

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

TRATAMENTO DE EFLUENTE INDUSTRIAL DE FECULARIA UTILIZANDO
MACRÓFITA AQUÁTICA *Eichhornia crassipes* E COAGULANTE NATURAL

EDUARDO BORGES LIED

TOLEDO – PR – BRASIL

Fevereiro de 2012

EDUARDO BORGES LIED

**TRATAMENTO DE EFLUENTE INDUSTRIAL DE FECULARIA UTILIZANDO
MACRÓFITA AQUÁTICA *Eichhornia crassipes* E COAGULANTE NATURAL**

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

Orientadora: Prof. Dra. Márcia Regina Fagundes Klen

Co-orientadora: Prof. Dra. Márcia Teresinha Veit

TOLEDO – PR – BRASIL

Fevereiro de 2012

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

L718t	Lied, Eduardo Borges Tratamento de efluente industrial de fecularia utilizando macrófita aquática <i>Eichhornia crassipes</i> e coagulante natural / Eduardo Borges Lied. -- Toledo, PR : [s. n.], 2012. 116 f. Orientadora: Dra. Márcia Regina Fagundes Klen Coorientadora: Dra. Márcia Terezinha Veit Dissertação (Mestre em Engenharia Química) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Campus de Toledo. Centro de Engenharias e Ciências Exatas. 1. <i>Eichhornia crassipes</i> - Tratamento de efluentes 2. Coagulantes naturais 3. Floculação 4. Biossorção 5. Efluentes – Fecularia - <i>Moringa oleífera</i> - Tratamento. 6. Macrófitas aquáticas – Fecularia (Mandioca) - Tratamento de efluentes 7. Efluentes de fecularias - Tratamento - Uso de macrófitas aquáticas I. Klen, Márcia Regina Fagundes, Or. II. Veit, Marcia Terezinha, Or. III. T CDD 20. ed. 660.28423 628.162
-------	---

TRATAMENTO DE EFLUENTE INDUSTRIAL DE FECULARIA UTILIZANDO MACRÓFITA AQUÁTICA *Eichhornia crassipes* E COAGULANTE NATURAL

AUTOR: EDUARDO BORGES LIED

ORIENTADOR: PROF. DRA. MÁRCIA REGINA FAGUNDES KLEN

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual do Oeste do Paraná; Rua da Faculdade, 645; CEP: 85903-000 - Toledo - PR, Brasil, defendida em 24 de fevereiro de 2012. 131 p.

RESUMO

As indústrias de processamento de mandioca, especialmente as fecularias, apresentam alto potencial poluidor devido ao lançamento de seus efluentes sobre os ecossistemas aquáticos. Dentre as principais características deste efluente destaca-se a alta carga orgânica e a presença do íon cianeto. O tratamento das águas residuárias de fecularias vem sendo feito predominantemente por lagoas de tratamento. No entanto, esse tipo de sistema de tratamento apresenta limitações para efluentes com presença de cianetos. O íon cianeto é tóxico aos micro-organismos, sendo que em certas concentrações a influência é bastante significativa, comprometendo tanto a remoção do próprio cianeto como de outros compostos biodegradáveis. Neste contexto o presente estudo avaliou a eficiência do tratamento de efluentes de fecularia por coagulação/floculação, para isso empregando extratos de sementes de *Moringa oleifera* (MO) como coagulante natural, bem como o uso da macrófita aquática *Eichhornia crassipes* como adsorvente natural. Na primeira etapa do tratamento, representado pelos ensaios de coagulação/floculação foi utilizada a metodologia do planejamento experimental do tipo Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR). As variáveis estudadas foram: concentração de MO e concentração da solução salina de cloreto de sódio (NaCl). As condições de ensaio foram as seguintes: velocidade de mistura rápida (VMR) de 100 rpm, com tempo de mistura (TMR) de 2 min; velocidade de mistura lenta (VML) de 20 rpm, com tempo de mistura (TML) de 10 min; o tempo de sedimentação foi de 60 minutos. As variáveis de resposta analisadas nesta etapa foram: Turbidez, Cor Aparente, DQO e Íon Cianeto. As condições operacionais otimizadas foram: concentração de MO de 2484 mg L⁻¹ e concentração salina de 0,9 mol L⁻¹. Nestas condições foi possível remover 89,16% de turbidez, 54,43% de cor aparente, 66,39% de DQO e 9,9% de íon cianeto. Em face da baixa eficiência de remoção de íon cianeto por coagulação partiu-se para um tratamento subsequente. Para isso, adotou-se um tratamento por adsorção em batelada utilizando a biomassa seca da macrófita aquática *Eichhornia crassipes* como adsorvente. Para efeitos de uma melhor investigação utilizou-se uma solução sintética de cianeto (solução de NaCN). As melhores condições operacionais de pH, dosagem de adsorvente e tempo de contato foram 2,0; 2,0 g L⁻¹ e 20 min,

respectivamente. Ao simular um ensaio combinado de coagulação/floculação/adsorção com o efluente bruto de fecularia a maior remoção de íon cianeto coube a amostra com ajuste de pH (2,0), remoção em torno de 31%, comprovando a tese dos ensaios preliminares indicados pelos testes com a solução de cianeto de sódio.

Palavras-chave: fecularia, coagulação, bioadsorção, planejamento experimental

RESIDUARY WATER TREATMENT OF FECULARIA BY MEANS AQUATIC MACROPHYTE *Eichhornia crassipes* AND COAGULANTS NATURAL

AUTHOR: EDUARDO BORGES LIED

SUPERVISOR: PROF. DRA. MÁRCIA REGINA FAGUNDES KLEN

Master Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; Western Paraná State University;
Rua da Faculdade, 645; CEP: 85903-000 - Toledo - PR, Brazil, presented on February, 24th
2012. 131 p.

ABSTRACT

The cassava processing industry, especially potato starch, have a high pollution potential due to the release of their effluents on aquatic ecosystems. Among the main characteristics of this effluent highlights the high organic load and the presence of cyanide ion. The treatment of wastewater from potato starch has been done predominantly by treatment ponds. However, this type of system has limitations for wastewater treatment with the presence of cyanide. The cyanide ion is toxic to micro-organisms, and at certain concentrations the effect is significant, compromising both the removal of cyanide itself as other biodegradable compounds. In this context the present study evaluated the efficiency of starch factory effluent treatment by coagulation / flocculation, employing for that seed extracts of *Moringa oleifera* (M.O.) as a natural coagulant, as well as the use of the aquatic macrophyte *Eichhornia crassipes* as natural adsorbent. In the first stage of treatment, represented by the tests of coagulation/flocculation was used the methodology of experimental planning Central Composite Rotatable Design (DCCR). The variables studied were of the M.O. and concentration of salt solution of sodium chloride (NaCl). The test conditions were the following: fast mixing speed (VMR) of 100 rpm, mixing time (TMR) of 2 min; slow speed mixing (VML) of 20 rpm, mixing time (TML) 10 min, the settling time was 60 min. The response variables analyzed in this phase were: turbidity and color, COD and cyanide ion. The operating conditions were optimized: concentration M.O. of 2484 mg L⁻¹ and salt concentration of 0.9 mol L⁻¹. Under these conditions it was possible to remove 89.16% of Turbidity, 54.43% of apparent color, 66.39% of COD and 9.9% of cyanide ion. Given the low efficiency of removal of cyanide ion by coagulation is started for a subsequent treatment. For this, we adopted a treatment by batch adsorption using dry biomass of the aquatic macrophyte *Eichhornia crassipes* as an adsorbent. For the purpose of a further investigation was used a synthetic solution cyanide (NaCN solution). The best operating conditions of pH, adsorbent dosage and contact time were 2.0, 2.0 g L⁻¹ and 20 min, respectively. By simulating a test combined coagulation/flocculation/adsorption with the effluent of cassava industry to greater removal of cyanide ion fit the sample with pH

adjustment (2.0), removing around 31%, proving the thesis of the preliminary tests indicated for tests with a solution of sodium cyanide.

Keywords: fecularia, coagulation, biosorption, experimental design.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a Deus e às pessoas que foram, são e sempre serão o maior apoio em cada momento da minha vida, meus pais: Jorge e Norma.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela oportunidade concedida de mais uma vez poder transitar pela escola da vida, aprendendo com ela grandes lições que concorrem para o meu desenvolvimento intelecto-moral.

Aos meus pais, Jorge e Norma, por me apresentarem o verdadeiro caminho do amor, da renúncia em favor do próximo, da dedicação incondicional para com todos seus filhos. Pai e mãe, amo vocês!

Aos meus irmãos, Thiago, Lucas e Alana, pela alegria, aprendizado e satisfação que esta relação tem oferecido ao longo da caminhada.

À minha orientadora, Márcia Fagundes, pela paciência e compreensão em momentos difíceis e também por suas sábias e providenciais contribuições a este trabalho.

À minha co-orientadora, Marcia Veit, pela sua experiência e confiança depositada no sucesso da minha pesquisa.

Às colegas Dalila, Anandyara, Juliana e Suzani, pelo auxílio essencial dispendido durante toda a fase de desenvolvimento experimental deste trabalho. Em especial, à Jacqueline, pela sua grande disposição e conhecimento nos ensaios de adsorção.

À secretária Cleusa, pelo suporte dado durante o transcorrer do calendário letivo, em especial nas épocas de rematrícula, por conta de minha ausência nesses períodos.

Aos professores do programa, obrigado pelo conhecimento e exemplo proporcionado.

Aos colegas e amigos de jornada, meus agradecimentos pelo convívio salutar e enriquecedor.

Ao Sr. André, da empresa Zadimel, pelo auxílio nas coletas de amostras de efluente.

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

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1	Mandioca	3
2.2	Composição da Mandioca	3
2.3	Processamento da Mandioca	4
2.4	Produção de Fécula.....	4
2.5	Subprodutos do Processamento da Mandioca	6
2.5.1	Manipueira.....	7
2.5.2	Potencial Tóxico dos Subprodutos Líquidos	8
2.5.3	Liberação da Linamarina e a Cianogênese	9
2.5.4	Toxicidade do Cianeto.....	10
2.6	Tratamento de Efluentes.....	12
2.7	Tratamentos Convencionais de Efluentes de Fecularia.....	13
2.8	Legislação Ambiental	15
2.9	Lagoas de Tratamento em Fecularias	16
2.9.1	Lagoas de Sedimentação	17
2.9.2	Lagoas Anaeróbias	17
2.9.3	Lagoas Facultativas	18
2.9.4	Lagoas de Polimento	18
2.10	Tratamentos Alternativos	18
2.11	Tratamentos para Remoção de Cianeto	19
2.12	Coagulação e Floculação	20
2.12.1	Propriedades Eletrocinéticas	21
2.12.2	Potencial Zeta	22
2.12.3	Mecanismos de Coagulação – Tipos de Desestabilização.....	22
2.12.3.1	Compressão da camada difusa (ou camada dupla).....	23
2.12.3.2	Adsorção e Neutralização de Cargas.....	25
2.12.3.3	Coagulação por varredura	26
2.12.3.4	Adsorção e Formação de Pontes	27
2.12.3.5	Coagulantes Convencionais	27
2.12.3.6	<i>Moringa oleifera</i> como coagulante natural	28
2.12.3.7	Extração do componente ativo (coagulante) da <i>Moringa oleifera</i>	30

2.12.4	Vantagens e Desvantagens da Coagulação/Floculação	32
2.12.5	Câmaras de Mistura – Coagulação/Floculação	32
2.12.5.1	Mistura Rápida – Coagulação	32
2.12.5.2	Mistura Lenta – Floculação.....	33
2.12.6	Coagulação/Floculação de Efluentes de Fecularia	33
2.13	Adsorção	34
2.13.1	Modelagem cinética de adsorção.....	36
2.13.1.1	Modelo de pseudo-primeira ordem	36
2.13.1.2	Modelo de pseudo-segunda ordem.....	36
2.13.2	Isotermas de Adsorção.....	37
2.13.2.1	Isoterma de Langmuir	39
2.13.2.2	Isoterma de Freundlich.....	40
2.14	Biossorção	41
2.14.1	Mecanismos de Biossorção	41
2.15	Macrófita Aquática <i>Eichhornia crassipes</i>	42
2.16	Estudos de Adsorção do Íon Cianeto (CN ⁻).....	44
2.17	Planejamento Experimental.....	44
2.17.1	Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR).....	45
2.17.1.1	Metodologia de Superfície de Resposta	45
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	47
3.1	Caracterização do Efluente.....	47
3.2	Preparação da Solução Coagulante de <i>Moringa oleifera</i>	48
3.3	Ensaio de Coagulação/Floculação – Planejamento Experimental Tipo DCCR (Delineamento Composto Central Rotacional).....	49
3.4	Ensaio de Adsorção.....	52
3.4.1	Preparo da biomassa	53
3.4.2	Preparo da solução.....	53
3.4.3	Efeito do pH inicial	53
3.4.4	Efeito da concentração inicial de biomassa.....	54
3.4.5	Efeito do Tempo de Contato.....	54
3.4.6	Estudo do equilíbrio	55
3.5	Ensaio Combinado de Coagulação/Floculação/Adsorção.....	56

4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	57
4.1	Caracterização Físico-Química.....	57
4.2	Coagulação/Floculação.....	59
4.2.1	Remoção de Turbidez.....	60
4.2.2	Remoção de Cor Aparente.....	67
4.2.3	Remoção da Demanda Química de Oxigênio (DQO)	72
4.2.4	Remoção de Íon Cianeto.....	79
4.2.5	Desejabilidade Global (<i>Desirability</i>).....	84
4.3	Ensaio de Adsorção com Solução Sintética de Íon Cianeto	89
4.3.1	Efeitos do pH, Dose de Adsorvente e Tempo de Contato	89
4.3.2	Cinética de Adsorção.....	93
4.4	Ensaio Combinado Coagulação/Floculação/Adsorção com Efluente Real	95
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES	97
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	99

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fluxograma de processamento da fécula de mandioca e subprodutos.	5
Figura 2: Estrutura da linamarina	9
Figura 3: Processo da cianogênese.	10
Figura 4: Efeito do pH na dissociação do ácido cianídrico (HCN) a 25°C.	11
Figura 5: Eficiência da degradação da DQO em função da concentração de cianeto	15
Figura 6: Forças eletrostáticas entre os colóides.	20
Figura 7: Camada dupla em um colóide.....	24
Figura 8: Redução da carga líquida sobre uma partícula, como resultado da adição cátions trivalentes.	25
Figura 9: Adsorção e neutralização da carga.....	26
Figura 10: Mecanismo de adsorção e formação de pontes.....	27
Figura 11: Árvore, vagens e sementes de <i>Moringa oleifera</i>	29
Figura 12: Solubilidade das proteínas em função da concentração de sal.....	31
Figura 13: Formas de isotermas de adsorção.....	38
Figura 14: Aguapé característico de locais superpovoados.....	43
Figura 15: Ensaio de coagulação/floculação utilizando o equipamento de Jar-Test.....	49
Figura 16: Diagrama de Pareto para o processo de remoção de turbidez, com 95% de intervalo de confiança.....	61
Figura 17: Resíduos do modelo obtido pelo planejamento DCCR. Gráfico dos resíduos <i>versus</i> valores preditos (à esquerda); Gráfico da probabilidade normal dos resíduos (à direita).....	62
Figura 18: Superfície de resposta (à esquerda) e gráfico de contorno (à direita) para remoção de turbidez segundo planejamento DCCR.....	63
Figura 19: Perfil de redução da turbidez de acordo com o tempo de sedimentação.	64
Figura 20: Diagrama de Pareto para o processo de remoção de cor aparente, com 95% de intervalo de confiança.....	68
Figura 21: Resíduos do modelo obtido pelo planejamento DCCR. Gráfico dos resíduos <i>versus</i> valores preditos (à esquerda); Gráfico da probabilidade normal dos resíduos (à direita).....	69
Figura 22: Superfície de resposta (à esquerda) e gráfico de contorno (à direita) para remoção de cor aparente segundo planejamento DCCR.	70
Figura 23: Perfil de redução da cor aparente de acordo com o tempo de sedimentação.....	70

Figura 24: Diagrama de Pareto para o processo de remoção de DQO, com 95% de intervalo de confiança.....	73
Figura 25: Resíduos do modelo obtido pelo planejamento DCCR. Gráfico dos resíduos <i>versus</i> valores preditos (à esquerda); Gráfico da probabilidade normal dos resíduos (à direita).....	74
Figura 26: Superfície de resposta (à esquerda) e gráfico de contorno (à direita) para remoção de DQO segundo planejamento DCCR.	75
Figura 27: Perfil de redução da DQO de acordo com o tempo de sedimentação.....	75
Figura 28: Diagrama de Pareto para o processo de remoção de íon cianeto, com 95% de intervalo de confiança.....	80
Figura 29: Resíduos do modelo obtido pelo planejamento DCCR. Gráfico dos resíduos <i>versus</i> valores preditos (à esquerda); Gráfico da probabilidade normal dos resíduos (à direita).....	80
Figura 30: Superfície de resposta (à esquerda) e gráfico de contorno (à direita) para remoção de íon cianeto segundo planejamento DCCR.	81
Figura 31: Perfil de redução do íon cianeto de acordo com o tempo de sedimentação. Os diagramas em azul representam os valores do controle.	82
Figura 32: Gráficos estatísticos para a função <i>desirability</i> global.....	85
Figura 33: Efluente bruto (A) e o efluente tratado, por coagulação/floculação (B)......	86
Figura 34: Influência do pH da solução (2 – 12) sobre a remoção de cianeto (dose macrófita = 2,0 g L ⁻¹ ; [CN] = 50 mg L ⁻¹ ; tempo de contato = 60 min).	89
Figura 35: Influência da dose de adsorvente (0,25 – 6,0 g L ⁻¹) sobre a remoção de cianeto (pH solução = 10; [CN] = 50 mg L ⁻¹ ; tempo de contato = 60 min).	91
Figura 36: Influência do tempo de contato (1 – 60 min.) sobre a remoção de cianeto (dose macrófita = 2,0 g L ⁻¹ ; [CN] = 30 mg L ⁻¹ ; pH solução = 2,0).	92
Figura 37: Dados experimentais e modelagem da bioadsorção do cianeto pela macrófita. ...	93
Figura 38: Dados experimentais e modelagem da bioadsorção do cianeto pela macrófita. ...	94
Figura 39: Capacidade de remoção de íon cianeto utilizando ensaio combinado (Coagulação/Floculação/Adsorção).	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição de águas residuárias de processamento de mandioca segundo a literatura científica.....	8
Tabela 2: Destino dos resíduos líquidos de fecularia.	13
Tabela 3: Grau de coagulação para diferentes faixas de Potencial Zeta.	22
Tabela 4: Características do coagulante de <i>Moringa oleifera</i>	31
Tabela 5: Tipos de isotermas e suas características.....	39
Tabela 6: Metodologias de Análises Físico-Químicas.	48
Tabela 7: Faixas de valores reais e codificados utilizados no DCCR.	50
Tabela 8: Matriz de Planejamento.	50
Tabela 9: Condições de operação dos ensaios de coagulação/floculação.	51
Tabela 10: Resumo das condições de ensaio de adsorção.....	55
Tabela 11: Caracterização da água residuária e comparação aos dados da literatura.	57
Tabela 12: Concentração final após tratamento de coagulação/floculação.....	59
Tabela 13: Eficiência de Remoção, em %.	60
Tabela 14: Estimativa dos efeitos e coeficientes de regressão para a remoção de turbidez, para intervalo de confiança de 95%.....	61
Tabela 15: Análise de variância (ANOVA) para a resposta turbidez (intervalo de confiança de 95%).....	63
Tabela 16: Resultados obtidos de eficiência de remoção de turbidez em diferentes estudos realizados.....	66
Tabela 17: Estimativa dos efeitos e coeficientes de regressão para a remoção de cor aparente, para intervalo de confiança de 95%.	67
Tabela 18: Análise de variância (ANOVA) para a resposta cor aparente (intervalo de confiança de 95%).	69
Tabela 19: Resultados obtidos de eficiência de remoção de cor aparente, em diferentes estudos realizados.....	71
Tabela 20: Efeitos e coeficientes de regressão para a remoção de DQO, para intervalo de confiança de 95%.....	72
Tabela 21: Análise de variância para a resposta DQO (intervalo de confiança de 95%)....	74
Tabela 22: Resultados obtidos de eficiência de remoção de DQO, em diferentes estudos realizados.....	77

Tabela 23: Efeitos e coeficientes de regressão para a remoção de íon cianeto, para intervalo de confiança de 95%.....	79
Tabela 24: Análise de variância para a resposta íon cianeto (intervalo de confiança de 95%).	81
Tabela 25: Resultados obtidos de eficiência de remoção de íon cianeto, em diferentes estudos realizados.	84
Tabela 26: Resumo dos resultados obtidos com os ensaios de coagulação/floculação.....	86
Tabela 27: Parâmetros obtidos para os modelos cinéticos.	94

1 INTRODUÇÃO

Via de regra, conforme constatação de Zagatto (2006), quanto mais a humanidade desenvolve sua capacidade tecnológica, a fim de atender suas necessidades, mais emergem conflitos relativos ao uso de recursos e da disposição dos resíduos no ambiente. O modelo de civilização que há dois séculos vige, trouxe a industrialização como forma de produção e organização do trabalho, contribuindo com a disponibilidade de uma diversidade enorme de produtos químicos potencialmente tóxicos.

O fato é que essa disponibilidade tem se configurado na forma de fontes de poluição e, segundo Borrely (2001), o principal receptor dessa grande variedade e quantidade de poluentes são os ecossistemas aquáticos, mesmo que os poluentes sejam lançados no ar, no solo, ou diretamente nos corpos d'água, aliás prática essa muito comum no lançamento de esgotos e efluentes industriais.

Dentro desse contexto, as indústrias de processamento de mandioca, especialmente aquelas de produção de fécula (fecularias), apresentam alto potencial poluidor devido ao lançamento de seus efluentes, principalmente a manipueira, sobre os corpos d'água. Dentre as principais características deste efluente destaca-se a alta carga orgânica e a presença do íon cianeto, constituinte com alto potencial tóxico.

No caso do Brasil, segundo Fernandes Jr. (2001), o problema da poluição advindo dos despejos de fecularias tende a se agravar ainda mais em razão destes empreendimentos geralmente localizarem-se de forma concentrada nas regiões produtoras, devido às características edafoclimáticas.

Diante disso, a informação que se tem é que o tratamento das águas residuárias de fecularias vem sendo feito predominantemente por lagoas de estabilização, os quais utilizam como princípio básico de funcionamento a atividade biológica na degradação de compostos presentes no efluente. No entanto, os sistemas de tratamento por processos biológicos apresentam limitações para efluentes com presença de cianetos. O íon cianeto, segundo a literatura científica, é tóxico aos micro-organismos, sendo que em certas concentrações a influência é bastante significativa, comprometendo tanto as taxas de remoção do próprio cianeto como de outros compostos biodegradáveis.

A adoção de sistemas alternativos providos de maior eficiência tecnológica não é muito acessível aos empreendimentos de produção de fécula, em decorrência do baixo poder de investimento em tratamento de efluentes.

Neste sentido, Limons (2008) enfatiza que a pesquisa de novas alternativas de tratamento constitui-se em assunto de interesse para esse setor. Para isso, as atuais pesquisas na busca de tecnologias alternativas adotam uma abordagem com foco na eficiência no tratamento, simplicidade na execução, além do baixo custo de material e operação.

