superficiais presentes no substrato, e a adição de abrillantadores permite a obtenção de depósitos brilhantes (Okubo (2002) citado por VEIT (2006)).

Entre os vários tipos de processos de tratamento de superfícies disponíveis (zincagem, cobreagem, estanhagem, niquelação, cromagem, etc), cada um segue, após a limpeza mecânica e química da peça ou metal base, uma seqüência de banhos eletrolíticos específicos. Dependendo do tipo de acabamento metálico, efluentes líquidos com características diversas são gerados, em decorrência principalmente das águas de lavagem (VEIT, 2006).

2.1.1 ZINCAGEM

O zinco é um metal de cor cinza, sendo um dos elementos mais encontrados na terra. Pode ser encontrado no ar, no solo, na água e está naturalmente presente nos alimentos. Bastante mole e tem como propriedade mais importante a proteção à corrosão de substratos de ferro. O zinco se distribui pelo ar, pela água e pelo solo como resultado de processos naturais e atividades humanas. Grande quantidade deste elemento entra no ambiente como resultado de atividades antropogênicas, como mineração, purificação do

zinco, chumbo, cádmio, produção de aço, queima de carvão e de lixo. O lixo das indústrias químicas, o esgoto doméstico e corrente de água de solos contendo zinco pode transportar zinco para as águas (CPRH, 2001; AZEVEDO & CHASIN, 2003).

O zinco é um elemento essencial para o crescimento, porém, em concentrações acima de 5,0 mg/L, confere sabor à água e uma certa opalescência a águas alcalinas. Apresenta efeito tóxico sobre os peixes, assim como sobre as algas. Entretanto, o zinco em quantidades adequadas é um elemento essencial e benéfico para o metabolismo humano, sendo que a atividade da insulina e diversos compostos enzimáticos dependem da sua presença (LEE, 2000).

O processo de zincagem é o mais empregado, em vista da fácil aplicação, resultando em produtos mais baratos do que os obtidos por outros tipos de revestimentos similares, além do fato de não ocasionar problemas de aderência. A aplicação da camada de zinco pode ser feita eletroliticamente ou quimicamente (zincagem a fogo), sendo esta última feita a altas temperaturas (em torno de 500°C). Por esse motivo, a zincagem eletrolítica é feita quando a peça sofre deformações, quando aquecida (CPRH, 2001).

Para aumentar a resistência à corrosão branca e à abrasão da camada de zinco e melhorar o seu aspecto visual, realiza-se a cromatização após a zincagem. A camada formada tem diferentes colorações, dependendo da espessura da mesma. Caracteriza-se por ser de cor iridiscente (CPRH, 2001).

Na Tabela 1 são apresentadas as soluções típicas de deposição de zinco.

Tabela 1. Soluções típicas de deposição de zinco

Soluções	Composição da Solução	Condições de Operação
Solução alto cianeto	Zn	20 a 49 g/L
	NaCN	40 a 140 g/L
	NaOH	60 a 120 g/L
Solução baixo cianeto	Zn	5 a 15 g/L
	NaCN	5 a 15 g/L
	NaOH	70 a 100 g/L
Solução cloreto	Zn	20 a 35 g/L
	Cloreto	120 a 150 g/L

Fonte: CPRH (2001).

Até 1970, praticamente todos os banhos de deposição de zinco eram os chamados “alto” cianeto, contendo cerca de 100 g/L de cianeto de sódio, o que garantia um bom depósito de zinco, com boa penetração e poder de cobertura, gerando depósitos com espessura e aparência uniforme. Devido a restrições ambientais, surgiram os banhos alcalinos sem cianeto, tendo como base solução de zincato. O zincato deposita metal escuro e esponjoso, apresentando assim, pouca robustez no banho, necessitando de um controle mais rigoroso do processo. Já os banhos a base de cloreto (sem cianeto) produzem depósitos de excelente qualidade sobre uma ampla variedade de substratos (CPRH, 2001).

2.1.2 COBREACÃO

O cobre é um metal avermelhado, bom condutor de calor e eletricidade. Por ser um metal maleável pode ser polido facilmente. Em contato com o ar, oxida-se rapidamente, adquirindo uma camada de óxido sobre sua superfície (CPRH, 2001). É essencial à vida e uma pessoa adulta tem no organismo cerca de 100 mg de Cu. Embora pequenas quantidades de cobre sejam essenciais, quantidades maiores são tóxicas. As necessidades diárias na alimentação são da ordem de 4 a 5 mg de cobre, e em animais a deficiência desse metal resulta na incapacidade de aproveitar o ferro armazenado no fígado, causando anemia e a absorção em excesso pelo homem pode resultar no mal de Wilson, no qual o excesso de cobre é depositado no cérebro, ossos, pâncreas, miocárdio e fígado (VOLESKY, 1990; LEE, 2000).

O cobre apresenta os estados de oxidação (+I), (+II) e (+III). Contudo, o íon hidratado simples Cu^{+2} é o mais estável e o mais abundante (LEE, 2000).

Na galvanoplastia o cobre é utilizado como camada intermediária de outros revestimentos, principalmente sobre aço, o que simplificará todos os processos posteriores de deposição. A camada de cobre é utilizada pelo fato de poder ser polida mais facilmente que o aço, eliminando, assim, as imperfeições superficiais (Verlag (1973) citado por VEIT (2006)).

A deposição do cobre sobre outros metais é realizada utilizando-se de soluções que contenham sulfato de cobre ou soluções que contenham cianeto de cobre. A cobreação em banhos alcalinos de cianeto de cobre é muito aderente, porém é mais lenta e cara do que a cobreação por soluções ácidas que usam sulfato (CPRH, 2001). Em se tratando de cobrear peças em ferro, o banho alcalino de cianeto de cobre é o indicado, pois produzem

depósitos da mais alta aderência, muito brilhantes e de grande cobertura, que constituem uma base sólida para os processos de niquelação e cromagem, tanto para finalidades decorativas como técnicas ou industriais (Verlag (1973) citado por VEIT (2006)).

O banho de deposição pode, eventualmente, ser constituído de dois banhos de cobreação: um primeiro tanque de deposição toque (Strike), na qual uma pequena camada é depositada sobre a peça, porém com boa aparência e boa penetração, seguido de um segundo tanque de deposição, no qual o filme que está sendo depositado é crescido até a espessura desejada, sendo neste caso necessário um tratamento de efluentes específico para cianeto. Os banhos podem ser formulados tanto com sais de sódio, quanto com sais de potássio, pois ambos apresentam muitas similaridades (CPRH, 2001).

No processo de cobreação, o complexo fornecedor de íons cobre é o cianeto de cobre, após sua dissolução em cianeto de sódio e/ou potássio (Okubo (2002) citado por VEIT (2006)). São utilizados também abrillantadores, refinadores de grãos, niveladores, que proporcionam o aumento da resistência mecânica do depósito.

Na Tabela 2 são apresentadas algumas soluções típicas de deposição de cobre.

Tabela 2. Soluções típicas de deposição de cobre

Soluções	Composição da Solução	Condições de Operação
Banho ácido	Sulfato de cobre	188 g/L
	Ácido sulfúrico	74 g/L
Banho de cobre toque (strike)	Cianeto de cobre	42 g/L
	Cianeto de sódio	52 g/L
	Carbonato de sódio	30 g/L
	Sal de rochelle	60 g/L
Banhos de cobre comuns	Cianeto de cobre	45 a 60 g/L
	Cianeto de sódio	65 a 90 g/L
	Hidróxido de sódio	7,5 a 20 g/L
	Carbonato de sódio	15 g/L
	Sal de rochelle	45 g/L

Fonte: Adaptado de CPRH (2001).

2.1.3 ESTANHAGEM

O estanho foi um dos primeiros metais a ser utilizado pelo homem, mas ao longo de vários séculos foi atribuído uso a este metal, sob a forma de revestimentos, ligas e compostos, e seu uso aumentou com o avanço da tecnologia industrial.

Em virtude de sua resistência a certos agentes corrosivos, o estanho é utilizado em forma de revestimento para utensílios de cozinha, peças decorativas, nas indústrias alimentícias e farmacêuticas, bem como a proteção de peças mecânicas. Os processos de eletrodeposição de metais como estanho, ouro e prata também empregam como base o processo de cobreação (VEIT, 2006).

Atualmente a principal aplicação do estanho consiste na deposição deste elemento como revestimento na superfície de chapas de aço, principalmente no caso de embalagens para alimentos (90 % da produção mundial de revestimentos de estanho) (INFOMET, 2009).

O processo de estanhagem eletrolítica permite o controle preciso de espessura, assim como a obtenção de diferentes espessuras e os banhos utilizados para a eletrodeposição do estanho, e em particular a soluções à base de estanatos, possuem grande capacidade de penetração e deslocamento, o que permite revestir peças com formato complicado de uma maneira uniforme, sem que seja necessário usar anodos com formatos especiais (INFOMET, 2009).

Na Tabela 3 são apresentadas algumas soluções típicas de deposição de estanho.

Tabela 3. Soluções típicas de deposição de estanho

Soluções	Composição da Solução	Condições de Operação
Estanato de sódio	Estanho	40 g/L
	Hidróxido de sódio	12,5 g/L
Estanato de potássio	Estanho	40 g/L
	Hidróxido de potássio	12,5 g/L
Sulfato de estanho	Estanho	40 g/L
	Ácido sulfúrico	50 g/L
	Aditivos	-

Fonte: (INFOMET, 2009).

Além dos banhos mencionados, existem outros tipos, em que geralmente são à base de cloreto de estanho e fluoreto de metal alcalino, de cloreto de estanho em hidróxido de potássio, e de fluoborato de estanho (INFOMET, 2009).

2.1.4 NIQUELAÇÃO

O níquel é um metal duro, de cor cinza claro, bastante resistente ao ataque químico de vários ácidos, bases e da água, porém atacado pelos ácidos nítrico e clorídrico e pelo amoníaco. O níquel depositado eletroliticamente pode ser fosco ou brilhante, dependendo do banho utilizado, com vasta utilização para fins decorativos. Para evitar o embaçamento e evitar a corrosão, após a niquelação é feita uma cromagem (CPRH, 2001).

A eletrodeposição do níquel é obtida em uma solução aquosa, com sais de níquel pela aplicação de corrente direta entre um ânodo e a peça. Usualmente, os ânodos são de níquel eletrolítico com alto grau de pureza, que se dissolvem pela passagem de corrente, formando os íons de níquel que substituem os que são removidos durante a eletrodeposição, no cátodo.

No banho de niquelação, uma pequena porcentagem da corrente utilizada é consumida na reação de redução do hidrogênio no cátodo, diminuindo a eficiência do processo de deposição de níquel, ficando numa faixa de 96 a 98%. O valor exato dependerá das condições de eletrodeposição: pH, corrente catódica, aditivos. O ácido bórico é utilizado, e possui a função de atuar como tampão, principalmente, na interface cátodo/banho, na qual ocorre mais acentuadamente aumento de pH devido ao consumo de íons H^+ com formação de H_2 no cátodo (bolhas de hidrogênio). À medida que o pH aumenta, formam-se hidróxidos metálicos, principalmente de níquel e ferro, que tendem a precipitar. Nos processos modernos, o valor de pH varia na faixa de 2,0 a 4,5, sendo considerados valores ideais os contidos entre 3,5 e 3,8 (CPRH, 2001; CARRARA, 1997).

Existem vários tipos de banhos de níquel dentre eles o níquel fosco (Watts), o níquel brilhante e semi-brilhante, níquel alto cloreto, níquel sulfamato, níquel químico e níquel preto. A solução de Watts é relativamente barata e simples, também de fácil controle e de se manter livre de impurezas. Altas taxas de deposição podem ser atingidas quando a razão entre a quantidade de cloreto de níquel e sulfato é aumentada (CPRH, 2001).

Na Tabela 4 são apresentadas soluções típicas de deposição de níquel.

Tabela 4. Soluções típicas de deposição de níquel

Soluções	Composição da Solução	Condições de Operação
Solução tipo Watts	NiSO ₄ .6H ₂ O	240 a 300 g/L
	NiCl ₂ .6H ₂ O	40 a 60 g/L
	H ₃ BO ₃	25 a 40 g/L
Solução para níquel duro	NiSO ₄ .6H ₂ O	180 g/L
	NiCl ₂ .6H ₂ O	30 g/L
	NH ₄ Cl	25 g/L
	H ₃ BO ₃	30 g/L
Solução com alto poder de penetração	NiSO ₄ .6H ₂ O	30 g/L
	NiCl ₂ .6H ₂ O	38 g/L
	Na ₂ SO ₄	180 g/L
	H ₃ BO ₃	30 g/L

Fonte: Adaptado de CPRH (2001).

2.1.5 CROMAGEM

O cromo apresenta aspecto visual branco-cinza, passível de polimento, assumindo uma coloração azulada (CPRH, 2001). Para Diet (1996) citado por PASQUALINI (2004) o cromo pode ter vários graus de oxidação em solução, sendo mais comum os graus de Cr (III) e Cr (VI) e, às vezes, o Cr (II). Do ponto de vista do impacto ambiental, o cromo é mais prejudicial no estado de oxidação de Cr (VI) que em formas catiônicas mais baixas, variando sua forma de acordo com a origem do resíduo.

Atualmente, é um metal largamente utilizado, sendo um dos poucos metais que pode ser depositado eletroliticamente, com alta dureza, a partir de eletrólitos aquosos, dividindo-se em duas classes principais de deposição de cromo: decorativo e cromo duro. Na cromagem decorativa uma fina camada de cromo é aplicada sobre uma camada de níquel ou cobre-níquel com a finalidade de evitar manchas na superfície, conferindo um visual com um brilho duradouro à peça que sofreu o depósito. No cromo duro, uma camada espessa é aplicada, geralmente com o objetivo de fornecer propriedades especiais do cromo, incluindo resistência ao calor, desgaste, corrosão, erosão e baixo coeficiente de fricção, sendo feita, de maneira geral, diretamente sobre o substrato, sem camadas intermediárias (CPRH, 2001).

No processo convencional de cromagem decorativa, a solução do banho eletrolítico de cromo consiste de um composto conhecido como ácido crômico (CrO_3 , anidrido crômico ou trióxido de cromo, 250 e 300 g/L) dissolvido em água e H_2SO_4 (2,5 a 3 g/L). Dentre vários materiais que podem sofrer o processo de cromagem, citam-se: o aço, o plástico, o aço inoxidável, o alumínio, o latão e o bronze. Destes, o aço inoxidável é o único material que pode receber a eletrodeposição direta do cromo. Os demais necessitam de camadas anteriores de cobre e/ou níquel (VEIT, 2006). A grande utilização do cromo com finalidades decorativas se deve principalmente, ao fato do cromo apresentar uma alta resistência à corrosão, não reagindo quimicamente com umidade, oxigênio ou com concentrações normais de contaminantes da atmosfera (CPRH, 2001).

Cabe ressaltar que no processo decorativo as peças não sofrem o processo de decapagem, seguindo após o desengraxe químico e lavagem, diretamente para o processo de desengraxe eletrolítico. O banho de ativação ácida, que consiste em uma solução diluída de ácido (por exemplo, ácido sulfúrico 2%), tem como função, no processo decorativo, preparar a superfície para receber a deposição do níquel (CARRARA, 1997).

O cromo não pode ser depositado a partir de uma solução contendo apenas ácido crômico e água. Há a necessidade da presença de um ou mais radicais ácidos que atuam como catalisadores auxiliando na redução. Os mais utilizados são o sulfato e o fluoreto, sendo o último, geralmente, na forma de um complexo como o fluoreto de silício (CPRH, 2001)

A eficiência no processo de cromagem é de cerca de 15%, sendo que os outros 85% de energia consumida no processo estão relacionadas à geração de hidrogênio molecular que arrasta solução formando uma névoa ácida com cromo. A voltagem necessária para o processo é maior que a utilizada na maioria dos outros processos, geralmente de 4 a 10 V (CPRH, 2001).

2.2 EFLUENTES DO PROCESSO DE GALVANIZAÇÃO

A indústria de galvanização é caracterizada pelo excessivo consumo de água e energia, pela geração de efluentes líquidos contendo metais pesados e emissões gasosas, oriundas das perdas por evaporação dos banhos aquecidos, além dos resíduos sólidos gerados no preparo dos materiais a serem galvanizados, como mostrado anteriormente na Figura 1.

Os efluentes líquidos gerados na indústria galvânica provêm das operações de limpeza de peças brutas, das soluções perdidas ou arrastadas durante o processo, do eventual descarte dos banhos, das águas de lavagem do piso e, principalmente, do descarte das águas de enxágue das peças retiradas dos banhos eletroquímicos. A elevada carga tóxica dos efluentes líquidos gerados no processo de galvanoplastia é composta, principalmente, por sais de cianeto e metais pesados como cobre, níquel e cromo, entre outros, que podem estar presentes nas formas solúvel e insolúvel (BERNARDES *et al.*, 2000; PACHECO, 2002).

O tratamento dos efluentes do processo de galvanização, normalmente, é realizado por processos em sistemas físico-químicos em batelada, gerando uma grande quantidade de lodo, classificado como resíduo perigoso, de acordo com a NBR 10.004, da ABNT. Entre os resíduos sólidos gerados, embora em menor quantidade que o lodo galvânico, pode-se citar aqueles provenientes da filtração ou de processos de tratamento para aumento da vida útil dos banhos, como por exemplo, carvão ativado, óleo usado, lodo metálico, além é claro, das embalagens de produtos químicos (BERNARDES *et al.*, 2000; PACHECO, 2002).

Segundo CPRH (2001), em se tratando de indústrias de tratamento de superfícies metálicas, parâmetros como metais pesados, DBO, DQO, OD, pH, cor, turbidez, sólidos sedimentáveis (SS) e óleos e graxas, são os mais significativos e limitam o descarte dos efluentes líquidos, portanto, merecedores de um constante monitoramento.

Vale ressaltar que na indústria galvânica, um fator importante que tem contribuído para a minimização dos efluentes gerados pelas empresas, é o tratamento das soluções eletrolíticas, que visa a aumentar a vida útil dos banhos, gerando menor consumo de água e insumos e menor geração de efluentes. Sendo assim, esses banhos de deposição metálica são periodicamente recuperados por meio da filtração para remoção de impurezas e novamente reutilizados, quando não estão contaminados (CARRARA, 1997).

A contaminação de ambientes aquáticos causado por metais pesados e efluentes com altas índices de cor e turbidez, se tornou, nas últimas décadas, objetivo de interesse pelas autoridades responsáveis. Há uma forte demanda de tecnologias mais econômicas para a remoção desses poluentes. A remoção destes contaminantes é conseqüentemente, uma prioridade na pesquisa e na legislação ambiental atual.

2.2.1 TRATAMENTO DE EFLUENTES DO PROCESSO DE GALVANIZAÇÃO POR DIFERENTES PROCESSOS

O tratamento de efluentes de galvanoplastia vem sendo estudado por alguns autores, os quais propõem diferentes processos para o tratamento de efluentes do processo de galvanização, como a precipitação química (SIMAS, 2007), processos de adsorção por materiais adsorventes não convencionais (PEREIRA, 2008 e SANTOS, 2008) e adsorventes convencionais (SANTOS, 2007).

Os efluentes dos processos de galvanização geram graves problemas de poluição nos ecossistemas aquáticos devido aos seus despejos conterem metais pesados, que acima de determinadas concentrações podem ser tóxicos ao ambiente e ao ser humano, e apresentam ainda grande quantidade de materiais dissolvidos e suspensos, ocasionando altos valores de cor e turbidez, respectivamente. Portanto se faz necessário seu tratamento prévio antes do descarte em corpos receptores a níveis aceitáveis.

O tratamento dos efluentes líquidos que contêm metais pesados é frequentemente um problema econômico e/ou técnico por causa da composição e da severidade crescente de padrões que regulam o descarte (PAGNANELLI *et al.*, 2002).

Vários são os métodos disponíveis para o tratamento de efluentes contendo metais pesados, entre eles, cita-se precipitação química, troca iônica (resinas), osmose inversa e adsorção (carvão ativado e biossorção).

Alguns desses processos mencionados, como as colunas trocadoras de íons ou resinas de troca iônica, osmose inversa, permitem a reciclagem do efluente tratado ao processo industrial, bem como a conseqüente recuperação dos insumos (BERNARDES *et al.*, 2000). Entretanto, em se tratando de condições de operação e materiais utilizados estes métodos de tratamento tornam-se economicamente inviável.

De acordo com VEIT (2006) entre os processos convencionais de remoção de metais de superfície, aproximadamente 75 % das indústrias de tratamento de superfície utilizam o processo de precipitação química, pois se apresenta como um método relativamente simples e econômico, com o inconveniente de gerar grandes quantidades de lodo.

O processo de precipitação química, apesar de muito utilizado pelas indústrias galvanicas no tratamento de seus efluentes, muitas vezes não permite atingir níveis de concentração de metais pesados suficientemente reduzidos às concentrações de lançamento

estabelecidas pela legislação vigente, sendo necessária a aplicação de um processo complementar para o polimento final do efluente (VEIT, 2006).

Vale ressaltar que os metais presentes nos efluentes apresentam faixas de pH diferentes para sua precipitação, ou seja, o pH de solubilidade mínima varia de acordo com o metal em questão, o que muitas vezes pode acabar dificultando sua sedimentação total.

O lodo galvânico gerado nos processos de precipitação é classificado como resíduo perigoso e representa um grande problema ambiental, basicamente pela falta de espaço físico nas instalações industriais para seu armazenamento, pelo alto custo associado ao seu transporte, tratamento e disposição final (PACHECO, 2002).

Após a sedimentação do lodo, existe a necessidade de condicionar o lodo para o transporte e disposição, principalmente com relação ao teor de umidade. Para isso, são geralmente utilizados filtros prensa, entre outros equipamentos, geralmente dependentes do tamanho da empresa e quantidade de efluentes a ser tratado. A redução da umidade tem um impacto direto no custo de disposição do resíduo, pois geralmente paga-se por quilo de lodo a ser depositado nos aterros (CPRH, 2001). Em sua grande maioria as empresas utilizam-se de sistemas de estocagem dos resíduos (lodo) em tambores de 200 litros (BERNARDES *et al.*, 2000).

Muitas vezes são necessários vários processos de tratamento de efluentes, de acordo com a natureza do efluente a ser tratado, para o seu enquadramento dentro dos padrões estabelecidos pela Legislação Ambiental (CPRH, 2001). Geralmente a primeira etapa do tratamento de efluentes contendo metais pesados é a coagulação química a qual provavelmente influencia significativamente as etapas de tratamento subsequentes (PAVANELLI, 2001).

SIMAS (2007) estudou o tratamento dos efluentes gerados pelo processo de zincagem cianídrica de indústrias de galvanoplastia objetivando a remoção de cianeto do efluente. O autor utilizou a precipitação química com sulfato de zinco, obtendo uma remoção de 94,57% do cianeto presente no efluente. SANTOS (2007) utilizou resinas de troca iônica para remoção e recuperação de cobre em efluente de galvanoplastia, os resultados obtidos pelo autor demonstrou que as resinas catiônicas apresentaram maior remoção de cobre (superior a 95 % em massa). Já PEREIRA (2008) avaliou dois materiais alternativos, bagaço de cana-de-açúcar e serragem da madeira Parajú (*Manilkara sp.*), em sistema batelada e coluna de leito fixo na adsorção de zinco em efluente real de galvanoplastia, em que a capacidade máxima de adsorção foi obtida pela serragem modificada com anidrido succínico (7,4 mmol/g). SANTOS (2008) investigou a utilização

do adsorvente natural escamas da pinha da *Araucaria angustifolia*, na remoção de metais pesados do processo de galvanoplastia. O adsorvente estudado mostrou-se eficiente na remoção de cromo hexavalente, cromo trivalente e ferro total nas soluções sintéticas e no efluente real, removendo 99% do cromo hexavalente do efluente real em 1 hora de contato com o adsorvente. BRESAOLA JÚNIOR & CARRARA (2000) estudaram o tratamento das águas residuárias geradas nos enxáguos das peças em processos de galvanoplastia do zinco, níquel-cromo e fosfatização, por meio de tratamento físico-químico de coagulação/floculação em jar-test utilizando como agente coagulante o cloreto férrico. As menores concentrações de metais presentes nas amostras tratadas após realização dos ensaios em jar-test foram obtidas com a utilização de 30 mg/L de cloreto férrico, em pH igual a 10 e tempo de sedimentação igual a 60 minutos, removendo 98,97% de turbidez.

2.3 COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO

O processo de coagulação/floculação tem por finalidade a remoção de substâncias coloidais, ou seja, material sólido em suspensão (cor) e/ou dissolvido (turbidez). Essa operação normalmente é considerada como um pré-tratamento que objetiva o condicionamento do despejo para o tratamento subsequente.

A cor nas águas pode suprimir os processos fotossintéticos nos cursos d'águas (DA SILVA *et al.*, 2004). De forma geral a cor nas águas pode resultar dos processos de decomposição da matéria orgânica, da presença de íons metálicos naturais como o ferro e o manganês, bem como do lançamento de diversos tipos de despejos industriais. Até recentemente não eram associados inconvenientes sanitários à presença de cor na água, porém com a comprovação no final da década de setenta que os materiais dissolvidos, causadores da cor, são precursores de substâncias potencialmente carcinogênicas, atenção crescente passou a ser dispensada à sua remoção (LEAL & LIBÂNIO, 2002).

A determinação da turbidez permite evidenciar alterações na água. A água que possui turbidez faz com que as partículas em suspensão reflitam a luz, fazendo com que esta não chegue aos organismos aquáticos. Para SANTOS (2007) alguns vírus e bactérias podem se alojar nas partículas em suspensão, se protegendo da ação de desinfetantes, passando a turbidez a ser considerada também sob o ponto de vista sanitário.

Ritcher & Netto (2003) citado por CARDOSO (2007) diz que os termos coagulação e floculação são utilizados como sinônimos, uma vez que ambos significam o processo integral de aglomeração das partículas. Sendo a coagulação, o processo através do qual o

agente coagulante adicionado à água, reduz as forças que tendem a manter separadas as superfícies em suspensão, e a floculação é a aglomeração dessas partículas por meio de transporte de fluido, formando partículas maiores que possam sedimentar.

A coagulação anula as forças de repulsão entre as partículas coloidais, por meio de mecanismos de ligação e adsorção na superfície da partícula coloidal, pela adição de agentes químicos, denominados de eletrólitos (CPRH, 2001). Segundo DI BERNADO & DANTAS (2005) para que o processo de coagulação seja eficiente, este deve ser realizado por meio de agitação intensa (mistura rápida) para que ocorram interações entre o coagulante e a água (efluente).

A floculação das partículas já coaguladas pela ação do eletrólito resulta das várias forças de atração que atuam entre as partículas “neutralizadas” que se agregam umas às outras formando os denominados flocos. A velocidade de formação desses flocos depende, no início da agitação térmica (movimento Browniano) e, ao atingirem um tamanho de cerca de 0,1 mm, depende também da agitação mecânica do meio. Evidentemente, essa agitação mecânica deve ser em nível moderado (mistura lenta), pois, do contrário, poderá provocar a desagregação dos flocos já formados, o que dificultará a sua remoção (CPRH, 2001).

O processo de coagulação/floculação com posterior sedimentação propicia a remoção de cor e turbidez do efluente a ser tratado.

2.3.1 MECANISMOS DE COAGULAÇÃO

De acordo com PAVANELLI (2001) os principais mecanismos que atuam na coagulação são: compressão da camada difusa; adsorção e neutralização; varredura; e adsorção e formação de pontes.

2.3.1.1 Compressão da Camada Difusa

Esse mecanismo faz com que ocorra a desestabilização das partículas coloidais pela adição de íons de carga contrária. Segundo DI BERNARDO & DANTAS (2005) a desestabilização de um colóide por um eletrólito diferente, ocorre devido às interações eletrostáticas, ou seja, íons de mesma carga são repelidos e de carga contrária são atraídos pelos colóides.

Segundo SPINELLI (2001), os principais aspectos relacionados a este mecanismo de coagulação são: a quantidade de eletrólitos necessários para conseguir a coagulação é

independente da concentração de colóides na água e não é possível causar a reversão de carga dos colóides.

2.3.1.2 Adsorção e Neutralização de Carga

Na desestabilização dos colóides ocorrem interações coagulante-colóide, coagulante-solvente e colóide-solvente.

Para DI BERNARDO & DANTAS (2005) o mecanismo de adsorção e neutralização de cargas deve ser utilizado quando após a coagulação ocorra a filtração direta, fazendo com que as partículas desestabilizadas fiquem retidas no interior do meio filtrante.

2.3.1.3 Varredura

Segundo SILVA (2005) neste mecanismo conforme a quantidade de coagulante adicionada ao meio, do pH da mistura, da concentração de alguns íons presentes na água, poderá ocorrer a formação de precipitados.

O mecanismo de varredura vem sendo bastante utilizado em estações de tratamento de água, com floculação e sedimentação e posterior filtração (DI BERNARDO & DANTAS, 2005). Segundo PAVANELLI (2001) os flocos formados são maiores do que aqueles formados quando se utiliza do mecanismo de adsorção e neutralização, resultando, assim, em velocidades de sedimentação maiores.

2.3.1.4 Adsorção e Formação de Pontes

Segundo MENDES (1989), este mecanismo envolve a utilização de compostos orgânicos (polímeros) sintéticos ou naturais, os quais apresentam sítios ionizáveis ao longo de sua cadeia, servindo de ponte entre a superfície à qual estão aderidos e outras partículas, podendo ser classificados como catiônicos, aniônicos ou anfóteros. Este comportamento dos polímeros como coagulante pode ser explicado baseando-se na sua adsorção à superfície das partículas coloidais, seguida pela redução de carga ou pelo entrelaçamento das partículas na cadeia do polímero.

2.4 COAGULANTES

O mecanismo de coagulação/floculação é sensível a diversos fatores, a citar: tipo e dosagem de coagulante, pH do efluente, natureza das substâncias produtoras de cor e

turbidez, entre outros. O tipo e a dosagem ideal da quantidade de coagulante são definidos em função principalmente da viabilidade econômica e características do efluente. Por esse motivo, testes de coagulação são extensivamente usados para determinar as dosagens químicas ótimas no tratamento. Esse teste de laboratório simula o processo de coagulação/floculação em jarros e pode ser conduzido numa variedade de condições.

2.4.1 Coagulantes inorgânicos

Dentre os vários coagulantes de origem química, os sais de alumínio e ferro são os mais utilizados no tratamento de água e esgoto, principalmente por serem de baixo custo. Contudo, pesquisas têm apontado algumas desvantagens, tais como problemas de saúde causados pelo alumínio residual em águas tratadas, produção de grande volume de lodo, consumo da alcalinidade do meio, acarretando custos adicionais com produtos químicos utilizados na correção do pH, principalmente no tratamento de água.

Segundo CPRH (2001) foi verificado que na coagulação o efeito deste processo depende da valência do íon carregado de carga elétrica contrária à carga das partículas coloidais, ou seja, quanto maior a valência do íon maior será a sua capacidade de coagulação, o que justifica o uso de íons de alta valência (Fe^{+3} e Al^{+3}) como agentes de coagulação dos sistemas coloidais, nos quais a água é a fase contínua.

2.4.1.1 Sulfato de Alumínio

Os sais de alumínio são amplamente utilizados em todo o mundo como agente coagulante. Segundo SILVA (1999) o sulfato de alumínio, é fácil de transportar e manejar apresenta custo reduzido e é produzido em diversas regiões do Brasil. A coagulação com este coagulante é geralmente efetiva na faixa de pH entre 5,0 a 8,0.

Os flocos resultantes da coagulação com sulfato de alumínio são essencialmente de natureza inorgânica, portanto, o lodo não entra em decomposição biológica, isto é, não é biodegradável, dificultando sua disposição final. Além disso, apresenta um lodo gelatinoso e volumoso (SANTOS FILHO & SANTA RITA, 2002).

Para Baumgarten (2001) citado por FIORENTINI (2005) dependendo da dosagem empregada o sulfato de alumínio é tóxico, podendo provocar doenças de demência e coordenação motora, devido à deficiência renal em filtrar os metais no sangue que é levado ao cérebro, causando o mal de Parkinson e Alzheimer.

2.4.1.2 Cloreto Férrico

Assim como os sais de alumínio, os sais de ferro são largamente empregados em estações de tratamento de água.

Reagem de forma a neutralizar cargas negativas dos colóides e proporcionam a formação de hidróxidos insolúveis de ferro. Devido à baixa solubilidade dos hidróxidos férricos formados, eles podem agir sobre ampla faixa de pH (PAVANELLI, 2001). O cloreto férrico produz bons flocos na faixa de pH entre 5,0 a 11,0 (SPINELLI, 2001).

Quando o cloreto férrico é adicionado em excesso ao meio, parte não participa da reação de coagulação/floculação, ficando este em solução e aumentando os valores dos parâmetros cor e turbidez. Segundo BRANCO (1991), a presença de ferro pode propiciar uma coloração amarelada e turva à água dependendo dos níveis de concentração.

2.4.2 Coagulantes orgânicos

Sais de alumínio e ferro são ambientalmente indesejáveis, pois os lodos produzidos podem disponibilizar íons solúveis que comprometem a saúde humana. É necessário, portanto, buscar coagulantes ambientalmente mais compatíveis (DA SILVA *et al.*, 2003).

Os coagulantes de origem orgânica naturais ou sintetizados, conhecidos universalmente como polieletrólitos, constituídos de grandes cadeias moleculares, são dotadas de sítios com cargas positivas ou negativas (BORBA, 2001).

Alguns biopolímeros estão sendo investigados mais intensamente que outros, como é o caso da *Moringa oleifera* (DA SILVA *et al.*, 2003) e da Quitosana (MORAES *et al.*, 2005). Em geral os estudos são aplicados ao tratamento de águas para fins potáveis. Assim, há lacunas sobre o conhecimento acerca da aplicação de biopolímeros, em especial os de origem vegetal, no tratamento de diferentes águas residuárias industriais (DA SILVA *et al.*, 2003).

Para CRUZ *et al.* (2005) o uso de agentes coagulantes naturais, tal como os taninos vegetais, apresenta uma menor contribuição de ânions sulfatos no lodo final, menor volume de lodo e obtenção de um lodo orgânico com maior facilidade de disposição final.

O mecanismo de coagulação/floculação das águas naturais com esses polímeros independe da acidez ou alcalinidade da água e ocorre através de atrações eletrostáticas entre as partículas das impurezas e os sítios desequilibrados eletricamente, formando flocos (BORBA, 2001). O mecanismo é semelhante aos dos polieletrólitos, já que todos eles são polímeros naturais constituídos de grandes cadeias carbônicas, dotados de sítios com

pontos positivos ou negativos, podendo na presença da água, se transformar em coagulantes catiônicos ou aniônicos, dependendo do saldo das cargas elétricas, se positivo ou negativo (Davino, 1996 citado por BORBA, 2001).

As vantagens potenciais do uso de coagulantes/floculantes orgânico são a redução da quantidade de lodo e a sua maior amenidade à desidratação. Embora o custo unitário dos polímeros catiônicos seja cerca de 10 a 15 vezes maior que o custo do sulfato de alumínio, as reduzidas dosagens requeridas reduz seu custo, próximos aos dos coagulantes químicos. Outra vantagem dos polímeros catiônicos são as características do lodo formado, relativamente mais denso o que facilita sua desidratação e disposição final (SANTOS FILHO & SANTA RITA, 2002).

Por outro lado, a presença de um polieletrólito orgânico, natural ou sintético na água, pode aumentar o teor de matéria orgânica ou inorgânica e causar problemas, como o aparecimento de sabores desagradáveis e substâncias mal cheirosas, caso essa matéria orgânica, não seja eliminada durante as fases da coagulação/floculação, sedimentação e desinfecção (BORBA, 2001).

2.4.2.1 *Moringa oleifera* Lam

Moringa oleifera é uma planta tropical pertencente à família Moringaceae (KATAYON *et al.* 2006), com 14 espécies conhecidas. A *Moringa oleifera* é nativa da Índia, mas agora é encontrada em diversos países da Ásia, África e América Latina (BHATIA *et al.* 2007).

Sementes de *Moringa oleifera* atuam na remoção de cor e turbidez de água para fins potáveis, sendo um processo antigo já encontrado na Índia em torno de 4000 anos atrás, mas o estudo sistemático deste processo só agora vem recebendo maior atenção. Atualmente é cultivada em vários países tropicais, no Brasil ela se encontra amplamente distribuída na região nordeste.

Vários estudos utilizando a solução da semente de *Moringa oleifera* têm mostrado que suas sementes possuem propriedades coagulantes efetivas e que elas não são tóxicas a humanos e animais (NDABIGENGESERE *et al.*, 1995; MUYIBI & EVISON, 1995), sendo bastante eficientes no condicionamento do lodo (MUYIBI & EVISON, 1995). Quando comparada com coagulantes químicos a *Moringa oleifera* apresenta uma série de vantagens, dentre elas: não requer ajustes de pH e alcalinidade, não causa problemas de

corrosão, de baixo custo, não altera o pH da água e produz baixo volume de lodo (GHEBREMICHAEL, 2004).

Para NDABIGENGESERE *et al.* (1995) o agente ativo de coagulação na *Moringa oleifera* Lam se deve a presença de uma proteína catiônica de alto peso molecular, que desestabiliza as partículas contidas na água e flocculam os colóides.

Segundo Davino (1976) citado por CARDOSO (2007) o mecanismo de coagulação/floculação causado pela proteína da *Moringa oleifera* se assemelha ao mecanismo provocado por polieletrólitos (polímeros orgânicos de proteínas e polissacarídeos de origem sintética ou natural). Para BORBA (2001) quando a coagulação é realizada por polieletrólitos, não há reações de neutralização entre o coagulante e a água para formar complexos gelatinosos, como ocorre com coagulantes derivados de sais de alumínio e ferro. Este tipo de coagulação independe da alcalinidade da água, podendo ocorrer numa grande faixa de pH entre 4,0 a 12,0.

Quando se utiliza sementes de *Moringa oleifera* Lam no tratamento de água, além da remoção de cor e turbidez, também ocorre grande remoção de bactérias, acima de 90% (CARDOSO, 2007).

2.4.2.2 Quitosana

A quitosana é um produto natural, de baixo custo, renovável e biodegradável, de grande importância econômica e ambiental. Geralmente é obtida a partir da quitina, um biopolímero extraído das carcaças de crustáceos, artrópodes e fungos.

É um polieletrólito catiônico, solúvel em meio ácido diluído, o qual possui estrutura similar à fibra vegetal (celulose), diferenciando-se somente nos grupos funcionais, NH₂ no lugar do grupo OH da celulose (DIVAKARAM & SIVASANKARA PILLAI, 2002).

O custo de produção está estimado em aproximadamente dois dólares por quilograma (DIVAKARAM & SIVASANKARA PILLAI, 2002).

O lodo gerado pela quitosana apresenta um elevado teor de matéria orgânica que facilita o processo de decomposição natural.

2.4.2.3 Tanfloc SG e Acquapol C1

Os agentes coagulantes Tanfloc SG (Tanac) e Acquapol C1 (Acqua Química) são polímeros orgânico catiônico obtidos por meio de um processo de lixiviação da casca da

Acácia negra (*Acácia mearnsii de wild*), constituído basicamente por tanato quartenário de amônio (TANAC, 2008 e ACQUA QUÍMICA, 2008).

Segundo Angelo (1978) e Marques (1949) citados por FIORENTINI (2005) a designação de “tanino” refere-se a uma série de compostos orgânicos extraídos de vegetais ou substâncias fenólicas que possuem uma estrutura molecular complexa. O tanino localiza-se nas raízes, no lenho, na casca, nas folhas, nos frutos, nas sementes e na seiva.

Estes biopolímeros quando aplicados como coagulantes, reduz a DQO, o lodo resultante não é volumoso, é um produto biodegradável, o que facilita a disposição final. O tanino atua em sistemas de partículas coloidais, neutralizando cargas e formando pontes entre estas partículas, sendo este processo responsável pela formação de flocos e conseqüente sedimentação. O tanino não altera o pH da água tratada, por não consumir alcalinidade do meio, ao mesmo tempo em que é efetivo em uma faixa de pH entre 4,5 a 8,0 (TANAC, 2008 e ACQUA QUÍMICA, 2008).

2.5 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

O planejamento consciente dos experimentos que devem ser realizados para determinar, e mesmo quantificar, a influência das variáveis sobre as respostas desejadas, é indispensável para que resultados confiáveis sejam obtidos e para que análises estatísticas consistentes possam ser realizadas.

A forte competitividade, a difusão da tecnologia, bem como a competência e a responsabilidade dos pesquisadores atuais inviabiliza o desenvolvimento de produtos e processos através de procedimentos de tentativa e erro.

Neste contexto, devido à necessidade crescente da otimização de produtos e processos, minimizando custos e tempo, maximizando rendimento, produtividade e qualidade de produtos, dentre outros objetivos, tem despertado a busca de técnicas sistemáticas de planejamento de experimentos. A metodologia do planejamento fatorial, associada à análise de superfícies de respostas, é uma ferramenta fundamentada na teoria estatística, que fornece informações seguras sobre o processo, minimizando o empirismo que envolve técnicas de tentativa e erro.

O planejamento experimental reduz o número de experiências ou repetições e melhora a qualidade da informação obtida através dos resultados, o que significa uma sensível diminuição do trabalho e, conseqüentemente, do tempo e do custo final. O planejamento consciente dos experimentos que devem ser realizados para determinar, e

mesmo quantificarem, a influência das variáveis sobre as respostas desejadas, é indispensável para que resultados confiáveis sejam obtidos e para que análises estatísticas consistentes possam ser realizadas (BARROS NETO *et al.*, 2007).

Quando iniciamos os experimentos com um grande número de fatores (normalmente superior a quatro), inicia-se com a seleção dos fatores realmente significativos, os quais merecem um estudo mais aprofundado, e se necessário complementa-se o fatorial com mais um delineamento experimental para se atingir o objetivo desejado (BARROS NETO *et al.*, 2007).

O planejamento saturado de Plackett e Burman permite utilizar um número elevado de variáveis com um número reduzido de experimentos, com o intuito de se selecionar as variáveis mais significativas e, em seguida, elaborar uma estratégia de otimização com o uso de outros tipos de planejamento. É um planejamento que nos fornece informações quanto à importância dos efeitos sobre a(s) resposta(s) e se a faixa escolhida de estudo é a mais adequada, e ainda, em que direção devemos seguir no próximo planejamento (BARROS NETO *et al.*, 2007).

O Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) é um método de investigação do ponto ótimo de trabalho com a realização de um planejamento completo, somado a um planejamento em estrela e mais repetições no ponto central. A otimização do processo é realizada por meio da metodologia de superfícies de resposta (ou RSM, de Response Surface Methodology), uma técnica de otimização baseada em planejamentos fatoriais. A metodologia de superfícies de resposta tem duas etapas distintas, modelagem e deslocamento, que são repetidas tantas vezes quantas forem necessárias, com o objetivo de atingir uma região ótima da superfície (RODRIGUES & IEMMA, 2005).

Quando se têm mais de uma variável de resposta e se tem interesse em encontrar os valores operacionais ótimos das variáveis independentes que satisfaçam simultaneamente todos os requisitos necessários às variáveis dependentes, o programa estatístico utiliza a abordagem da função Desirability (desejabilidade). Com este artifício, a otimização simultânea das variáveis de respostas maximiza-se num único valor, a desejabilidade global. A vantagem do uso dessa definição é que a desejabilidade global sempre é anulada quando uma resposta apresenta um valor inaceitável, mesmo que outras respostas apresentem valores aceitáveis (BARROS NETO *et al.*, 2007).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

3.1.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE DE GALVANOPLASTIA

Foram realizadas quatro coletas, em datas distintas, do efluente proveniente de uma indústria de galvanização localizada na região oeste do Paraná visando à realização dos seguintes procedimentos: (i) ensaios preliminares (1º lote); (ii) planejamento saturado de Plackett e Burman (2º lote); (iii) Delineamento Composto Central Rotacional (3º lote) e (iv) ensaio para confirmação do desempenho do melhor agente coagulante/floculante (4º lote).

As atividades desenvolvidas nesta indústria são: zincagem, estanhagem, niquelação, cromagem e cobreação, sendo as águas de lavagem provenientes destes tratamentos de superfícies destinados num único tanque de tratamento. A quantidade de efluente gerado na indústria está diretamente relacionada à produção diária de peças, uma vez que a empresa opera em função de pedidos de clientes.

Após cada coleta, foi realizada a caracterização do efluente, segundo cor (mg PtCo/L), turbidez (NTU), pH e metais pesados (zinco, estanho, níquel, cromo e cobre) os quais foram medidos em Espectrofotômetro Hach DR 2010, Turbidímetro Hach 2100 P, pHmetro digital Digimed DM-22 e espectrofotômetro de absorção atômica AA 932 – GBC, respectivamente.