Desta forma, o presente trabalho visa estudar o tratamento das águas residuárias da indústria de produção de fécula de mandioca pelos processos de coagulação/floculação utilizando o extrato de semente de *Moringa oleifera*; e adsorção, utilizando a macrófita aquática *Eichhornia crassipes*. Este objetivo geral encontra-se dividido em objetivos específicos, a saber:

- Extrair composto ativo das sementes de *Moringa oleifera* utilizando solução salina de Cloreto de Sódio (NaCl) em diferentes concentrações molares;
- Determinar as melhores condições de coagulação/floculação por meio de planejamento experimental, de modo a alcançar os melhores níveis de redução de Turbidez, Cor Aparente, DQO e Íon Cianeto de águas residuárias de fecularia;
- Utilizar a biomassa morta da macrófita aquática *Eichhornia crassipes* como adsorvente natural;
- Avaliar os efeitos do pH, concentração de biomassa e tempo de contato no processo de adsorção do Íon Cianeto;
- Realizar a modelagem cinética de adsorção do íon cianeto;
- Avaliar o sistema combinado por Coagulação/Floculação/Adsorção para o tratamento do efluente real.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Mandioca

Pertencente à ordem *Malpighiales*, família *Euphorbiaceae*, gênero *Manihot* e espécie *Manihot esculenta* Crantz, a mandioca é uma planta originária do continente sul-americano, cultivada desde a Antiguidade pelos povos nativos desse continente. No Brasil, seu cultivo é bastante difundido em todos os estados. Geralmente, seu uso é destinado por duas formas: a primeira corresponde ao consumo culinário doméstico ou industrial (de “mesa”), e a segunda para uso industrial. Este último caracterizado pelo processamento da farinha de mandioca e também a extração da fécula (CEREDA, 2001).

2.2 Composição da Mandioca

O conhecimento da composição e estrutura da mandioca é importante pelo fato de os subprodutos e resíduos do seu processamento refletir em certo ponto a constituição de suas partes.

De acordo com Cereda (2001), a raiz da mandioca é composta predominantemente por carboidratos (350 g kg^{-1}). Quanto aos minerais, são mais altas as frações de fósforo e cálcio. Outra característica predominante na raiz da mandioca é o seu teor de umidade, atingindo mais de 65% do peso total. A fração nitrogenada da raiz embora não representar um alto teor possui um significado importante com respeito ao seu potencial tóxico. Isto porque, explica a autora, a fração não protéica do nitrogênio constituinte da mandioca apresenta em sua estrutura o radical CN (cianeto) do glicosídeo linamarina.

Por esta razão, um dos fatores que determina a forma de aproveitamento das raízes de mandioca é seu teor de compostos cianogênicos, variável para diferentes cultivares de mandioca. Assim, as raízes de cultivares que apresentam baixo teor de compostos cianogênicos, popularmente denominadas de mandiocas “mansas”, podem ser consumidas cozidas ou fritas. As raízes de cultivares com alto teor de compostos cianogênicos, denominadas mandiocas “bravas”, são destinadas ao processamento industrial, principalmente na forma de farinha e fécula (PINTO, 2008).

2.3 Processamento da Mandioca

De acordo com Amaral et al. (2007) os principais produtos resultantes do processamento industrial da mandioca são:

- farinha de mandioca;
- fécula;
- polvilho doce;
- polvilho azedo e outros amidos modificados.

No Brasil, segundo os mesmos autores, a farinha tem se destacado como principal forma de uso da mandioca. Com relação à fécula, são utilizados dois terços seus nas indústrias agroalimentares. O polvilho doce, bem como o azedo, é aplicado na indústria alimentícia, na fabricação de biscoitos de polvilho e pão-de-queijo, principalmente.

2.4 Produção de Fécula

O amido obtido a partir da mandioca denomina-se fécula. Estima-se que a fécula é a segunda fonte de amido do mundo, ficando atrás do amido de milho. No âmbito brasileiro, os processos de obtenção de fécula apresentam perdas significativas do amido presente na raiz em torno de um terço (AMARAL et al., 2007). De um modo geral, de acordo com Kuczman (2007), Pinto (2008) e EBS (2011), as fecularias apresentam as seguintes etapas produtivas para a obtenção da fécula, ilustradas na forma de fluxograma, conforme a Figura 1:

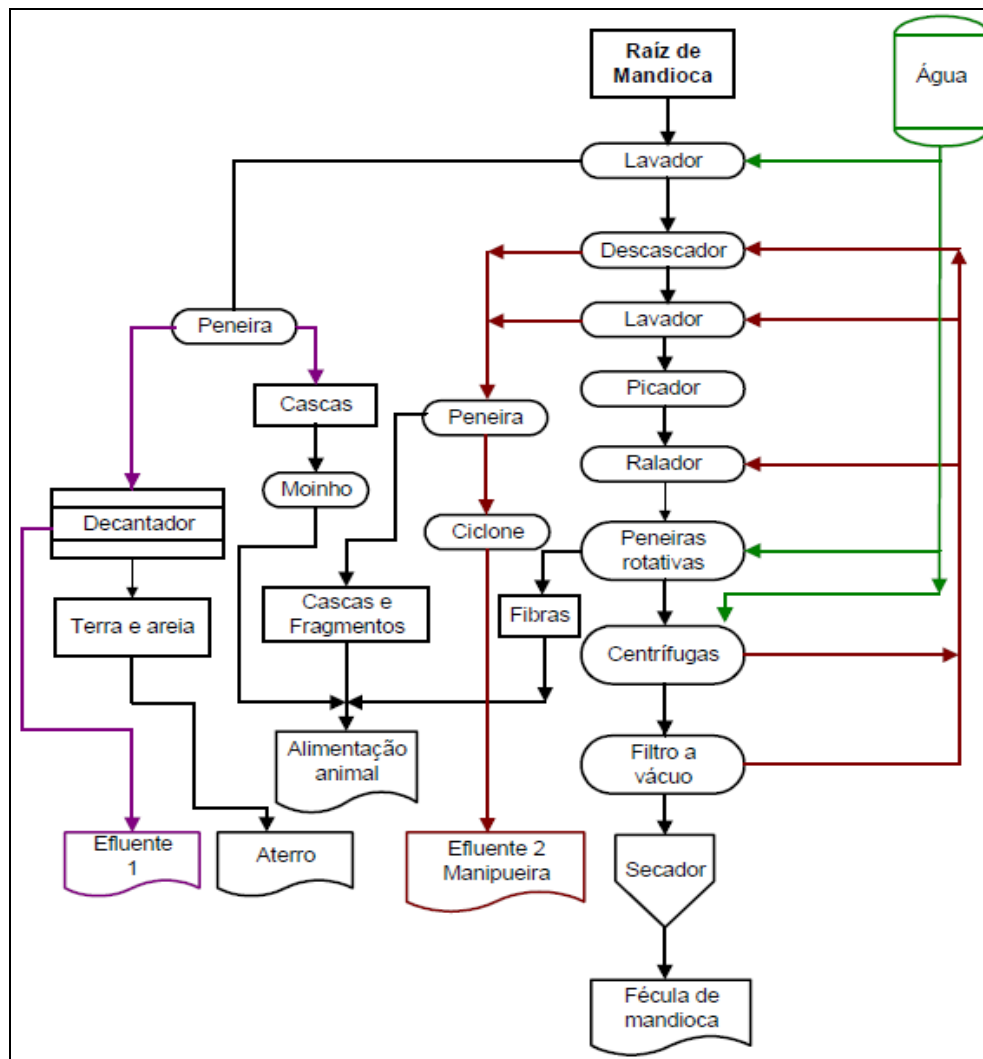


Figura 1: Fluxograma de processamento da fécula de mandioca e subprodutos.
Fonte: Pinto (2008).

Primeiramente, as fecularias processam o descarregamento da mandioca por meio de plataformas basculantes. Além deste dispositivo é empregado um sistema de garfos que arrastam a mandioca aos silos de armazenamento.

O início do processamento constitui-se nas etapas de lavagem e descascamento das raízes de mandioca. Normalmente, o descascamento é realizado com a utilização de descascadores semicilíndricos com pás giratórias e jatos de água.

A etapa seguinte é representada pela moagem. Antes da moagem emprega-se um picador com o objetivo de reduzir o tamanho das raízes. A moagem propriamente dita é feita através de um cilindro rotativo, providos de serras giratórias – conhecido como cevadeira – que funciona em alta velocidade com o objetivo de provocar o rompimento celular e conseqüente liberação do amido. Este processo é fundamental para a eficiência na obtenção da fécula (extração do amido). Sendo essa operação de recuperação do amido

desenvolvida através de peneiras centrífugas, as quais tem como finalidade separar o amido das fibras da mandioca. A utilização mais freqüente no Brasil são das peneiras centrífugas verticais, como por exemplo as peneiras cônicas rotativas.

Após a extração do amido dá-se início ao processo de concentração desse amido. Antes desta operação o leite de amido pode passar por equipamentos (hidrociclones, por exemplo) para a retirada de sólidos, que atuam na prevenção de possíveis desregulações nas centrífugas para o processo de concentração e purificação. Normalmente, as fecularias contam com duas centrífugas para esse processo. A primeira centrífuga incumbe-se de concentrar o leite de amido e em seguida adicionar água limpa. A segunda centrífuga desempenha o papel de retirar essa água adicionada a fim de completar o processo de limpeza do amido.

Os efluentes gerados nesta etapa podem ser reutilizados no processo para a lavagem das raízes no lavador e para o processo de moagem e ralação da mandioca.

O amido concentrado é bombeado do tanque agitador para um desidratador a vácuo. Para esta operação existem dois sistemas alternativos, que são: filtro a vácuo e a centrífuga concentradora de cesta. A vantagem da centrífuga é que ela permite a obtenção de um produto provido de menos umidade, contribuindo para a economia de energia nos processos de secagem. Nesta última, o amido desidratado segue para uma válvula rotativa com a função de dosá-lo para um secador pneumático de corrente contínua do tipo *Flash Drier*. Para se evitar perdas de amido por meio do escape com ar de descarga, o secador é provido de uma bateria de ciclones de recuperação.

2.5 Subprodutos do Processamento da Mandioca

Segundo Cereda (2001) e Cereda & Mattos (1996) a quantidade e qualidade dos subprodutos podem variar de acordo com alguns fatores, como:

- cultivar;
- idade da planta;
- tempo após colheita;
- tipo e regulação do equipamento industrial, etc.

Ao delimitar-se aos principais processamentos de mandioca – produção de farinha e extração de fécula – os subprodutos podem ser classificados em sólidos e líquidos

(CEREDA, 2001). Dentre os sólidos estão a casca marrom, farelo, entrecasca, crueira, fibra e bagaço (INOUE, 2008).

Do ponto de vista dos subprodutos do processo industrial são obtidos os seguintes despejos líquidos:

- Manipueira: resíduo líquido de aspecto leitoso de cor amarelada resultante do processo de obtenção de fécula. O volume deste tipo de resíduo é gerado substancialmente nas etapas de moagem da mandioca e extração do amido, operações que fazem uso da água;
- Água de lavagem das raízes: tem na sua constituição a presença predominante de terra (sólidos suspensos) e pedaços de cascas, produzidos na fase de descascamento da mandioca. É caracterizada pelo baixo teor de matéria orgânica (suspensão ou dissolução) originária das raízes e carregada pela água devido a maceração. Na água de lavagem, devido ao processo concomitante de descascamento, observa-se a presença de manipueira em menores proporções, não sendo predominante.

Destaca-se que a manipueira é o efluente mais poluente quanto à agressão a natureza e a sua toxicidade, em função de sua elevada carga orgânica e pela presença de compostos que liberam ácido cianídrico (CEREDA, 2001 citado por INOUE, 2008).

2.5.1 Manipueira

A manipueira consiste em uma suspensão aquosa, apresentando-se quimicamente como uma mistura, principalmente, de amido, glicose e outros açúcares, proteínas, linamarina e derivados cianogênicos, substâncias orgânicas diversas e sais minerais (FARIAS et al., 2006).

A cada tonelada de mandioca processada são gerados aproximadamente 300 litros de manipueira na fabricação de farinha de mesa (FERNANDES JUNIOR & TAKAHASHI, 1994), e 600 litros de água residuária de fecularia, com menos de 5% de matéria orgânica e 60 mg L⁻¹ de cianeto (CEREDA & MATTOS, 1996 citado por INOUE, 2008). Na Tabela 1 estão apresentadas algumas informações dos constituintes da manipueira segundo outros autores.

Tabela 1: Composição de águas residuárias de processamento de mandioca segundo a literatura científica.

Parâmetros	Feiden (2001)	Pinto (2008)
pH	6,18	6,63
Demanda bioquímica de oxigênio ($\text{mgO}_2 \text{ L}^{-1}$)	-	12.215
Demanda química de oxigênio ($\text{mgO}_2 \text{ L}^{-1}$)	11.484	14.300
Carbono orgânico total (mg L^{-1})	2.604	3.352
Nitrogênio total (mgN L^{-1})	420	360
Fósforo (mgP L^{-1})	74	110
Potássio (mgK L^{-1})	1.215	1.268
Cianeto Total (mg L^{-1})	19	12,6
Cianeto Livre ($\text{mgCN}^- \text{ L}^{-1}$)	10	-
Sólidos Sedimentáveis (mgSS L^{-1})	61	11.70
Sólidos totais (mgST L^{-1})	9	6,98
Sólidos voláteis (mgSV L^{-1})	6,4	3,86
Sólidos fixos (mgSF L^{-1})	2,8	3,12

2.5.2 Potencial Tóxico dos Subprodutos Líquidos

Os efluentes resultantes do processamento da mandioca apresentam um potencial tóxico devido a presença de cianeto livre (CN^-) e na forma molecular. Na forma molecular pode ser encontrado sob a constituição de dois glicosídeos denominados linamarina e lotaustralina, sendo o primeiro mais abundante na composição da mandioca.

Cereda & Mattos (1996) afirmam que os efeitos tóxicos causados pelo cianeto na forma livre já são bem conhecidos em função das informações contidas na literatura científica. Por outro lado, a toxicidade do cianeto na forma ligada ainda não foi objeto de relatos da comunidade científica. No entanto, é possível constatar que o glicosídeo na forma ligada não é tóxico para a planta (OKE, 1969 citado por CEREDA & MATTOS, 1996).

A ação tóxica do cianeto na forma livre nos animais superiores explica-se pela afinidade ao ferro, combinando-se com a hemoglobina para formar a cianohemoglobina. Nas plantas superiores e nos microrganismos o cianeto interfere na fosforilação oxidativa combinando-se com o citocromo oxidase e inibindo o transporte eletrônico, e consequentemente a formação de ATP (adenosina trifosfato) (CEREDA, 2001).

A FAO (Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação) e OMS (Organização Mundial da Saúde) em 1998, conforme Amaral et al (2007), estabeleceram o

limite para a intoxicação (dose letal) para 10 mg HCN kg⁻¹ de peso vivo, mas esse limite foi estabelecido para HCN inalado, e ocorre que o cianeto presente na mandioca é ingerido, estando assim, na forma de cianeto ligado ou cianeto potencial e não como HCN (ácido cianídrico), desta forma, como o pH do estômago é ácido, a velocidade de hidrólise do cianeto ligado é consideravelmente reduzida.

Outro aspecto problemático também relacionado aos efluentes líquidos de fecularia diz respeito à sua elevada carga orgânica, de tal maneira que o esgotamento desta água residual, segundo Prado & Pawlowsky (2003), pode trazer sérios problemas de poluição ambiental, de tal maneira que a Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental de São Paulo (CETESB) considera as indústrias de amido como altamente poluidoras. Um exemplo que retrata o potencial poluidor deste tipo de indústria é abordado por Anrain (1983) citado pelos mesmos autores, onde a poluição causada por indústrias de processamento de mandioca com fins de obtenção de fécula é bastante intensa, produzindo efluentes com DQO (Demanda Química de Oxigênio) em torno de 25.000 mg O₂ L⁻¹, o que representa uma carga poluidora equivalente aquela causada por 460 habitantes dia⁻¹.

2.5.3 Liberação da Linamarina e a Cianogênese

A linamarina (Figura 2), também podendo ser denominado glicocianeto, tem a característica de ser hidrolisável a cianeto, configurando-se na forma de radical livre, estado reconhecidamente tóxico. Além da linamarina, as raízes das mandiocas também apresentam, com menos frequência, outro glicosídeo com características similares à linamarina, conhecido como lotaustralina.

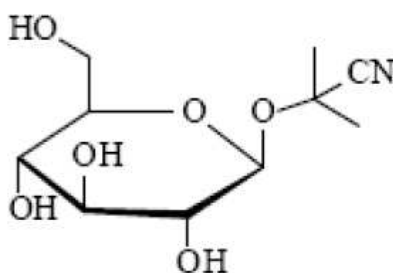


Figura 2: Estrutura da linamarina
Fonte: Cereda & Pantaroto (2001)

Segundo Oke (1969) citado por Cereda (2001), essas substâncias são β -glicosídeos de acetonacianidrina (linamarina) e etil-metil-cetona-cianidrina (lotaustralina).

A geração de cianeto livre ocorre, via de regra, no processamento da mandioca. Cereda & Pantaroto (2001) afirmam que o início do processo de cianogênese se dá pela dilaceração do tecido vegetal liberando a linamarina, sendo posteriormente hidrolisada enzimaticamente por β -glicosidases, dentre as quais destaca-se a linamarase, enzima autóctone da mandioca, conforme Figura 3.

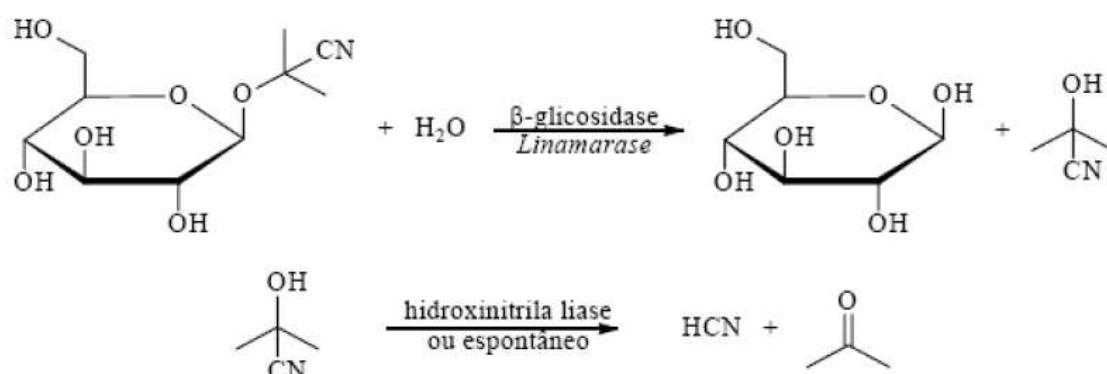


Figura 3: Processo da cianogênese.
Cereda & Pantaroto (2001).

A clivagem dos glicosídeos dá início à cianogênese, havendo a produção de glicose e α -hidroxinitrilas que se dissociam espontaneamente em pHs maiores que 5,0, ou por ação da hidroxinitrilas liase (HNL), formando ácido cianídrico (HCN) e as cetonas correspondentes (CEREDA & PANTAROTO, 2001). A Linamarase tem pH ótimo de 5,5 a 6,0. Microorganismos que tem enzimas β -hidrolítica também podem causar a hidrólise glicosídica (OKE, 1969 citado por CEREDA & PANTAROTO, 2001).

2.5.4 Toxicidade do Cianeto

De acordo com USEPA (1980), cianeto é definido como um componente orgânico (ligado a radicais orgânicos) ou inorgânico (ligado a radicais inorgânicos) que contém o grupo $-CN$. O cianeto livre (íon) é muito reativo, sendo sua ocorrência na natureza um aspecto raro. Os íons cianeto, em função da reatividade, são suscetíveis em formarem complexos com uma variedade de metais, especialmente aqueles de séries de transição.

Cianeto é comumente encontrado como um contaminante em efluentes de diversas indústrias, incluindo a limpeza de metais, metalização, galvanoplastia, usinagem de metais, fabricação de peças de automóveis, têmpera de aço, fotografia, mineração, farmacêutica, carvão de coque, lixiviação de minério, plásticos (DASH et al., 2009), bem como em

indústrias de alimentos, especialmente as indústrias de processamento da mandioca (CHISTÉ et al., 2010; LIMONS, 2008; RIBAS et al., 2010; HESS, 1962; CEREDA & PANTAROTO, 2001; CEREDA & MATTOS, 1996; FARIAS et al., 1996; CEREDA, 2001).

Cianeto pode estar presente no ambiente em uma variedade de formas, incluindo HCN (dissociável a CN^- em pH básico, conforme Figura 4), sais (como o NaCN ou KCN) e vários complexos de cianeto (tais como $\text{Zn}(\text{CN})_2$ e ferricianeto de potássio). Cianetos não são fortemente adsorvidos ou retidos no solo, assim eles permanecem na fase aquosa e muitas vezes formam complexos com outros contaminantes metálicos de efluentes industriais, tais como Fe, Ni, Cu e Zn. Apesar de KCN e NaCN facilmente dissociarem-se às formas CN^- e HCN em pH neutro, os complexos cianometálicos têm uma ampla gama de estabilidade química e biológica (DASH et al., 2009).

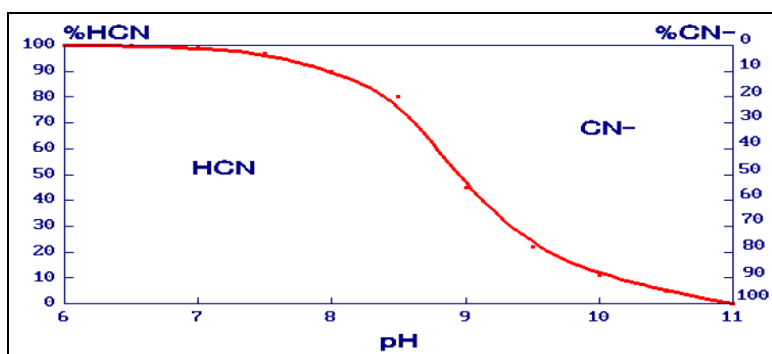


Figura 4: Efeito do pH na dissociação do ácido cianídrico (HCN) a 25°C.
Fonte: Granato (1995)

Após a liberação no ambiente, a reatividade do cianeto fornece vários mecanismos para sua degradação e atenuação, como complexação, precipitação, adsorção, oxidação a cianato e formação tiocianato (menos tóxicos), volatilização sob a forma de cianeto de hidrogênio, biodegradação, hidrólise a ácido fórmico ou formato de amônio (SCHNEIDER, 2009).

Para proteger o meio ambiente e corpos d'água, efluentes contendo cianeto de várias indústrias devem ser tratados antes de serem despejados para o meio ambiente. Neste sentido, muitos países e agências ambientais de proteção impuseram normas limitando para descarga de águas residuárias contendo cianeto (DASH et al., 2009). Especificamente na legislação brasileira a Resolução 357/2005 do CONAMA (Conselho

Nacional de Meio Ambiente) estabele um padrão de lançamento para o Cianeto Total de 0,2 mg L⁻¹ (BRASIL, 2005).

Em virtude dos potenciais perigos associados ao cianeto, o controle e tratamento de águas contaminadas por esta substância é altamente desejado. Frequentemente, águas contaminadas por cianeto são tratadas por processos de oxidação biológica. Estas técnicas somente são efetivas para cianeto livre e para aquelas em que as ligações com metais são fracas; contudo em altas concentrações de cianeto o tratamento sofre uma significativa redução de eficiência. Cianeto que está fortemente ligado, ou complexado com metais não podem ser tratados com estes métodos (DASH et al., 2009).

2.6 Tratamento de Efluentes

Tratamento de águas residuárias é uma combinação de processos físicos, químicos e biológicos. Os métodos de tratamentos em que as forças físicas predominam são conhecidos como operações unitárias, enquanto que os métodos de tratamento em que os aspectos químicos e biológicos estão envolvidos são conhecidos como processos unitários. Existem 3 (três) tipos de processos e operações unitárias (PUNMIA & JAIN, 1998; WOODARD & CURRAN, 2006):

- Operações unitárias físicas;
- Processos unitários químicos; e
- Processos unitários biológicos.

As operações unitárias físicas são fundamentadas por conceitos predominantemente físicos. Consistem em operações de separação, mistura, coagulação/floculação, sedimentação, flotação, etc. Os processos unitários químicos são aqueles em que a remoção de contaminantes ocorre via atividade química. Exemplos comuns dessa categoria são: precipitação química, transferência gasosa, adsorção, troca iônica, eletrodiálise, etc. Os processos unitários biológicos são representados pelos métodos em que o tratamento de resíduos e contaminantes desenvolve-se por atividade biológica. Os exemplos mais comuns que ilustram esse processo, podendo ser: processo por lodo ativado, filtração biológica, digestão anaeróbica de lodo, etc (PUNMIA & JAIN, 2002).