Todas as determinações dos parâmetros físico-químicos realizadas durante o trabalho foram feitas de acordo com o Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.

3.1.2 SOLUÇÕES COAGULANTES

3.1.2.1 Solução Padrão de Sulfato de Alumínio

Dissolveu-se 10 g de sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (14-18)\text{H}_2\text{O}$ – Vetec) em água destilada e completou-se o volume para 1 L, para se obter a solução padrão de sulfato de alumínio com concentração de 1 %.

3.1.2.2 Solução Padrão de Cloreto Férrico

Dissolveu-se 10 g de cloreto férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – Vetec) em água destilada e completou-se o volume para 1 L, para se obter a solução padrão de cloreto férrico com concentração de 1 %.

3.1.2.3 Solução Padrão de *Moringa oleifera* Lam

As sementes foram cedidas pela Universidade Federal da Paraíba – UFPB e armazenadas em refrigerador comercial.

Para a preparação da solução padrão de 1%, 5 g de polpa de sementes de *Moringa oleifera* Lam em 0,5 L de água destilada, foi triturada em liquidificador e após filtrada à vácuo em membrana Millipore 0,45 μm .

Segundo KATAYON *et al.* (2006) as sementes e solução de *Moringa oleifera* Lam quando armazenadas por muito tempo perdem sua eficiência. Portanto, é recomendado utilizar sementes colhidas recentemente.

3.1.2.4 Solução Padrão de Quitosana

Dissolveu-se 10 g quitosana em pó (Polymar) em 1 L de solução de 0,1 M de ácido clorídrico, pela agitação em agitador magnético à temperatura ambiente, até ficar completamente dissolvido para obter solução padrão de quitosana de 1 %.

3.1.2.5 Solução Padrão de Tanfloc SG e Acquapol C1

Para a preparação da solução padrão de 5 %, dissolveu-se 5 g de Tanfloc SG (Tanac) e Acquapol C1 (Acqua Química) em água destilada e completou-se para 0,5 L, e obtiveram-se as soluções padrões dos coagulantes Tanfloc SG e Acquapol C1.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 TESTES DE PRECIPITAÇÃO

Foram realizados testes de precipitação variando o pH inicial do efluente do 1º Lote até pH 12, com intervalo de 0,5 unidades pela adição de solução de NaOH de concentração 0,1 M. Amostras do efluente foram dispostas em béqueres de 100 mL e foi ajustado o pH do efluente. Este ensaio teve como finalidade identificar o pH em que se inicia a precipitação dos metais e outros compostos do efluente.

3.2.2 ENSAIOS DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO

Foram realizados ensaios de coagulação/floculação num equipamento Jar-Test Microcontrolado marca Milan, Modelo JT – 103 para avaliar a eficiência de cada coagulante, como ilustrado na Figura 2. Foram analisados coagulantes do tipo inorgânico (sulfato de alumínio e cloreto férrico) e orgânico (quitosana, sementes de *Moringa oleifera* Lam, Tanfloc SG e Acquapol C1) no processo de coagulação/floculação.

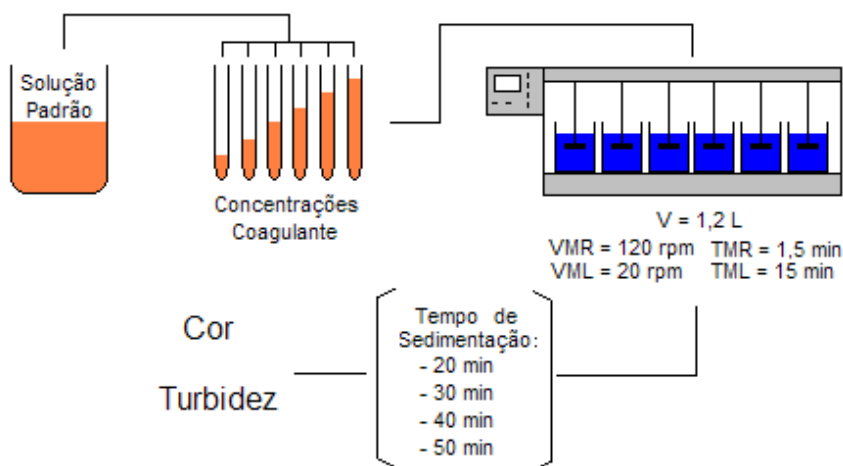


Figura 2. Aparato experimental utilizado nos ensaios de coagulação/floculação

3.2.2.1 Ensaios preliminares

Os ensaios de coagulação/floculação preliminares foram realizados a fim de determinar a faixa de dosagem de trabalho para cada coagulante estudado, bem como o tempo ótimo de sedimentação. A dosagem das concentrações dos coagulantes (sulfato de alumínio, cloreto férrico, quitosana, moringa, Tanfloc SG e Acquapol C1) são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Concentração de cada coagulante utilizado nos ensaios de coagulação/floculação

Coagulante	Concentrações (ppm)					
Sulfato de Alumínio	10	20	30	40	50	60
Cloreto Férrico	10	20	30	40	50	60
Quitosana	5	6	7	8	9	10
Moringa	100	200	300	400	500	600
Tanfloc SG	100	200	300	400	500	600
Acquapol C1	100	200	300	400	500	600

Estes valores foram estabelecidos com base na literatura (DA SILVA *et al.*, 2003; FIORENTINI, 2005; CARDOSO, 2007; BRESAOLA JÚNIOR & CARRARA, 2000; DA SILVA *et al.*, 2007 e TANAC, 2008). Para o coagulante Acquapol C1 optou-se por trabalhar na mesma faixa de concentração do Tanfloc SG, pois ambos são oriundos do mesmo extrato vegetal.

Em cada cuba do Jar-Test foram adicionados 1,2 L do efluente de galvanoplastia variando as concentrações de cada coagulante, conforme apresentado na Tabela 5. As velocidades de mistura rápida (VMR) e lenta (VML) empregadas foram 120 rpm e 20 rpm, respectivamente. Os tempos de mistura rápida (TMR) e lenta (TML) foram 1,5 min e 15 min, respectivamente. Os ensaios foram realizados no pH do efluente na temperatura ambiente, uma vez que o valor de pH se enquadra na faixa de operação (sulfato de alumínio: pH de 5,0 a 8,0; cloreto férrico: pH de 5,0 a 11,0; quitosana: pH de 3,0 a 8,0; moringa: pH de 4,0 a 12,0; Tanfloc SG: pH de 4,5 a 8,0 e Acquapol C1: pH de 4,5 a 8,0 (mesma origem do Tanfloc)) de cada coagulante estudado (FIORENTINI, 2005; CARDOSO, 2007; BRESAOLA JÚNIOR & CARRARA, 2000; DA SILVA *et al.*, 2007; DIVAKARAM & SIVASANKARA PILLAI, 2002; CRUZ *et al.*, 2005 e TANAC, 2008).

Os intervalos de tempos de sedimentação foram: 20, 30, 40 e 50 min. Foram coletadas cerca de 50 mL do sobrenadante e foram analisados os seguintes parâmetros: cor (mg Pt/Co) e turbidez (NTU) em Espectrofotômetro Hach DR 2010 e Turbidímetro Hach 2100 P, respectivamente.

3.2.2.2 Planejamento Experimental

Para analisar a eficiência dos coagulantes, foi realizado um planejamento saturado de Plackett e Burman (PB12) para cada coagulante estudado. As seguintes variáveis foram estudadas: concentração (C), velocidade de mistura rápida (VMR) e lenta (VML) e tempo de mistura rápida (TMR) e lenta (TML).

A escolha das melhores dosagens de coagulantes bem como as variáveis: velocidade de mistura rápida (VMR) e lenta (VML) e tempo de mistura rápida (TMR) e lenta (TML) utilizados no PB12 foram estabelecidos com base na literatura (DA SILVA *et al.*, 2007; DA SILVA *et al.*, 2003; CARDOSO, 2007; FIORENTINI, 2005; BRESAOLA JÚNIOR & CARRARA, 2000 e TANAC, 2008) e a partir dos resultados preliminares.

Nas Tabelas 6 e 7 são apresentadas os níveis de concentração de cada coagulante estudado.

Tabela 6. Concentrações de coagulante utilizadas no PB12

Coagulante	Concentração (ppm)		
	-1	0	+1
Sulfato de Alumínio	40	45	50
Cloreto Férrico	30	40	50
Quitosana	7	8	9
Sementes de Moringa	200	350	500
Tanfloc SG	300	350	400
Acquapol C1	80	90	100

Tabela 7. Valores das variáveis utilizadas no PB 12

Variável	-1	0	+1
VMR (rpm)	100	110	120
VML (rpm)	20	25	30
TMR (min)	1	2	3
TML (min)	10	15	20

Os ensaios foram realizados num Jar-Test com 1,2 L de efluente empregando as condições apresentadas na Tabela 8. O tempo de sedimentação utilizado para todos os coagulantes foi de 30 min, sendo este valor estipulado com base nos resultados dos ensaios preliminares.

Em cada ensaio foi coletada uma amostra de cerca de 50 mL do sobrenadante e foram determinados os seguintes parâmetros: cor (mg PtCo/L), turbidez (NTU), sólidos sedimentáveis (mL/L.h) e DQO (mg O₂/L). A partir dos resultados destes parâmetros foi selecionado o coagulante que apresentou os melhores resultados de remoção. Posteriormente, foi feito um tratamento estatístico para identificar as variáveis mais significativas no processo de coagulação/floculação. A partir destes resultados foram realizados novos ensaios com um novo planejamento DCCR (Delineamento Composto Central Rotacional), para as respostas cor, turbidez, sólidos sedimentáveis e DQO.

Tabela 8. Matriz do planejamento saturado de Plackett e Burman (PB12)

Ensaio	C	VMR	VML	TMR	TML
1	+1	-1	+1	-1	-1
2	+1	+1	-1	+1	-1
3	-1	+1	+1	-1	+1
4	+1	-1	+1	+1	-1
5	+1	+1	-1	+1	+1
6	+1	+1	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1	+1	-1
8	-1	-1	+1	+1	+1
9	-1	-1	-1	+1	+1
10	+1	-1	-1	-1	+1
11	-1	+1	-1	-1	-1
12	-1	-1	-1	-1	-1
13	0	0	0	0	0
14	0	0	0	0	0
15	0	0	0	0	0
16	0	0	0	0	0

Na análise estatística foram considerados os efeitos das variáveis, avaliados por meio do Gráfico de Pareto e da Tabela de efeitos. O modelo (regressão) gerado foi avaliado por meio de análise de variância (ANOVA) e sua validade ou grau de ajuste determinado por meio de teste F, que consiste em relacionar o valor de F calculado (F_{calc}) com o valor de F tabelado (F_{Tab}) (Tabela A-7 do ANEXO), se o valor de F_{calc} pela ANOVA for maior que o F_{Tab} , a regressão obtida ajusta os pontos experimentais de forma satisfatória, validando o modelo no intervalo de confiança estudado. Porém, antes de realizar o teste F e validar o modelo obtido, deve ser feita uma observação minuciosa do comportamento dos resíduos, averiguando se os resíduos distribuem-se de forma aleatória em torno do zero e se não há presença de outliers, sendo esta análise realizada por meio de gráficos.

Para realizar o cálculo de F_{calc} segue-se os seguintes passos:

1. Realiza a soma quadrática da regressão (SQ_{reg}), ou seja, a soma quadrática total (SQ_{tot}) diminuindo da soma quadrática do resíduo (SQ_{res});
2. Divide a SQ_{reg} pelo número de graus de liberdade da regressão, obtendo a média quadrática dos resíduos (MQ_{reg});
3. Dividi-se a MQ_{reg} pela média quadrática dos resíduos (MQ_{res}).

Para encontrar o valor de F_{Tab} , utiliza-se os graus de liberdade (GL) da regressão (numerador), graus de liberdade dos resíduos (denominador) e o nível de significância (α), $F_{(GL_{numerador}, GL_{denominador}, \alpha)}$. Com o nível de significância adotado, utiliza-se a tabela específica para este nível, e entra na horizontal com o valor dos graus de liberdade do numerador e na vertical com o valor dos graus de liberdade do denominador e assim encontra-se o valor de F_{Tab} .

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE

As coletas foram realizadas um dia antes do início de cada ensaio. O efluente foi coletado antes de receber qualquer tipo de tratamento.

Na Tabela 9 é apresentada as características das águas de lavagem do efluente de galvanoplastia, coletados no oeste do Paraná, empregados nos ensaios de coagulação/floculação em Jar-Test para: (i) os ensaios preliminares (1º lote); (ii) planejamento saturado de Plackett e Burman (2º lote); (iii) Delineamento Composto Central Rotacional (3º lote) e (iv) ensaio para confirmação do desempenho do melhor agente coagulante/floculante (4º lote).

Tabela 9. Parâmetros caracterizados das águas de lavagem do efluente coletado de galvanoplastia

Parâmetros	Coleta			
	1º Lote	2º Lote	3º Lote	4º Lote
Cor (mg PtCo/L)	1608,00	1521,00	1820,00	1200,40
Turbidez (NTU)	264,80	232,40	297,00	196,40
DQO (mg O₂/L)	-	198,50	283,00	147,00
pH	6,45	5,70	5,55	4,58
Zn (ppm)	-	-	-	2,27
Sn (ppm)	-	-	-	1,56
Ni (ppm)	-	-	-	25,16
Cu (ppm)	-	-	-	2,03
Cr (ppm)	-	-	-	30,34

Os resultados da caracterização do efluente mostraram uma variação relativamente grande em relação aos parâmetros analisados, provavelmente, em função da produção diária de peças com tratamento de superfícies distintos, devido a composição dos banhos, que em virtude da diminuição excessiva dos compostos químicos ativos, são periodicamente analisados e reforçados em sua composição, com o intuito de garantir a qualidade do tratamento das superfícies. Segundo VEIT (2006), outro fator que também

pode estar associado diretamente às variações dos parâmetros no efluente são as concentrações de metais na composição do efluente, devido à quantidade de líquido (produtos químicos) arrastado do banho e introduzido nas subseqüentes operações de enxágüe, quando efetuada a retirada das peças pelos operários. Segundo BERNARDES *et al.* (2000), a quantidade de líquido arrastada do banho pelas peças está relacionada a vários fatores, tais como viscosidade e densidade do banho, velocidade de retirada das peças do tanque (incide na espessura do filme líquido), tamanho, geometria e superfície da peça e o tempo de escorrimento.

4.2 TESTES DE PRECIPITAÇÃO

Os ensaios foram realizados com a correção do pH inicial da solução até que fosse observado visualmente a formação de flocos. A formação do precipitado ocorreu a partir do pH de 6,45 para o primeiro lote de efluente analisado. Como o objetivo deste trabalho é avaliar o processo de coagulação/floculação optou-se em trabalhar no pH do efluente bruto, além disso, o valor de pH do efluente se enquadra na faixa de operação requerida para cada coagulante estudado (CARDOSO, 2007; CRUZ *et al.* 2007; DIVAKARAN & SIVASANKARA PILLAI, 2002; TANAC, 2008 e ACQUA QUIMICA, 2008).

O pH é um parâmetro importante no processo de coagulação/floculação uma vez que cada coagulante tem uma faixa ótima de operação. Em pH superior ao do efluente a remoção da cor ocorre também devido a precipitação.

4.3 ENSAIOS DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO

Foram medidos os valores de turbidez e cor das amostras tratadas, após os tempos de sedimentação pré-estabelecidos (20, 30, 40 e 50 min). Os resultados obtidos para cada coagulante nos ensaios preliminares são apresentados nas Figuras 3 a 8, respectivamente. Estes resultados também foram apresentados nas Tabelas de A-1 a A-6 no APÊNDICE para cada um dos coagulantes.

Na Figura 3 são apresentadas as porcentagens de remoção de cor e turbidez em tempos de sedimentação distintos utilizando o coagulante/floculante inorgânico sulfato de alumínio em diferentes concentrações. Analisando a Figura 3, os maiores valores na remoção de cor (98,13%) e turbidez (98,78%) foram obtidos empregando a concentração de 40 ppm no tempo de sedimentação de 20 min (Tabela A-1 do APÊNDICE). NDABIGENGESERE & NARASIAH (1998) realizaram ensaios utilizando o sulfato de

alumínio como coagulante em água sintética com turbidez modelo preparada a partir do composto caolin. Os autores verificaram uma turbidez residual de 90% para a concentração de 50 mg/L de sulfato de alumínio. Já DA SILVA *et al.* (2001) avaliando diferentes agentes coagulantes como alternativa de tratamento físico-químico para remoção de cor e turbidez em efluentes bruto e tratado de uma estação de tratamento de esgoto, obteve remoção de 59% de cor e 56% de turbidez, utilizando sulfato de alumínio na concentração de 20 mg/L no tratamento de esgoto bruto e 22% de cor e 38% de turbidez para o esgoto tratado nas mesmas condições, em tempo de sedimentação de 3 horas. Mesmo se tratando de efluentes diferentes, os resultados obtidos no presente trabalho, utilizando o coagulante sulfato de alumínio, são melhores dos que os encontrados pelos outros autores.

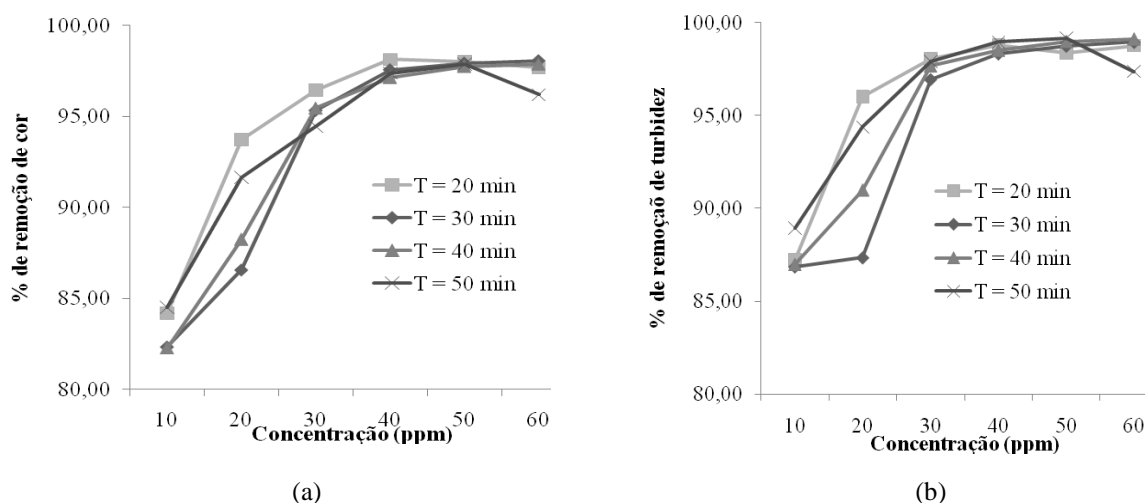


Figura 3. Porcentagem de remoção de cor (a) e turbidez (b) em tempos de sedimentação distintos utilizando sulfato de alumínio em diferentes concentrações

Na Figura 4 são apresentadas as porcentagens de remoção de cor e turbidez em tempos de sedimentação distintos empregando o coagulante/floculante cloreto férrico em diferentes concentrações. Utilizando o coagulante inorgânico cloreto férrico, observa-se que a maior remoção de cor e turbidez ocorreu no tempo de sedimentação de 50 min, sendo de 31,57% e 95,27%, respectivamente, na concentração de 40 ppm, como mostra a Figura 4 (Tabela A-2 do APÊNDICE). A concentração de 30 ppm no tempo de 30 min de sedimentação se torna atrativa, uma vez que se tem menor custo de material coagulante, com praticamente a mesma faixa de remoção (cor: 32,30% e turbidez: 94,63%). Acima da concentração de 50 ppm do coagulante cloreto férrico, há uma diminuição nos valores de remoção de cor e turbidez. Quando o cloreto férrico é adicionado em excesso ao meio,

parte não participa da reação de coagulação/floculação, ficando este em solução há o aumento dos valores dos parâmetros cor e turbidez. Segundo BRANCO (1991), a presença de ferro pode propiciar uma coloração amarelada e turva à água dependendo dos níveis de concentração. Os autores BRESAOLA JÚNIOR & CARRARA (2000) e DA SILVA *et. al.* (2007) investigaram a eficiência e remoção de turbidez empregando o cloreto férrico no tratamento de efluentes de galvanoplastia e esgoto sanitário, respectivamente. A eficiência de remoção de turbidez obtida por BRESAOLA JÚNIOR & CARRARA (2000) foi de 98,97% na concentração de 30 ppm do coagulante, pH igual a 10 e 60 min de sedimentação, já DA SILVA *et. al.* (2007) obtiveram uma remoção de 96% de turbidez na concentração de 200 ppm do coagulante em um tempo de sedimentação de 30 min. Pelos resultados obtidos neste trabalho e os encontrados pelos autores apresentados anteriormente, o cloreto férrico somente mostrou-se eficiente na remoção de turbidez.

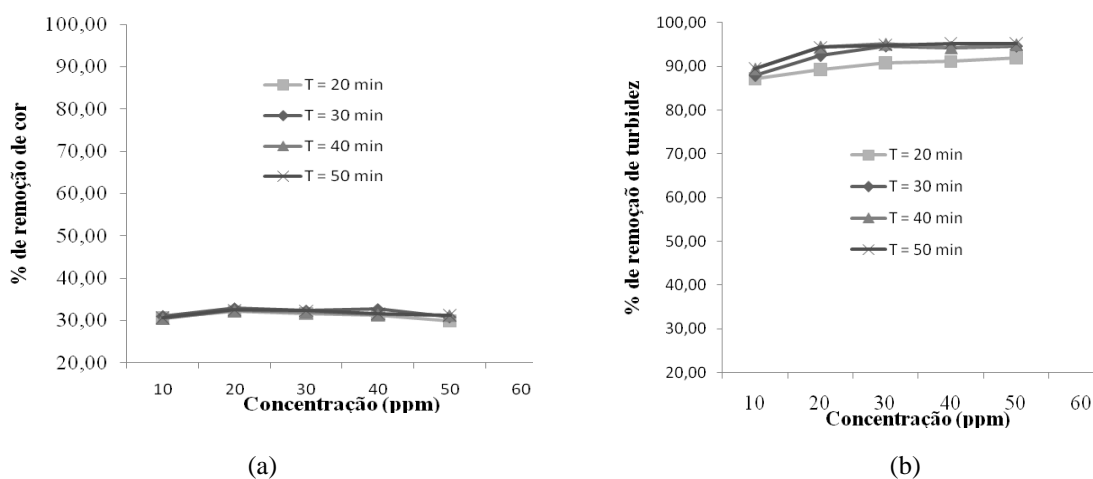


Figura 4. Porcentagem de remoção de cor (a) e turbidez (b) em tempos de sedimentação distintos utilizando cloreto férrico em diferentes concentrações

Na Figura 5 são apresentadas as porcentagens de remoção de cor e turbidez em tempos de sedimentação distintos utilizando o coagulante/floculante quitosana em diferentes concentrações. Observa-se que o coagulante orgânico quitosana apresenta a maior eficiência de remoção de cor (99,44%) e turbidez (99,79%) para a concentração de 5 ppm e tempo de sedimentação de 50 min (Tabela A-3 do APÊNDICE). Em termos de custos e eficiência de remoção de cor e turbidez, o tempo de sedimentação de 20 min nas mesmas condições de operação mostra-se atrativa, pois apresentam valores muito próximos aos obtidos para o tempo de 50 min de sedimentação (Cor: 98,68% e Turbidez: 99,44%). DA SILVA *et al.* (2003) estudaram a aplicação do mesmo coagulante no

tratamento de efluente de indústria têxtil e obtiveram uma remoção de cor e turbidez de 86% e 85%, respectivamente, nas condições de 4 ppm de coagulante, pH igual a 8,8 e 3 h de sedimentação. Embora o efluente utilizado no presente trabalho (galvanoplastia) seja diferente do empregado por DA SILVA *et al.* (2003), obteve-se uma porcentagem de remoção de cor e turbidez maior em um tempo de sedimentação (20 min) relativamente curto e sem prévio ajuste de pH.

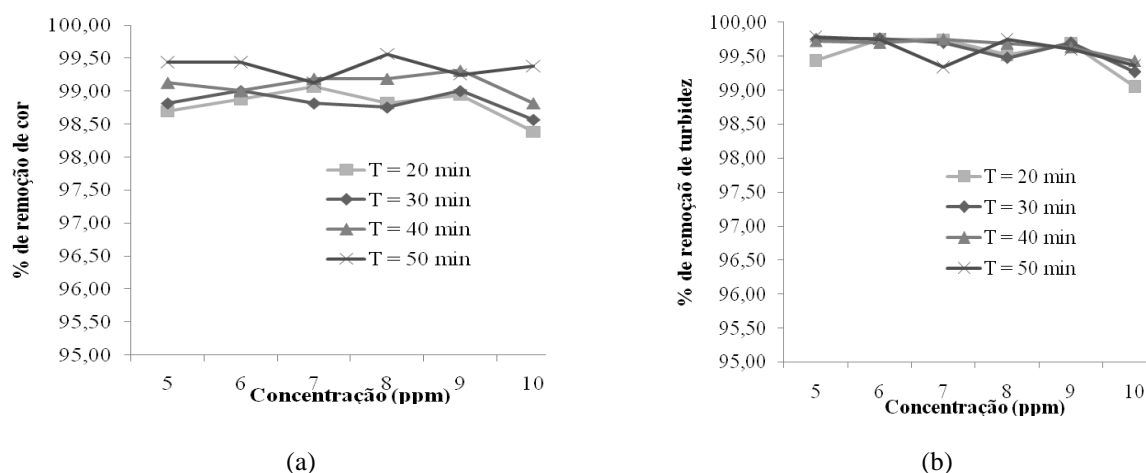
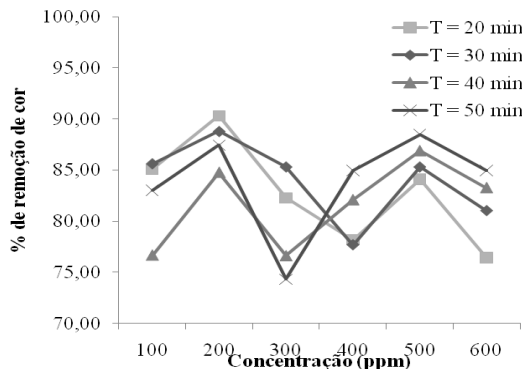
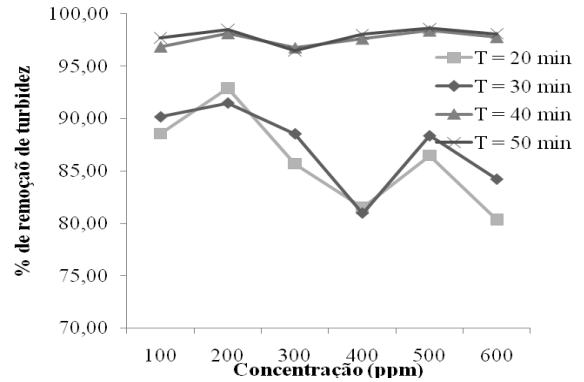


Figura 5. Porcentagem de remoção de cor (a) e turbidez (b) em tempos de sedimentação distintos utilizando quitosana em diferentes concentrações

Na Figura 6 são apresentadas as porcentagens de remoção de cor e turbidez em tempos de sedimentação distintos utilizando o coagulante/floculante sementes de *Moringa oleifera* Lam em diferentes concentrações. Conforme a Figura 6, a máxima remoção dos parâmetros cor e turbidez, em termos de minimização de custos, foram de 90,30% e 92,90%, respectivamente, para concentração de 200 ppm e tempo de sedimentação de 20 min (Tabela A-4 do APÊNDICE). BORBA (2001) estudou a aplicação de sementes de moringa no tratamento de água do Rio Taperoá, coletada em São João do Cariri, obtendo uma remoção de 96,20%, para cor e turbidez, na concentração de 200 ppm, pH igual a 7,2 e 2 h de sedimentação, obtendo resultados de remoção semelhantes ao deste trabalho, porém o tempo de sedimentação encontrado por BORBA (2001) foi maior. Estes dois estudos indicam que o coagulante natural *Moringa oleifera* Lam tem grande potencial de aplicação como coagulante para diversos tipos de efluentes.



(a)



(b)

Figura 6. Porcentagem de remoção de cor (a) e turbidez (b) em tempos de sedimentação distintos utilizando sementes de moringa em diferentes concentrações

Os resultados obtidos para o coagulante comercial vegetal Tanfloc SG (Tanac) são apresentados na Figura 7. A melhor condição para a remoção de cor e turbidez corresponderam à concentração de 400 ppm, no tempo de 50 min de sedimentação e foram equivalentes a 96,77% e 99,38%, respectivamente (Tabela A-5 do APÊNDICE). Utilizando o tempo de sedimentação de 40 min, não houve uma grande variação na remoção de cor (95,90%) e turbidez (99,13%). CRUZ *et al.* (2005) utilizaram o coagulante comercial Tanfloc na remoção de turbidez de um efluente de uma lavanderia industrial, e obtiveram uma remoção de 95,80%, na concentração de 166 ppm, em um pH igual a 9,3 e 2 h de sedimentação. Apesar dos valores de remoção de turbidez serem similares ao de CRUZ *et al.* (2005), neste trabalho o tempo de sedimentação foi menor, além disso, sem a necessidade de prévia correção do pH do efluente.

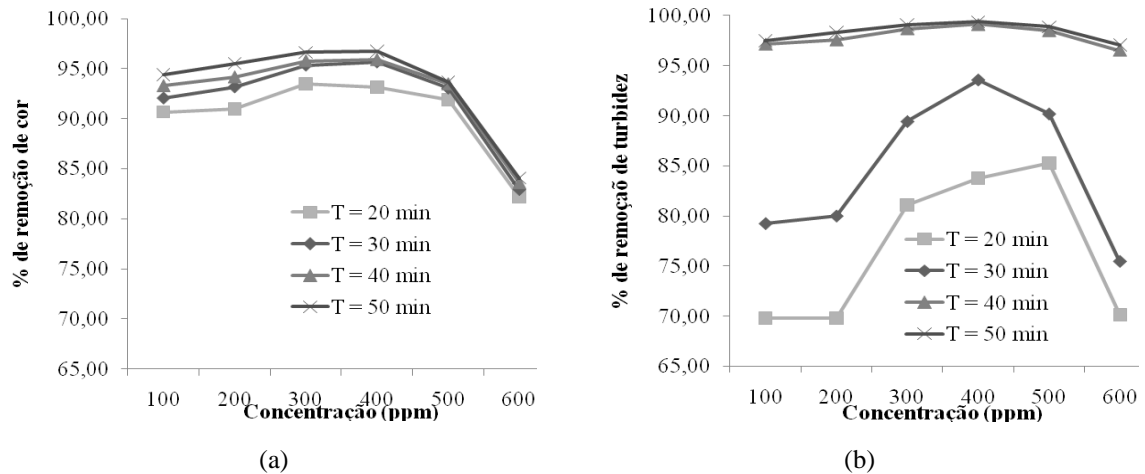


Figura 7. Porcentagem de remoção de cor (a) e turbidez (b) em tempos de sedimentação distintos utilizando Tanfloc SG em diferentes concentrações

Na Figura 8 são apresentadas as porcentagens de remoção de cor e turbidez em tempos de sedimentação distintos utilizando o coagulante/floculante Acquapol C1 em diferentes concentrações. Para o coagulante Acquapol C1 (Figura 8), como a remoção de cor e turbidez na concentração de 100 ppm foram semelhantes em todos os tempos de sedimentação analisados, o tempo de sedimentação de 20 min é mais atrativo em termos de redução de custos, removendo 96,69% de cor e 98,72% de turbidez (Tabela A-6 do APÊNDICE). Observa-se também que acima da concentração de 100 ppm há uma diminuição na remoção de cor e turbidez, provavelmente, em virtude do coagulante estar fora da faixa de atuação. O agente coagulante/floculante comercial Acquapol C1, obtido do mesmo extrato vegetal (Acácia Negra) do Tanfloc SG, pode ser considerado promissor para o tratamento de efluentes de galvanização.

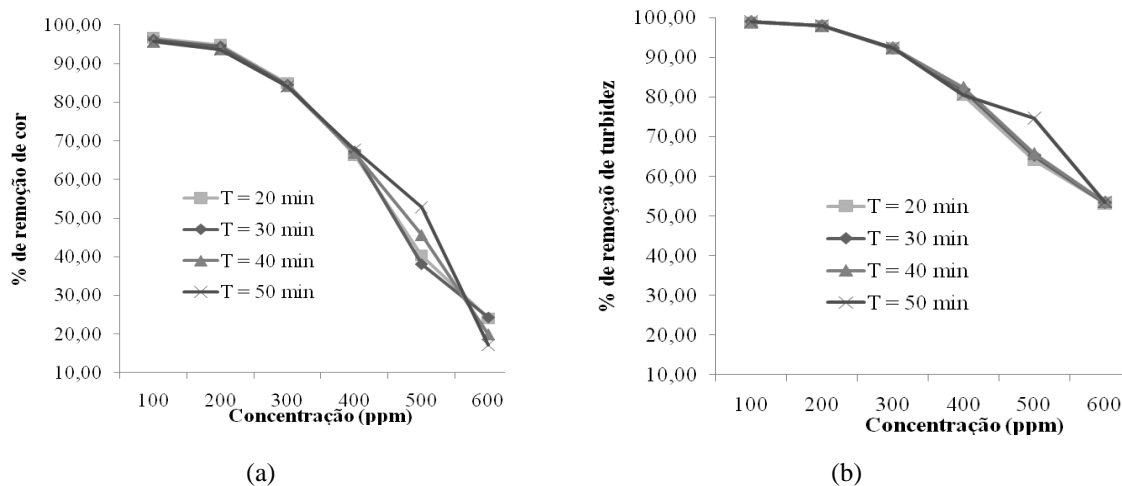


Figura 8. Porcentagem de remoção de cor (a) e turbidez (b) em tempos de sedimentação distintos utilizando Acquapol C1 em diferentes concentrações

O processo de coagulação/floculação nos ensaios preliminares no tratamento do efluente de galvanoplastia foi eficiente para os coagulantes testados, com exceção do cloreto férrico, o qual não apresentou uma boa remoção de cor.

Na Tabela 10 são apresentadas as faixas de dosagem de trabalho para cada coagulante estudado, a maior remoção de cor e turbidez obtida pelo coagulante, bem como o tempo de sedimentação ótimo de trabalho após a realização dos ensaios preliminares.

Tabela 10. Maior porcentagem de remoção de cor e turbidez, faixa de trabalho e tempo de sedimentação de cada agente coagulante/floculante

Coagulante	% remoção de cor	% remoção de turbidez	Faixa de trabalho (ppm)	Tempo de sedimentação (min)
Sulfato de alumínio	98,13	98,78	40 a 50	20
Cloreto férrico	32,30	94,63	30 a 50	30
Quitosana	98,68	99,44	7 a 9	20
Moringa	90,30	92,90	200 a 500	20
Tanfloc SG	95,90	99,13	300 a 400	40
Acquapol C1	96,69	98,72	80 a 100	20

Na Tabela 10, observa-se que o agente coagulante/floculante quitosana apresentou a menor faixa de concentração de trabalho e o Tanfloc SG a maior. Estes resultados foram utilizados no Planejamento de Plackett e Burman, porém o tempo de sedimentação foi mantido em 30 min para todos os agentes coagulantes/floculantes, com o intuito de ter um parâmetro de comparação entre eles.

4.3.1 Planejamento Plackett e Burman (PB12)

Nas Tabelas 11 a 16 são apresentados os resultados do planejamento experimental que avaliou os efeitos das seguintes variáveis: concentração (C), velocidade de mistura rápida (VMR) e lenta (VML) e tempo de mistura rápida (TMR) e lenta (TML) nas seguintes variáveis respostas: porcentagens de remoção de cor, turbidez, sólidos sedimentáveis e DQO, para os coagulantes sulfato de alumínio, cloreto férrico, quitosana, sementes de *Moringa oleifera* Lam, Tanfloc SG e Acquapol C1, respectivamente.

Tabela 11. Matriz com resultados das porcentagens de remoção de cor, turbidez e DQO e geração de sólidos sedimentáveis para o coagulante Sulfato de Alumínio no PB12

Ensaio	C	VMR	VML	TMR	TML	Cor	Turbidez	Sólidos	DQO
1	50	100	30	1	10	82,47	84,15	1,25	41,23
2	50	120	20	3	10	85,50	87,25	1,40	40,74
3	40	120	30	1	20	85,11	83,92	1,35	44,69
4	50	100	30	3	10	81,88	81,89	1,30	14,57
5	50	120	20	3	20	88,64	90,87	1,10	42,22
6	50	120	30	1	20	83,84	85,51	0,70	37,78
7	40	120	30	3	10	82,47	82,79	0,80	27,41
8	40	100	30	3	20	83,15	83,92	1,40	41,23
9	40	100	20	3	20	85,50	87,70	1,40	48,64
10	50	100	20	1	20	84,92	86,87	1,25	38,77
11	40	120	20	1	10	82,08	84,23	0,90	13,09
12	40	100	20	1	10	80,80	83,02	1,00	33,83
13	45	110	25	2	15	82,76	85,81	1,30	41,23
14	45	110	25	2	15	82,47	85,28	1,20	41,23
15	45	110	25	2	15	82,66	85,36	0,90	40,74
16	45	110	25	2	15	79,63	82,64	1,30	45,19

Os resultados apresentados na Tabela 11, verifica-se que o agente coagulante sulfato de alumínio apresentou a melhor combinação de resultados de remoção de cor, turbidez, DQO e geração de sólidos sedimentáveis nas condições experimentais do ensaio 5, sendo: concentração igual a 50 ppm, VMR e VML de 120 e 20 rpm, respectivamente e TMR e TML de 3 e 20 min, respectivamente.

Tabela 12. Matriz com resultados das porcentagens de remoção de cor, turbidez e DQO e geração de sólidos sedimentáveis para o coagulante Cloreto Férrico no PB12

Ensaio	C	VMR	VML	TMR	TML	Cor	Turbidez	Sólidos	DQO
1	50	100	30	1	10	19,35	88,43	0,10	15,69
2	50	120	20	3	10	22,75	94,14	0,15	-1,17
3	30	120	30	1	20	19,35	92,64	0,85	12,41
4	50	100	30	3	10	16,28	85,05	0,75	10,54
5	50	120	20	3	20	22,75	91,93	1,00	1,17
6	50	120	30	1	20	31,01	88,34	0,70	-20,84
7	30	120	30	3	10	26,48	89,60	0,20	-14,29
8	30	100	30	3	20	26,15	87,51	0,60	-3,51
9	30	100	20	3	20	25,83	82,77	0,80	1,64
10	50	100	20	1	20	26,15	84,76	0,80	3,51
11	30	120	20	1	10	28,10	79,27	0,85	-14,29
12	30	100	20	1	10	27,13	84,01	0,80	-20,37
13	40	110	25	2	15	26,80	90,98	0,90	-7,73
14	40	110	25	2	15	26,96	89,65	0,95	-9,13
15	40	110	25	2	15	22,27	83,84	0,90	-27,40
16	40	110	25	2	15	22,75	87,24	0,90	-12,88

* valores negativos correspondem ao aumento do valor do parâmetro

Por meio da Tabela 12 confirma-se que o cloreto férrico não é um agente coagulante eficiente para o tratamento de cor em efluente de galvanoplastia, uma vez que este apresentou baixas taxas de remoção deste parâmetro. Ainda analisando a Tabela 12, verifica-se que em alguns ensaios houve um aumento da DQO do efluente. Mesmo este agente tendo atingido altas taxas de remoção de turbidez e baixa geração de sólidos sedimentáveis, conclui-se que este não é um coagulante/floculante eficiente para o tratamento de efluentes de indústrias de galvanização, nestas condições estudadas.

Tabela 13. Matriz com resultados das porcentagens de remoção de cor, turbidez e DQO e geração de sólidos sedimentáveis para o coagulante Quitosana no PB12

Ensaio	C	VMR	VML	TMR	TML	Cor	Turbidez	Sólidos	DQO
1	9	100	30	1	10	87,87	90,73	1,40	3,48
2	9	120	20	3	10	90,34	93,75	1,40	29,25
3	7	120	30	1	20	88,20	92,28	1,10	28,52
4	9	100	30	3	10	88,65	92,28	1,50	24,10
5	9	120	20	3	20	93,48	95,71	2,00	24,10
6	9	120	30	1	20	93,15	95,29	2,30	29,25
7	7	120	30	3	10	88,43	90,98	1,40	29,99
8	7	100	30	3	20	89,10	91,93	1,40	28,52
9	7	100	20	3	20	90,00	92,90	1,40	31,46
10	9	100	20	1	20	92,81	95,54	1,10	17,47
11	7	120	20	1	10	85,62	89,19	0,60	16,73
12	7	100	20	1	10	84,72	88,29	1,20	0,53
13	8	110	25	2	15	90,00	92,09	1,20	24,10
14	8	110	25	2	15	88,99	90,81	0,90	24,10
15	8	110	25	2	15	90,34	91,87	1,30	21,15
16	8	110	25	2	15	88,31	90,24	1,40	24,83

As porcentagens de remoção de cor, turbidez, DQO e geração de sólidos sedimentáveis utilizando o agente coagulante quitosana no planejamento saturado de Plackett e Burman são apresentados na Tabela 13. Observa-se que para este agente coagulante as condições apresentadas pelo ensaio 5 apresentaram a melhor combinação de taxa de remoção dos parâmetros analisados. Analisando todos os ensaios do PB12 com a quitosana conclui-se que este agente é promissor para o tratamento do efluente de galvanização.

Tabela 14. Matriz com resultados das porcentagens de remoção de cor, turbidez e DQO e geração de sólidos sedimentáveis para o coagulante sementes de *Moringa oleifera* Lam no PB12

Ensaio	C	VMR	VML	TMR	TML	Cor	Turbidez	Sólidos	DQO
1	500	100	30	1	10	43,50	86,51	0,00	-22,91
2	500	120	20	3	10	42,93	86,64	0,00	-25,55
3	200	120	30	1	20	42,59	86,51	0,02	-13,22
4	500	100	30	3	10	40,79	82,97	0,00	-49,78
5	500	120	20	3	20	40,68	74,98	0,20	-50,22
6	500	120	30	1	20	40,90	76,42	0,03	-26,43
7	200	120	30	3	10	38,20	75,63	0,09	-1,32
8	200	100	30	3	20	41,47	82,05	0,03	-11,01
9	200	100	20	3	20	41,58	69,21	0,03	-13,66
10	500	100	20	1	20	33,91	68,03	0,11	-39,21
11	200	120	20	1	10	39,10	75,11	0,04	-16,30
12	200	100	20	1	10	42,03	78,12	0,02	-9,69
13	350	110	25	2	15	35,71	70,39	0,00	-31,28
14	350	110	25	2	15	35,26	69,08	0,00	-29,07
15	350	110	25	2	15	35,49	72,23	0,01	-30,40
16	350	110	25	2	15	35,94	70,66	0,02	-26,87

* valores negativos correspondem ao aumento do valor do parâmetro

Na matriz com os resultados do PB12 utilizando sementes de *Moringa oleifera* Lam, apresentada pela Tabela 14, observa-se uma baixa geração de sólidos sedimentáveis e uma boa taxa de remoção de turbidez do efluente analisado, porém têm-se um aumento da DQO do efluente, em virtude da grande quantidade de matéria orgânica da moringa. Para o parâmetro cor, a remoção não foi satisfatória, ficando abaixo de 44%, assim considera-se que a moringa não é muito indicada para tratar este tipo de efluente, considerando as faixas de estudo analisadas.

Tabela 15. Matriz com resultados das porcentagens de remoção de cor, turbidez e DQO e geração de sólidos sedimentáveis para o coagulante Tanfloc SG no PB12

Ensaio	C	VMR	VML	TMR	TML	Cor	Turbidez	Sólidos	DQO
1	400	100	30	1	10	54,18	97,61	5,20	21,05
2	400	120	20	3	10	56,20	98,44	5,90	47,37
3	300	120	30	1	20	53,89	98,45	4,80	34,74
4	400	100	30	3	10	54,18	97,85	4,60	36,32
5	400	120	20	3	20	55,91	98,45	6,40	38,95
6	400	120	30	1	20	56,20	98,37	8,20	39,47
7	300	120	30	3	10	54,32	96,96	7,40	25,79
8	300	100	30	3	20	54,18	97,31	7,60	10,53
9	300	100	20	3	20	56,05	98,40	8,40	36,84
10	400	100	20	1	20	56,63	98,10	8,20	26,32
11	300	120	20	1	10	54,76	98,42	8,00	18,42
12	300	100	20	1	10	53,17	96,96	7,60	40,53
13	350	110	25	2	15	55,04	98,33	8,60	12,63
14	350	110	25	2	15	54,61	97,06	8,80	9,47
15	350	110	25	2	15	54,76	97,33	8,40	8,42
16	350	110	25	2	15	55,19	98,12	9,00	10,05

Analisando a Tabela 15, o agente coagulante/floculante Tanfloc SG no PB12 apresentou uma grande remoção de turbidez e uma boa remoção de DQO nos ensaios realizados. Apesar do mesmo ter apresentado baixas taxas de remoção de cor (abaixo de 57%) e uma grande geração de sólidos sedimentáveis, o Tanfloc SG é indicado para o tratamento de efluentes provenientes de indústrias de processos de tratamento de superfície, em função de ser um agente coagulante/floculante orgânico/natural, o que facilita a deposição final do seu lodo.