2.7 Tratamentos Convencionais de Efluentes de Fecularia

No âmbito do setor de processamento de mandioca as técnicas de tratamento de efluentes utilizadas geralmente são pouco sofisticadas. De acordo com pesquisa qualitativa e quantitativa realizada por Alves & Vedovoto (2003), os tratamentos dos efluentes líquidos provenientes de fecularias baseiam-se, principalmente, nas seguintes formas:

- Químico: adição de calcário, por exemplo. Esse tratamento é feito com vistas a incorporação no solo para fins agrícolas, mais especificamente para fertirrigação;
- Físico: aeração, pelo uso de aeradores elétricos;
- Biológico: uso de algum micro-organismo decompositor.

As informações levantadas por essa pesquisa foram fundamentadas por meio de um exame de 73 unidades produtoras de fécula, nos estados de Santa Catarina, Paraná, Mato Grosso do Sul e São Paulo. Do ponto de vista quantitativo os autores constataram que o destino majoritário (93%) dos resíduos líquidos é feito em lagoas de tratamento ou estabilização (ver Tabela 2). Segundo os autores, isso é consequência das exigências legais dos órgãos ambientais de fiscalização. As fecularias que dispõem os resíduos diretamente nas lavouras, servindo de fertirrigação, correspondem a um total de 6% das unidades pesquisadas. E por último, apenas 1 (uma) fecularia lança o líquido diretamente no corpo d'água, que segundo consta no relatório, se localiza próximo a um rio que já se encontra totalmente poluído pelo recebimento de efluentes de outras fábricas de atividades que não a de produção de amido.

Tabela 2: Destino dos resíduos líquidos de fecularia.

Destino dos Resíduos Líquidos	Unidade	%
Lavoura (fertirrigação)	4	6
Lagoa de tratamento	63	93
Descarte	1	1
Total	68	100

Fonte: Adaptado Alves & Vedovoto (2003).

Ainda de acordo com Alves & Vedovoto (2003), das empresas que utilizam lagoas de estabilização, somente 27% fazem algum tratamento adicional, em especial com cal, ou

com cal e aeradores. Apenas 2 (duas) feculárias afirmaram realizar tratamento estritamente biológico com inoculação de micro-organismos nas suas lagoas. As empresas que estão utilizando o resíduo líquido como fertirrigação mostraram-se satisfeitas com o resultado que estão obtendo, principalmente para a adubação de pastagens. Pelas informações prestadas nesse levantamento, há experiências práticas que revelam que a capacidade de lotação animal pode triplicar com a incorporação desse resíduo.

A prática de se adotar tratamentos essencialmente biológicos para efluentes de feculária pode ser atribuída ao papel que os micro-organismos desempenham. Certos micro-organismos possuem a capacidade de se reproduzirem em substratos contendo cianeto, isso ocorre devido ao metabolismo anaeróbico destes micro-organismos (CEREDA et al., 1981 citado por CEREDA & MATTOS, 1996). Esse crescimento é propenso também para situações em que os micro-organismos possuem um metabolismo alternativo em relação a cadeia respiratória, bem como para situações onde existe a capacidade de desintoxicar o cianeto por meio da divisão do cianeto livre (CN) em carbono e nitrogênio (JENSEN & ABDAL-GHAFFAR, 1979 citado por CEREDA & MATTOS, 1996).

No entanto, embora seja possível que alguns sistemas biológicos tenham a capacidade de degradar o cianeto, nem sempre esses sistemas de tratamento poderão desempenhar sua função de modo eficiente para esta finalidade. Como já discutido em itens anteriores, o íon cianeto é potencialmente tóxico aos micro-organismos, sendo que em certas concentrações a influência é bastante significativa, comprometendo tanto a biodegradação do próprio cianeto como de outros compostos biodegradáveis concomitantemente. Na literatura estão disponíveis trabalhos que retratam esse fenômeno. Em um deles, Gijzen et al. (2000) analisaram a influência da concentração de cianeto sobre a atividade microbiana em um reator UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*, em inglês). Os autores demonstraram em seus estudos que o aumento da concentração de cianeto (representado por “*CN concentration*”, Figura 5) causou uma inibição no processo de biodegradação, isso inferido pelos menores percentuais de redução de DQO (representado por “*COD degradation efficiency*”, Figura 5) quando da maior concentração de cianeto no reator.

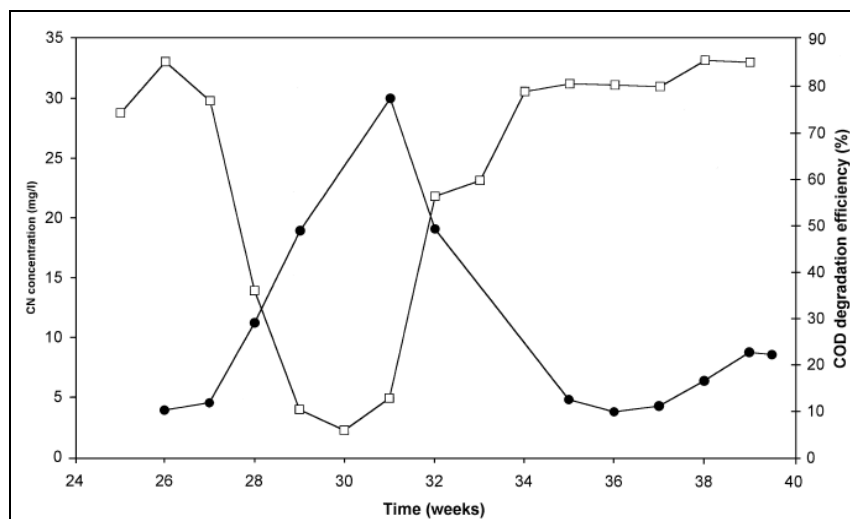


Figura 5: Eficiência da degradação da DQO em função da concentração de cianeto (Os pontos em cor escura representam a concentração de cianeto; por sua vez os quadrados em branco representam os percentuais de remoção da DQO)
Fonte: Gijzen et al. (2000).

Neste contexto, Yang et al. (1980) também relataram séria inibição de produção de metano (CH_4) em concentrações de CN^- inferiores a 1 mg L^{-1} . No entanto, as culturas se recuperaram após um período de tempo, embora o tempo de recuperação foi mais longo para maiores concentrações iniciais de cianeto.

2.8 Legislação Ambiental

No âmbito federal, em 2005 o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) com a Resolução 357/2005 determina no artigo 24 que “os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água, após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos nesta Resolução e em outras normas aplicáveis” (BRASIL, 2005).

Na Resolução 430/2011, a qual complementa e altera a 357/2005, o controle de compostos cianídricos é realizado por meio do Cianeto Total e Cianeto Livre, cujos valores máximos permissíveis são $1,0$ e $0,2 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente.

No âmbito do estado do Paraná, o Conselho Estadual de Meio Ambiente (CEMA) por meio da resolução 070/2009, que dispõe sobre o licenciamento ambiental para empreendimentos industriais, também estabelece padrões de lançamento para unidades de beneficiamento da mandioca. Para aquelas unidades onde existe a segregação dos efluentes

(águas de lavagem, água vegetal e outros concentrados) os seguintes padrões deverão ser atendidos (PARANÁ, 2009):

- DBO₅: 100 mg L⁻¹;
- DQO: 350 mg L⁻¹;
- Cianeto Total: 0,2 mg L⁻¹;

2.9 Lagoas de Tratamento em Fecularias

O emprego de lagoas de tratamento é uma técnica bastante difundida e utilizada no Brasil e no mundo principalmente pela necessidade de estabilização de resíduos orgânicos e esgotos (FEIDEN, 2001).

Os processos mais amplamente utilizados e aplicados nos sistemas de tratamentos de efluentes de fecularias correspondem às digestões aeróbias e anaeróbias. Desta forma, os sistemas ou lagoas de tratamento podem ser classificados como:

- Lagoas Anaeróbias;
- Lagoas Estritamente Aeróbias;
- Lagoas Facultativas;
- Lagoas de Maturação ou Polimento;
- Lagoas Aeradas.

Em especial, no estado do Paraná, segundo Feiden (2001), dentre as diversas tecnologias disponíveis para tratamento de resíduos de fecularia, a escolha por se adotar sistemas de tratamento por lagoas concretizou-se como a opção mais viável em função principalmente das condições locais que propiciaram uma melhor adaptação desse tipo de sistema.

Além das lagoas de estabilização outros sistemas mais sofisticados chegaram a ser implantados, como foi o caso dos reatores anaeróbios UASB. Em decorrência das características dos resíduos de fecularia e suas respectivas oscilações sazonais de produção acabaram por onerar economicamente o processo de tratamento, tornando-o pouco viável frente à realidade para este tipo de ramo industrial (FEIDEN, 2001).

De acordo com Feiden (2001) grande parte do total das indústrias de processamento de mandioca do Oeste do Paraná lança mão do chamado Sistema Simplificado, este que é

semelhante ao Sistema Australiano, cujo é baseado na conjugação de uma lagoa anaeróbia seguida de lagoa facultativa. A diferença fundamental do Sistema Simplificado para o Australiano, para Parizotto (1999), está no fato de o primeiro possuir uma lagoa de sedimentação na fase inicial do sistema, isto é, antes das lagoas anaeróbias.

As demais indústrias, constituindo uma minoria, implantam o Sistema Convencional, que segundo Feiden (2001), é um sistema composto por separador de cascas, decantador primário, caixa ou lagoa de neutralização, lagoas anaeróbias, lagoas de aeração mecânica, lagoas facultativas e, opcionalmente, lagoas de polimento. Pela complexidade é necessária uma operação dotada de bastante cuidado e atenção. Esse tipo de sistema tem um elevado custo em razão da demanda de consumo de energia.

2.9.1 Lagoas de Sedimentação

Este tipo de lagoa tem uma função extremamente importante para o desempenho total do sistema de tratamento, pois segundo Feiden (2001), os solos da região Oeste do Paraná são de natureza argilosa, de modo que as raízes de mandioca processadas carreguem impregnadas na casca uma camada de argila que se desprende durante o processo de lavagem, constituindo-se em um dos principais componentes sólidos carregados para o sistema de tratamento. Desta forma, as lagoas de sedimentação executam a tarefa de separação destes sólidos da massa líquida do efluente contribuindo para as etapas subseqüentes.

2.9.2 Lagoas Anaeróbias

As lagoas anaeróbias, que tratam os efluentes em nível de tratamento primário, são dimensionadas para receber cargas orgânicas tão elevadas que são praticamente isentas de oxigênio dissolvido. A vantagem de sua utilização ocorre por ocasião de possibilitar um pré-tratamento para águas residuárias com grande concentração de matéria orgânica e alto teor de sólidos. O princípio fundamental desta lagoa está no fato de os sólidos se sedimentarem no fundo da lagoa, onde são digeridos anaerobicamente, e o líquido sobrenadante, parcialmente clarificado, é lançado em uma lagoa de estabilização facultativa para tratamento posterior (LA ROVERE et al., 2002).

2.9.3 Lagoas Facultativas

As lagoas facultativas são assim denominadas por apresentarem tanto condições aeróbias como anaeróbias de funcionamento. As condições aeróbias desenvolvem-se nas camadas superiores próximas a superfície das águas, enquanto as condições anaeróbias são mantidas predominantemente em camadas próximas ao fundo da lagoa. Embora a parte do oxigênio necessário para suprir as condições aeróbias seja fornecida pela reaeração atmosférica da superfície das lagoas, a maior parte ocorre pelo aporte da atividade fotossintética das algas, as quais crescem naturalmente nas águas onde há disponibilidade de nutrientes, bem como a energia solar incidente (LA ROVERE et al., 2002).

2.9.4 Lagoas de Polimento

De acordo com Parizotto (1999), opcionalmente, algumas indústrias adotam lagoas aeróbias para polimento final antes da descarga do efluente tratado no corpo receptor.

Estas lagoas, também conhecidas como lagoas de maturação, são sistemas de tratamento predominantemente aeróbios, para tal são projetadas para serem mais rasas, possibilitando a penetração da radiação solar e, conseqüentemente, ocorre uma elevada concentração de oxigênio dissolvido, resultante da fotossíntese (SPERLING, 1996).

Desta forma, podem ser utilizadas como segundo estágio de tratamento após as lagoas facultativas. As características peculiares das lagoas de polimento tornam-nas excelentes dispositivos de destruição de organismos patogênicos. As bactérias fecais e vírus morrem em razoável espaço de tempo (LA ROVERE et al., 2002).

2.10 Tratamentos Alternativos

Apesar de as lagoas de estabilização se configurarem como sistemas de tratamento simples e de baixo custo quanto a sua operação, as mesmas apresentam um ponto desfavorável relevante, que é a necessidade de aquisição de grandes áreas para sua implantação, o que acaba representando um custo muitas vezes bastante oneroso a essas indústrias, pois conforme apontam Prado & Pawlowsky (2003), as feculárias fazem parte de um setor que não provê significativos investimentos em tecnologias para tratamento de efluentes, caso compararmos a outras indústrias alimentícias que dispõem de avançadas tecnologias para tratamento destes efluentes. Desta maneira, julga-se importante a investigação de tratamentos alternativos e/ou complementares às lagoas.

2.11 Tratamentos para Remoção de Cianeto

Young & Jordan (1995) estabeleceram uma classificação dos tipos de tratamentos empregados para remediação de efluentes que contêm cianeto, a saber:

- Métodos físicos: diluição, membranas, hidrólise/destilação e eletroextração;
- Métodos de complexação: acidificação/volatilização, adição de metal, flotação e extração por solvente;
- Métodos de adsorção: uso de minerais, carvão ativado e resinas;
- Métodos de oxidação: biológica, catalítica, eletrolítica, químico e fotolítico.

Muitos efluentes líquidos industriais contêm componentes tóxicos, como metais, cianetos, fenóis, entre outros, o que pode afetar negativamente a eficiência dos métodos de tratamento baseados na atividade biológica (GIJZEN et al., 2000).

Fallon (1992) conseguiu demonstrar que, sob condições anaeróbicas, o cianeto é hidrolisado às formas de amônia e formiato, subsequentemente sendo convertidos em bicarbonato.

No setor mineral brasileiro, onde existe a geração de grandes volumes de efluentes contendo cianeto as tecnologias principais de tratamento são a degradação natural e a oxidação química. O processo de tratamento da degradação natural, que consiste basicamente em reter o efluente em barragens por tempo determinado, não é capaz de conferir as condições para o lançamento, em razão da presença de complexos de cianetos com metais pesados. No caso do tratamento por oxidação a emergência de compostos tóxicos é o grande problema, em função da introdução de produtos químicos (peróxido de hidrogênio, hipoclorito de sódio, ozônio, entre outros) (GRANATO, 1995).

Neste sentido, o mesmo autor avaliou a eficiência de remoção de cianeto de um efluente de uma Estação de Tratamento de Esgoto Sanitário da Penha (Rio de Janeiro). Foi estudado o potencial de absorção pela macrófita aquática *Eichhornia crassipes* viva. As concentrações de cianeto livre submetidas aos testes foram de 3, 50, 100 e 300 mg L⁻¹. Após o período de 48 horas a maior eficiência alcançada na remoção cianeto foi para o efluente com concentração de 3 mg L⁻¹ de CN⁻, sendo obtido um percentual de 88%.

2.12 Coagulação e Floculação

Normalmente, o processo de coagulação/floculação é um método mais comumente empregado no tratamento de águas para abastecimento humano (EDZWALD et al. 1997). Não obstante, a sua aplicação para o tratamento de águas residuárias é bastante difundida e estudada, de modo que é facilmente encontrada abordagens a respeito na literatura científica.

Segundo Vaz (2009), o processo de coagulação/floculação tem por finalidade a remoção de substâncias coloidais, ou seja, material sólido em suspensão e/ou dissolvido. Essa operação normalmente é considerada como um pré-tratamento que objetiva o condicionamento do despejo para o tratamento subsequente.

Os colóides são partículas de grande dificuldade de remoção, pois entre duas partículas coloidais existe uma força de repulsão eletrostática (Figura 6), que os mantém separados. Esta força é desenvolvida por íons positivos absorvidos em sua superfície provenientes da solução (RATTMAN et al., 2004).



Figura 6: Forças eletrostáticas entre os colóides.

Fonte: RATTMAN et al., 2004.

De acordo com os autores, há uma força de atração natural entre duas massas chamada de força de Van der Waals, sendo que o movimento Browniano (movimento aleatório de partículas) causado pelos choques com as moléculas da massa líquida tende a aumentar esta força de atração.

Uma suspensão coloidal permanece dispersa e estável infinitamente (não sedimenta), quando as forças de repulsão excedem ou se igualam às forças de atração de modo que não permitam colisões entre as partículas. Assim, uma técnica de tratamento que permite a colisão entre as partículas com o intuito de sedimentá-las é a coagulação.

A coagulação consiste numa técnica de tratamento que, segundo Bassin & Dezotti (2008), tem como objetivo principal aglomerar as impurezas das águas que se apresentam em suspensões finas (estado coloidal) ou algumas vezes dissolvidas, em partículas maiores de maneira que possam ser removidas por decantação ou filtração. Essa aglomeração ou agregação, segundo Di Bernardo et al. (1987), resulta da ação conjunta de dois fenômenos:

- Desestabilização das partículas;
- Transporte das mesmas para permitir os contatos.

Os mesmos autores afirmam que enquanto o transporte é, essencialmente, um fenômeno físico, realizado principalmente pela difusão, movimento do fluido e sedimentação, a desestabilização é um processo químico, controlado por características físicas e químicas do meio.

A aglomeração das impurezas é um fenômeno decorrente do processo de desestabilização das cargas superficiais das partículas em suspensão provocada pela adição de agentes químicos (eletrólitos), os quais atuam sobre as partículas por meio de mecanismos de ligação e adsorção na superfície desses colóides, neutralizando as forças elétricas superficiais de modo a anular as forças repulsivas (BASSIN & DEZOTTI, 2008).

Subsequentemente à etapa de coagulação deflagra-se o processo de aglomeração dos colóides descarregados até a formação de flocos que sedimentam a uma velocidade adequada. Esse processo, designado por floculação, é favorecido pela agitação suave, que facilita o contato dos coágulos uns com os outros e evita a quebra dos flocos formados (BASSIN & DEZOTTI, 2008).

Segundo Bassin & Dezotti (2008), após a coagulação, que representa a etapa química do processo, as partículas apresentam tamanho variando predominantemente entre 0,5 e 5 μm . Tais partículas são denominadas como partículas primárias dentro do processo. Na fase de floculação, etapa física do processo, os flocos maiores formados resultantes da colisão entre as partículas sedimentam, sendo configuradas em tamanhos que variam de 100 a 5.000 μm .

2.12.1 Propriedades Eletrocinéticas

Essas propriedades são consequência do potencial eletrostático que as partículas coloidais adquirem por adsorção de cargas elétricas da fase dispersante. Esse potencial dá

aos colóides a capacidade de se moverem, quando sob a ação de um campo elétrico. O ponto de partida para o conhecimento de tal comportamento é o estudo do Potencial Zeta (RATTMAN et al., 2004).

2.12.2 Potencial Zeta

Potencial Zeta (PZ) é um parâmetro que mede o excesso do número de elétrons encontrados sobre a superfície de todas as partículas em suspensão. A magnitude das cargas determina se partículas de tamanho coloidal em suspensão serão repelidas e mantidas em suspensão ou se aglomerarão e eventualmente serão sedimentadas. Quanto mais negativo for esse potencial mais forte será a força repulsiva entre as partículas, conforme Tabela 3 (AWWA, 2003).

Tabela 3: Grau de coagulação para diferentes faixas de Potencial Zeta.

Potencial Zeta	Grau de Coagulação
+3 a 0	Máximo
-1 a -4	Excelente
-5 a -10	Razoável
-11 a -20	Pobre
-21 a -30	Praticamente nenhum

Fonte: Adaptado AWWA (2003).

Segundo Rattman et al. (2004), a mobilidade eletroforética é a base para medida do Potencial Zeta. Ela corresponde a um movimento de cargas em um campo elétrico e a medida de sua velocidade. O campo elétrico é criado entre um ânodo e um cátodo. Se as partículas tiverem cargas positivas, então a mobilidade eletroforética é positiva; se tiverem cargas negativas, então, ela é negativa, e é zero para partículas sem carga.

2.12.3 Mecanismos de Coagulação – Tipos de Desestabilização

Geralmente, existem 4 mecanismos aceitos que explicam a desestabilização de sistemas coloidais, são eles (BINNIE et al., 2002; LIN, 2001, CHENG et al., 1999):

- Compressão da camada difusa ou dupla camada (“*double layer compression*”);

- Adsorção e Neutralização da carga (“*neutralization by opposite charge*”);
- Coagulação por varredura (“*sweep coagulation*”);
- Formação de pontes (“*interparticle bridging*”)

2.12.3.1 Compressão da camada difusa (ou camada dupla)

Mais detalhadamente, existem 2 (duas) camadas de íons positivos que envolvem a superfície da partícula coloidal (RATTMAN et al., 2004):

1. Uma camada fixa com uma carga oposta ao da partícula, que adere firmemente à superfície da partícula e se desloca com ela;
2. Uma camada difusa (maior) que se adere menos firmemente à partícula.

Segundo Bache & Gregory (2007), quando um eletrólito indiferente (por exemplo, solução de NaCl) é adicionado a uma suspensão coloidal estável não há significativas interações químicas e os efeitos são predominantemente eletrostáticos. Para que haja redução na barreira de energia que envolve a partícula coloidal é necessária uma força iônica suficientemente grande.

A Figura 7 traz uma representação do campo eletrostático circundante à partícula. A partícula sólida é carregada negativamente, atraindo para si íons carregados positivamente. Alguns desses íons são tão fortemente atraídos que são virtualmente ligados à partícula, formando um plano de deslizamento (“*slipping plane*”). Em torno desta camada interna (“*inner layer*”) existe uma camada externa (“*outer layer*”) consistida principalmente de íons positivos, no entanto são fracamente atraídos, bem como frouxamente ligados. A carga que se move através do fluido é negativa, porém sofre uma diminuição em parte pelos íons positivos da camada interna. A segunda e última camada é designada por Potencial Zeta da partícula em questão (WEINER & MATTHEWS, 2003).

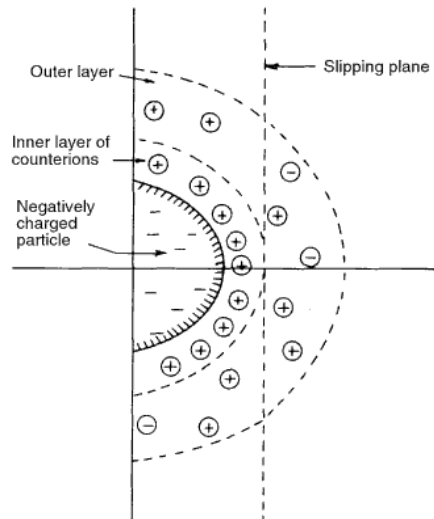


Figura 7: Camada dupla em um colóide.
Fonte: Weiner & Matthews (2003).

Considerando todas as forças repulsivas e atrativas que envolvem as interações entre as partículas o balanço resulta numa carga líquida repulsiva, uma barreira de energia (“*energy hill*”), mecanismo que impede que as partículas se juntem. Desta forma, o objetivo da coagulação é reduzir essa barreira a 0 (zero) até o ponto em que as partículas não se repilam umas às outras. Adicionar cátions trivalentes (Figura 8) é uma das formas de lograr tal intuito. Esses cátions (íons positivos) são atraídos eletrostaticamente às partículas negativas, e em decorrência de serem intensamente mais carregados positivamente eles deslocam os cátions monovalentes, assim as forças repulsivas são significativamente reduzidas, propiciando condições de colisão entre os colóides (WEINER & MATTHEWS, 2003).

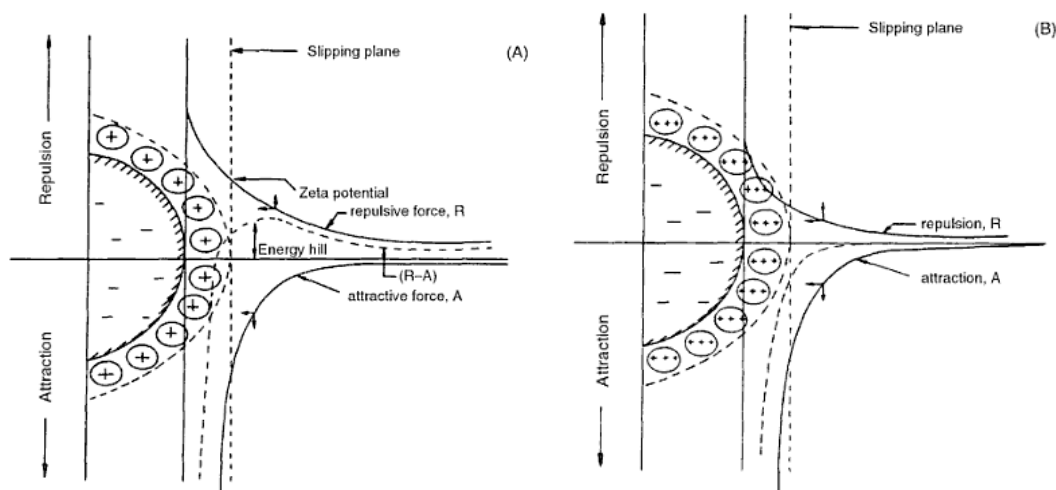


Figura 8: Redução da carga líquida sobre uma partícula, como resultado da adição cátions trivalentes. (A) Partícula coloidal carregada negativamente e carga positiva de Van der Waals; barreira de energia impede a coagulação. (B) Adição de cátions trivalentes reduz a barreira de energia, e a coagulação é possível.

Fonte: Weiner & Matthews (2003).

O mecanismo disposto acima se confunde um pouco com outro mecanismo conhecido como Adsorção e Neutralização de Cargas, conforme será visto a seguir. Em ambos a melhor dosagem de coagulante é aquela que permite que o Potencial Zeta seja muito próximo de zero. É o mecanismo utilizado nos tratamentos de água com filtração direta, denominado filtro tipo Russo, caracterizado pelo fluxo ascendente (RATTMAN et al., 2003).

2.12.3.2 Adsorção e Neutralização de Cargas

No modelo da neutralização da carga, a desestabilização é realizada pela adsorção de íons de cargas opostas sobre a superfície da partícula (Figura 9), de tal maneira a reduzir a carga repulsiva do colóide, facilitando a aglomeração dos mesmos (BINNIE et al., 2002). Como a carga e a barreira de energia são reduzidas, o processo de coagulação avança. Quando a superfície da carga é neutralizada, as interações entre as partículas são dominadas pelas forças de Van der Waals, permitindo uma rápida coagulação (BACHE & GREGORY, 2007).

A dose requerida dos cátions (íons positivos) com a finalidade de desestabilizar as partículas é proporcional à concentração de partículas de água bruta ou do total de carga negativa a ser neutralizada. Pesos moleculares elevados do cátion a ser utilizado não apresentam influência sobre o modelo, sendo que o fator primordial reside efetivamente na

densidade da carga, de modo que valores altos potencializam a neutralização da carga (EDZWALD et al., 1997).

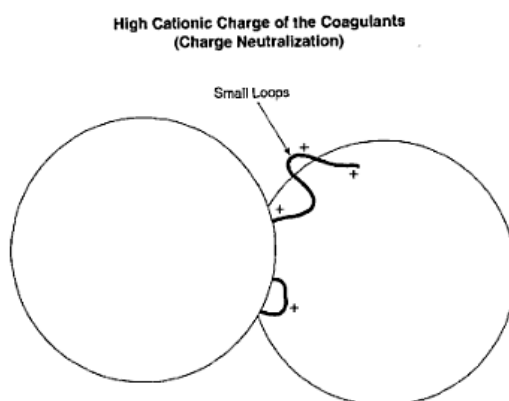


Figura 9: Adsorção e neutralização da carga.
Fonte: Edzwald et al. (1997).

2.12.3.3 Coagulação por varredura

O processo de coagulação por varredura ocorre por meio de um fenômeno de enredamento (“*enmeshment*”) dos colóides presentes na massa líquida; as partículas coloidais arranjam-se em precipitados volumosos em razão da introdução de coagulantes, como o alumínio e o ferro (BACHE & GREGORY, 2007).

A varredura do floco é particularmente vantajosa na coagulação para águas de baixa turbidez, em razão dos precipitados aglutinarem-se aos demais números de partículas, sendo esse aspecto diretamente impulsionado pela taxa de floculação (BINNIE et al., 2002; BACHE & GREGORY, 2007).

Na medida em que as partículas coloidais passam a serem recolhidas pelas estruturas floculantes (precipitado) essas partículas são recobertas por uma carga positiva fortemente aderida ao precipitado. A massa do precipitado assume um estado gelatinoso (“*space-filling gel*”) (BACHE & GREGORY, 2007).

Este mecanismo é muito utilizado nas ETAs (Estações de Tratamento de Águas) com floculação/sedimentação antecedendo a filtração, pois os flocos resultantes são maiores e com velocidades de sedimentação altas. Também é o mecanismo utilizado na flotação. A quantidade de coagulante é maior daquela que permite a se aproximar o Potencial Zeta de zero. O Potencial Zeta nesta condição será positivo e diferente de zero (RATTMAN et al., 2003).

2.12.3.4 Adsorção e Formação de Pontes

De acordo com Rattman et al. (2003) existe uma grande variedade de compostos naturais e sintéticos caracterizados por grande cadeia molecular e com cargas elétricas ao longo da cadeia, de modo que os tornam capazes de agir como coagulante.

Dentre estes compostos estão alguns polímeros, que conforme Edzwald et al. (1997), promovem a formação de grandes flocos. Esses polímeros, que tem alto peso molecular, contribuem para a desestabilização primeiramente adsorvendo em um ou mais sítios na superfície da partícula carregada. Seu alto peso molecular lhes confere suficiente tamanho e dimensão (comprimento da cadeia) para se estender pela solução para distâncias maiores que a espessura da camada dupla das partículas carregadas negativamente, conforme a ilustração da Figura 10.

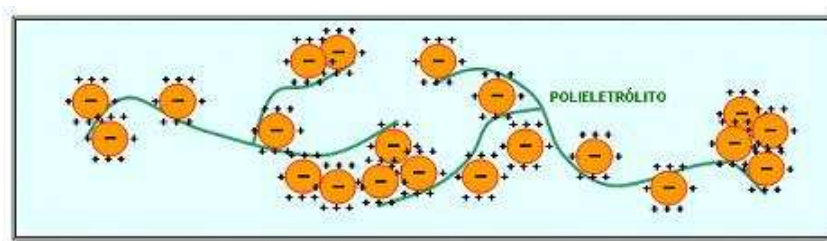


Figura 10: Mecanismo de adsorção e formação de pontes.

Fonte: Rattman et al. (2004)

2.12.3.5 Coagulantes Convencionais

Geralmente, os coagulantes convencionais empregados são de origem inorgânica, tais como os sais de ferro ou de alumínio, que são capazes de produzir hidróxidos gelatinosos insolúveis que envolvem e adsorvem impurezas (LIN, 2001; BASSIN & DEZOTTI, 2008).

Os sais de alumínio são os coagulantes mais amplamente utilizados no tratamento da água para abastecimento e de efluentes em todo o mundo. Entretanto, diversos pesquisadores sugerem que o alumínio pode induzir ao mal de Alzheimer (LÉDO et al., 2009).

2.12.3.6 *Moringa oleifera* como coagulante natural

No Brasil, segundo Pádua (2006), a *Moringa oleifera* (M.O.) é conhecida como quiabo de quina. No Nordeste, é chamada de lírio branco. A moringa possui fácil adaptação em locais com condições de baixa pluviometria e climas quentes, não tendo exigências quanto ao tipo de solo, com exceção aos solos hidromórficos (encharcados), apresentando impossibilidade de desenvolvimento. As sementes de moringa representam um potencial de atuação como coagulante natural, podendo substituir coagulantes sintéticos usualmente utilizados no tratamento de água para consumo humano, tais como o sulfato de alumínio. De acordo com relatos na literatura o uso de sementes de moringa na aplicação como coagulantes no tratamento doméstico de águas é uma prática milenar na Índia.

De acordo com Pádua (2006), pesquisas tem demonstrado que o extrato das sementes de moringa inibe o crescimento de bactérias patogênicas como *Pseudomonas aeruginosa* e *Staphylococcus aureus* em temperatura ambiente. Outros estudos constataam que a utilização da moringa como coagulante pode reduzir em até 98% a presença de coliformes termotolerantes e remover cercárias do *Schistosoma mansoni*, agente causador da esquistossomose. Além destas vantagens o uso do extrato dessa semente possui potencial de remoção de toxinas, produzidas por cianobactérias.

Dentre todas as matérias vegetais que tenham sido testados ao longo dos anos, o extrato obtido a partir de sementes de *Moringa oleifera* tem se mostrado um dos mais eficazes como coagulante primário para tratamento de água, podendo ser comparado com coagulantes convencionais, como os derivados de sais de alumínio (AMAGLOH & BENANG, 2009; LÉDO et al., 2009).

Em recentes pesquisas realizadas, Amagloh & Benang (2009) afirmam que as sementes de *Moringa oleifera* (Figura 11) contém proteínas com baixo peso molecular e quando seu pó é dissolvido em água adquirem cargas positivas que atraem partículas negativamente carregadas tais como, argilas e siltes, formando flocos densos que sedimentam. Os autores afirmam ainda, que o coagulante à base de sementes de Moringa, por ser de origem natural, possui significativa vantagem, quando comparado ao coagulante químico, sulfato de alumínio, principalmente para pequenas comunidades uma vez que pode ser preparado no próprio local.



Figura 11: Árvore (à esquerda), vagens (centro) e sementes de *Moringa oleifera* (à direita).

Fonte: Pritchard et al. (2010)

Segundo Amagloh & Benang (2009), a dinâmica do pH para o uso de Moringa como coagulante é inversa aos coagulantes convencionais. Para estes com o acréscimo da concentração de coagulante o pH da água torna-se mais ácido, fato esse que não ocorre com extratos da semente de Moringa, onde o acréscimo de sua concentração contribui para o aumento de pH, ou seja, mais básico. No entanto, essa alteração não parece ser muito significativa, pois Ndabigengesere & Narasiah (1998) afirmam que o uso da M.O. praticamente não afeta tão somente o pH, mas também a condutividade.

Ndabigengesere et al. (1995) verificaram que os componentes ativos dos extratos de M.O. são proteínas catiônicas solúveis. Dentre algumas de suas propriedades destaca-se o peso molecular equivalente a 13 kDa (kiloDalton) e o ponto isoelétrico situado numa faixa de pH entre 10 e 11.

No caso do uso de extratos da semente de *Moringa oleifera* como componente ativo no processo de coagulação o suposto mecanismo desse processo atuante sobre os sólidos em suspensão no efluente ocorre por meio do mecanismo de varredura (PRASAD, 2009). No entanto, Ndabigengesere et al. (1995) citado por Lédo et al. (2009) sugerem que o mecanismo predominante na coagulação por semente de *Moringa* seja o de Adsorção e Neutralização de Cargas. Esse mecanismo de coagulação/floculação assemelha-se ao causado por polieletrólitos, ou seja, 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, onde a alcalinidade influencia significativamente o processo, de tal modo que o controle do pH assume condição indispensável para a eficiência do tratamento.

Condição esta última que para o uso de M.O. é pouco significativa, considerando o tipo de coagulação predominante, que independe da alcalinidade da água, podendo ocorrer numa grande faixa de pH, entre 4,0 e 12,0 (VAZ, 2009 citado por SCHMITT, 2010, BHATIA et al., 2007).

Lédo et al. (2009) investigaram a eficiência de 2 (dois) coagulantes, o sulfato de alumínio e sementes de *Moringa oleifera*, para a remoção de turbidez em amostras de água de baixa turbidez. Neste trabalho também foi contemplado a análise do potencial Zeta, com o objetivo de ajudar na compreensão dos mecanismos envolvidos na coagulação, pois indica mudanças no potencial da superfície e as forças de repulsão entre colóides, como forma de avaliar se parâmetros como pH e a dosagem de coagulantes empregados estão coadjuvando na eficiência do processo.

Na literatura encontram-se diversos trabalhos que investigam os potenciais de uso dessa semente. Prasad (2009) investigou os efeitos da dosagem, pH e concentração de sais para extração de coagulante de semente de *Moringa oleifera* com fins de otimização para o processo de remoção de cor de efluentes de destilaria.

Paterniani et al. (2009) avaliou a eficiência do coagulante extraído das sementes da *Moringa oleifera* através de dois processos de tratamento de águas superficiais: filtração lenta direta em manta não tecida e sedimentação.

2.12.3.7 Extração do componente ativo (coagulante) da *Moringa oleifera*

É conhecido que a utilização de soluções salinas para extração do componente ativo das sementes tende a aumentar a capacidade de coagulação. Assim, vários autores tem adotado em suas metodologias essa forma de extração para obtenção das soluções de coagulantes (SCHMITT, 2011; OKUDA et al., 1999, PRASAD, 2009; BELTRÁN-HEREDIA & SÁNCHEZ-MARTÍN, 2009).

Desta forma, Prasad (2009) extraiu o componente ativo do coagulante da semente de *Moringa oleifera* usando soluções salinas de cloreto de sódio (NaCl) ou cloreto de potássio (KCl). A concentração utilizada foi de 4% (4 gramas de pó em 100 mL de solução salina) depois de várias tentativas variando 0,5% a 8%. A suspensão, depois de constituída a mistura completa, foi filtrada por um filtro de papel. A solução filtrada resultante foi utilizada como coagulante (Tabela 4).

Tabela 4: Características do coagulante de *Moringa oleifera*.

Parâmetro	Extração por NaCl	Extração por KCl
pH	6,8	6,8
Condutividade ($\mu\text{mho cm}^{-1}$)	1500	1490
Cloreto (mg L^{-1})	19,2	19,4
Sulfato (mg L^{-1})	9	9

Fonte: Adaptado Prasad (2009).

A extração dos componentes ativos pelo uso de soluções salinas é justificada em decorrência da atividade de coagulação da *Moringa* aumentar com o incremento da força iônica da solução de extração. Prasad (2009) ao avaliar a capacidade de coagulação da M.O. extraído por $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de solução de NaCl observou que a coagulação foi 7,4 vezes superior ao coagulante extraído por água destilada. Essa melhoria na eficiência de extração das proteínas catiônicas das sementes da *Moringa* foi atribuída ao efeito “salting-in”, o qual aponta que o aumento da força iônica causada pelo sal propicia o aumento da solubilidade dos componentes ativos (Figura 12).

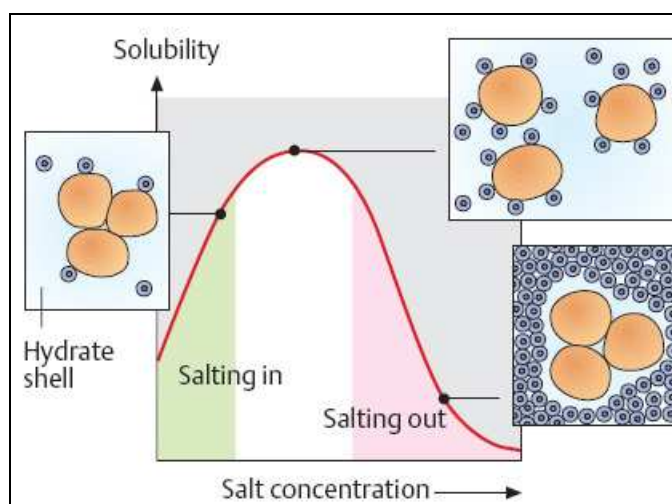


Figura 12: Solubilidade das proteínas em função da concentração de sal.
Fonte: Langit (2011).

No entanto, o excesso de sal tende a produzir um efeito indesejado para fins de coagulação, conforme a Figura 12 permite constatar. Pesquisas científicas tem demonstrado que em altas concentrações de sal a capacidade de solubilidade é

substancialmente afetada, induzindo a uma baixa solubilidade das proteínas, em razão do efeito denominado “salting out”, fenômeno conhecido por gerar proteínas hidrofóbicas, ilustrada pela figura.

2.12.4 Vantagens e Desvantagens da Coagulação/Floculação

Um problema que pode ser citado quanto ao uso de coagulantes inorgânicos ocorre por ocasião de seu uso excessivo, sendo geradas grandes massas de precipitado cuja eliminação é, por vezes, muito difícil. Outro parâmetro a ser considerado é que esses agentes não originam precipitados com características adequadas para possibilitar sua remoção do meio em que são formados. Por essas razões, a melhor opção seria lançar mão do uso de coagulantes naturais, tanto de origem inorgânica (sílica), quanto de origem orgânica (amido, alginatos) e ainda de produtos sintéticos (polímeros). Esses últimos são mais comumente conhecidos como polieletrólitos (BASSIN & DEZOTTI, 2008).

De acordo com Vesilind (2003) as vantagens do processo de coagulação apontam para a grande eficiência de remoção de poluentes e um desempenho mais consistente. Dentre as desvantagens pode ser incluído o acréscimo de massa de lodo primário, produção de sólidos que são mais difíceis para a secagem, com isso elevando custos de operação do sistema.

Quanto ao uso do coagulante baseado nos extratos da semente de *Moringa oleifera* a maior desvantagem é o incremento de carbono orgânico dissolvido na água na massa líquida tratada, principalmente nas águas para abastecimento humano, o que aumenta a demanda de cloro e pode levar a formação de trihalometanos durante os possíveis processos de desinfecção (NDABIGENGESERE & NARASIAH, 1998 citado por LÉDO et al., 2009)

2.12.5 Câmaras de Mistura – Coagulação/Floculação

2.12.5.1 Mistura Rápida – Coagulação

Mistura rápida é a operação unitária cuja finalidade única é a de obter o maior grau possível de homogeneização de dois ou mais compostos, de maneira que as taxas de reação procedam uniformemente em todo o volume considerado (HESPANHOL, 1977). Assim, quando o termo mistura rápida é empregado subentende-se que a operação atuante é a

coagulação. Isso porque o coagulante deve ser adicionado em local de grande turbulência para que ocorra sua dispersão homogênea na massa líquida em um reduzido espaço de tempo.

De modo geral, de acordo com Rocha & Tomiate (2005), as câmaras de mistura podem ser:

- Mecanizadas: que são compostas de tanques providos de agitadores mecânicos, injeção de ar, etc.
- Hidráulicas: ressaltos hidráulicos.

2.12.5.2 Mistura Lenta – Floculação

Após a fase anterior, na qual o coagulante é adicionado de maneira uniforme no meio líquido, sendo disperso através de um elevado gradiente de velocidade, há necessidade em que as partículas possam se chocar umas com as outras, para que o maior número delas se aglutinem em flocos maiores, facilitando a sedimentação posterior (ROCHA & TOMIATE, 2005).

Desta forma a massa líquida recebe uma agitação mais lenta em câmaras ou tanques dotados de agitadores mecânicos ou dispersores de ar, conforme o processo de tratamento.

2.12.6 Coagulação/Floculação de Efluentes de Fecularia

Devido a certas características dos efluentes de fecularias, como a alta turbidez, cor e matéria orgânica coloidal, a adoção de técnicas de coagulação/floculação tem se tornado uma prática que possibilita auferir ótimos resultados tanto do ponto de vista ambiental como economicamente, conforme serão apresentados ao longo do trabalho.

Prado & Pawlowsky (2003) estudaram a aplicação e viabilidade de diversas tecnologias existentes para recuperação de resíduos líquidos de fecularia, dentre elas os testes de coagulação utilizando a quitosana. O efluente estudado consistiu da chamada água vegetal – resíduo líquido resultante do processo de centrifugação do amido – a qual responde por cerca de 90% da carga poluidora de uma unidade industrial de produção de fécula.

Lima et al. (2009) visando a redução da turbidez e DQO da manipueira gerada em fecularias também investigaram a eficiência da coagulação/floculação para este objetivo.

Nos experimentos utilizou-se o tanino como coagulante natural e o Polipan como auxiliar de floculação. A estrutura do experimento seguiu um planejamento fatorial 2^3 , tendo como fatores o pH, e as concentrações de tanino e Polipan.

Souza & Pawlowsky (1998) direcionam seus estudos com vistas a investigar possibilidades de recuperação da manipueira para aproveitamento como ração animal, utilizando para esta finalidade princípios do processo de coagulação/floculação através do uso da quitosana.

2.13 Adsorção

Quando as moléculas de um fluido (adsorbato ou adsorvato) entram em contato com um sólido (adsorvente), uma força de atração entre o sólido e as moléculas do fluido podem provocar sua fixação na superfície do sólido. A intensidade das forças de atração depende da natureza do sólido e do tipo das moléculas adsorvidas, além de variar com alguns outros fatores como temperatura, pressão e o processo empregado na preparação do adsorvente. A atração do sólido por certos tipos de moléculas é tão intensa que praticamente todas as moléculas incidentes ficam retidas até saturar os sítios ativos ou até que as condições da superfície (pH, forças iônicas) sejam alteradas de modo a reduzir as forças de atração (SCHNEIDER, 2008).

O fenômeno de adsorção ocorre porque átomos da superfície têm uma posição incomum em relação aos átomos do interior do sólido e que seu número de coordenação é inferior ao número de coordenação dos átomos internos. Os átomos da superfície apresentam uma força resultante para dentro que deve ser balanceada, ou seja, na direção normal à superfície, o campo dos elementos da rede não está balanceado, assim as moléculas adsorvidas sobre uma superfície são mantidas por forças que provêm desta superfície. A tendência a neutralizar este tipo de ação, gera uma energia superficial, a qual é responsável pelos fenômenos de adsorção (CIOLA, 1981 citado por VASQUES, 2008).

Normalmente, o fenômeno da adsorção pode ser diferenciado de acordo com as forças envolvidas no processo (IMMICH, 2006; VASQUES, 2008):

- Adsorção física;
- Adsorção química.

O tipo de ligação que se forma a partir deste tipo de energia superficial pode ser fraca ou forte. Quando o sólido é, por exemplo, iônico e a molécula que se adsorve é polarizável, a ligação formada é forte, e passa a ser conhecida como Adsorção Química ou Quimissorção. Se a ligação é fraca, ao nível de forças de Van der Waals (atração como a de moléculas no estado líquido) a adsorção é conhecida como Adsorção Física ou Fisissorção. Na adsorção física podem formar-se camadas moleculares sobrepostas, enquanto que na adsorção química se forma uma única camada molecular adsorvida (monocamada) (FOUST, 1982 citado por VASQUES, 2008; SCHMITT, 2011; SCHNEIDER, 2008).

A adsorção é influenciada e afetada por vários fatores, a saber (VASQUES, 2008):

- Estrutura molecular ou natureza do adsorvente;
- Solubilidade do soluto;
- pH do meio;
- Temperatura.

A estrutura molecular, segundo o mesmo autor, é particularmente importante no ordenamento do grau de adsorção que pode ocorrer e o tipo e a localização dos grupos funcionais responsáveis pela adsorção afeta sua adsorvibilidade. Além desses fatores, o diâmetro molecular do adsorbato também afeta a adsorção. Compostos com diâmetros moleculares menores têm mais facilidade em difundir-se para o interior do sólido e conseqüentemente a adsorção é maior (VASQUES, 2008).

Com relação ao cianeto os processos de adsorção mais empregados na literatura científica destacam-se aqueles baseados no uso de carvão ativado e também da resina (YAZICI et al., 2009; ZHANG et al., 2010; DASH et al., 2009; YOUNG & JORDAN, 1995; BALOMAJUMDER et al., 2009; BEHNAMFARD & SALARIRAD, 2009; DEVECI et al., 2006; YEDDOU et al., 2010). Entretanto, conforme constatações de Dash et al. (2009), os custos deste tipo de tecnologia são altos, além de exigir certas condições operacionais que restringem seu uso, tais como:

- Em certos casos requer um pré-tratamento do efluente;
- O carvão ativado deve ser de altíssima qualidade para atingir a eficiência desejada;
- É recomendado somente para efluentes que contenham cianeto em baixas concentrações.