Tabela 16. Matriz com resultados das porcentagens de remoção de cor, turbidez e DQO e geração de sólidos sedimentáveis o coagulante Acquapol C1 no PB12

Ensaio	C	VMR	VML	TMR	TML	Cor	Turbidez	Sólidos	DQO
1	100	100	30	1	10	49,34	98,06	1,30	-72,83
2	100	120	20	3	10	50,45	98,92	1,30	-79,35
3	80	120	30	1	20	55,91	98,02	0,90	-1,09
4	100	100	30	3	10	54,09	98,14	1,30	-76,09
5	100	120	20	3	20	54,79	97,34	1,10	-57,61
6	100	120	30	1	20	54,65	97,25	1,70	-76,09
7	80	120	30	3	10	56,89	97,44	1,40	-69,57
8	80	100	30	3	20	56,05	96,15	1,00	-36,96
9	80	100	20	3	20	50,03	97,01	1,50	-14,13
10	100	100	20	1	20	49,62	98,16	1,40	-69,57
11	80	120	20	1	10	56,89	97,64	1,30	-82,61
12	80	100	20	1	10	55,07	96,78	1,00	-86,96
13	90	110	25	2	15	49,62	96,98	1,50	-53,26
14	90	110	25	2	15	48,50	96,62	1,45	-45,65
15	90	110	25	2	15	50,31	96,58	1,40	-32,61
16	90	110	25	2	15	51,15	97,03	1,40	-36,96

* valores negativos correspondem ao aumento do valor do parâmetro

Os ensaios do PB12, apresentados na Tabela 16, utilizando o agente coagulante Acquapol C1 para tratamento primário do efluente de galvanização mostram que o coagulante teve boas taxas de remoção de turbidez e baixa geração de sólidos sedimentáveis, entretanto a remoção de cor ficou abaixo de 57% e houve um grande aumento da DQO do efluente, fato este que pode estar relacionado a matéria orgânica adicionada ao meio. Assim sendo, este agente não é indicado para a remoção destes parâmetros em efluente de indústrias de galvanoplastia.

Um dos intuitos da realização do Planejamento de Plackett e Burman foi o de reduzir o número de ensaios para a seleção do agente coagulante/floculante que apresentasse as melhores respostas para a remoção de cor, turbidez, DQO e geração de sólidos sedimentáveis, e assim selecionar as variáveis realmente significativas, as quais merecem um estudo mais aprofundado, informando quanto à importância dos efeitos sobre as respostas e se a faixa escolhida de estudo é a mais adequada, e ainda, em que direção

devemos seguir no próximo planejamento. Sendo assim, verifica-se por meio das Tabelas 11 a 16, que a melhor combinação dos resultados para a maior taxa de remoção de cor, turbidez e DQO e menor geração de lodo ocorreu com o agente coagulante/floculante quitosana, com 93,48%, 95,71% e 31,46% de remoção, para cor, turbidez e DQO, respectivamente e com 0,60% de geração de lodo (sólidos sedimentáveis).

Apesar da menor remoção de DQO, em relação ao coagulante sulfato de alumínio e Tanfloc SG, a quitosana foi selecionada para realização de novos experimentos com o intuito de otimizar o processo floculação/coagulação. Na seleção considerou-se o fato da quitosana tratar-se de um agente coagulante natural, o qual produz um lodo biodegradável, além de que as concentrações utilizadas para o processo de coagulação/floculação são reduzidas em relação aos outros coagulantes testados, viabilizando o custo no tratamento. Outro fato deve-se ao valor da DQO obtida já se enquadrar nos padrões de lançamento da legislação ambiental do órgão estadual responsável do Paraná, o IAP - Instituto Ambiental do Paraná, em que a DQO deverá ser inferior a 300 mg/L O₂ (CPRH, 2001).

Após a escolha da quitosana foi feita a análise estatística deste coagulante, por meio de gráficos de Pareto. Na análise do gráfico de Pareto, as barras horizontais que ultrapassaram a linha tracejada possuem efeito significativo sobre a resposta. Conforme a Figura 9 verifica-se que para o nível de significância de 5%, as variáveis tempo de mistura lenta (TML) e concentração do coagulante/floculante (C) influenciam positivamente na remoção de cor e turbidez, indicando que um aumento dessas variáveis resulta no aumento acentuado de ambas quanto às taxas de remoção. Para a resposta cor, a variável tempo de mistura rápida (TMR) também influencia de forma positiva esta resposta. Para os sólidos sedimentáveis apenas a variável C teve influência no processo, indicando que para diminuir o volume de lodo gerado, deve-se diminuir a concentração de coagulante. Por outro lado, este volume gerado é pequeno, não necessitando minimizá-lo ainda mais. O que torna atrativo este tipo de lodo produzido, quando comparado ao lodo obtido por coagulantes químicos, é a sua maior facilidade à desidratação e posterior disposição final, confirmado por SANTOS FILHO & SANTA RITA (2002). Com relação à remoção de DQO, verificou-se que as variáveis TMR, TML e VMR influenciam positivamente esta variável, o que indica que para aumentar a porcentagem de remoção desse parâmetro devem-se aumentar os valores dessas variáveis. Porém, a variável VMR só foi significativa para este parâmetro (DQO), optando-se assim por não variar os valores dessa variável

(VMR), uma vez que a DQO do efluente bruto (sem tratamento) se enquadra nos padrões para descarte.

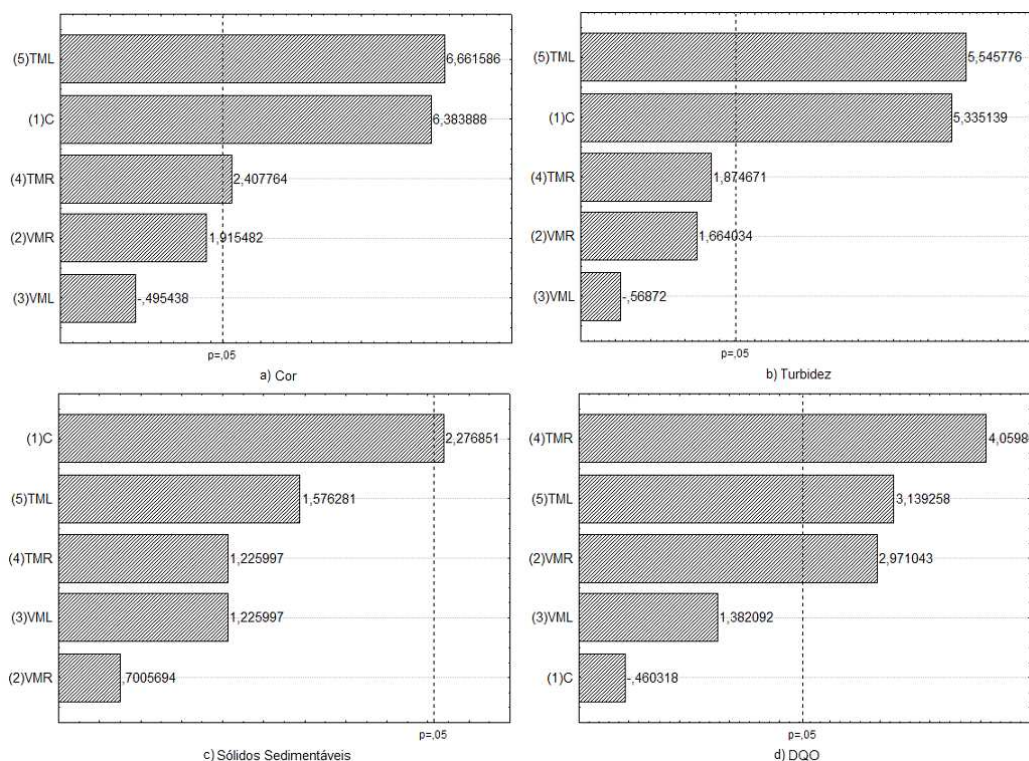


Figura 9. Gráficos de Pareto para as respostas a) cor, b) turbidez, c) sólidos sedimentáveis e d) DQO do coagulante quitosana, para nível de significância de 5%

Por meio dos gráficos de Pareto, apresentados na Figura 9, as variáveis concentração (C), tempo de mistura rápida (TMR) e tempo de mistura lenta (TML) devem ter um estudo mais aprofundado.

Pelo planejamento de Plackett e Burman (PB12) os coagulantes sulfato de alumínio, quitosana e Tanfloc SG apresentaram as melhores combinações dos resultados para a remoção de cor, turbidez, DQO e geração de sólidos sedimentáveis, entretanto em virtude de questões ambientais, custos e dosagem a quitosana foi selecionada.

4.3.2 Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR)

Após a análise estatística das respostas obtidas para a quitosana, realizou-se a otimização das variáveis mais significativas, concentração (C), tempo de mistura rápida (TMR) e tempo de mistura lenta (TML), usando um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), com 2^3 (planejamento completo) + 2×3 (estrela) + 4 (centrais),

totalizando 18 ensaios, para as respostas cor, turbidez, sólidos sedimentáveis e DQO. Sendo usados níveis mais elevados para as variáveis a serem estudadas. As variáveis velocidade de mistura rápida (VMR) e velocidade de mistura lenta (VML) foram fixadas em 100 e 20 rpm, respectivamente. Nas Tabelas 17 e 18 são apresentadas as faixas de concentração, tempo de mistura rápida e tempo de mistura lenta para o coagulante quitosana no DCCR e a matriz do DCCR utilizado, respectivamente, sendo na Tabela 17 os valores codificados (-1,68; -1; 0; +1; +1,68) e reais e na Tabela 18 os valores codificados.

Tabela 17. Concentrações e variáveis utilizadas no DCCR

Variável	-1,68	-1	0	+1	+1,68
C (ppm)	10	14,05	20	25,95	30
TMR (rpm)	4	4,24	5	5,36	6
TML (rpm)	25	27,01	30	32,59	35

Tabela 18. Matriz do Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR)

Ensaio	C	TMR	TML
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1
9	-1,68	0	0
10	+1,68	0	0
11	0	-1,68	0
12	0	+1,68	0
13	0	0	-1,68
14	0	0	+1,68
15	0	0	0
16	0	0	0
17	0	0	0
18	0	0	0

Na Tabela 19 são apresentadas a matriz do DCCR utilizado e as porcentagens de remoção de cor, turbidez, sólidos sedimentáveis e DQO, após a realização do DCCR.

Tabela 19. Matriz do DCCR com resultados de cor, turbidez, sólidos sedimentáveis e DQO para o coagulante Quitosana

Ensaio	C	TMR	TML	Cor	Turbidez	Sólidos	DQO
1	14,05	4,24	27,01	88,25	96,53	1,70	6,64
2	25,95	4,24	27,01	88,04	92,76	0,90	26,57
3	14,05	5,36	27,01	88,22	94,72	0,80	29,52
4	25,95	5,36	27,01	88,11	94,43	1,80	35,79
5	14,05	4,24	32,59	88,25	95,94	1,20	5,90
6	25,95	4,24	32,59	88,18	94,57	2,00	12,55
7	14,05	5,36	32,59	88,18	96,87	2,10	24,72
8	25,95	5,36	32,59	88,15	96,53	2,00	34,32
9	10	5	30	88,22	96,09	1,30	35,06
10	30	5	30	88,07	95,16	2,40	26,94
11	20	4	30	88,76	96,09	2,10	18,82
12	20	6	30	88,91	95,21	1,40	25,46
13	20	5	25	88,51	96,77	2,60	24,72
14	20	5	35	88,65	95,94	2,00	14,76
15	20	5	30	88,11	95,70	2,40	29,89
16	20	5	30	87,93	94,96	2,30	20,30
17	20	5	30	87,85	93,69	2,00	15,87
18	20	5	30	87,53	94,08	2,00	18,45

Observa-se na Tabela 19 que o aumento da concentração de coagulante está relacionado ao aumento de lodo gerado, o que não limita seu emprego em virtude deste lodo apresentar maior potencial de decomposição biológica e maior amenidade à desidratação. A partir dos resultados obtidos foi realizada análise estatística dos parâmetros cor, turbidez e DQO. Para a resposta sólidos sedimentáveis não foi feita a análise, pois o valor deste parâmetro foi relativamente baixo, não necessitando assim uma otimização.

Por meio da Tabela 20, gerada pelo programa estatístico, encontra-se os efeitos que são significativos no intervalo de confiança de 5% para a remoção da resposta cor pelo agente coagulante quitosana. Pelos resultados apresentados na Tabela 22 somente a interação entre os fatores, o tempo de mistura rápida quadrático e o tempo de mistura lenta quadrático exercem influência na remoção do parâmetro cor.

Tabela 20. Tabela de efeitos gerada pelo programa estatístico para a resposta cor (intervalo de confiança de 95%)

	Coefficiente	Erro Padrão	t(8)	p
<i>Interação entre fatores</i>	87,85	0,13	668,02	0,000
(1)C (L)	-0,05	0,07	-0,73	0,489
C (Q)	0,03	0,07	0,45	0,662
(2)TMR (L)	-0,04	0,07	-0,51	0,625
TMR (Q)	0,24	0,06	3,72	0,006
(3)TML (L)	0,02	0,07	0,34	0,740
TML (Q)	0,17	0,07	2,57	0,033
1L by 2L	0,02	0,09	0,19	0,852
1L by 3L	0,03	0,09	0,30	0,775
2L by 3L	-0,02	0,09	-0,22	0,828

Considerando os efeitos das variáveis apresentados na Tabela 20 foi obtido um modelo para o cálculo da cor a partir das variáveis que são estatisticamente significativas para este processo, representada pela seguinte equação:

$$Resposta(cor) = 87,85 + 0,24TMR^2 + 0,17TML^2 \quad (01)$$

As variáveis TMR e TML da Equação (01) devem ser usadas na forma codificada para encontrar a porcentagem de remoção da resposta cor. Vale ressaltar que a variância da resposta cor foi muito pequena, sendo a menor remoção igual a 87,53% e a maior igual 88,91%, como mostrado pela Tabela 20. Assim sendo para a remoção desta variável, poderiam ser utilizadas qualquer valores para variáveis TMR e TML, pois os valores foram muito próximos.

Na Figura 10 pode ser visualizado o gráfico de Pareto para a remoção de cor utilizando o coagulante quitosana, o qual nos mostra os efeitos significativos de TMR(Q) e TML(Q).

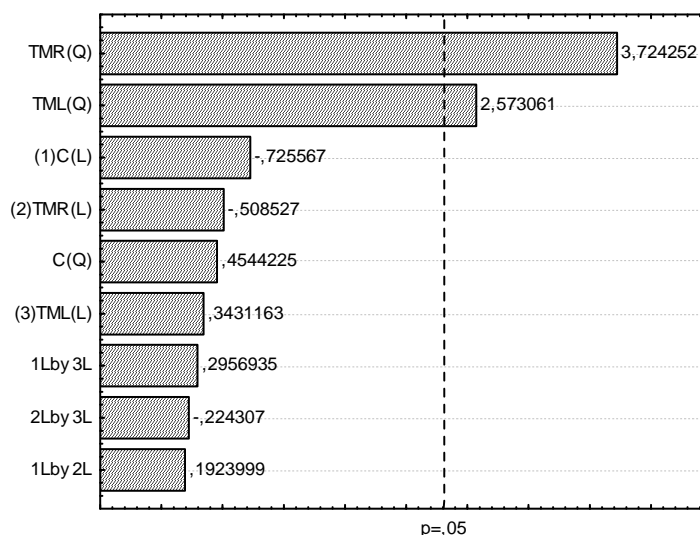


Figura 10. Gráfico de Pareto para a resposta cor utilizando o coagulante quitosana com nível de significância de 5%

Analisando a Figura 10, observa-se que quanto maior o tempo de mistura rápida, maior a remoção do parâmetro cor. O mesmo pode ser observado para o tempo de mistura lenta o qual também apresenta um efeito positivo sobre a remoção de cor, aumentando o tempo de mistura lenta, aumenta-se a remoção.

A Tabela 21 apresenta a análise de variância (ANOVA) para a resposta cor. Este método de análise é o mais utilizado para se avaliar numericamente a qualidade do ajuste de um modelo, fazendo um exame dos resíduos do modelo.

Tabela 21. Análise de variância (ANOVA) para a resposta cor (intervalo de confiança de 95%)

Fonte de variação	Soma Quadrática	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática	F _{calc}	p
(1)C (L)	0,04	1	0,04	0,53	0,489
C (Q)	0,01	1	0,01	0,21	0,662
(2)TMR (L)	0,02	1	0,02	0,26	0,625
TMR (Q)	0,96	1	0,96	13,87	0,006
(3)TML (L)	0,01	1	0,01	0,12	0,740
TML (Q)	0,46	1	0,46	6,62	0,033
1L by 2L	0,00	1	0,03	0,04	0,852
1L by 3L	0,01	1	0,01	0,09	0,775
2L by 3L	0,00	1	0,00	0,05	0,828
Resíduo	0,55	8	0,07		
Total	1,82	17			

Através das Figuras 11 e 12, observa-se que os resíduos distribuem-se de forma aleatória em torno do zero, para os valores preditos e não há a presença de outliers, respectivamente. Dessa forma, é possível utilizar o teste F para verificar a validade do modelo e utilizar as superfícies de resposta para prever o comportamento do processo.

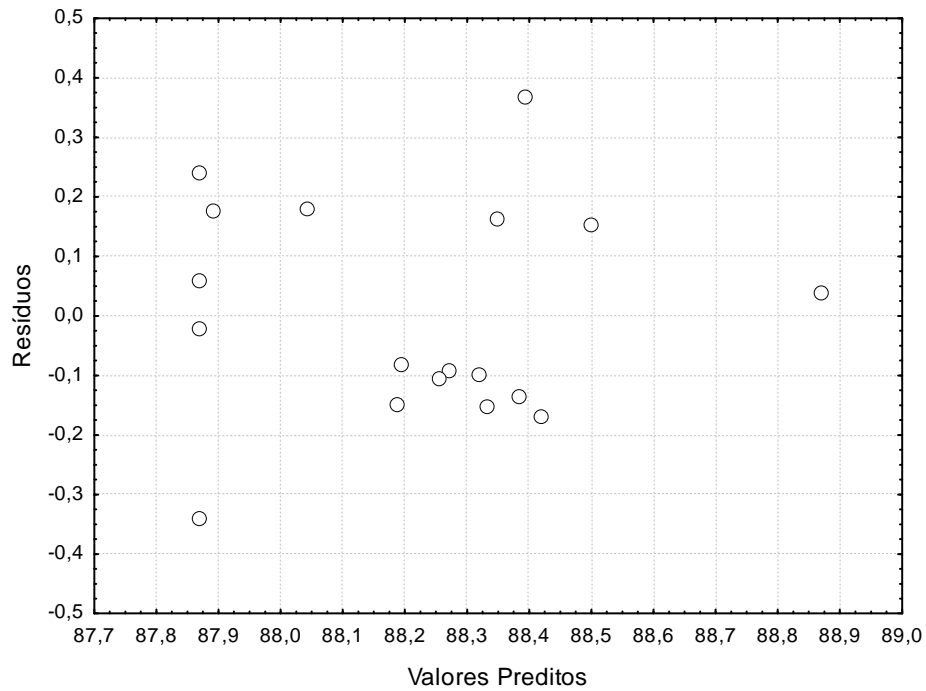


Figura 11. Gráfico dos valores preditos versus resíduos para a resposta cor

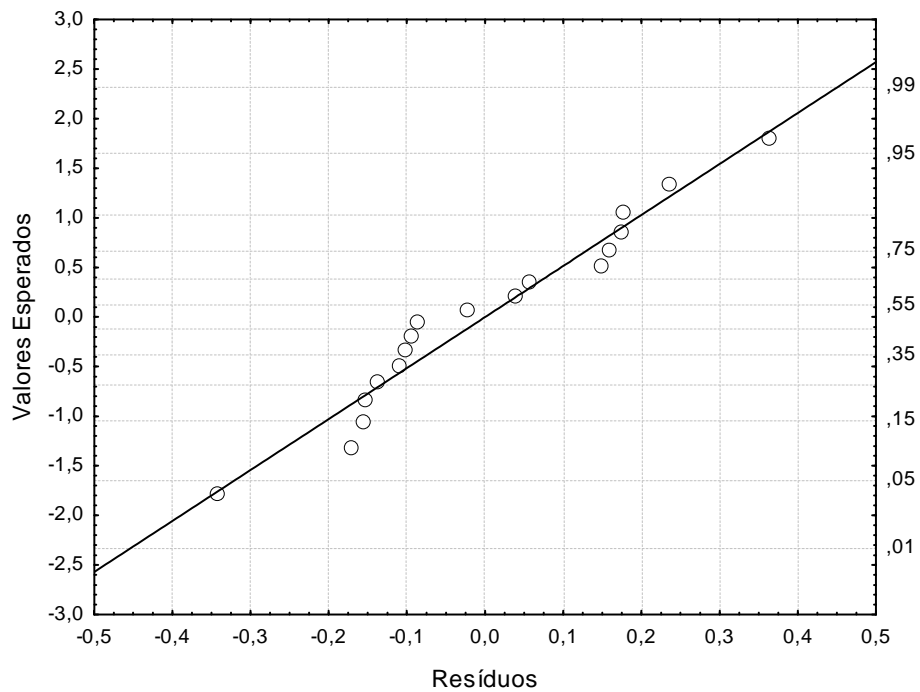


Figura 12. Gráfico da probabilidade normal dos resíduos para a resposta cor

Por meio da Tabela 21, o valor obtido para $F_{\text{calc}} = 2,02$. Observa-se que este valor é menor que o valor de $F_{\text{Tab}} = F(9;8;0,05) = 3,39$, portanto a regressão não ajusta os pontos de forma satisfatória, o que também pode ser comprovado pelo valor do coeficiente de regressão obtido, igual a $R^2 = 0,70$. Vale ressaltar que o valor encontrado para a regressão está muito afastado de 1, mostrando que o modelo não conseguiu descrever satisfatoriamente o processo de remoção da cor.