2.13.1 Modelagem cinética de adsorção

Na literatura existem diversos modelos cinéticos que podem ser utilizados para descrever a adsorção de um adsorbato sobre um adsorvente. Os modelos cinéticos mais usados são o de pseudo-primeira ordem e o de pseudosegunda ordem (HO & McKAY, 1998).

2.13.1.1 Modelo de pseudo-primeira ordem

Uma análise simples da cinética de adsorção é o modelo pseudo-primeira ordem descrito da seguinte forma (HO & McKAY, 1998):

$$\log(q_{eq} - q_t) = \log(q_{eq}) - \left(\frac{K_1}{2,303}\right)t \quad (1)$$

Sendo:

$K_1 \rightarrow$ constante da taxa de adsorção do modelo pseudo-primeira ordem (min^{-1});

q_{eq} e $q_t \rightarrow$ representam a quantidade adsorvida de corante (mg g^{-1}) no equilíbrio e no instante de tempo t , respectivamente.

Construindo o gráfico $\log(q_e - q_t)$ versus t obtém-se a cinética de adsorção pseudo-primeira ordem. Os valores da constante da taxa de adsorção K_1 são obtidos através da intercepção do gráfico (HAMEED et al., 2007).

2.13.1.2 Modelo de pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda-ordem pode ser representado pela equação 2 apresentada a seguir (HO & McKAY, 1998):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}} t \quad (2)$$

Sendo:

$K_2 \rightarrow$ constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem (min g mg^{-1});

$q_{eq} \rightarrow$ quantidade de adsorbato adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}) e q_t a quantidade adsorvida no instante t .

Construindo o gráfico t/q_t versus t são obtidos os valores de q_{eq} , e interceptando o gráfico é possível calcular K_2 (HAMEED et al., 2007).

2.13.2 Isotermas de Adsorção

A capacidade de adsorção teórica de um adsorvente em relação a um soluto é determinada pelas isotermas de adsorção. Geralmente são representadas por equações matemáticas que relacionam as concentrações de equilíbrio entre as fases numa determinada temperatura (SCHIMITT, 2011).

Então, para obtenção de uma isoterma é decorrido o processo de adsorção propriamente dito e após um determinado tempo em que o adsorvente e o adsorbato estão em contato, acontece a estabilização entre as taxas de adsorção e a dessorção, significando que foi atingido o equilíbrio de sorção. Assim, utilizando-se de vários pontos experimentais que permaneceram em contato pelo tempo de equilíbrio de sorção, consegue-se traçar uma isoterma de adsorção por meio de um eixo cartesiano, utilizando no eixo das ordenadas (y), a quantidade adsorvida da substância em questão por biomassa de adsorvente utilizado no equilíbrio (q_{eq}) e no eixo das abscissas (x), a concentração da fase fluida (C_{eq}) quando em equilíbrio, em uma temperatura constante ao longo dos experimentos (CRISPIM, 2009 citado por LAVARDA, 2010).

De acordo com Vasques (2008), as isotermas de adsorção indicam:

- como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto e se a purificação requerida pode ser obtida;
- uma estimativa da quantidade máxima de soluto que o adsorvente adsorverá;
- informações que determinam se o adsorvente pode ser economicamente viável para a purificação do líquido.

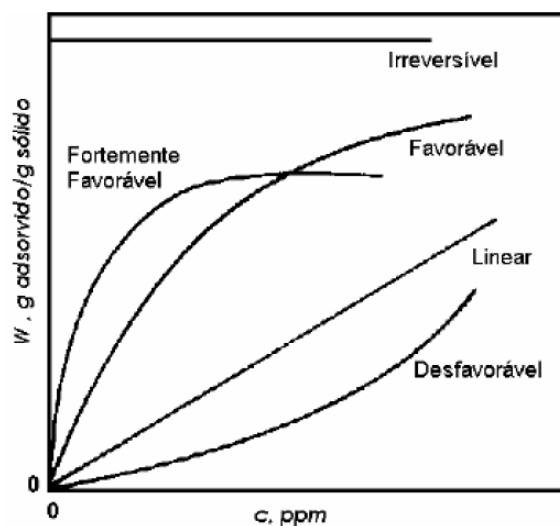


Figura 13: Formas de isoterma de adsorção.

Fonte: McCabe et al. (2001)

A isoterma linear passa pela origem e a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido. Isotermas convexas são favoráveis, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto. Quando estas são muito favoráveis apresentam-se como uma função constante e são consideradas irreversíveis. Isotermas côncavas são desfavoráveis, pois altas concentrações de fluido são necessárias para baixas concentrações de adsorvato no sólido (McCABE *et al.*, 2001).

Tabela 5: Tipos de isotermas e suas características.

Tipo de Isoterma	Características
Irreversível	Representa uma elevadíssima afinidade do adsorbato com o adsorvente e por isso possui um aumento inicial rápido.
Linear	É característica em adsorventes com a superfície bastante homogênea e, geralmente, ocorre em soluções com baixas concentrações de adsorbato.
Favorável	Ocorre quando o adsorvente possui características adequadas para a adsorção. É o tipo mais freqüentemente encontrado.
Desfavorável	Ocorre geralmente quando a superfície do adsorvente é heterogênea, reduzindo assim a capacidade de remoção.

Fonte: LAVARDA, 2010.

Na literatura científica são diversos os modelos que descrevem os dados experimentais das isotermas de adsorção. Logo a seguir serão apresentadas as equações de Langmuir e de Freundlich, por serem os modelos mais extensamente empregados em trabalhos.

2.13.2.1 Isoterma de Langmuir

Esse modelo de isoterma assume em sua fundamentação teórica que os sítios de adsorção distribuem-se homogeneamente sobre a superfície do adsorvente, o que em outras palavras é considerado como a formação de uma monocamada, não existindo interação entre suas moléculas. Em face desta não interação cada sítio de adsorção é ocupado por apenas uma molécula de adsorbato (VOLESKY, 1990 citado por LAVARDA, 2010). Desta forma, em síntese as principais hipóteses deste modelo são (SCHNEIDER, 2008):

- Todas as moléculas adsorvem sobre sítios definidos do adsorvente;
- Cada sítio pode ser ocupado por apenas uma molécula;
- A energia de adsorção de cada sítio é igual;

- Quando moléculas ocupam sítios vizinhos à outras moléculas adsorvidas, não há interações entre as moléculas adsorvidas.

Esse modelo de isoterma apresenta bons resultados em estudos de adsorção envolvendo macrófitas aquáticas (OZKAYA, 2005 citado por SCHNEIDER, 2008). A isoterma de Langmuir é apresentada conforme equação 1:

$$q_{eq} = q_{\max} \left(\frac{b \cdot C_{eq}}{1 + b \cdot C_{eq}} \right) \quad (3)$$

Sendo:

q_{eq} → a quantidade adsorvida por quantidade de biomassa utilizada no equilíbrio;

$q_{\max}$ → a capacidade máxima de adsorção por quantidade de biomassa utilizada no equilíbrio;

b → a razão entre as taxas de adsorção e dessorção;

C_{eq} → a concentração de substância na solução não adsorvido pela biomassa no equilíbrio.

2.13.2.2 Isoterma de Freundlich

Segundo Limons (2008) é um modelo empírico, tendo como principal limitação e restrição a condição de não prever a saturação dos sítios; portanto deve-se utilizar este modelo somente na faixa de concentração para a qual foram ajustados os parâmetros.

$$Q = K_F \cdot C_F^{1/n_F} \quad (4)$$

Sendo:

K_F → constante de Freundlich ($L \cdot g^{-1}$), relacionada à distribuição dos sítios ativos do adsorvente;

n_F → constante relacionada à capacidade de adsorção do adsorvente.

2.14 Bioissorção

O termo bioissorção compreende o conjunto de mecanismos físicos e químicos que levam à imobilização dos componentes do soluto na biomassa, denominada bioissorvente (KOLTUNIEWICZ & BEZAK, 2002).

O processo de sorção têm sido uma das opções mais estudadas no tratamento de águas e efluentes. Contudo, o desenvolvimento e emprego em escala industrial tem sido um aspecto inviabilizador, devido principalmente do alto custo dos materiais encontrados comercialmente (resinas de troca iônica, resinas quelantes e carvão ativado). Neste sentido, atuais pesquisas têm sido dirigidas na busca de materiais alternativos de baixo custo (COSTA et al., 2000).

2.14.1 Mecanismos de Bioissorção

Os processos de bioissorção ocorrem em três níveis (METCALF & EDDY, 1991):

- Macrotransporte;
- Microtransporte; e
- Sorção.

Segundo Metcalf & Eddy (1991), o processo designado por macrotransporte responde pela dinâmica do movimento do adsorbato da solução para a interface líquido-sólido, processo esse regido pelo fenômeno da difusão. Por sua vez, o microtransporte é desencadeado pela difusão do adsorbato presente no macroporo para os sítios nos microporos e submicroporos do adsorvente. O mecanismo de sorção, propriamente dito, é ditado pela adesão do soluto no material sorvente. A capacidade de remoção da espécie está vinculada com a área superficial disponível e a cinética do processo com a velocidade de transporte do soluto para a interface.

Os mecanismos de bioissorção, afirmam Veglio & Beolchini (1997), também podem ser classificados do ponto de vista da atuação metabólica da biomassa em questão na remoção dos poluentes e substâncias, de modo a ser:

- Dependente do metabolismo;

- Independente do metabolismo.

Os autores explicam que os mecanismos de bioissorção que ocorrem sob influência direta do metabolismo podem ser por precipitação e/ou por transporte através da membrana celular. No que diz respeito aos processos de bioissorção que independem da influência da atividade metabólica da biomassa citam-se a precipitação, adsorção física, troca iônica e complexação.

Assim, segundo Granato (1995), a utilização de agentes biológicos no tratamento de efluentes líquidos pode mostrar-se mais simples e econômica que o emprego de processos químicos, principalmente no tratamento final (polimento) de soluções, que contêm baixas concentrações de poluentes, mas que ainda são inadequadas para descarte. Neste sentido, dentre os vários agentes biológicos possíveis de serem usados destacam-se as plantas aquáticas.

2.15 Macrófita Aquática *Eichhornia crassipes*

Chamado popularmente de aguapé (Figura 14), a macrófita aquática *Eichhornia crassipes* é uma planta aquática flutuante, que se espalhou por todo o mundo devido às atividades antrópicas. Essa espécie constitui-se em um invasor bem sucedido de ecossistemas de água doce e ambientes eutróficos, tendo como característica peculiar o rápido crescimento vegetativo e sua respectiva multiplicação, além da larga amplitude ecológica e grande variação fenotípica. O crescimento dramático dos aguapés tem contribuído para a deterioração da utilização dos mananciais de água. No entanto, cientistas e engenheiros transformaram este incômodo em benefício do combate à poluição das águas, como remoção de nutrientes e poluentes inorgânicos de águas residuárias (SO et al., 2008).

Esse benefício, segundo Perazza et al. (1985), pode ser asseverado por estudos da NASA (*National Aeronautics and Space Administration*, em inglês) que demonstram a polivalência no que tange aos aspectos de controle de poluição hídrica. Pesquisas desenvolvidas nos laboratórios da Agência Espacial Americana utilizando a *Eichhornia crassipes* mostram que essas plantas aquáticas possuem a capacidade de remover as seguintes substâncias de efluentes: Cádmio, Níquel, Prata, Nitrogênio, Fósforo, Cobalto, Estrôncio, Fenol. Além desses elementos, o aguapé remove também algas e bactérias.

Sendo a utilização do aguapé uma solução de vários problemas ligados ao saneamento básico um fato, deveria ser considerada sua aplicação imediata principalmente em países em desenvolvimento, pois se constitui de tecnologia simples e perfeitamente adequada às condições brasileiras (PERAZZA et al., 1985).



Figura 14: Aguapé característico de locais superpovoados.
Fonte: GRANATO, 1995; LAVARDA, 2010.

Os aguapés em condições nutricionais e de temperatura da água adequadas (entre 20 e 30 °C) tem possibilidade de atingir produções da ordem de $720 \text{ kg dia}^{-1} \text{ ha}^{-1}$ de planta seca, o que, com 95% de água, corresponde a $14,4 \text{ t dia}^{-1} \text{ ha}^{-1}$ de planta úmida. Em termos de potencial energético essa quantidade equivale $3.10^6 \text{ kcal dia}^{-1} \text{ ha}^{-1}$ (PERAZZA et al., 1985). No entanto, os dados experimentais encontrados na literatura científica expressam que a produtividade situa-se numa faixa de 40 a $290 \text{ kg dia}^{-1} \text{ ha}^{-1}$, considerando todas as estações do ano (KAWAI & GRIECO, 1983).

O aguapé, assim como outras plantas aquáticas similares, é conhecido por sua habilidade de acumulação de poluentes, que pode ocorrer por interações físico-químicas ou por mecanismos dependentes do metabolismo (COSTA et al., 2000).

As interações físico-químicas são desempenhadas pelos mecanismos de biossorção. De acordo com a literatura recente, os estudos dos potenciais de adsorção da *Eichhornia crassipes* têm recebido um enfoque especial com relação à remoção de metais pesados

(VERMA et al., 2008; SARASWAT & RAI, 2010; MÓDENES et al., 2010; ZHENG et al., 2009; MAHAMADI & NHARINGO, 2010; HASAN et al., 2007; ESPINOZA-QUIÑONES et al., 2009; MIRETZKY & MUÑOZ, 2011; MOHANTY et al., 2006; SCHNEIDER et al., 1995; ESPINOZA-QUIÑONES et al., 2010). A aplicação na remoção de corantes de efluentes têxteis também tem sido objeto de pesquisas (LOW et al., 1995; EL-KHAIARY, 2007; EL-ZAWAHRY & KAMEL, 2004). O emprego da mesma para remoção de nutrientes dos efluentes também mostrou-se viável (CHEN et al., 2010).

2.16 Estudos de Adsorção do Íon Cianeto (CN⁻)

Com relação à aplicação de bioissorventes a partir de plantas aquáticas para a remoção de íon cianeto a única referência encontrada foi aquela em que Abreu et al. (2005) investigam o potencial de utilização da macrófita aquática *Eichhornia crassipes* na adsorção do íon cianeto de uma solução de cianeto de potássio (KCN).

Os demais trabalhos encontrados que possuem condições similares às pesquisas de Abreu et al. (2005) utilizam principalmente o carvão ativado.

Behnamfard & Salarirad (2009) estudaram o processo de adsorção do cianeto livre (CN⁻) em solução aquosa por carvão ativado.

Deveci et al. (2006) também investigaram a remoção de cianeto livre de soluções aquosas com carvão ativado. Neste estudo foram avaliados os efeitos de impregnação de metais (Cu e Ag), aeração e concentrações de adsorvente.

Moussavi & Khosravi (2010) estudaram a aplicação de resíduos de casca de pistache verde como um adsorvente potencial para a remoção de cianeto de uma água residuária sintética. Os efeitos de uma seleção dos parâmetros mais significativos (pH, dose de adsorvente, a concentração de cianeto e tempo de contato) foram inicialmente avaliados com base no percentual de cianeto removido do efluente.

2.17 Planejamento Experimental

A ferramenta do planejamento experimental tem assumido grande importância no contexto das pesquisas científicas. Isso porque, segundo Calado & Montgomery (2003), pesquisadores podem determinar as variáveis que exercem maior influência no desempenho de um determinado processo ao passo da possibilidade de reduzir o número de experiências ou repetições associada a uma melhora da qualidade da informação obtida

através dos resultados, o que significa uma sensível diminuição do trabalho e, conseqüentemente, do tempo e do custo final.

Desta forma, 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).

Em suma, com o planejamento experimental busca-se obter um modelo matemático apropriado para descrever um determinado fenômeno, utilizando o mínimo possível de experimentos. O planejamento experimental permite eficiência e economia no processo experimental e o uso de métodos estatísticos na análise dos dados obtidos resulta em objetividade científica nas conclusões.

2.17.1 Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR)

Esse tipo de planejamento rotável é uma configuração bastante útil para situações em que não se conhece a localização do ponto ótimo dentro da região experimental de interesse antes do experimento ser conduzido (BOX & HUNTER, 1957 citado por GONÇALVES & STURARO, 2010). O uso deste tipo de planejamento permite a otimização do processo, a qual ocorre por meio do desenvolvimento da metodologia de superfície de resposta.

2.17.1.1 Metodologia de Superfície de Resposta

A metodologia de superfície de resposta, MSR, é uma coleção de técnicas matemáticas e estatísticas úteis para a modelagem e análise de um processo ou sistema no qual a resposta de interesse é influenciada por diversas variáveis (MYERS & MONTGOMERY, 1995).

A aplicação prática da MSR envolve necessariamente a construção de um modelo de aproximação para a melhor superfície de resposta. O modelo de aproximação baseia-se nos dados observados do sistema ou processo, constituindo-se no modelo empírico.

Em geral, de acordo com Gonçalves & Sturaro (2010), assume-se, inicialmente, um modelo de regressão polinomial de baixa ordem (primeira ordem). Caso haja interação entre os fatores, pode-se aplicar um modelo que introduza curvatura a superfície de resposta.

Entretanto, dependendo do caso em estudo, a curvatura da superfície de resposta pode ser suficientemente forte ao ponto do modelo de primeira ordem ser inadequado, mesmo quando há inclusão do termo de interação. Diante desta situação, emprega-se um modelo de segundo grau (quadrático), conforme a equação 5:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (5)$$

Onde β_0 , β_i , β_{ii} e β_{ij} são parâmetros dos polinômios estimados pelo método dos mínimos quadrados; y é a variável resposta e x_i e x_j são as variáveis independentes.

Os coeficientes de regressão, β , encontrados por meio do método dos mínimos quadrados, são submetidos ao teste t de *Student* e aqueles que se mostrarem significativos, segundo o nível de significância adotado, são utilizados na equação que descreve o comportamento de determinado processo estudado.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Caracterização do Efluente

Os lotes de efluentes (manipueira) coletados para esta pesquisa foram oriundos da empresa Zadimel Amidos, localizada no distrito de Concórdia do Oeste, município de Toledo, no estado do Paraná.

As coletas foram realizadas por meio do método da coleta simples, sendo as amostras provenientes das águas residuárias das etapas de lavagem e descascamento conforme o fluxograma do processo apresentado (Figura 1), denominada na referida figura como “Efluente 2 manipueira”. As amostras foram acondicionadas em galões de polipropileno com capacidade volumétrica de 5 litros.

Ao término destes procedimentos as amostras foram encaminhadas ao Laboratório de Controle de Poluição da Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE), Campus de Toledo. Logo após, as amostras foram imediatamente submetidas aos ensaios e demais análises, sendo que as amostras não utilizadas no mesmo dia foram armazenadas em um refrigerador para conservação.

A amostragem do efluente industrial para realização dos experimentos foi realizada seguindo o procedimento abaixo:

- 1º Lote: destinado a caracterização do efluente;
- 2º Lote: ensaios de coagulação/floculação;
- 3º Lote: tratamento combinado de coagulação/floculação/adsorção.

Para a caracterização do efluente os seguintes parâmetros físico-químicos foram analisadas: DBO, DQO, Fósforo Dissolvido, Nitrogênio Total, Sólidos Totais, pH, Turbidez, Íon Cianeto, Zinco, Cádmio, Cobre e Ferro. As respectivas metodologias de análise estão descritas na Tabela 6.

Tabela 6: Metodologias de Análises Físico-Químicas.

Parâmetro	Método
DBO	Titulometria ¹
DQO	Colorimetria em refluxo fechado ²
Fósforo Total Dissolvido	Colorimetria ³
Nitrogênio Total Kjeldahl	Titulometria ³
Sólidos Totais	Gravimetria ¹
pH	Potenciometria ⁴
Cor Aparente	Colorimetria ⁵
Turbidez	Nefelometria ⁶
Íon Cianeto	Colorimetria ⁵
Zinco	Absorção Atômica ⁷
Cádmio	Absorção Atômica ⁷
Cobre	Absorção Atômica ⁷
Ferro	Absorção Atômica ⁷

¹ De acordo com os procedimentos constantes no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1998);

² Procedimentos segundo o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* 5220D (APHA, 1998), utilizando o equipamento espectrofotômetro (Modelo Hitachi U-1800);

³ Segundo procedimentos descritos por Mackereth et al. (1978);

⁴ Utilizado o pHmetro digital de bancada da marca Digimed (Modelo DM-22);

⁵ Análises segundo procedimentos do Manual da Hach (2000) do equipamento espectrofotômetro (Modelo Hitachi U-1800). Para Cor Aparente utilizou-se o programa 120 (Método 8025 – APHA Platino Cobalto). Com relação ao cianeto o programa utilizado correspondeu ao 160 (Método 8027 – Piridina-Pirazalone);

⁶ Análises segundo procedimentos do Manual de Operação da Hach (1998) do microprocessador portátil Turbidímetro (Modelo 2100P);

⁷ Análise dos teores de metais foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica, através da técnica da emissão por chama (método 3111 B), descrito no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1998).

3.2 Preparação da Solução Coagulante de *Moringa oleifera*

As sementes de *Moringa oleifera* (M.O.) foram cedidas pelo Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá (UEM), em parceria com a Universidade Federal do Sergipe (UFS). O lote correspondente é datado do mês de março do ano de 2011.

O preparo da solução coagulante segue uma proporção de 5 g de M.O. descascadas para 100 mL de solução salina de NaCl (ver concentrações molares utilizadas na Tabela 7). Na escolha das sementes, após o descascamento, devem ser observadas algumas

qualidades das mesmas, como a coloração e teor de umidade; quanto a coloração deve ser restringido o uso daquelas sementes com aparência levemente amarelada, e no que tange ao teor de umidade geralmente devem ser descartadas aquelas que são demasiadamente secas.

Os procedimentos seguidos neste trabalho são descritos por Schmitt (2010) e Léo (2008). Para efetuar a mistura da solução de NaCl com as sementes de M.O. utilizou-se um “blender”. Após o período de homogeneização da fase sólida com a fase aquosa a solução foi mantida em agitação por 30 min, período necessário para extração do princípio ativo. Ao término do tempo de extração a solução foi submetida a uma filtração a vácuo com o uso de papel filtro. Encerrado esse procedimento a solução fica pronta para ser utilizada nos ensaios de coagulação/floculação, apresentando uma concentração de M.O. de 50.000 mg L⁻¹ (solução matriz do coagulante).

3.3 Ensaios de Coagulação/Floculação – Planejamento Experimental Tipo DCCR (Delineamento Composto Central Rotacional)

Para a realização dos ensaios de coagulação/floculação foi utilizado um equipamento de Jar-Test Microcontrolado marca Milan, Modelo JT – 103 com capacidade para 6 (seis) testes simultâneos, conforme Figura 15.



Figura 15: Ensaio de coagulação/floculação utilizando o equipamento de Jar-Test.

Os ensaios seguiram a metodologia de um planejamento experimental do tipo DCCR (Delineamento Composto Central Rotacional), o qual é composto por um

planejamento fatorial 2^2 completo (4 ensaios), um planejamento estrela (4 ensaios) e triplicata no ponto central (3 ensaios), totalizando 11 ensaios.

As variáveis estudadas foram a concentração do coagulante de *Moringa oleifera* e a concentração molar da solução salina extratora do princípio ativo das sementes de *Moringa*. Na Tabela 7 são apresentadas as faixas de valores reais e codificados utilizados para os ensaios. Na Tabela 8 é apresentada a matriz do planejamento experimental.

Tabela 7: Faixas de valores reais e codificados utilizados no DCCR.

Variável	Nível				
	-1,41	-1	0	1	1,41
Conc. MO (mg L ⁻¹)	1977	2100	2400	2700	2823
Conc. Molar NaCl (mol L ⁻¹)	0,3	0,5	1	1,5	1,7

As concentrações determinadas na Tabela 7 foram baseadas em resultados de ensaios preliminares.

Tabela 8: Matriz de Planejamento.