Pela análise das superfícies de respostas obtidas pelo modelo, demonstradas pelas Figuras 13, 14 e 15, observa-se que para maximizar a remoção de cor, deve haver um aumento das variáveis TMR e TML.

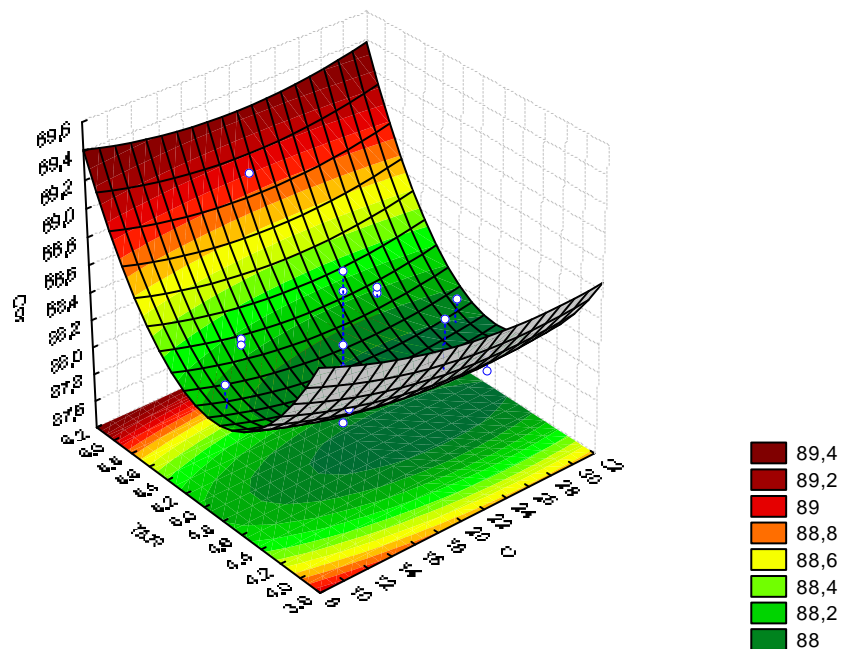


Figura 13. Superfície de resposta TMR versus C para a resposta cor

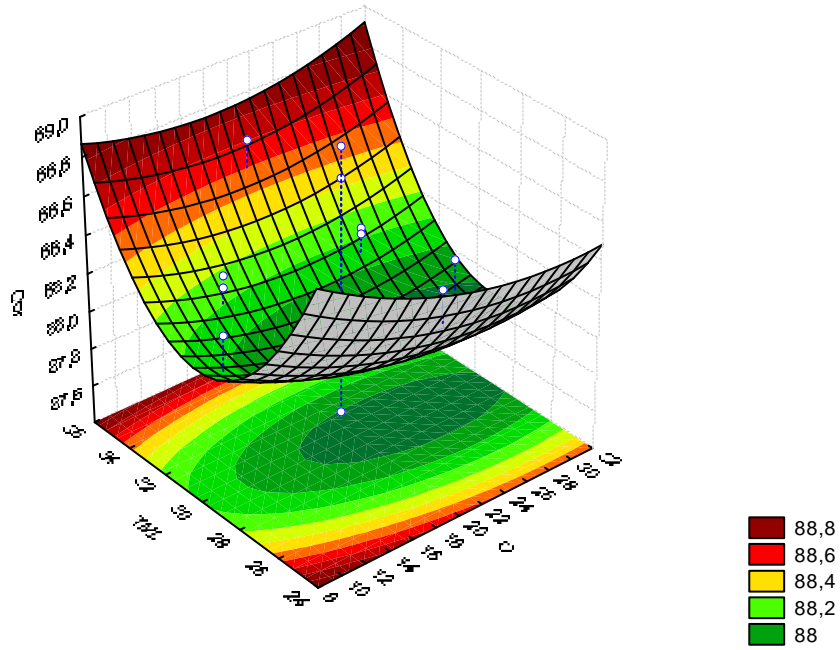


Figura 14. Superfície de resposta TML versus C para a resposta cor

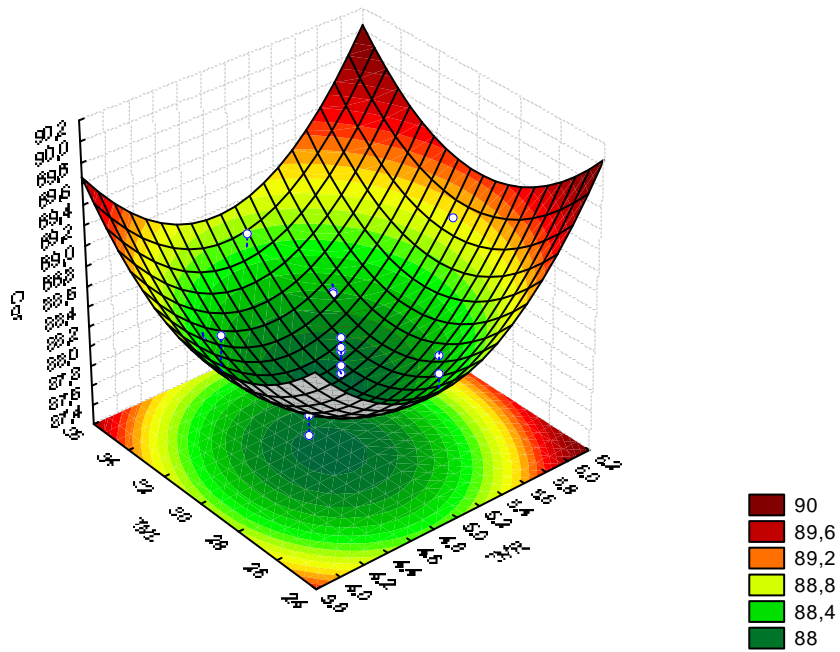


Figura 15. Superfície de resposta TML versus TML para a resposta cor

A mesma análise realizada para a resposta cor foi feita para as respostas turbidez e DQO. A Tabela 22 nos fornece todos os efeitos investigados e quais são significativos para a remoção da resposta turbidez com nível de significância de 5% pelo agente coagulante quitosana. Pelos resultados apresentados na Tabela 22 somente a interação entre os fatores (valor de p menor que 0,05) exerce influência na remoção do parâmetro turbidez.

Tabela 22. Tabela de efeitos gerada pelo programa estatístico para a resposta turbidez (intervalo de confiança de 95%)

	Coefficiente	Erro Padrão	t(8)	p
<i>Interação entre fatores</i>	94,71	0,57	167,38	0,000
(1)C (L)	-0,63	0,31	-2,03	0,077
C (Q)	0,22	0,32	0,68	0,518
(2)TMR (L)	0,07	0,30	0,23	0,825
TMR (Q)	0,12	0,28	0,45	0,666
(3)TML (L)	0,23	0,30	0,74	0,479
TML (Q)	0,40	0,29	1,40	0,200
1L by 2L	0,59	0,39	1,52	0,166
1L by 3L	0,30	0,40	0,75	0,475
2L by 3L	0,19	0,39	0,49	0,636

Ainda utilizando os dados da Tabela 22 obtém-se a Equação 2.

$$\text{Resposta (turbidez)} = 94,71 \quad (02)$$

Na Figura 16 pode ser visualizado o gráfico de Pareto para a remoção de turbidez utilizando o coagulante quitosana. Observa-se que nenhum dos efeitos estudados apresenta algum tipo de efeito na remoção do parâmetro turbidez.

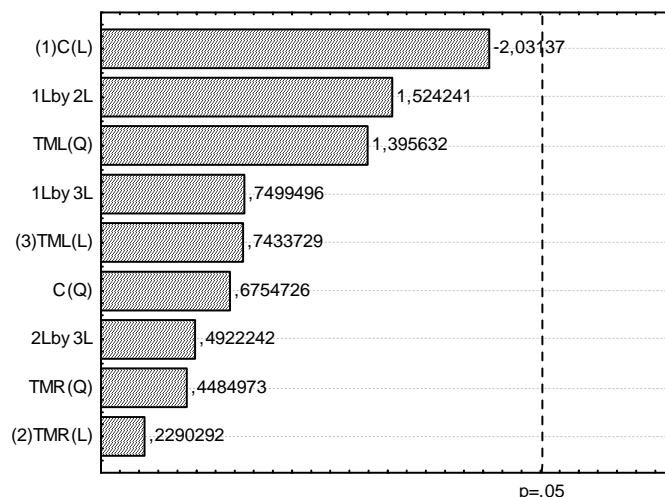


Figura 16. Gráfico de Pareto para a resposta turbidez utilizando o coagulante quitosana com nível de significância de 5%

A Tabela 23 apresenta a análise de variância (ANOVA) para as resposta turbidez.

Tabela 23. Análise de variância (ANOVA) para a resposta turbidez (intervalo de confiança de 95%)

Fonte de variação	Soma Quadrática	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática	F	p
(1)C (L)	5,29	1	5,29	4,13	0,077
C (Q)	0,59	1	0,59	0,46	0,518
(2)TMR (L)	0,07	1	0,07	0,05	0,825
TMR (Q)	0,26	1	0,26	0,20	0,666
(3)TML (L)	0,71	1	0,71	0,55	0,479
TML (Q)	2,50	1	2,50	1,95	0,200
1L by 2L	2,98	1	2,98	2,32	0,166
1L by 3L	0,72	1	0,72	0,56	0,475
2L by 3L	0,31	1	0,31	0,24	0,636
Resíduo	10,26	8	1,28		
Total	22,16	17			

Através das Figuras 17 e 18, observa-se que os resíduos distribuem-se de forma aleatória em torno do zero, para os valores preditos e não há a presença de outliers, respectivamente.

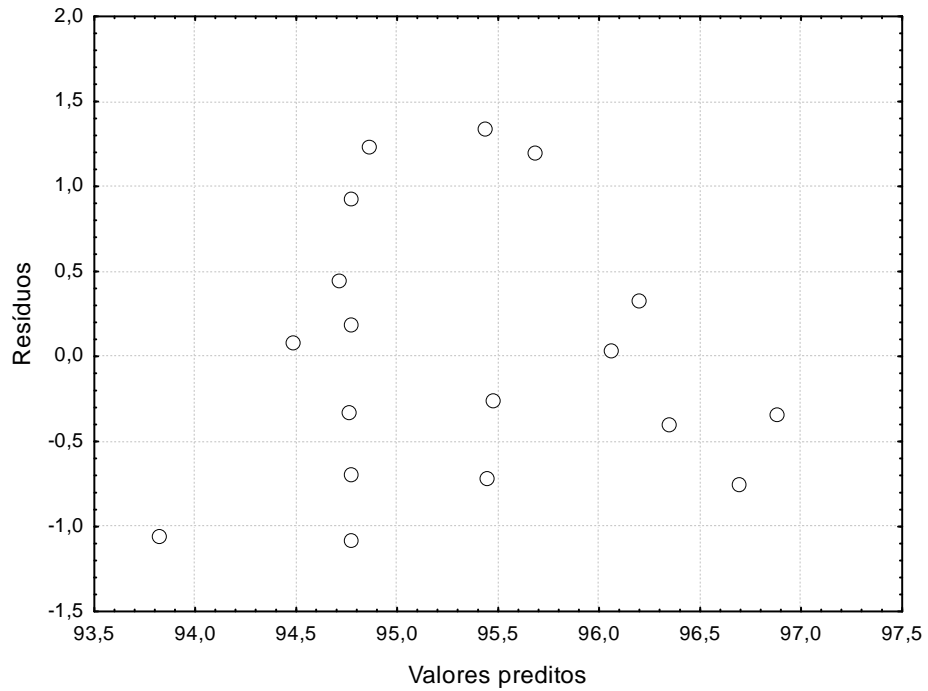


Figura 17. Gráfico dos valores preditos versus resíduos para a resposta turbidez

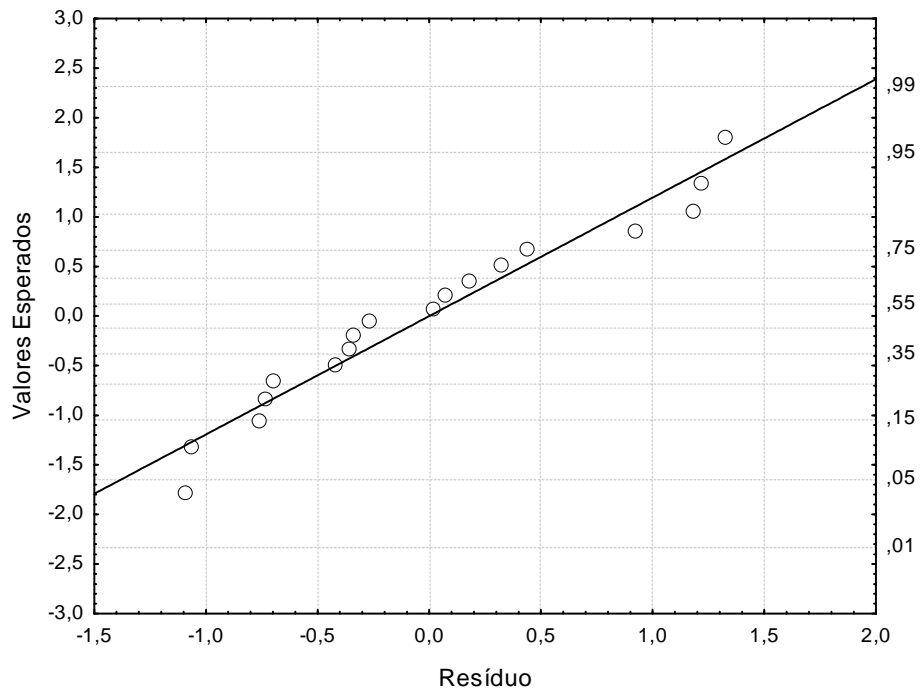


Figura 18. Gráfico da probabilidade normal dos resíduos para a resposta turbidez

Por meio da Tabela 23, o valor obtido para $F_{\text{Calc}} = 1,03$. Observa-se que este valor é menor que o valor de $F_{\text{Tab}} = F(9;8;0,05) = 3,39$, portanto a regressão não ajusta os pontos de forma satisfatória, o que também pode ser comprovado pelo valor do coeficiente de regressão obtido, igual a $R^2 = 0,54$, o que demonstra que o modelo não é muito confiável.

Pela análise das superfícies de respostas obtidas pelo modelo, Figuras 19, 20 e 21, observa-se que para maximizar a remoção de turbidez, deve haver um aumento das variáveis estudadas (TMR, TML e C).

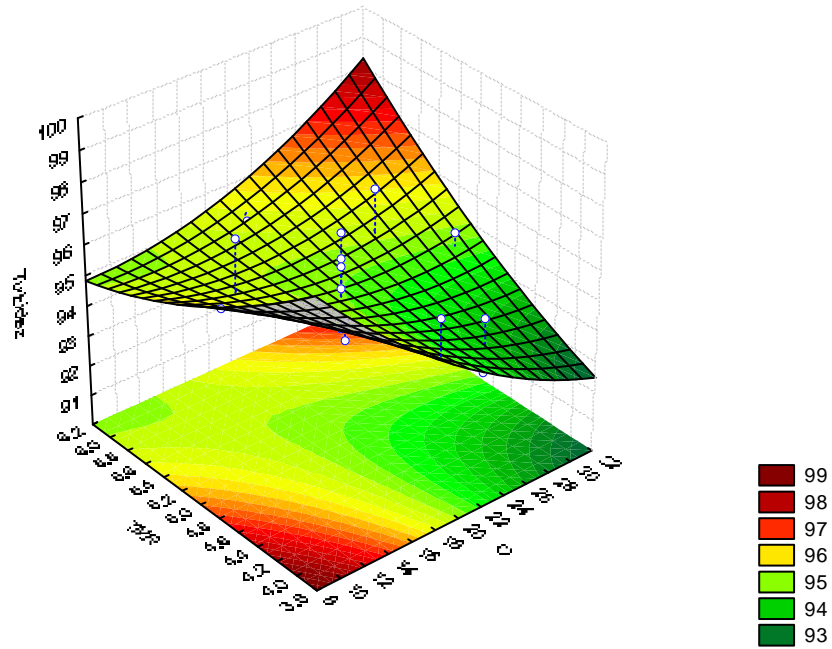


Figura 19. Superfície de resposta TMR versus C para a resposta turbidez

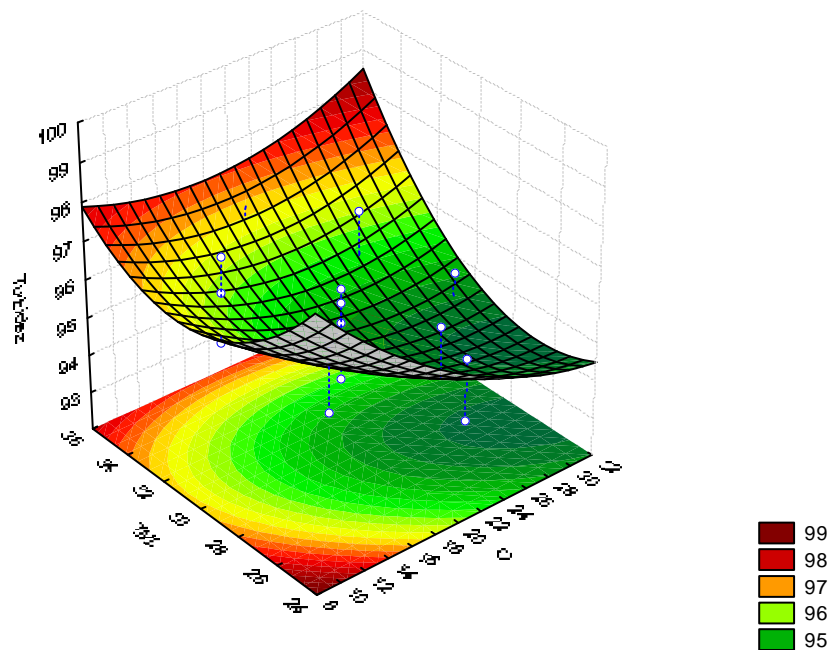


Figura 20. Superfície de resposta TML versus C para a resposta turbidez

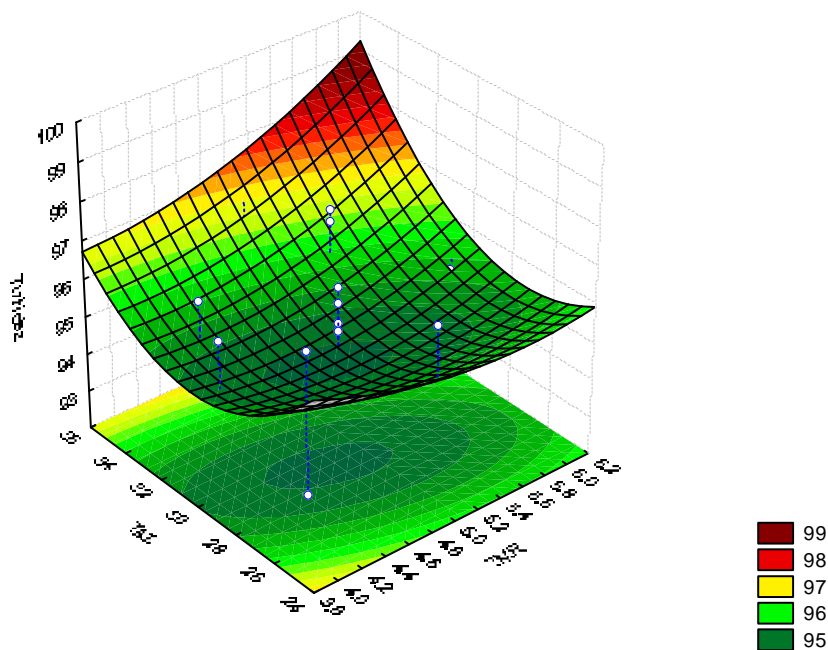


Figura 21. Superfície de resposta TML versus TML para a resposta turbidez

Para a resposta DQO utilizando o agente coagulante quitosana, o programa estatístico gerou a Tabela 24, onde podem ser encontrados os efeitos que são significativos para a remoção da resposta estudada. Pela Tabela 24, somente a interação entre os fatores e o tempo de mistura rápida (linear) exercem influência na remoção do parâmetro DQO.

Tabela 24. Tabela de efeitos gerada pelo programa estatístico para a resposta DQO (intervalo de confiança de 95%)

	Coefficiente	Erro Padrão	t(8)	p
<i>Interação entre fatores</i>	20,57	3,89	5,29	0,001
(1)C (L)	2,50	2,15	1,16	0,278
C (Q)	3,06	2,22	1,38	0,204
(2)TMR (L)	6,12	2,08	2,95	0,019
TMR (Q)	-0,90	1,90	-0,47	0,649
(3)TML (L)	-2,77	2,09	-1,32	0,222
TML (Q)	-0,82	1,98	-0,42	0,688
1L by 2L	-2,34	2,68	-0,87	0,408
1L by 3L	-1,44	2,75	-0,53	0,614
2L by 3L	0,80	2,68	0,30	0,77

Utilizando os dados da Tabela 24 obtém-se a Equação (03).

$$\text{Resposta(DQO)} = 20,57 + 6,12\text{TMR} \quad (03)$$

A variável TMR da Equação (03) deve ser usada na forma codificada para encontrar a porcentagem de remoção da resposta DQO.

A Figura 22 ilustra o gráfico de Pareto para a remoção de DQO. Observa-se que o efeito TMR (linear) apresenta um efeito positivo sobre a resposta estudada, ou seja, aumentando seu valor, haverá um aumento na remoção do parâmetro DQO.

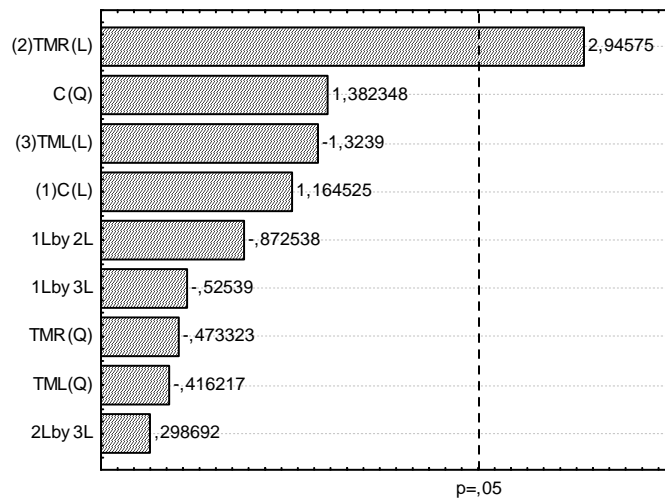


Figura 22. Gráfico de Pareto para a resposta DQO utilizando o coagulante quitosana com nível de significância de 5%

A Tabela 25 apresenta a análise de variância (ANOVA) para as resposta DQO.