Ensaios	Variável	
	Conc. MO	Conc. Molar NaCl
1	2100 (-1)	0,5 (-1)
2	2700 (1)	0,5 (-1)
3	2100 (-1)	1,5 (1)
4	2700 (1)	1,5 (1)
5	2400 (0)	1 (0)
6	2400 (0)	1 (0)
7	2400 (0)	1 (0)
8	1977 (-1,41)	1 (0)
9	2823 (1,41)	1 (0)
10	2400 (0)	0,3 (-1,41)
11	2400 (0)	1,7 (1,41)

Cada recipiente (ou cuba) do equipamento de Jar-Test foi preenchido com um volume de 1 litro de amostra do efluente. A determinação da quantidade (mL) de coagulante a ser colocado em cada cuba foi calculada com base na seguinte fórmula:

$$C_{SM} \cdot V_{SM} = C_E \cdot V_E \quad (6)$$

sendo: C_{SM} = concentração da solução matriz de coagulante (50.000 mg L^{-1}); V_{SM} = volume (mL) da solução matriz de coagulante necessária para alcançar a concentração C_E desejada; C_E = concentração (mg L^{-1}) da solução de coagulante no efluente; V_E = volume (mL) do efluente utilizado para o teste.

Para as condições de ensaio foi determinada uma velocidade de mistura rápida (VMR) de 100 rpm para um tempo de mistura rápida (TMR) correspondente de 2 minutos, seguida de uma velocidade de mistura lenta (VML) de 20 rpm para um tempo de mistura lenta (TML) de 10 minutos, condições essas baseadas em Vaz (2009), conforme Tabela 9.

Tabela 9: Condições de operação dos ensaios de coagulação/floculação.

Velocidades de Mistura (em rpm)		Tempos de Mistura (em minutos)	
VMR	VML	TMR	TML
100	20	2	10

Após 60 minutos de decantação foram retiradas alíquotas do sobrenadante para posteriores análises de remoção de Turbidez, Cor Aparente, DQO e Cianeto Livre.

Não foi necessário o ajuste de pH das amostras durante os ensaios, pelo fato da faixa de atuação do agente coagulante *Moringa oleífera* ser ampla. A temperatura de trabalho foi em média 25°C .

No planejamento experimental foram totalizados 11 experimentos, sendo os mesmos executados em sequência aleatória conforme a matriz de planejamento apresentada na Tabela 8. Vale salientar que este tipo de planejamento permite a obtenção de modelos matemáticos com parâmetros lineares e quadráticos que descrevem o comportamento do processo na faixa estudada. Além disso, são calculados os efeitos principais e de interação das variáveis que influenciam a resposta, bem como os respectivos coeficientes de regressão oriundos do modelo matemático.

Para a determinação da influência de um efeito no sistema, compara-se a magnitude do valor desse efeito ao erro experimental, por meio da estatística “t” de Student, no intervalo de confiança de 95% (ver ANEXO 1).

Desta forma, na análise estatística através do planejamento experimental 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}). 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 (VAZ, 2009).

Para o estabelecimento do F_{calc} os seguintes passos são realizados:

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

Para a determinação do 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), $F(\text{GL}_{\text{numerador}}, \text{GL}_{\text{denominador}}, \alpha)$. Com o nível de significância adotado, utiliza-se a tabela específica para este nível (ANEXO 1), 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} .

3.4 Ensaios de Adsorção

O emprego desta modalidade de tratamento neste trabalho tem por objetivo a investigação do processo de remoção de íon cianeto como uma tecnologia complementar e/ou suplementar ao tratamento primário utilizado por coagulação/floculação.

Para isto, os experimentos foram conduzidos com base em referências da literatura científica, que dentre aspectos metodológicos amplamente utilizados para estudos de adsorção de íon cianeto está a opção em se utilizar soluções sintéticas de cianeto, escolha essa que tende a propiciar melhores condições de análise e interpretação das variáveis atuantes no fenômeno observado, situação desfavorável quando trata-se da utilização de um efluente real.

Assim, no contexto do presente trabalho, a opção de estudar os parâmetros relevantes na compreensão do fenômeno da adsorção utilizando uma solução sintética de cianeto decorre da intenção em se obter as condições ótimas operacionais, com vistas ao seu ajuste em uma situação próxima à realidade da problemática deste trabalho, cuja envolve o uso da água residuária bruta.

Neste sentido, a seguir estão traçados os principais procedimentos e métodos adotados para o estudo do processo de adsorção.

3.4.1 Preparo da biomassa

O bioissorvente utilizado neste trabalho foi a biomassa seca *in natura* da macrófita aquática *Eichhornia crassipes*. A coleta dos exemplares da macrófita foi realizada junto ao CPAA (Centro de Pesquisas Avançadas em Aqüicultura), na cidade de Toledo, no Paraná.

A planta foi lavada, primeiramente em água corrente e, posteriormente, com vários enxágües em água destilada. Após esses procedimentos, a biomassa foi submetida à secagem, em estufa com recirculação de ar, a uma temperatura de 30°C por um período de 5 dias. A biomassa seca foi triturada e peneirada em uma malha de 28 *Mesh* (0,589 mm), para em seguida ser acondicionada em embalagem para posterior utilização.

3.4.2 Preparo da solução

As soluções de cianeto (adsorbato) utilizadas foram preparadas a partir da dissolução do cianeto de sódio (NaCN) em água destilada.

3.4.3 Efeito do pH inicial

Foram realizados testes variando o pH inicial das soluções para se verificar o efeito deste parâmetro na adsorção de cianeto livre. Para realizar ajustes do pH nas soluções de

NaCN (adsorbato) foi utilizadas pequenas alíquotas de hidróxido de sódio (0,1M) ou ácido clorídrico (0,1M).

Os testes foram feitos pela adição de 50 mL do adsorbato em diferentes pHs, na faixa de 2 a 10, na concentração de 50 mg L⁻¹ de NaCN em 1 g L⁻¹ de biomassa em frascos erlenmeyers de 125 mL. Em seguida os frascos foram submetidos a agitação constante de 100 rpm por um período de 60 minutos, conforme Moussavi & Khosravi (2010). Após isso as soluções foram filtradas a vácuo e realizadas as análises de determinação do íon cianeto.

A temperatura do teste foi de 30°C e os testes foram realizados em duplicata.

3.4.4 Efeito da concentração inicial de biomassa

Para avaliar a influência da concentração inicial de bioissorvente sobre o processo de adsorção foram realizados ensaios variando a concentração inicial da biomassa.

Os testes foram feitos em pH obtido como melhor condição de adsorção. Foram adicionados 50 mL do adsorbato na concentração de 50 mg L⁻¹ em frascos erlenmeyers de 125 mL, com as seguintes concentrações de bioissorvente: 0,25; 0,5; 0,75; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 e 6,0 mg L⁻¹. Em seguida os frascos foram agitados em 100 rpm e retirados após 60 minutos, conforme Moussavi & Khosravi (2010), sendo o conteúdo de cada frasco filtrado a vácuo e realizadas as análises de determinação do íon cianeto.

A temperatura do teste foi de 30°C e os testes foram realizados em duplicata.

3.4.5 Efeito do Tempo de Contato

Testes foram realizados com variações temporais com o intuito de se avaliar a influência do tempo de contato sobre a cinética de adsorção.

Estes testes foram feitos pela adição de 50 mL da solução de CN⁻ nas seguintes concentrações: 30 mg L⁻¹ em 2 g L⁻¹ de biomassa em frascos erlenmeyers de 125 mL. Em seguida os frascos foram agitados em 100 rpm e retirados em intervalos aleatórios dentro de um período de tempo de 1 a 60 minutos, segundo procedimentos adaptados de Moussavi & Khosravi (2010), sendo o conteúdo de cada frasco filtrado a vácuo e realizadas as análises de determinação do íon cianeto.

A temperatura do teste foi de 30°C, sob condição de pH 2,0. Os testes foram realizados em duplicata.

O percentual do íon cianeto removido foi calculado pela equação 7:

$$\text{Taxa de remoção} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (7)$$

sendo: C_0 a concentração inicial do composto (mg L^{-1}) e C_e a concentração no equilíbrio do composto (mg L^{-1}).

Na Tabela 10 é possível visualizar um resumo de todos os ensaios realizados e suas respectivas condições operacionais.

Tabela 10: Resumo das condições de ensaio de adsorção.

Ensaio	Condições			
	pH	dose macrófita (g L^{-1})	[CN] (mg L^{-1})	Tempo (min)
Efeito do pH	2 – 10	1,0	50	60
Efeito da dosagem de biomassa	10*	0,25 – 6,0	50	60
Efeito do tempo de contato	2	2,0	30	1 – 60

*A escolha pelo pH 10 ocorreu pelo fato de ser o pH natural da solução de cianeto de sódio (NaCN), sendo dispensável o ajuste de pH, minimizando possíveis erros relativos a esse processo.

3.4.6 Estudo do equilíbrio

A quantidade do íon cianeto adsorvido por massa de biossorvente no equilíbrio foi calculada utilizando a seguinte equação:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{m} \quad (8)$$

sendo: C_0 a concentração inicial do íon cianeto (mg L^{-1}), C_e a concentração do íon cianeto no equilíbrio (mg L^{-1}), V o volume da solução (L) e m a massa de biossorvente (g).

Os dados C_0 e V são fixos, mas C_e é obtido a partir dos testes da massa inicial de biossorvente, e a partir destes valores, calculado q_e em cada C_e e m utilizando a equação acima.

3.5 Ensaios Combinados de Coagulação/Floculação/Adsorção

Os ensaios combinados de Coagulação/Floculação/Adsorção foram conduzidos identicamente às condições de operação referidas nos ensaios isolados. A única diferença coube na delimitação às faixas de estudo, as quais foram escolhidas de acordo com os resultados dos ensaios preliminares (ensaios isolados), isto é, as respectivas faixas que obtiveram os melhores resultados de eficiência de remoção foram reconduzidas aos ensaios de Coagulação/Floculação e Adsorção, no entanto com o intuito de simulação de um fluxo combinado de tratamento com variáveis otimizadas. Os ensaios combinados foram realizados a partir do 4º lote de amostras.

Nesta etapa, considerando as características de cada tipo de tratamento e os procedimentos adotados, apenas o parâmetro Íon Cianeto foi analisado. Essa decisão fundamenta-se na noção deste parâmetro sofrer pouca interferência de outras variáveis que possam ocorrer no processo de interpretação de seus resultados, interferência essa que para Turbidez, Cor Aparente e DQO assume grande complexidade, dificultando o entendimento e as possíveis inferências dos resultados oriundos de um tratamento como o processo de Adsorção com base nesses parâmetros.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização Físico-Química

A Tabela 11 apresenta os resultados da caracterização físico-química realizada com o primeiro lote da água residuária da indústria de processamento de mandioca e alguns dados da literatura para efeitos comparativos.

Tabela 11: Caracterização da água residuária e comparação aos dados da literatura.

Parâmetro	Resultados encontrados	Limons (2008)	Lamo & Menezes (1979)	Fioretto (2001)
DBO ($\text{mgO}_2 \text{ L}^{-1}$)	1450	–	1400-34.300	30.000
DQO ($\text{mgO}_2 \text{ L}^{-1}$)	2240	32.000	6.280-51.200	–
Fósforo Total Dissolvido ($\text{mgPO}^{-4} \text{ L}^{-1}$)	91,83	412	155-598	255,8
Nitrogênio Total (mgN L^{-1})	168	165,2	140-1.150	–
Sólidos Totais (mgST L^{-1})	7.666	6.000	5.800-56.460	70.000
pH	4,1 - 4,8	5	3,8-5,2	4,03
Cor Aparente (unid. PT-Co)	5.270	–	–	–
Turbidez (NTU)	1.090 - 1350	–	–	–
Íon Cianeto (mgCN L^{-1})	16,4 - 23	–	22,0-27,1	–
Zinco (mgZn L^{-1})	0,345	0,962	–	3,7
Cádmio (mgCd L^{-1})	0,01	0,041	–	–
Cobre (mgCu L^{-1})	0,01	0,259	–	0,9
Ferro (mgFe L^{-1})	7,456	–	–	16,6

Segundo Fioretto (2001) a composição da manipueira é variável, dependendo da variedade utilizada, que por sua vez está correlacionada com as condições edafoclimáticas do local onde é cultivada. Portanto, as diferenças observadas na Tabela 10 são esperadas em função desta característica.

Conforme a Tabela 11, pode-se concluir que o efluente estudado apresenta alta carga orgânica, com valores de DBO e DQO de 1450 mg L^{-1} e 2240 mg L^{-1} , respectivamente. De acordo com Freitas et al. (2003), a DQO em um despejo é, em geral,

mais alta do que a DBO, em virtude da maior facilidade com que grande número de compostos pode ser oxidado por via química do que por via biológica.

Quanto a concentração de cianeto livre a faixa encontrada nas análises dos lotes foi de 16,4 a 23 mg L⁻¹. Nasu (2008) obteve faixas de cianeto livre entre 26 a 40 mg L⁻¹. Já para as amostras analisadas por Ponte (1992) a média da concentração de cianeto livre foi de 42,5 mg L⁻¹. Cereda (2001), obteve uma concentração de 43,75 mg L⁻¹ de cianeto livre em suas amostragens. Lamo & Menezes (1979) indicou os teores mínimo e máximo na composição da água residuária da fecularia Fleishmann-Royal de Conchal (SP), residindo na faixa de 22,0 a 27,1 mg L⁻¹. Verifica-se que a concentração de cianeto livre obtida pela caracterização do efluente industrial estudado encontra-se dentro dos valores encontrados na literatura.

A turbidez do efluente industrial estudado residiu numa faixa de 1090 a 1350 NTU. Nos estudos de Souza & Pawlowsky (1998) a turbidez média foi de 300 NTU. Enquanto que Lima et al. (2009) quantificaram em 800 NTU a turbidez bruta das suas amostras.

As concentrações de metais pesados no corrente trabalho foram de 0,345 mg L⁻¹ de Zinco, 0,01 mg L⁻¹ de Cádmio e Cobre, e 7,456 mg L⁻¹ de Ferro. Essas concentrações obtidas encontram-se abaixo dos valores máximos permissíveis estabelecidos para o lançamento de efluentes previstos no artigo 34 da Resolução 357/2005 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (BRASIL, 2005). Wosiacki et al. (2001) determinaram as seguintes concentrações, em mg L⁻¹: 16 de Ferro; 2,7 de Zinco e 1,25 de Cobre. Cereda (2001) determinou a concentração de Ferro em 15,35 mg L⁻¹, de Zinco em 4,2 mg L⁻¹ e de Cobre em 1,15 mg L⁻¹.

Fioretto (2001) com base na análise de outros autores definiu uma média dos teores de metais pesados: 16,6 mg L⁻¹ de Ferro; 3,70 mg L⁻¹ de Zinco e 0,90 mg L⁻¹ de Cobre.

Limons (2008) em pesquisa realizada na mesma unidade industrial do corrente trabalho identificou os seguintes teores de Zinco, Cádmio e Cobre, respectivamente: 0,962 mg L⁻¹, 0,041 mg L⁻¹ e 0,259 mg L⁻¹.

O pH das amostras residiu na faixa de 4,1 a 4,8. Fioretto (2001) encontrou um resultado próximo, com pH médio de 4,03. Segundo Hess (1962) e Cereda (2001) o pH baixo do efluente é devido a fermentação, com formação de gás carbônico, principalmente. A decomposição bioquímica da glicose produz ácidos orgânicos, especialmente ácido pirúvico, ácido láctico, ácido acético e outros, também responsáveis pela depressão do pH.

4.2 Coagulação/Floculação

A Tabela 12 apresenta os resultados obtidos baseados no planejamento experimental adotado para os ensaios de coagulação/floculação em termos da concentração final após período de sedimentação de 60 minutos. Salientando que os valores em negrito e itálico correspondem aos maiores e menores resultados obtidos para cada parâmetro.

Tabela 12: Concentração final após tratamento de coagulação/floculação.

Ensaio	Variáveis Independentes				Variáveis Dependentes (Concentração Final)			
	Codificadas		Reais		DQO (mg L ⁻¹)	Turbidez (NTU)	Cor Aparente (unid. Pt- Co)	Íon Cianeto (mg L ⁻¹)
	X ₁	X ₂	Conc. MO	Conc. Molar NaCl				
1	-1	-1	2100	0,5	1230	210	2570	21,9
2	1	-1	2700	0,5	1170	198	2680	21,3
3	-1	1	2100	1,5	1740	205	3160	20,9
4	1	1	2700	1,5	1900	193	3820	21,8
5	0	0	2400	1	770	194	2390	21
6	0	0	2400	1	650	189	2380	20,9
7	0	0	2400	1	800	186	2440	20
8	-1,41	0	1977	1	1510	191	2730	21,2
9	1,41	0	2823	1	1470	146	3200	21,9
10	0	-1,41	2400	0,3	1600	194	2530	22,1
11	0	1,41	2400	1,7	1630	199	3740	22,2

A Tabela 13 apresenta os resultados da eficiência de remoção dos parâmetros analisados.

Analisando as Tabelas 12 e 13 é possível apontar os melhores resultados, a seguir:

- Turbidez: coube ao ensaio 9 o maior percentual de remoção;
- DQO: o ensaio 6 respondeu pela maior eficiência;
- Cor Aparente: o melhor resultado foi obtido no ensaio 6;
- Íon cianeto: o ensaio 7 alcançou a maior eficiência na remoção.

Tabela 13: Eficiência de Remoção, em %.

Ensaio	Variáveis Independentes				Variáveis Dependentes (% Remoção)			
	Codificadas		Reais		DQO	Turbidez	Cor Aparente	Íon Cianeto
	X ₁	X ₂	Conc. MO	Conc. Molar NaCl				
1	-1	-1	2100	0,5	45,09%	84,44%	51,23%	4,78%
2	1	-1	2700	0,5	47,77%	85,33%	49,15%	7,39%
3	-1	1	2100	1,5	22,32%	84,81%	40,04%	9,13%
4	1	1	2700	1,5	15,18%	85,70%	27,51%	5,22%
5	0	0	2400	1	65,63%	85,63%	54,65%	8,70%
6	0	0	2400	1	70,98%	86,00%	54,84%	9,13%
7	0	0	2400	1	64,29%	86,22%	53,70%	13,04%
8	-1,41	0	1977	1	32,59%	85,85%	48,20%	7,83%
9	1,41	0	2823	1	34,38%	89,19%	39,28%	4,78%
10	0	-1,41	2400	0,3	28,57%	85,63%	52,02%	3,91%
11	0	1,41	2400	1,7	27,23%	85,26%	29,03%	3,48%

Nos itens subseqüentes serão realizadas as análises estatísticas de cada parâmetro bem como as considerações acerca dos resultados obtidos com base em explicações e comparações fornecidas pela literatura científica.

4.2.1 Remoção de Turbidez

Os resultados da Tabela 13 mostram que a maior taxa de redução de turbidez foi de 89,19%, correspondendo ao ensaio 9 (concentração do coagulante de 2823 mg L⁻¹ e concentração molar da solução de NaCl de 1 mol L⁻¹). A menor redução para este parâmetro coube ao ensaio 1 (2100 mg L⁻¹ e 0,5 mol L⁻¹), com 84,44%.

Na Tabela 14, gerada pelo software STATISTICATM (versão 8.0, da StatSoft, Inc), estão apresentados os coeficientes das variáveis analisadas e seus respectivos efeitos principais e de interação que são considerados significativos em um intervalo de confiança de 95%. Além disso, a Tabela 14 permite a obtenção dos valores do erro padrão (erro puro e coeficiente), p-valor e estatística “t”.

Tabela 14: Estimativa dos efeitos e coeficientes de regressão para a remoção de turbidez, para intervalo de confiança de 95%.

Variáveis	Efeito	Erro padrão Erro puro	t(2)	p-valor	Coefficiente	Erro padrão Coefficient
<i>Intercepto</i>	0,859628	0,001728	497,3849	0,000004	0,859628	0,001728
<i>MO (L)</i>	0,016243	0,002120	7,6617	0,016612	0,008121	0,001060
<i>MO (Q)</i>	0,008625	0,002527	3,4131	0,076163	0,004313	0,001264
<i>NaCl (L)</i>	0,000561	0,002128	0,2638	0,816650	0,000281	0,001064
<i>NaCl (Q)</i>	-0,012517	0,002557	-4,8961	0,039274	-0,006259	0,001278
<i>MO (L) x NaCl (L)</i>	0,000000	0,002994	0,0000	1,000000	0,000000	0,001497

Onde: “L” representa o termo linear da variável e “Q” o termo quadrático

Pela análise da Tabela 14 é possível verificar que apenas o termo linear da concentração de MO [MO (L)] e o termo quadrático da concentração salina [NaCl (Q)], considerando o intervalo de confiança de 95%, influenciam significativamente a remoção de turbidez.

O Diagrama de Pareto (Figura 16) ilustra os efeitos da Tabela 14 de forma padronizada, sendo uma representação da razão entre o valor estimado do efeito e seu erro padrão. A linha vermelha tracejada representa o nível de significância de 5% ($p < 0,05$).

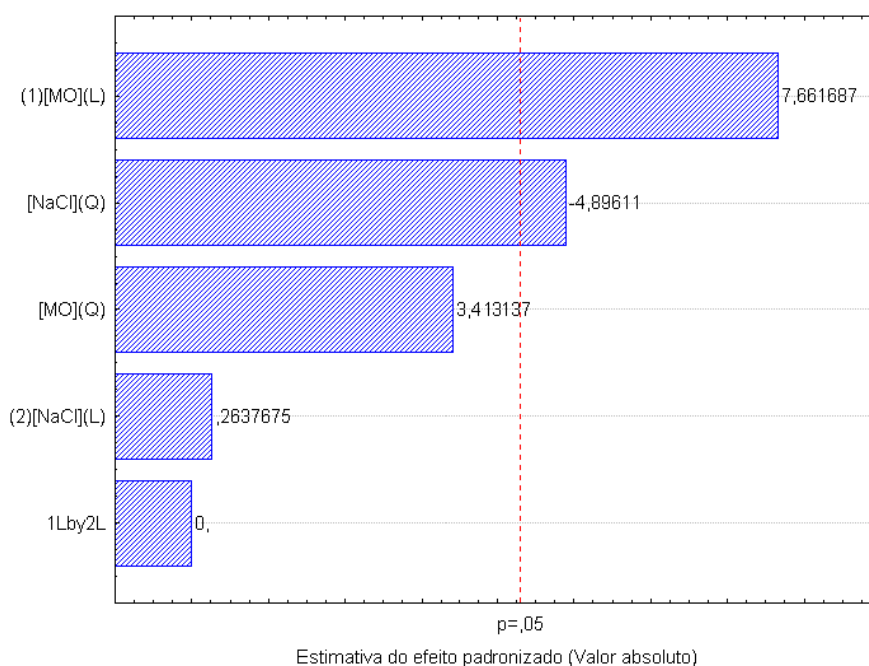


Figura 16: Diagrama de Pareto para o processo de remoção de turbidez, com 95% de intervalo de confiança.

Desta forma, considerando os efeitos das variáveis apresentados na Tabela 14 foi obtido um modelo para o cálculo da turbidez a partir das variáveis que são estatisticamente significativas para este processo, representada pela equação 9:

$$TURBIDEZ (\%) = 0,85 + 0,008[MO] - 0,006[NaCl]^2 \quad (9)$$

As variáveis da Equação 9 devem ser usadas na forma codificada (Tabela 7) para encontrar o percentual de remoção para a resposta turbidez.

Para fins de validação do modelo proposto é indicada a análise gráfica dos resíduos. Assim, através da Figura 17, observa-se que os resíduos distribuem-se de forma aleatória em torno do zero (para os valores preditos) e constata-se a ausência de *outliers* (nenhum ponto fora da faixa de -2 a +2). Desta forma, é possível utilizar o teste F para verificar a validade do modelo com vistas à utilização das superfícies de resposta para prever o comportamento do processo.

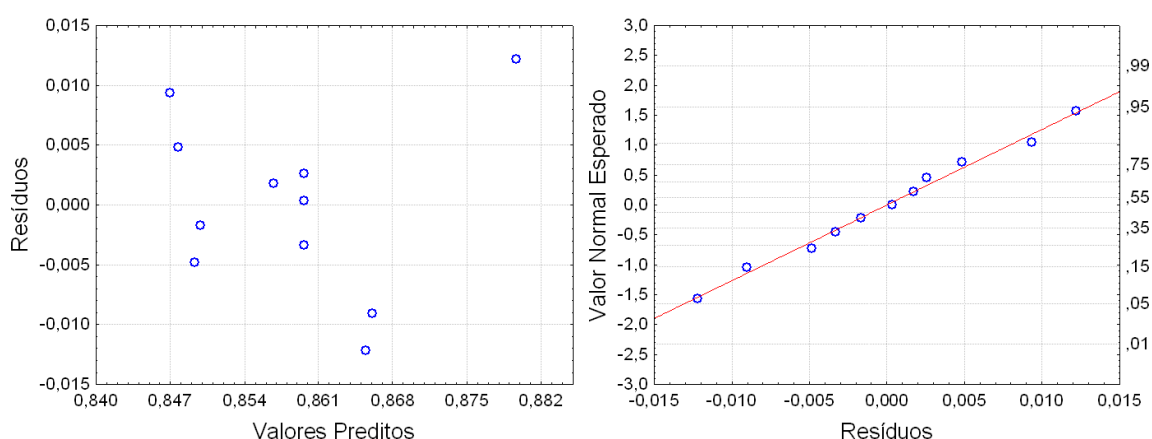


Figura 17: Resíduos do modelo obtido pelo planejamento DCCR. Gráfico dos resíduos *versus* valores preditos (à esquerda); Gráfico da probabilidade normal dos resíduos (à direita).

A Tabela 15 apresenta a análise de variância (ANOVA) para a resposta turbidez. O método por análise de variância é recomendado para que se tenha uma avaliação numérica da qualidade do ajuste de um modelo, por meio de um exame dos resíduos do modelo. No caso da turbidez a ANOVA será útil para uma eventual validação da qualidade do ajuste da superfície de resposta apresentada adiante no trabalho.

Tabela 15: Análise de variância (ANOVA) para a resposta turbidez (intervalo de confiança de 95%).

Fonte de variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F
Modelo (a)	0,000969	5	0,000194	1,81
Falta de ajuste (b)	0,000519	3	0,000173	19,22
Erro puro (c)	0,000018	2	0,000009	
Resíduo (b + c)	0,000537	5	0,000107	
Total (a + b + c)	0,001506	10		

Nota: $F_{\text{tab}}(5;5;0,05) = 5,05$ $R^2 = 64\%$

Por meio da Tabela 15, o valor obtido para F_{calc} é igual a 1,81. Observa-se que este valor é menor que $F_{\text{tab}} = F_{(5; 5; 0,05)} = 5,05$ (ANEXO 1), condição que indica que a regressão não ajusta os pontos obtidos de forma satisfatória, logo o modelo proposto não é válido para predizer o comportamento do processo. Essa condição da falta de ajuste fica mais evidenciada pelo baixo valor do coeficiente de regressão ($R^2 = 64\%$).

Em termos do teste para a falta de ajuste o $F_{\text{tab}}(3;2;0,05) = 19,16$, logo F_{calc} é maior que F_{tab} , isto é, também não considera-se o modelo válido para a falta de ajuste.

No entanto, a superfície de resposta pode ser utilizada com o intuito de verificar a direção a ser tomada para a realização de novos estudos que conduzam a maiores taxas de redução (otimização) da turbidez.

A seguir na Figura 18 está ilustrada a superfície de resposta e o gráfico de contorno para a remoção de turbidez.

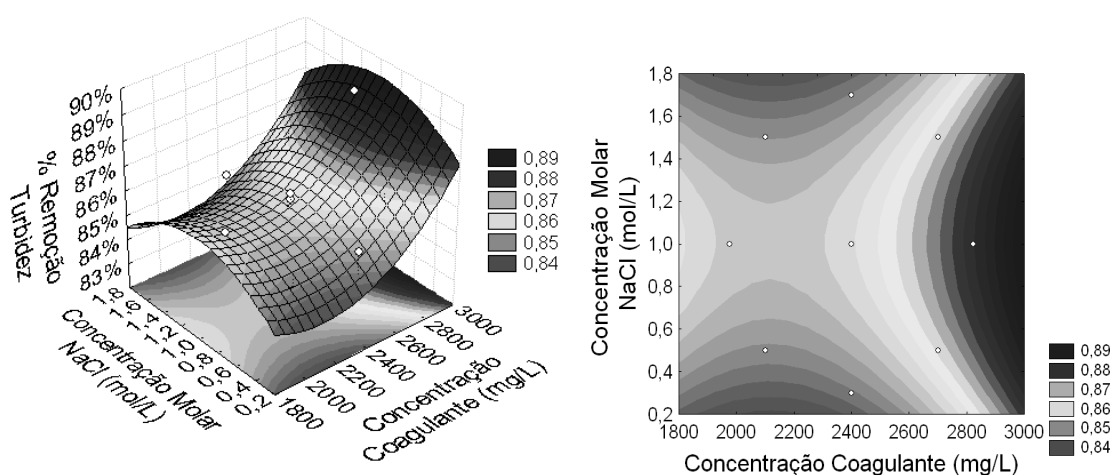


Figura 18: Superfície de resposta (à esquerda) e gráfico de contorno (à direita) para remoção de turbidez segundo planejamento DCCR.

Pela observação do gráfico da superfície de resposta fica mais claro que a realização de novos ensaios com vistas a maiores valores de remoção mostra-se factível e recomendável. Para isto, os novos estudos deverão abranger concentrações do coagulante superiores à faixa estudada inicialmente. Com relação à concentração molar tendo em vista os resultados, sugere-se que seja fixada em $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, em virtude de ser a melhor condição de remoção.

O fato da concentração molar de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ter sido constatada como a mais eficiente para a remoção de turbidez é respaldada pela literatura científica. Segundo estudos realizados por Nkurunziza et al. (2009) citado por Madrona et al. (2010), ao verificar altas remoções de turbidez da água residuária da indústria de laticínios, demonstrou que o coagulante de *Moringa oleifera* extraído com solução salina ($\text{NaCl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$) é mais eficiente para águas com elevada turbidez.

Na Figura 19 é apresentado o perfil de redução da turbidez em função do tempo de sedimentação (15, 30, 45 e 60 minutos) para o ensaio 9, responsável pelo melhor resultado de remoção para a turbidez.

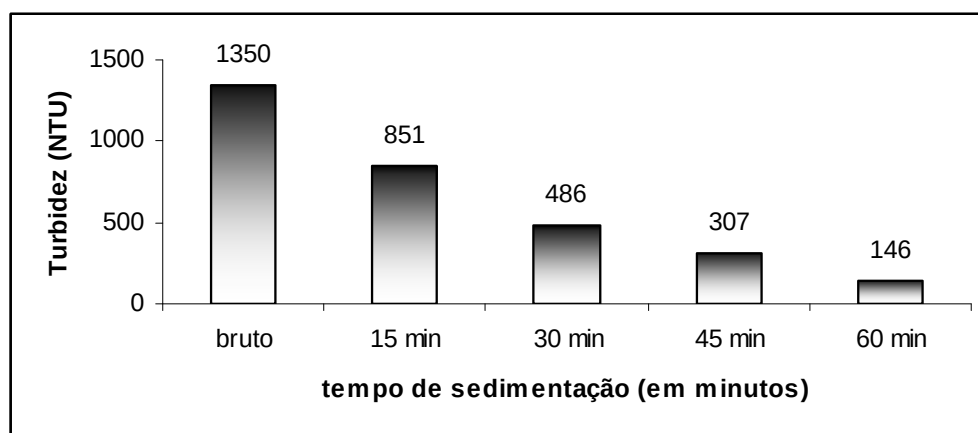


Figura 19: Perfil de redução da turbidez de acordo com o tempo de sedimentação.

O perfil de redução apresentado pela Figura 19 mostra os seguintes percentuais de redução conforme o tempo: 36,96% (15 min); 64,00% (30 min); 77,26% (45 min) e 89,18% (60 min).

A turbidez de uma amostra de água, conforme CETESB (2011), é definida como o grau de atenuação de intensidade que um feixe de luz sofre ao atravessá-la (esta redução dá-se por absorção e espalhamento, uma vez que as partículas que provocam turbidez nas águas são maiores que o comprimento de onda da luz branca), devido à presença de sólidos em suspensão. Alta turbidez reduz a fotossíntese de vegetação enraizada submersa e de

algas. Esse desenvolvimento reduzido de plantas pode, por sua vez, suprimir a produtividade de peixes. Logo, a turbidez pode influenciar prejudicialmente as comunidades biológicas aquáticas. Além disso, afeta adversamente os usos doméstico, industrial e recreacional de uma água.

A seguir são apresentados resultados de diferentes autores encontrados na literatura que utilizam a coagulação/floculação em suas abordagens no tratamento de efluentes de fecularia.

Lima et al. (2009) adicionaram os agentes coagulantes (tanino) e auxiliares de floculação sob agitação de 200 rpm por um período de 30 segundos, para depois reduzi-lo a 15 rpm por um período de 15 minutos. Os autores por meio de um planejamento fatorial avaliaram o efeito do pH (4,6; 6,3 e 8,0) sobre o processo de remoção da turbidez. Os resultados dos ensaios mostraram que a eficiência máxima de redução alcançada foi de 50% (de 800 para 400 NTU), sob as condições de pH básico (8,0) e concentração de tanino de $0,2 \text{ mL L}^{-1}$, enquanto que o presente estudo trabalhou sob condições de pH ácido (4,1 a 4,8), sem quaisquer ajustes, obtendo um percentual de remoção significativamente superior.

Souza & Pawlowsky (1998) através do uso de quitosana (“Biofloc PE”, nome comercial) como coagulante conseguiram obter um percentual de remoção de turbidez de 71,6% (de 300 para 85 NTU), utilizando 170 mg L^{-1} de quitosana sob uma faixa de pH de 4 a 4,5. O tempo suficiente para sedimentação dos flocos foi de 20 minutos. Para este percentual de remoção, no presente estudo seriam necessários em torno de 30 minutos para obtenção de resultados similares, para isto utilizando uma concentração de 2823 mg L^{-1} de Moringa. Os autores concluíram, com base nos resultados, que para o tratamento primário o uso da quitosana como coagulante é recomendado tanto para remoção de turbidez como para sólidos suspensos totais, remoção de 84,5% para este último.

Na Tabela 16 é possível visualizar outros resultados da literatura, embora utilizando coagulante de outra natureza.

Tabela 16: Resultados obtidos de eficiência de remoção de turbidez em diferentes estudos realizados.

Processo	Turbidez efluente bruto (NTU)	Eficiência de Remoção (%)	Referência
Coagulação de efluente de fecularia utilizando tanino e auxiliar de floculação	800	50	Lima et al. (2009)
Sedimentação e filtração lenta de águas superficiais com <i>Moringa oleifera</i>	50 - 100	90	Paterniani et al. (2009)
Coagulação de efluente de laticínio utilizando <i>Moringa oleifera</i>	678 - 711	97,8	Schmitt (2010)
Coagulação de efluente de fecularia utilizando quitosana	300	71,6	Souza & Pawlowsky (1998)
Coagulação de efluente de fecularia utilizando <i>Moringa oleifera</i>	1090	89,19	Presente estudo (2011)

Estes estudos indicam que o coagulante natural extraído das sementes de *Moringa oleifera* tem grande potencial de aplicação como coagulante para diversos tipos de efluentes e amostras ambientais.

Lédo et al. (2009) em seus estudos observaram que com o aumento do valor do pH, a eficiência de remoção de turbidez sofria acréscimos, alcançando valores de 74 a 88% de remoção. Os autores verificaram que na faixa de pH 7 a 8 o processo de coagulação com sementes de MO não é controlado por forças eletrostáticas, sugerindo que o mecanismo envolvido seja o de adsorção e formação de pontes, o que leva a formação de flocos maiores e, conseqüentemente, a maiores eficiências de remoção.

Neste contexto, Lima et al. (2009), em suas discussões atribuem o aumento do pH da manipueira como o fator que mais influenciou a redução da turbidez, desta forma sugerem que esse parâmetro físico-químico deve ser investigado em valores decimais de pH 8,0 em outro planejamento experimental visando à otimização do tratamento.

Essas constatações permitem inferir que seja possível obter melhores rendimentos para o processo de remoção de turbidez com ajustes de pH para faixas alcalinas.

4.2.2 Remoção de Cor Aparente

Com relação aos estudos de remoção de cor aparente, os resultados da Tabela 13 evidenciam que o ensaio 6 (2400 mg L⁻¹ e 1 mol L⁻¹) responde pela maior taxa de redução, de 54,84%. A menor redução para este parâmetro coube ao ensaio 4 (2700 mg L⁻¹ e 1,5 mol L⁻¹), com 27,51%.

Na Tabela 17 estão apresentados os coeficientes das variáveis analisadas e seus respectivos efeitos principais e de interação que são considerados significativos em um intervalo de confiança de 95%, assim como os valores do erro padrão, p-valor e estatística “t”.

Tabela 17: Estimativa dos efeitos e coeficientes de regressão para a remoção de cor aparente, para intervalo de confiança de 95%.

Variáveis	Efeito	Erro padrão Erro puro	t(2)	p-valor	Coeficiente	Erro padrão Coeficiente
<i>Intercepto</i>	0,543957	0,003521	154,4688	0,000042	0,543957	0,003521
<i>MO (L)</i>	-0,068159	0,004320	-15,7791	0,003992	-0,034080	0,002160
<i>MO (Q)</i>	-0,107097	0,005149	-20,7998	0,002303	-0,053549	0,002574
<i>NaCl (L)</i>	-0,164159	0,004335	-37,8692	0,000697	-0,082079	0,002167
<i>NaCl (Q)</i>	-0,141407	0,005209	-27,1458	0,001354	-0,070703	0,002605
<i>MO (L) x NaCl (L)</i>	-0,052199	0,006100	-8,5576	0,013382	-0,026100	0,003050

Conforme a Tabela 17 é possível verificar que todos os termos (lineares “L” e quadráticos “Q”), considerando o intervalo de confiança de 95%, influenciam significativamente a remoção de cor.

O Diagrama de Pareto (Figura 20) ilustra os resultados da Tabela 16 de forma padronizada, onde a linha vermelha tracejada representa o nível de significância de 5%.

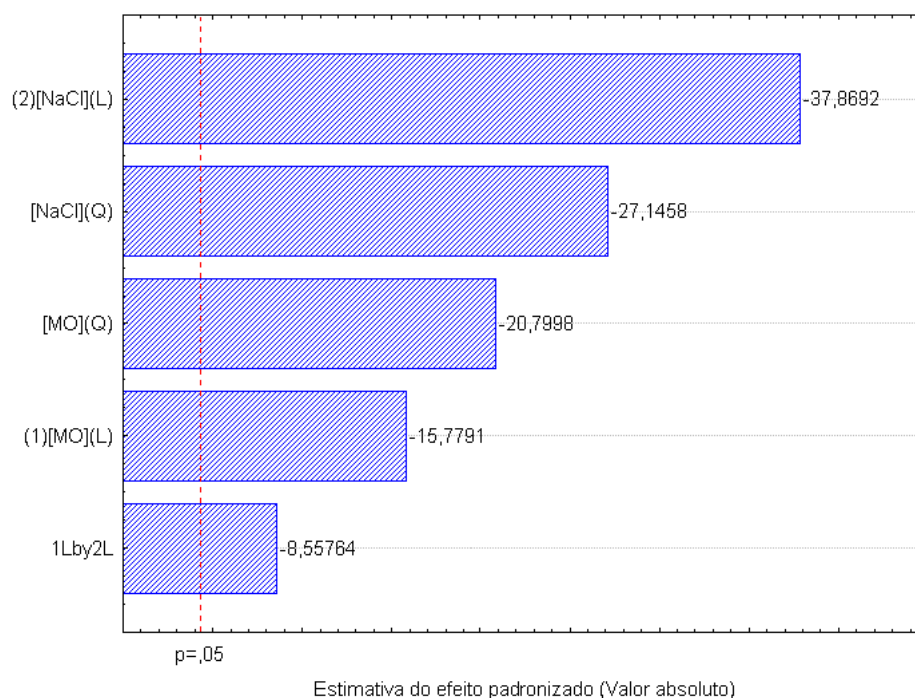


Figura 20: Diagrama de Pareto para o processo de remoção de cor aparente, com 95% de intervalo de confiança.

Desta forma, considerando os efeitos das variáveis apresentados na Tabela 17 foi obtido um modelo para o cálculo da cor aparente a partir das variáveis que são estatisticamente significativas para este processo, representada pela equação 10:

$$COR (\%) = 0,54 - 0,034[MO] - 0,053[MO]^2 - 0,082[NaCl] - 0,071[NaCl]^2 - 0,026[MO \otimes NaCl] \quad (10)$$

As variáveis da Equação 10 devem ser usadas na forma codificada (Tabela 8) para encontrar o percentual de remoção para a resposta cor aparente.

Para fins de validação do modelo proposto é indicada a análise gráfica dos resíduos. Assim, através da Figura 21, observa-se que os resíduos distribuem-se de forma aleatória em torno do zero (para os valores preditos) e constata-se a ausência de *outliers* (nenhum ponto fora da faixa de -2 a +2). Desta forma, é possível utilizar o teste F para verificar a validade do modelo com vistas à utilização das superfícies de resposta para prever o comportamento do processo.

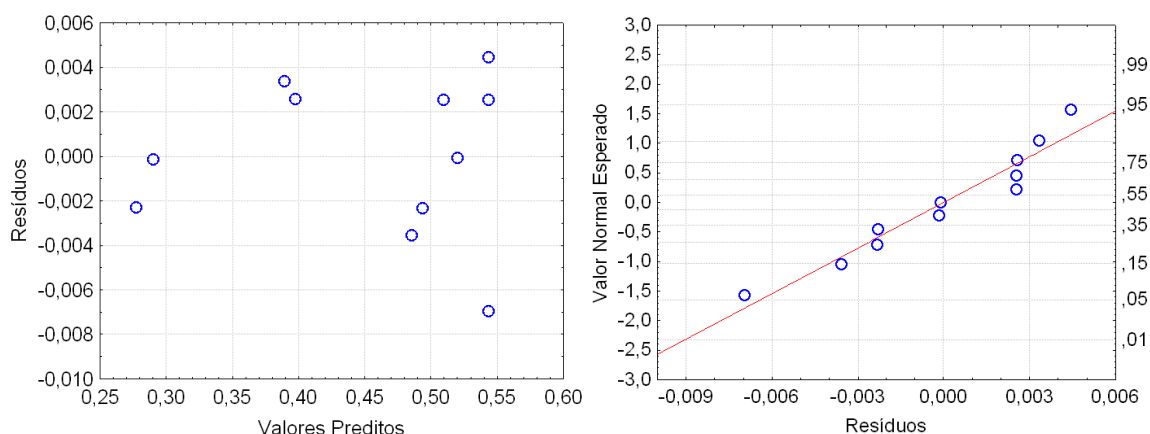


Figura 21: Resíduos do modelo obtido pelo planejamento DCCR. Gráfico dos resíduos *versus* valores preditos (à esquerda); Gráfico da probabilidade normal dos resíduos (à direita).

Para a realização do Teste F e conseqüente avaliação da validade do modelo recorre-se a Tabela 18, a qual apresenta a análise de variância (ANOVA) para a resposta cor aparente. Este método de análise de variância é o mais utilizado para se avaliar numericamente a qualidade do ajuste de um modelo, fazendo um exame dos resíduos do modelo.

Tabela 18: Análise de variância (ANOVA) para a resposta cor aparente (intervalo de confiança de 95%).

Fonte de variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F
Modelo (a)	0,099599	5	0,019920	830,00
Falta de ajuste (b)	0,000048	3	0,000016	0,43
Erro puro (c)	0,000074	2	0,000037	
Resíduo (b + c)	0,000122	5	0,000024	
Total (a + b + c)	0,099721	10		

Nota: $F_{\text{tab}}(5;5;0,05) = 5,05$ $R^2 = 99,88\%$

Por meio da Tabela 18, o valor obtido para F_{calc} é igual a 830. Sendo este valor muito superior que $F_{\text{tab}} = F_{(5; 5; 0,05)} = 5,05$, condição que indica que a regressão ajusta os pontos obtidos de forma satisfatória e confiável. Essa condição ainda é corroborada pelo valor do coeficiente de regressão ($R^2 = 99,88\%$), evidenciando uma alta correlação.

Em termos do teste F para a falta de ajuste o $F_{\text{tab}}(3;2;0,05) = 19,16$, logo F_{calc} é menor que F_{tab} , isto é, considera-se o modelo válido para a falta de ajuste.

Na Figura 21 está ilustrada a superfície de resposta e o gráfico de contorno para o processo de remoção de cor aparente.

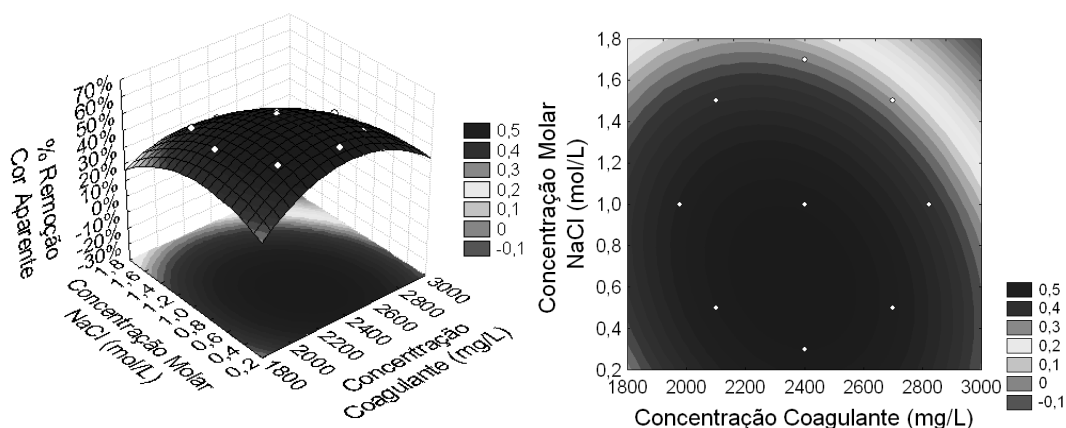


Figura 22: Superfície de resposta (à esquerda) e gráfico de contorno (à direita) para remoção de cor aparente segundo planejamento DCCR.

A Figura 22 apresenta o efeito da concentração de coagulante e da concentração molar da solução salina sobre a remoção de cor. Verifica-se que as melhores condições de remoção residem numa faixa de 0,4 a 1,0 mol L⁻¹, para uma concentração de Moringa em torno de 2400 mg L⁻¹.

A seguir na Figura 23, está apresentado o perfil de redução da cor em função do tempo de sedimentação (15, 30, 45 e 60 minutos) para o ensaio 6, cujo obteve o melhor resultado de remoção para este parâmetro.

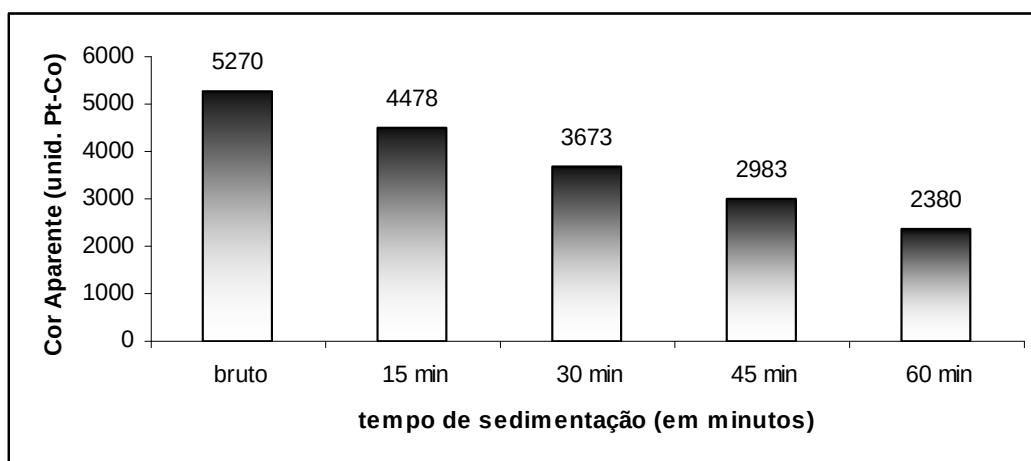


Figura 23: Perfil de redução da cor aparente de acordo com o tempo de sedimentação.