Tabela 25. Análise de variância (ANOVA) para a resposta DQO (intervalo de confiança de 95%)

Fonte de variação	Soma Quadrática	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática	F	p
(1)C (L)	82,23	1	82,23	1,36	0,278
C (Q)	115,87	1	115,87	1,911	0,204
(2)TMR (L)	526,16	1	526,16	8,677	0,019
TMR (Q)	13,58	1	13,58	0,224	0,649
(3)TML (L)	106,28	1	106,28	1,753	0,222
TML (Q)	10,50	1	10,50	0,173	0,688
1L by 2L	46,16	1	46,16	0,761	0,408
1L by 3L	16,74	1	16,74	0,276	0,614
2L by 3L	5,41	1	5,41	0,089	0,773
Resíduo	485,08	8	60,64		
Total	1397,54	17			

Através das Figuras 23 e 24, observa-se que os resíduos distribuem-se de forma aleatória em torno do zero, para os valores preditos e não há a presença de outliers, respectivamente.

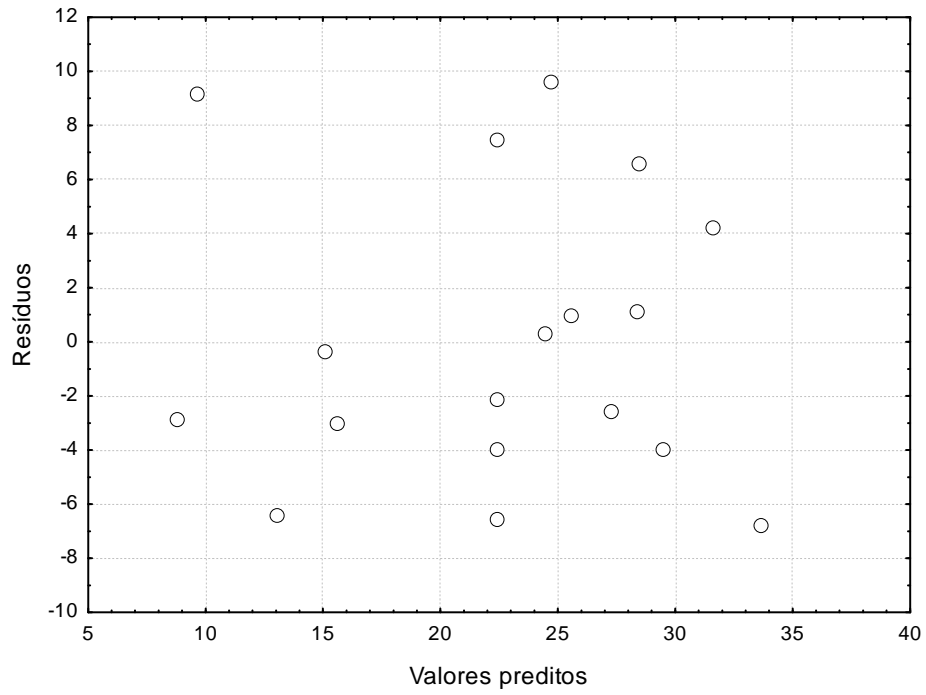


Figura 23. Gráfico dos valores preditos versus resíduos para a resposta DQO

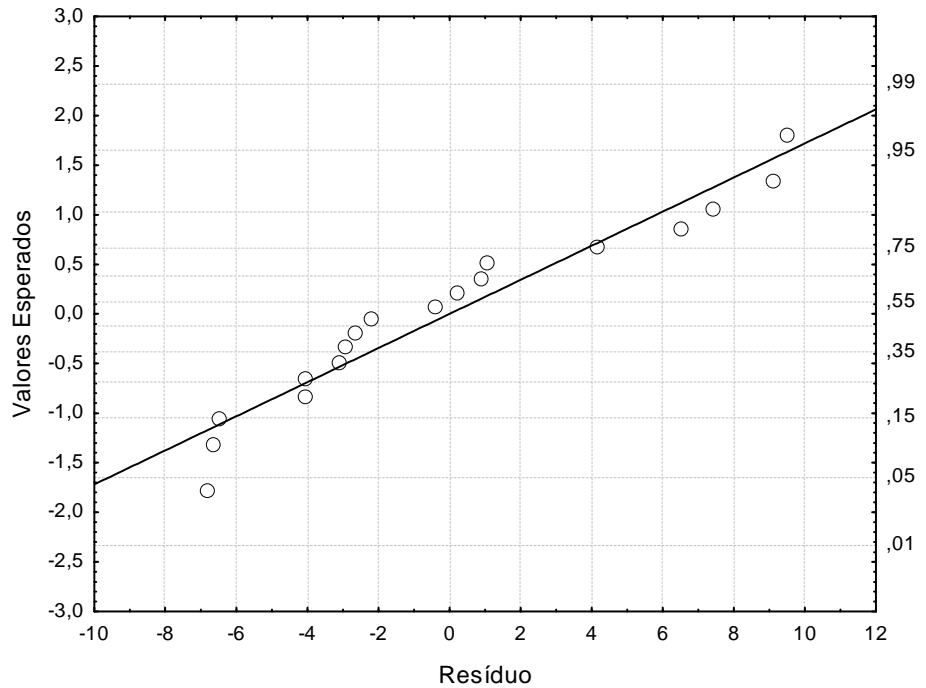


Figura 24. Gráfico da probabilidade normal dos resíduos para a resposta DQO

Por meio da Tabela 25, o valor encontrado para $F_{\text{Calc}} = 1,67$, sendo este valor menor que o valor de $F_{\text{Tab}} = F(9;8;0,05) = 3,39$, portanto a regressão não ajusta os pontos de forma satisfatória, o que também pode ser comprovado pelo valor do coeficiente de regressão obtido, igual a $R^2 = 0,65$ o que demonstra que o modelo não é muito confiável.

Pela análise das superfícies de respostas obtidas pelo modelo, Figuras 25, 26 e 27, observa-se que para maximizar a remoção de DQO, na Figura 25 deve-se aumentar o TMR e diminuir a C, já na superfície apresentada pela Figura 26, espera-se um aumento da DQO com a diminuição de TML e aumento de C, e na Figura 27 uma diminuição de TML e aumento de TMR, portanto para que haja um aumento de remoção desta variável deve-se aumentar TMR e C e diminuir TML.

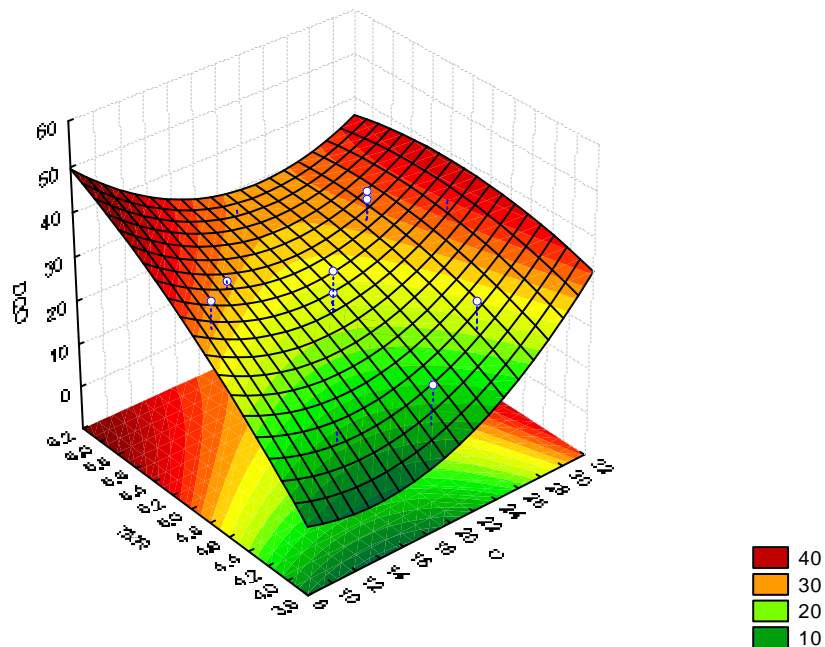


Figura 25. Superfície de resposta TMR versus C para a resposta DQO

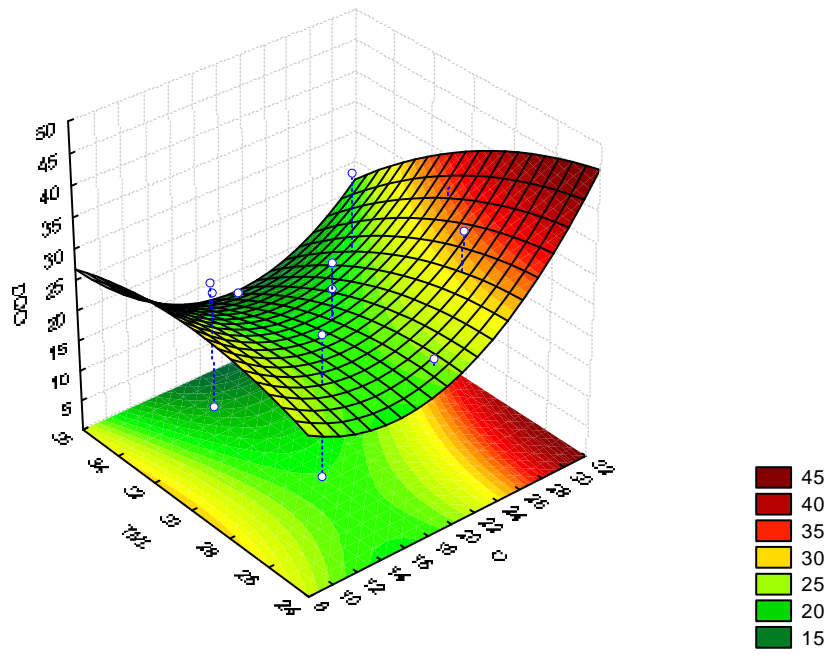


Figura 26. Superfície de resposta TML versus C para a resposta DQO

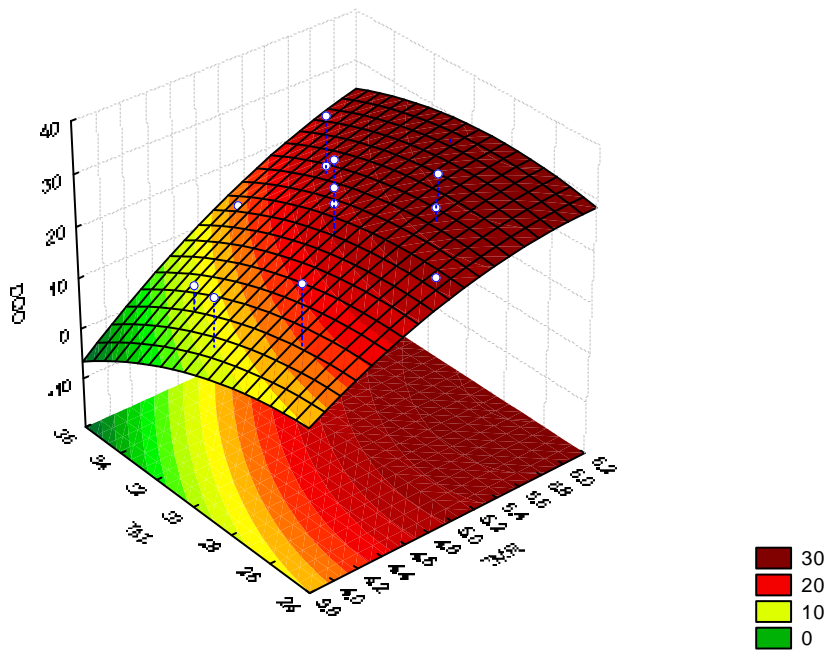


Figura 27. Superfície de resposta TML versus TML para a resposta DQO

Após a análise estatística individual das variáveis cor, turbidez e DQO, conclui-se que não houve a otimização destas variáveis, sendo necessário mais uma etapa, ou mais, para encontrar a máxima remoção das variáveis desejadas.

Pelo fato de ter mais de uma variável de resposta (cor, turbidez e DQO) e se ter interesse em encontrar os valores operacionais ótimos das variáveis independentes (C, TMR e TML) que satisfaçam simultaneamente todos os requisitos necessários às variáveis dependentes, o programa estatístico utiliza a abordagem da função Desirability (desejabilidade). Com este artifício, a otimização simultânea das variáveis de respostas maximiza-se num único valor, a desejabilidade global. A vantagem do uso dessa definição é que a desejabilidade global sempre é anulada quando uma resposta apresenta um valor inaceitável, mesmo que outras respostas apresentem valores aceitáveis (BARROS NETO *et al.*, 2007). A Figura 28 demonstra a faixa ótima de trabalho pela superposição das curvas de nível para as respostas avaliadas.

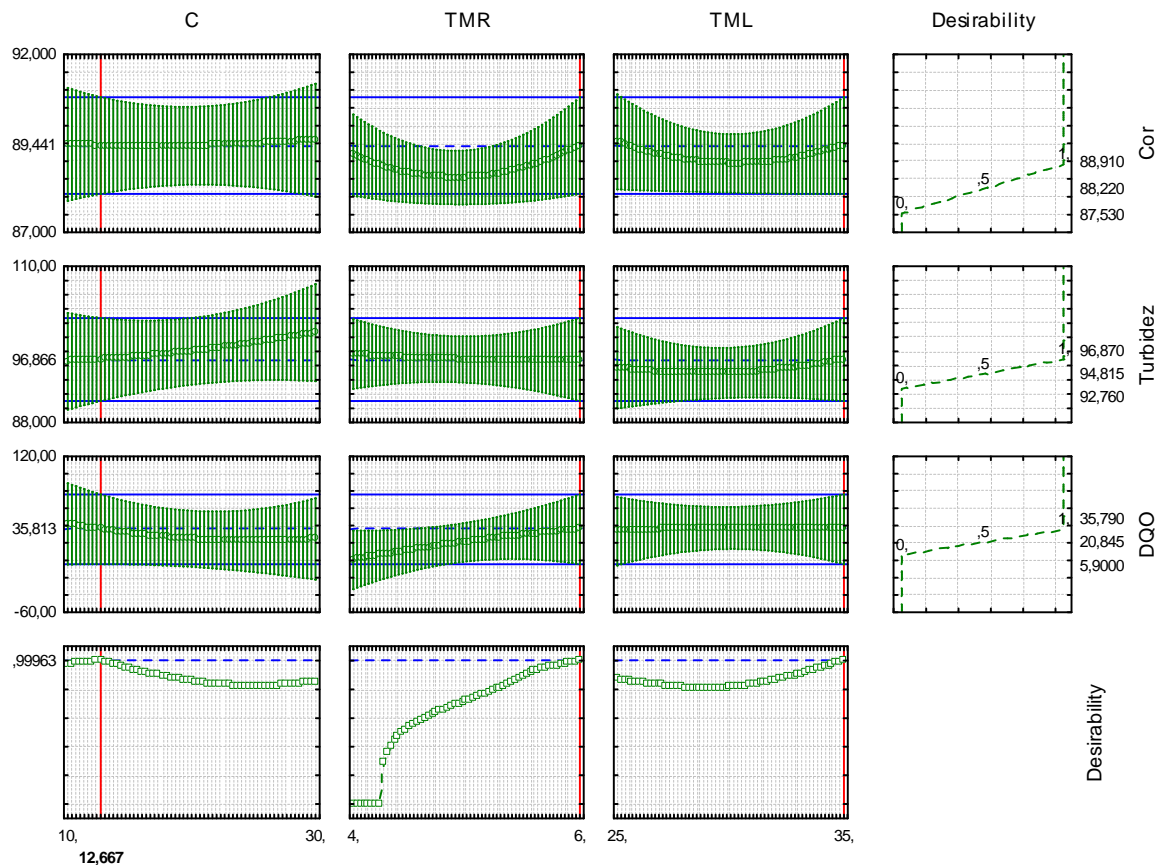


Figura 28. Gráficos estatísticos para a função desirability global

Como pode ser observado na Figura 28, o conjunto de condições que maximiza a desejabilidade global (0,99) são: concentração igual a 12,67 ppm, tempo de mistura rápida de 6 min e tempo de mistura lenta de 35 min, no tempo de sedimentação de 30 min, velocidade de mistura rápida e lenta de 100 rpm e 20 rpm, respectivamente. Nessas condições as três variáveis de resposta, cor, turbidez e DQO, devem apresentar valores para porcentagem de remoção igual a 89,44; 96,87 e 35,81, respectivamente.

Analisando os resultados da otimização das variáveis cor, turbidez e DQO, empregando os modelos estatísticos de regressão, observa-se que os modelos não são confiáveis, ou seja, não representam satisfatoriamente as porcentagens de remoção das variáveis. O mesmo não foi observado utilizando a função desirability global, que otimizou de forma confiável o processo comprovado pelo valor da desejabilidade global (0,99). Na otimização destes fatores individualmente não foi encontrada a região de máxima remoção, devendo-se, portanto, fazer um novo estudo das variáveis, diminuindo ou aumentando os valores destas até encontrar o ponto ótimo para a remoção do parâmetro de interesse. Entretanto na otimização simultânea (função desirability) dos três parâmetros, foi encontrado o ponto ótimo para a maior remoção de cor, turbidez e DQO.

Após a determinação das condições otimizadas pelo software foi realizado um ensaio de coagulação/floculação nestas condições e foram realizadas medidas dos valores de cor, turbidez, geração de sólidos sedimentáveis, DQO e concentrações dos metais zinco, estanho, níquel, cobre e cromo, presentes no efluente. Estes resultados são apresentados na Tabela 26.

Tabela 26. Características do efluente após ensaio de coagulação/floculação utilizando as condições otimizadas pelo software

Parâmetro	Efluente bruto	Efluente tratado	% de remoção	Padrão de lançamento
Cor (mg PtCo/L)	1200,40	485,00	56,70	75
Turbidez (NTU)	196,40	12,90	93,43	100
DQO (mg O₂/L)	147,00	112,00	23,81	300
Sólidos Sedimentáveis (mL/L.h)	-	0,5	-	1
pH	4,58	4,62	-	5 – 9
Zn (ppm)	2,27	2,27	0	5,0
Sn (ppm)	1,56	1,56	0	4,0
Ni (ppm)	25,16	24,76	1,59	2,0
Cu (ppm)	2,03	1,89	6,90	1,0
Cr (ppm)	30,34	29,90	1,45	0,5

Comparando os resultados apresentados na Tabela 29 dos parâmetros, cor, turbidez e DQO, em relação ao esperado após a otimização das condições do agente coagulante/floculante quitosana (função desirability), a remoção de cor foi de 56,70%, sendo o valor esperado de 89,44% de remoção. Já para a remoção de turbidez esperava-se atingir um valor de remoção de 96,87%, e o valor obtido pelos experimentos foi de 93,43%. Para o parâmetro DQO, a remoção foi de 23,81%, devendo apresentar um valor para porcentagem de remoção igual a 35,81%.

O efluente pós-tratamento primário (coagulação/floculação), não satisfaz os padrões de lançamento para cor (75 mg Pt/L (classe 2)), turbidez (100 NTU), DQO (300 mg O₂/L), sólidos sedimentáveis (1 mL/L) e pH (5-9) para descarte no corpo receptor segundo as normas ambientais do IAP/PR e CONAMA.

Os metais cobre (1,0 mg/L) e cromo (0,5 mg/L) apresentaram valores superiores aos limites estabelecidos pelo CONAMA (artigo 24 da Resolução n^o 357) após o tratamento primário, sendo portanto necessário mais uma etapa subsequente de tratamento, recomendando-se o processo de adsorção.

5. CONCLUSÕES

O processo de coagulação/floculação no tratamento primário do efluente de galvanoplastia foi eficiente.

Nos ensaios preliminares os coagulantes testados mostraram-se eficientes na remoção da cor e turbidez do efluente de galvanoplastia, exceto para o cloreto férrico que não apresentou uma boa remoção de cor:

- ✓ O coagulante inorgânico sulfato de alumínio apresentou os maiores valores na remoção de cor (98,13%) e turbidez (98,78%) empregando-se a concentração de 40 ppm no tempo de sedimentação de 20 min;
- ✓ Para o coagulante inorgânico cloreto férrico, a condição otimizada ocorreu na concentração de 30 ppm no tempo de 30 min de sedimentação, removendo 32,30% de cor e 94,63% de turbidez;
- ✓ O coagulante orgânico quitosana, em termos de redução de custos, apresentou a maior remoção de cor (98,68%) e turbidez (99,44%) na concentração de 5 ppm e tempo de sedimentação de 20 min;
- ✓ A máxima remoção dos parâmetros cor e turbidez para o coagulante *Moringa oleifera* Lam, em termos de minimização de custos, foram de 90,30% e 92,90%, respectivamente, para concentração de 200 ppm e tempo de sedimentação de 20 min;
- ✓ A melhor condição para a remoção de cor e turbidez para o coagulante Tanfloc SG correspondeu à concentração de 400 ppm, no tempo de 40 min de sedimentação e foram equivalentes a 95,90% e turbidez 99,13%, respectivamente;
- ✓ Para o coagulante Acquapol C1, a condição otimizada para remoção de cor e turbidez ocorreu na concentração de 100 ppm, tempo de sedimentação de 20 min, removendo 96,69% de cor e 98,72% de turbidez.

A utilização do planejamento experimental reduziu o número de experimentos, e avaliou a importância das variáveis concentração, TMR, TML, VMR e VML na remoção dos parâmetros cor, turbidez, DQO e geração de sólidos sedimentáveis.

Dentre os agentes coagulantes/floculantes testados no PB12 para a remoção de cor, turbidez, DQO e geração de sólidos sedimentáveis de efluente de galvanoplastia somente o sulfato de alumínio, Tanfloc SG e a quitosana apresentaram boas respostas de remoção, sendo, portanto eficientes para a remoção destes parâmetros no efluente. Contudo, a quitosana com baixas concentrações obteve elevada eficiência, mostrando-se um agente coagulante/floculante mais promissor para o tratamento deste tipo de efluente.

O tratamento estatístico do DCCR da quitosana mostrou que a otimização individual das variáveis cor, turbidez e DQO por meio da metodologia de superfícies de respostas não encontrou pontos de máxima remoção, porém a função desirability do programa estatístico otimizou as três respostas num único ponto, encontrando as condições operacionais que otimizam as três respostas simultaneamente.

A maioria das indústrias de galvanização utilizam o processo de precipitação química para o tratamento do efluente líquido gerado, apesar de ser um processo relativamente barato, há o inconveniente de gerar grande volume de lodo, sendo este um lodo químico. Outras indústrias utilizam coagulantes químicos, pois apresentam um custo relativamente baixo, porém se faz necessário altas dosagens dos mesmos para realizar o processo de coagulação/floculação. O que não foi constatado com a quitosana no processo de coagulação/floculação, mesmo apresentando um custo um pouco maior que o dos coagulantes químicos, sua baixa dosagem o faz tornar mais atrativo do ponto de vista ecológico, pois gerou baixo volume de lodo e o mais importante, biodegradável.

6. SUGESTÕES

Como sugestões para trabalhos futuros:

- ✓ Estudar a biodegradabilidade do lodo produzido pelos coagulantes;
- ✓ Estudar o processo de adsorção após a realização da coagulação/floculação, para a remoção dos metais presentes no efluente.

7. BIBLIOGRAFIA

- ACQUA QUÍMICA, Boletim Informativo, 1994, 2 p.
- APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, New York: American Public Health Association, 1994.
- AZEVEDO, F. A.; CHASIN, A. A. M. **Metais: Gerenciamento da Toxicidade.** 1ª ed., São Paulo: Atheneu, 2003. 554 p.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria.** v. 3, Campinas: Editora da Unicamp, 2007. 480 p.
- BERNARDES, A. M.; NÍQUEL, C. L. V.; SCHIANETZ, K. **Manual de Orientações Básicas para a Minimização de Efluentes e Resíduos na Indústria Galvânica.** Porto Alegre: SENAI, 2000. 63 p.
- BHATIA, S.; OTHMAN, Z.; AHMAD, A. L. **Coagulation–flocculation process for POME treatment using *Moringa oleifera* seeds extract: Optimization studies,** *Chemical Engineering Journal*, v. 133, p. 205-212. 2007.
- BORBA, L. R. **Viabilidade do Uso da *Moringa oleifera* Lam no Tratamento Simplificado de Água para Pequenas Comunidades.** Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba – UFPB, Paraíba, 2001. 192 p. Tese (Mestrado).
- BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W. A. **Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais.** São Paulo: CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 1993.
- BRANCO, S. M. **Água e o homem.** In: *Hidrologia Ambiental*. v. 3, São Paulo: Edusp. 1991.
- BRESAOLA JUNIOR, R.; CARRARA, S. M. C. M. **Reuso de águas residuárias geradas em processos de galvanoplastia.** In: XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2000. Porto Alegre - RS.
- CARDOSO, V. C. **Estudo do Processo de Coagulação/Floculação por meio da *Moringa oleifera* Lam para Obtenção de Água Potável.** Universidade Estadual de Maringá – UEM, Maringá - PR, 2007. Tese (Mestrado).

- CARRARA, S. M. C. M. **Estudos de Viabilidade do Reuso de Efluentes Líquidos Gerados em Processos de Galvanoplastia por Tratamento Físico-Químico.** Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 1997. 119 p. Tese (Mestrado).
- CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357 de 17 de março de 2005.
- COSTA, C. A. **Sorção de Íons Cobre, Níquel e Zinco com o Rejeito do Beneficiamento de Carvões e Outros Materiais Alternativos.** Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre - RS, 1998. 64 p. Tese (Mestrado).
- CPRH, COMPANHIA PERNAMBUCANA DO MEIO AMBIENTE. Roteiro Complementar de Licenciamento e Fiscalização: Tipologia Galvanoplastia. Recife: CPRH/GTZ. 2001.
- CRUZ, J. G. H.; MENEZES, J. C. S. S.; RUBIO, J.; SCHNEIDER, I. A. H. **Aplicação de Coagulante Vegetal à Base de Tanino no Tratamento de por Coagulação/Floculação e Adsorção/Coagulação/Floculação do Efluente de uma Lavanderia Industrial.** In. XXIII Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2005. Campo Grande - MS.
- DA SILVA, F. J. A.; NETO, J. W. S.; MOTA, F. S. B.; SANTOS, G. P. **Descolorização de efluente de indústria têxtil utilizando coagulante natural (*Moringa oleifera* e *Quitosana*).** In: XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2001. João Pessoa - PB.
- DA SILVA, F. J. A.; SOUZA, L. M. M.; MAGALHÃES, S. L. **Uso potencial de biopolímeros de origem vegetal na descolorização de efluente têxtil índigo.** In: XXII Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2003. Joinville - SC.
- DA SILVA, M. E. R.; AQUINO, M. D.; DOS SANTOS, A. B. **Pós-tratamento de efluentes provenientes de reatores anaeróbios tratando esgotos sanitários por coagulantes naturais e não-naturais.** *Rev. Tecnol. Fortaleza*, v. 28, p. 178-190. 2007.
- DA SILVA, M. R. A.; OLIVEIRA, M. C.; NOGUEIRA, R. F. P. **Estudo da aplicação do processo foto-fenton solar na degradação de efluentes de indústria de tintas.** *Eclética Química*, v. 29, p. 19-25. 2004.
- DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água.** 2ª ed., v. 1. São Carlos: Rima. 2005.

- DIVAKARAN, R.; SIVASANKARA PILLAI, V. N. **Flocculation of river silt using chitosan.** *Water Research*, 36 (9), p. 2414-2418. 2002.
- FIorentini, V. **Uso do Tanino no Processo de Tratamento de Água como Melhoria em Sistema de Gestão Ambiental.** Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria – RS, 2005. Tese (Mestrado).
- GHEBREMICHAEL, K. A. **Moringa seed and pumice as alternative natural materials for drinking water treatment.** Stockolm: Department of Land and Water Resources Engineering, 2004. Thesis (PhD).
- INFOMET. **Metalurgia Física, Propriedades e Aplicações.** Disponível em: <http://www.infomet.com.br>. Acesso em: 27 agosto 2009.
- KATAYON, S.; NORR, M. J.; ASMA, M.; GHANI, L. A.; THAMER, A. M.; AZNI, I.; AHMAD, J.; KHOR, B. C.; SULEYMAN, A. M. **Effects of Storage Conditions of Moringa oleifera Seeds on its Performance in Coagulation.** *Bioresource Technology*, v. 97, n. 13, p. 1455-1460. 2006
- LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa.** São Paulo: Edgard Blucher LTDA, 5ª ed., 2000 527 p.
- MENDES, C. G. N. **Estudo da Coagulação e Floculação de Águas Sintéticas e Naturais com Cor e Turbidez Variáveis.** Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade Estadual do Estado de São Paulo, 1989. Tese (Mestrado).
- METCALF, E. **Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse.** New York: McGraw-Hill, 3 th ed., 1991.
- MORAES, L. C. J.; BERGAMASCO, R.; TAVARES, C. R. G.; RIBEIRO, R. M. **Utilização do polímero natural quitosana no processo de coagulação/floculação/ultrafiltração para a produção de água potável.** In: XXIII Congresso Brasileiro de Engenharia e Sanitária Ambiental, 2005. Campo Grande - MS.
- MUYIBI, S. A.; EVISON, L. M. **Optimizing physical parameters affecting coagulation of turbid water with Moringa oleifera seeds.** *Water Resources*, Fenix, v. 29, n. 12, p. 2689-2695. 1995.
- NDABIGENGESERE, A.; NARASIAH, S.; TALBOT, B. G. **Active agents and mechanism of coagulation of turbid waters using Moringa oleifera.** *Water Research*, Cardiff, UK v. 29, n. 2, p. 703-710. 1995.

- NDABIGENGESERE, A.; NARASIAH, S. A.; **Quality of water treated by coagulation using *Moringa oleifera* seeds.** *Water Research*, v. 32, p. 781-791. 1998.
- PACHECO, C. E. M. **Projeto piloto de prevenção à poluição em indústrias de bijuterias no município de Limeira: casos de sucesso.** (2002) CETESB, São Paulo, 32 p.. Disponível em: <http://www.cetesb.br>. Acesso em: 15 agosto 2009.
- PAGNANELLI, F.; ESPOSITO, A.; VEGLIÒ, F. **Multimetallic modelling for biosorption of binary systems.** *Water Research*, v. 36, p. 4095-4105. 2002.
- PASQUALINI, A. **Estudo de Caso Aplicado a Galvanoplastia.** Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis – SC, 2004. Tese (Mestrado).
- PAVANELLI, G. **Eficiência de diferentes tipos de coagulantes na coagulação, floculação e sedimentação de água com cor e turbidez elevada.** São Carlos. Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos – SP, 2001. Tese (Mestrado).
- PERERIRA, F. V. **Remoção de Íons Zinco (II) de Efluentes Derivados de Processos de Galvanoplastia Utilizando Rejeitos de Fibras Vegetais Modificadas Quimicamente.** Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto – MG, 2008. Tese (Mestrado).
- RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos. Uma estratégia sequencial de planejamentos.** Campinas – SP: Casa do Pão Editora, 1ª Ed., 2005.
- SANTOS FILHO, J. D.; SANTA RITA, E.S. **Gerenciamento do Resíduo Gerado Na Clarificação de água da RLAM.** Universidade Federal da Bahia – Escola Politécnica, 2002. Monografia de Especialização.
- SANTOS, F. A. **Uso das escamas da pinha da *Araucaria angustifolia* para biosorção de metais pesados em efluente industrial de galvanoplastia.** Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2007. Tese (Mestrado).
- SANTOS, K. C. R. **Aplicação de resinas comerciais na remoção do cobre presente em lodos galvânicos.** Universidade Estadual do Rio de Janeiro - UFRJ, 2008. Tese (Mestrado).
- SILVA, C. A. **Estudos Aplicados ao Uso da *Moringa oleifera* como Coagulante Natural para Melhoria da Qualidade de Água.** Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia – UFU, Uberlândia - Minas Gerais, 2005. Tese (Mestrado).

- SILVA, T. S. S. **Estudo da Tratabilidade Físico-Química com Uso de Taninos Vegetais em Água de Abastecimento e Esgoto.** Fundação Oswaldo Cruz, Escola Nacional de Saúde Pública, Rio de Janeiro – RJ, 1999. Tese (Mestrado).
- SIMAS, R. **Levantamento da Geração de Resíduos Galvânicos e Minimização de Efluentes Contendo Cianeto.** Universidade Federal do Paraná - UFPR. Curitiba – PR, 2007. Tese (Mestrado).
- SPINELLI, V. A. **Quitosana: Polieletrólito Natural para o Tratamento de Água Potável.** Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis – SC, 2001. Tese (Mestrado).
- TANAC. Boletim Informativo. Montenegro. Brasil, 2008, 57 p.
- VEIT, M.T. **Estimação de parâmetros de transferência de massa para bioissorção de cromo (III) e Níquel(II) num sistema contínuo em coluna de leito fixo pela biomassa de alga marinha *Sargassum filipendula*.** Universidade Estadual de Maringá – UEM, Maringá – PR, 2006. Tese (Doutorado).
- VIJAYARAGHAVAN, K.; JEGAN, J.; PALANIVELU, K. **Biosorption of cobalt (II) and nickel (II) by seaweeds: batch and column studies.** *Separation and Purification Technology*, v.44, p. 53-59. 2005.
- VOLESKY, B. **Biosorption of Heavy Metals.** Boston: CRC Press, Inc., 1990. 396 p.

APÊNDICE

Tabela A-1. Porcentagem de remoção de cor e turbidez utilizando Sulfato de Alumínio em diferentes tempos de sedimentação

Sulfato de Alumínio	Tempo de sedimentação (min)							
	20		30		40		50	
	Remoção (%)		Remoção (%)		Remoção (%)		Remoção (%)	
Concentração (ppm)	Cor	Turbidez	Cor	Turbidez	Cor	Turbidez	Cor	Turbidez
10	84,20	87,24	82,34	82,34	82,28	86,97	84,51	88,94
20	93,72	96,00	86,57	86,57	88,25	90,97	91,67	94,37
30	96,46	98,04	95,34	95,34	95,46	97,65	94,47	97,89
40	98,13	98,78	97,57	97,57	97,14	98,50	97,39	98,94
50	98,01	98,36	97,95	97,95	97,76	98,97	97,89	99,17
60	97,70	98,75	98,07	98,07	97,89	99,10	96,21	97,36

Tabela A-2. Porcentagem de remoção de cor e turbidez utilizando cloreto férrico em diferentes tempos de sedimentação

Cloreto Férrico	Tempo de sedimentação (min)							
	20		30		40		50	
	Remoção (%)		Remoção (%)		Remoção (%)		Remoção (%)	
Concentração (ppm)	Cor	Turbidez	Cor	Turbidez	Cor	Turbidez	Cor	Turbidez
10	30,66	87,23	31,02	87,93	30,47	89,39	30,66	89,51
20	32,12	89,24	32,85	92,47	32,30	94,51	32,48	94,39
30	31,57	90,85	32,30	94,63	31,93	95,15	32,30	94,91
40	31,20	91,13	32,66	94,33	31,39	94,30	31,57	95,27
50	29,93	91,92	30,84	94,60	31,20	95,03	31,20	95,18
60	-48,91	-56,40	-16,79	6,10	-3,65	40,85	1,46	50,91

Tabela A-3. Porcentagem de remoção de cor e turbidez utilizando quitosana em diferentes tempos de sedimentação

Quitosana	Tempo de sedimentação (min)							
	20		30		40		50	
	Remoção (%)		Remoção (%)		Remoção (%)		Remoção (%)	
Concentração (ppm)	Cor	Turbidez	Cor	Turbidez	Cor	Turbidez	Cor	Turbidez
5	84,14	86,59	89,43	91,99	88,06	91,28	89,80	92,41
6	85,26	86,33	90,73	93,05	94,71	96,70	95,09	97,78
7	98,45	88,90	97,76	98,06	97,64	98,47	97,95	99,35
8	98,51	98,19	94,65	95,96	97,39	98,45	98,07	99,18
9	98,20	98,83	96,95	98,19	98,26	99,38	97,51	98,66
10	97,20	97,90	93,35	94,37	95,21	96,67	96,77	98,24

Tabela A-4. Porcentagem de remoção de cor e turbidez utilizando sementes de moringa em diferentes tempos de sedimentação

Moringa	Tempo de sedimentação (min)							
	20		30		40		50	
	Remoção (%)		Remoção (%)		Remoção (%)		Remoção (%)	
Concentração (ppm)	Cor	Turbidez	Cor	Turbidez	Cor	Turbidez	Cor	Turbidez
100	85,07	88,56	85,63	90,18	76,68	96,87	83,02	97,69
200	90,30	92,90	88,81	91,50	84,76	98,15	87,44	98,51
300	82,28	85,69	85,32	88,56	76,62	96,77	74,32	96,46
400	78,17	81,50	77,67	80,97	82,09	97,62	84,95	98,03
500	84,08	86,48	85,32	88,37	86,88	98,40	88,50	98,61
600	76,43	80,36	81,03	84,21	83,27	97,77	84,95	98,10

Tabela A-5. Porcentagem de remoção de cor e turbidez utilizando Tanfloc SG em diferentes tempos de sedimentação

Tanfloc SG	Tempo de sedimentação (min)							
	20		30		40		50	
	Remoção (%)		Remoção (%)		Remoção (%)		Remoção (%)	
Concentração (ppm)	Cor	Turbidez	Cor	Turbidez	Cor	Turbidez	Cor	Turbidez
100	90,67	69,79	92,04	79,23	93,28	97,14	94,40	97,51
200	90,98	69,79	93,16	79,98	94,15	97,57	95,52	98,32
300	93,47	81,12	95,34	89,43	95,77	98,69	96,64	99,07
400	93,16	83,76	95,65	93,58	95,90	99,13	96,77	99,38
500	91,92	85,27	93,03	90,18	93,47	98,51	93,66	98,88
600	82,21	70,17	82,90	75,45	83,58	96,52	84,08	97,08

Tabela A-6. Porcentagem de remoção de cor e turbidez utilizando Acquapol C1 em diferentes tempos de sedimentação

Acquapol C1	Tempo de sedimentação (min)							
	20		30		40		50	
	Remoção (%)		Remoção (%)		Remoção (%)		Remoção (%)	
Concentração (ppm)	Cor	Turbidez	Cor	Turbidez	Cor	Turbidez	Cor	Turbidez
100	96,69	98,72	96,27	98,98	95,58	98,98	95,72	99,05
200	94,89	97,88	94,48	97,92	93,65	97,99	93,65	97,99
300	84,94	92,26	84,53	92,23	84,12	92,41	84,12	92,37
400	66,30	80,61	67,27	81,76	66,85	82,39	67,82	80,61
500	40,33	64,15	38,12	65,20	45,58	65,72	52,76	74,63
600	24,03	53,25	24,31	53,35	19,89	53,56	17,13	53,56

ANEXO

Tabela A-7. Valores de F tabelado para o teste F com nível de significância de 5%

v_2	Degrees of freedom for the numerator (v_1)																		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞
1	161.4	199.5	215.7	224.6	230.2	234.0	236.8	238.9	240.5	241.9	243.9	245.9	248.0	249.1	250.1	251.1	252.2	253.3	254.3
2	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.35	19.37	19.38	19.40	19.41	19.43	19.45	19.45	19.46	19.47	19.48	19.49	19.50
3	10.13	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79	8.74	8.70	8.66	8.64	8.62	8.59	8.57	8.55	8.53
4	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.91	5.86	5.80	5.77	5.75	5.72	5.69	5.66	5.63
5	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.68	4.62	4.56	4.53	4.50	4.46	4.43	4.40	4.36
6	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	4.00	3.94	3.87	3.84	3.81	3.77	3.74	3.70	3.67
7	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.57	3.51	3.44	3.41	3.38	3.34	3.30	3.27	3.23
8	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.28	3.22	3.15	3.12	3.08	3.04	3.01	2.97	2.93
9	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	3.07	3.01	2.94	2.90	2.86	2.83	2.79	2.75	2.71
10	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98	2.91	2.85	2.77	2.74	2.70	2.66	2.62	2.58	2.54
11	4.84	3.98	3.59	3.36	3.20	3.09	3.01	2.95	2.90	2.85	2.79	2.72	2.65	2.61	2.57	2.53	2.49	2.45	2.40
12	4.75	3.89	3.49	3.26	3.11	3.00	2.91	2.85	2.80	2.75	2.69	2.62	2.54	2.51	2.47	2.43	2.38	2.34	2.30
13	4.67	3.81	3.41	3.18	3.03	2.92	2.83	2.77	2.71	2.67	2.60	2.53	2.46	2.42	2.38	2.34	2.30	2.25	2.21
14	4.60	3.74	3.34	3.11	2.96	2.85	2.76	2.70	2.65	2.60	2.53	2.46	2.39	2.35	2.31	2.27	2.22	2.18	2.13
15	4.54	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.59	2.54	2.48	2.40	2.33	2.29	2.25	2.20	2.16	2.11	2.07
16	4.49	3.63	3.24	3.01	2.85	2.74	2.66	2.59	2.54	2.49	2.42	2.35	2.28	2.24	2.19	2.15	2.11	2.06	2.01
17	4.45	3.59	3.20	2.96	2.81	2.70	2.61	2.55	2.49	2.45	2.38	2.31	2.23	2.19	2.15	2.10	2.06	2.01	1.96
18	4.41	3.55	3.16	2.93	2.77	2.66	2.58	2.51	2.46	2.41	2.34	2.27	2.19	2.15	2.11	2.06	2.02	1.97	1.92
19	4.38	3.52	3.13	2.90	2.74	2.63	2.54	2.48	2.42	2.38	2.31	2.23	2.16	2.11	2.07	2.03	1.98	1.93	1.88
20	4.35	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.39	2.35	2.28	2.20	2.12	2.08	2.04	1.99	1.95	1.90	1.84
21	4.32	3.47	3.07	2.84	2.68	2.57	2.49	2.42	2.37	2.32	2.25	2.18	2.10	2.05	2.01	1.96	1.92	1.87	1.81
22	4.30	3.44	3.05	2.82	2.66	2.55	2.46	2.40	2.34	2.30	2.23	2.15	2.07	2.03	1.98	1.94	1.89	1.84	1.78
23	4.28	3.42	3.03	2.80	2.64	2.53	2.44	2.37	2.32	2.27	2.20	2.13	2.05	2.01	1.96	1.91	1.86	1.81	1.76
24	4.26	3.40	3.01	2.78	2.62	2.51	2.42	2.36	2.30	2.25	2.18	2.11	2.03	1.98	1.94	1.89	1.84	1.79	1.73
25	4.24	3.39	2.99	2.76	2.60	2.49	2.40	2.34	2.28	2.24	2.16	2.09	2.01	1.96	1.92	1.87	1.82	1.77	1.71
26	4.23	3.37	2.98	2.74	2.59	2.47	2.39	2.32	2.27	2.22	2.15	2.07	1.99	1.95	1.90	1.85	1.80	1.75	1.69
27	4.21	3.35	2.96	2.73	2.57	2.46	2.37	2.31	2.25	2.20	2.13	2.06	1.97	1.93	1.88	1.84	1.79	1.73	1.67
28	4.20	3.34	2.95	2.71	2.56	2.45	2.36	2.29	2.24	2.19	2.12	2.04	1.96	1.91	1.87	1.82	1.77	1.71	1.65
29	4.18	3.33	2.93	2.70	2.55	2.43	2.35	2.28	2.22	2.18	2.10	2.03	1.94	1.90	1.85	1.81	1.75	1.70	1.64
30	4.17	3.32	2.92	2.69	2.53	2.42	2.33	2.27	2.21	2.16	2.09	2.01	1.93	1.89	1.84	1.79	1.74	1.68	1.62
40	4.08	3.23	2.84	2.61	2.45	2.34	2.25	2.18	2.12	2.08	2.00	1.92	1.84	1.79	1.74	1.69	1.64	1.58	1.51
60	4.00	3.15	2.76	2.53	2.37	2.25	2.17	2.10	2.04	1.99	1.92	1.84	1.75	1.70	1.65	1.59	1.53	1.47	1.39
120	3.92	3.07	2.68	2.45	2.29	2.17	2.09	2.02	1.96	1.91	1.83	1.75	1.66	1.61	1.55	1.50	1.43	1.35	1.25
∞	3.84	3.00	2.60	2.37	2.21	2.10	2.01	1.94	1.88	1.83	1.75	1.67	1.57	1.52	1.46	1.39	1.32	1.22	1.00