O perfil de redução apresentado pela Figura 23 mostra os seguintes percentuais de redução conforme o tempo: 15,03% (15 min); 30,30% (30 min); 43,40% (45 min) e 54,83% (60 min).

Segundo CETESB (2011), a cor de uma amostra está associada ao grau de redução de intensidade que a luz sofre ao atravessá-la (e esta redução dá-se por absorção de parte

da radiação eletromagnética), devido à presença de sólidos dissolvidos, principalmente material em estado coloidal orgânico e inorgânico. Os esgotos domésticos se caracterizam por apresentarem predominantemente matéria orgânica em estado coloidal, além de diversos efluentes industriais.

A Tabela 19 apresenta os resultados de eficiência de remoção de cor aparente da literatura e o presente estudo.

Tabela 19: Resultados obtidos de eficiência de remoção de cor aparente, em diferentes estudos realizados.

Processo	Cor Aparente efluente bruto (unid. Pt-Co)	Eficiência de Remoção (%)	Referência
Coagulação de efluente de galvanoplastia utilizando <i>Moringa oleifera</i>	1200 - 1820	90,3	Vaz (2010)
Sedimentação e filtração lenta de águas superficiais com <i>Moringa oleifera</i>	287 - 700	96*	Paterniani et al. (2009)
Coagulação de efluente de laticínio utilizando <i>Moringa oleifera</i>	2226 - 2541	98,3	Schmitt (2010)
Coagulação de efluente de fecularia utilizando <i>Moringa oleifera</i>	5270	54,84	Presente estudo

* Valor médio das 2 (duas) técnicas: sedimentação e filtração lenta

Schmitt (2010) obteve um percentual de redução de cor de 98,3% de água residuária de laticínio utilizando como solução salina Cloreto de Potássio (KCL) numa concentração molar de 1 mol L⁻¹ e 1500 mg L⁻¹ de concentração de extrato de MO.

Como já salientado em itens anteriores, o pH da água residuária utilizada no presente estudo residiu na faixa de 4,1 a 4,8. Essa faixa de pH poderia justificar em certa medida as menores remoções verificadas para a cor aparente no presente estudo com relação aos demais trabalhos dispostos na Tabela 18. Essa consideração é feita com base em Madrona et al. (2010), de modo que os autores encontraram melhores resultados sob pH 8,0 utilizando águas superficiais como amostra, enquanto que na faixa de pH de 4,0 a 6,0 a remoção de cor foi significativamente menor. Os valores médios de pH de Schmitt (2010), Vaz (2009) e Paterniani et al. (2009) foram 7,2; 6,0 e 6,5, respectivamente, todos acima da faixa do corrente estudo.

4.2.3 Remoção da Demanda Química de Oxigênio (DQO)

Os ensaios de coagulação apontam para a grande capacidade na remoção de carga orgânica, aqui expresso pelo parâmetro da DQO. Isso é confirmado pelo ensaio 6 (2400 mg L⁻¹ e 1 mol L⁻¹), o qual apresentou um percentual de 70,98%. A menor remoção coube ao ensaio 4 (2700 mg L⁻¹ e 1,5 mol L⁻¹), com 15,18% de eficiência.

A seguir na Tabela 20, estão apresentados os coeficientes das variáveis analisadas e seus respectivos efeitos principais e de interação que são considerados significativos em um intervalo de confiança de 95%. Além disso, a tabela permite a obtenção dos valores do erro padrão, p-valor e estatística “t”.

Tabela 20: Efeitos e coeficientes de regressão para a remoção de DQO, para intervalo de confiança de 95%.

Variáveis	Efeito	Erro padrão Erro puro	t(2)	p-valor	Coeficiente	Erro padrão Coeficiente
<i>Intercepto</i>	0,669435	0,020457	32,7244	0,000933	0,669435	0,020457
MO (L)	-0,004881	0,025093	-0,1945	0,863751	-0,002440	0,012547
MO (Q)	-0,324652	0,029911	-10,8539	0,008382	-0,162326	0,014956
NaCl (L)	-0,144526	0,025182	-5,7393	0,029043	-0,072263	0,012591
NaCl (Q)	-0,386075	0,030261	-12,7583	0,006087	-0,193038	0,015130
MO (L) x NaCl (L)	-0,049107	0,035434	-1,3859	0,300087	-0,024554	0,017717

Pela análise da Tabela de efeitos é possível verificar que todos os termos quadráticos “Q” e o termo linear da concentração salina [NaCl (L)], considerando o intervalo de confiança de 95%, influenciam significativamente a remoção de DQO.

O Diagrama de Pareto (Figura 24) ilustra os resultados da Tabela 20 de forma padronizada, onde a linha vermelha tracejada representa o nível de significância de 5%.

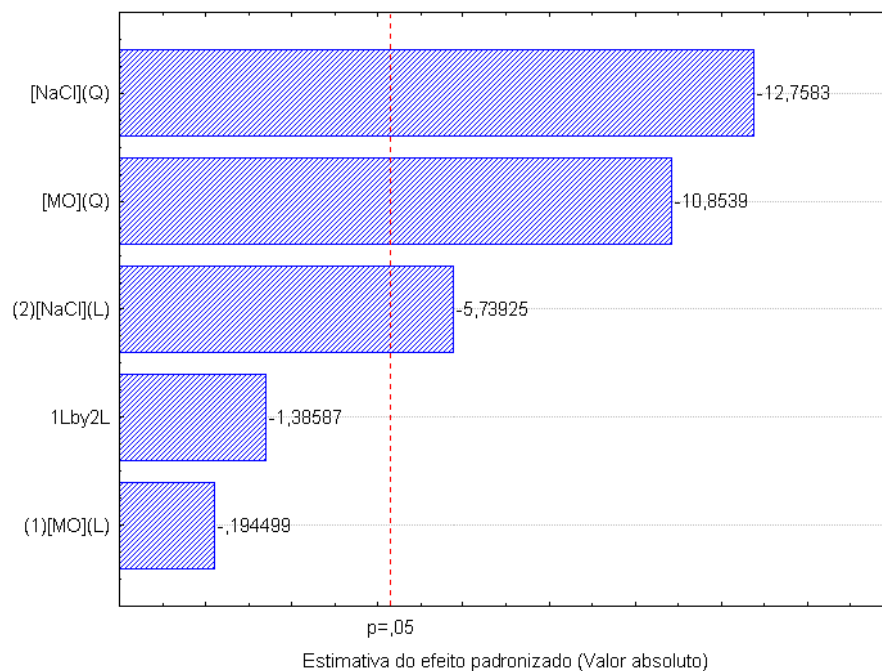


Figura 24: Diagrama de Pareto para o processo de remoção de DQO, com 95% de intervalo de confiança.

Desta forma, considerando os efeitos das variáveis apresentados na Tabela 20 foi obtido um modelo para o cálculo da DQO a partir das variáveis que são estatisticamente significativas para este processo, representada pela equação 11:

$$DQO (\%) = 0,67 - 0,072 [NaCl] - 0,162 [MO]^2 - 0,193 [NaCl]^2 \quad (11)$$

As variáveis da Equação 11 devem ser usadas na forma codificada (Tabela 8) para encontrar o percentual de remoção da resposta.

Com o intuito de verificar a validade do modelo proposto anteriormente é recomendada a análise gráfica dos resíduos. Para tal, por meio da Figura 25 observa-se que os resíduos distribuem-se de forma aleatória em torno do zero (para os valores preditos) e constata-se a ausência de *outliers* (nenhum ponto fora da faixa de -2 a +2). Desta forma, é possível utilizar o teste F para verificar a validade do modelo com vistas à utilização das superfícies de resposta para prever o comportamento do processo.

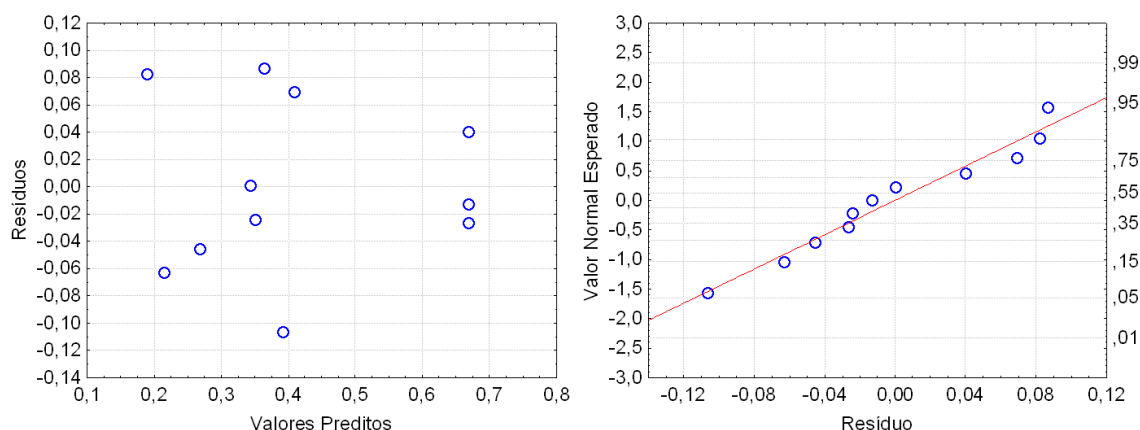


Figura 25: Resíduos do modelo obtido pelo planejamento DCCR. Gráfico dos resíduos *versus* valores preditos (à esquerda); Gráfico da probabilidade normal dos resíduos (à direita).

Para a realização do Teste F e consequente avaliação da validade do modelo recorre-se a Tabela 21, a qual apresenta a análise de variância (ANOVA) para a resposta DQO. Este método de análise de variância 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 para a resposta DQO (intervalo de confiança de 95%).

Fonte de variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F
Modelo (a)	0,318756	5	0,063751	8,05
Falta de ajuste (b)	0,037086	3	0,012362	9,84
Erro puro (c)	0,002511	2	0,001256	
Resíduo (b + c)	0,039597	5	0,007919	
Total (a + b + c)	0,358353	10		

Nota: $F_{\text{tab}}(5;5;0,05) = 5,05$ $R^2 = 88,95\%$

Por meio da Tabela 21, o valor obtido para F_{calc} é igual a 8,05. Sendo este valor superior que $F_{\text{tab}} = F_{(5; 5; 0,05)} = 5,05$, condição que indica que a regressão ajusta os pontos obtidos de forma satisfatória e confiável. Essa condição de ajuste pode ainda ser comprovada pelo valor do coeficiente de regressão ($R^2 = 88,95\%$).

Em termos do teste F para a falta de ajuste o $F_{\text{tab}}(3;2;0,05) = 19,16$, logo F_{calc} é menor que F_{tab} , isto é, considera-se o modelo válido para a falta de ajuste.

Abaixo na Figura 26 está ilustrada a superfície de resposta e o gráfico de contorno para o processo de remoção de DQO.

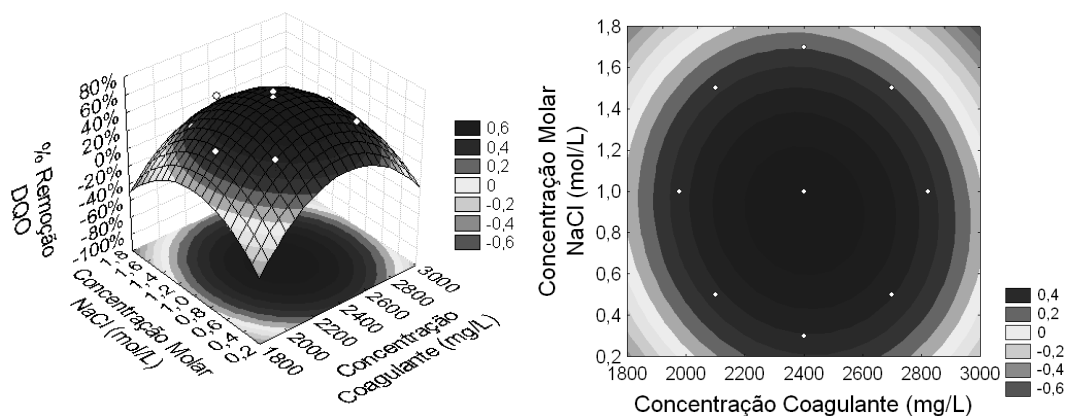


Figura 26: Superfície de resposta (à esquerda) e gráfico de contorno (à direita) para remoção de DQO segundo planejamento DCCR.

A Figura 26 apresenta o efeito da concentração de coagulante e da concentração molar da solução salina sobre a remoção de DQO. Verifica-se que as melhores condições de remoção residem nas faixas centrais, isto é, para concentrações de Moringa próximas de 2400 mg L^{-1} e concentrações molares em torno de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

Na Figura 27, está apresentado o perfil de redução da DQO em função do tempo de sedimentação (15, 30, 45 e 60 minutos) para o ensaio 6, o qual obteve o melhor resultado de remoção para este parâmetro.

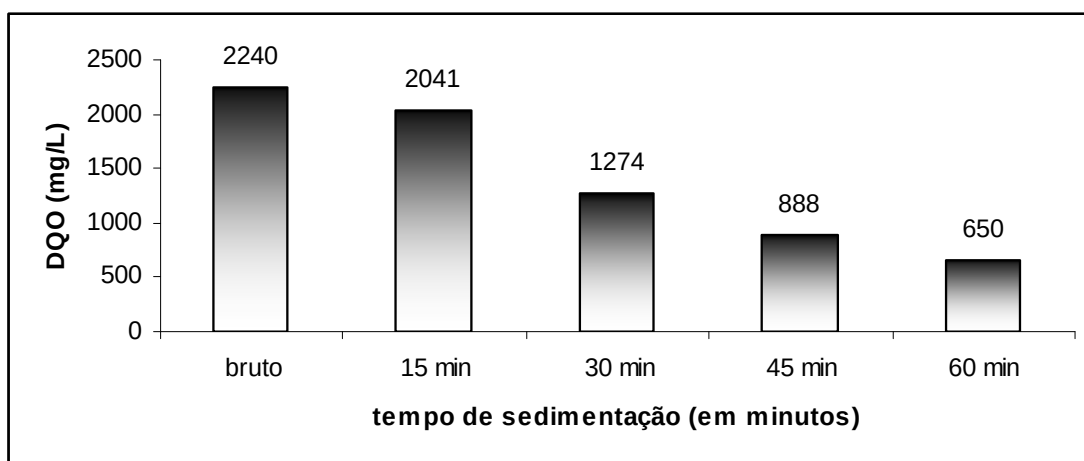


Figura 27: Perfil de redução da DQO de acordo com o tempo de sedimentação.

O perfil de redução apresentado pela Figura 27 mostra os seguintes percentuais de redução conforme o tempo: 8,88% (15 min); 43,12% (30 min); 60,35% (45 min) e 70,98% (60 min).

A DQO é um parâmetro indispensável nos estudos de caracterização de esgotos sanitários e de efluentes industriais. Segundo CETESB (2011) pode ser definida como a

quantidade de oxigênio necessária para oxidação da matéria orgânica de uma amostra por meio de um agente químico.

A explicação para os bons resultados de remoção de DQO pelo processo de coagulação encontra consistentes fundamentos nas considerações de Hess (1962). O autor esclarece que a maior parte da matéria orgânica existente nesses líquidos residuários está sob forma dissolvida ou em suspensão coloidal, de maneira que a adoção de técnicas de tratamento por decantação simples ou natural não logram efeitos desejados, os quais por sua vez são possíveis por técnicas de coagulação/floculação conforme serão apresentados doravante.

Em um dos trabalhos que denotam a capacidade de remoção de DQO por coagulação são dirigidas pelas investigações de Lima et al. (2009). Esses autores conseguiram obter uma eficiência de redução da DQO da manipueira tratada de 91% (de 33.440 para 3.040 mgO₂ L⁻¹), sob condições de pH 8 e na presença do tanino 1 mL L⁻¹ e do Polipan 0,030 mg L⁻¹. Os autores identificaram que o fator que mais influenciou a resposta de forma negativa (redução da DQO) foi o pH em nível básico, da mesma forma como foi para a turbidez, já discutido anteriormente.

Segundo Prado & Pawlowsky (2003), dentre todas as tecnologias de tratamento estudadas, identificou a coagulação utilizando quitosana como sendo o tratamento menos eficaz na redução da DQO, apresentando uma taxa de redução em torno de 29%. O tratamento empregado mais eficiente foi a microfiltração (redução de 53%), seguido da centrifugação (redução de 47%) e do filtro prensa (redução de 46%).

Oliveira et al. (2001) utilizando o Policloreto de Alumínio (50 mg L⁻¹) como coagulante obtiveram uma taxa de redução de DQO em torno de 86% (de 14.866 para 1.960 mg L⁻¹ de DQO), percentual consideravelmente próximo ao do presente estudo. Importante destacar que para os ensaios de coagulação Oliveira et al. (2001) lançaram mão de auxiliares de floculação, mais especificamente um polieletrólito natural usado numa concentração de 2,5 mg L⁻¹, o que representa um custo adicional ao processo. Além disso, foi necessário ajustar o pH do efluente para 8,0, em função da faixa mais restrita de atuação deste tipo de coagulante, o que não acontece para a Moringa, a qual pode ser empregada numa ampla faixa de pH sem afetar em grande escala sua eficiência.

Souza & Pawlosky (1998) em seus estudos de recuperação de subprodutos de manipueira por coagulação aplicando quitosana como coagulante constataram uma redução máxima de DQO de 23,5% (de 85.400 para 65.330 mgO₂ L⁻¹). Para obtenção deste percentual o tempo de sedimentação necessário foi de 20 minutos, tempo esse que em

termos do presente estudo (Figura 27) representaria uma remoção aproximadamente de 20%, praticamente idêntico ao encontrado pelos autores.

Em geral, como é possível observar a partir dos resultados obtidos no presente estudo bem como de outros trabalhos (Tabela 22), a utilização da solução de M.O. como coagulante demonstra grande capacidade de reduzir a matéria orgânica em diferentes níveis no tratamento de efluentes. No entanto, o uso de coagulante de *Moringa* na tentativa de redução de matéria orgânica no tratamento de águas superficiais para abastecimento humano tende a ser restringido, pois segundo Ndabigengesere & Narasiah (1998) e Borba (2001), a adição desse tipo de coagulante pode contribuir no aumento da concentração de matéria orgânica, em função da presença de proteínas na solução. Ndabigengesere & Narasiah (1998), em levantamento das características do extrato aquoso bruto das sementes de *Moringa oleifera* quantificaram uma concentração de 15.000 mgO₂ L⁻¹ de DQO.

Esse aumento não tende a ocorrer em águas residuárias devido ao balanço de remoção de grande quantidade de matéria orgânica presente no efluente em relação ao relativo pequeno volume adicionado de coagulante para promover tal remoção, o que não acontece para o tratamento de águas de abastecimento, onde a concentração de matéria orgânica é relativamente muito menor.

Tabela 22: Resultados obtidos de eficiência de remoção de DQO, em diferentes estudos realizados.

Processo	DQO efluente bruto (mgO ₂ L ⁻¹)	Eficiência de Remoção (%)	Referência
Coagulação de efluente de fecularia utilizando tanino e auxiliar de floculação	33.440	91	Lima et al. (2009)
Coagulação de efluente de fecularia utilizando PAC e polieletrólitos	14.866	86	Oliveira et al. (2001)
Coagulação de efluente de laticínio utilizando <i>Moringa oleifera</i>	1.925 – 2.370	59,6	Schmitt (2010)
Coagulação de efluente de fecularia utilizando quitosana	85.400	20 - 30	Souza & Pawlowsky (1998)
Coagulação de efluente de fecularia utilizando <i>Moringa oleifera</i>	2.240	70,98	Presente estudo

Assim como no presente estudo, Schmitt (2010) também utilizou o extrato de *Moringa oleifera* como coagulante em seus estudos com efluentes de laticínio. A autora conseguiu alcançar uma remoção máxima de DQO em torno de 60%. A solução salina utilizada em sua pesquisa foi o KCl a $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, numa concentração de 1300 mg L^{-1} de MO, enquanto que no presente estudo a concentração de MO para obtenção de resultados similares foi de 2400 mg L^{-1} .

De modo geral, analisando a Tabela 22 e as respectivas eficiências de remoção auferidas, seria natural apontar uma vantagem para os estudos de Lima et al. (2009) e Oliveira et al. (2001) com relação aos percentuais de remoção do presente estudo. No entanto, alguns pontos merecem uma abordagem mais prática, como por exemplo, com relação aos materiais utilizados por Lima et al. (2009), onde o custo do tratamento através do uso de “Tanfloc” (tanino) e “Polipan” (auxiliar de floculação) é indiscutivelmente superior aquele praticado pelo tratamento tão somente por extratos de *Moringa oleifera*. Já do ponto de vista do uso do PAC por Oliveira et al. (2001), importante anotar que o uso do referido coagulante não dispensa do ajuste de pH, exigência essa que pelos ensaios realizados com M.O. não é necessária, o que segundo Schmitt (2010), representa uma vantagem operacional e financeira muito importante em todo o contexto.

Além disso, segundo Bhatia et al. (2007), o volume de lodo produzido usando esse coagulante (MO) é consideravelmente menor comparado ao alumínio utilizado por Oliveira et al. (1999) e não apresenta problema para ser descartado, pois de acordo com Katayon et al. (2007), o lodo gerado a partir de *Moringa* é facilmente biodegradado, logo apresentando baixo risco ambiental.

Assim, analisando os valores de remoção de DQO, verifica-se que o tratamento por coagulação com *Moringa* pode ser usado como tratamento primário para o efluente de feculárias. Isto, de acordo com Souza & Pawlowsky (1998), reduziria significativamente a carga poluidora deste resíduo e consequentemente os custos para o tratamento do mesmo, que segundo Sperling (1996), são devidos à necessidade de aquisição de grandes áreas para construção de lagoas de estabilização, cujo tamanho é também dependente da carga orgânica do efluente.

Ainda sob essa conjuntura, Feiden (2001), registra que a localização de muitas indústrias no Oeste do Paraná também não é adequada para a implantação de um sistema de lagoas, por estarem situadas em locais baixos, muitas vezes às margens de rios ou riachos. Desta forma, a falta de espaço para implantar lagoas de tamanho e forma apropriadas também impõe, em alguns casos, a adoção de práticas complementares para

que as mesmas cumpram a sua finalidade. Neste sentido, o tratamento físico-químico por coagulação com sementes de MO é uma alternativa que auxilia na solução de problemas desta natureza.

4.2.4 Remoção de Íon Cianeto

Os resultados dos ensaios de coagulação indicam que o método empregado é capaz de remover o íon cianeto, apresentando uma faixa de remoção de 3,48% a 13,04%. O maior percentual nesta redução residiu no ensaio 7 (2400 mg L^{-1} e 1 mol L^{-1}), sendo que a menor taxa de eficiência foi encontrada no ensaio 11 (2400 mg L^{-1} e $1,7 \text{ mol L}^{-1}$).

A seguir na Tabela 23 (tabela de efeitos) estão apresentados os coeficientes das variáveis analisadas e seus respectivos efeitos principais e de interação que são considerados significativos em um intervalo de confiança de 95%. A referida tabela também permite a obtenção dos valores do erro padrão, p-valor e estatística “t”.

Tabela 23: Efeitos e coeficientes de regressão para a remoção de íon cianeto, para intervalo de confiança de 95%.

Variáveis	Efeito	Erro padrão Erro puro	t(2)	p-valor	Coeficiente	Erro padrão Coeficiente
<i>Intercepto</i>	0,102750	0,013824	7,43251	0,017625	0,102750	0,013824
MO (L)	-0,014031	0,016958	-0,82741	0,495013	-0,007015	0,008479
MO (Q)	-0,031408	0,020214	-1,55381	0,260453	-0,015704	0,010107
NaCl (L)	0,003953	0,017018	0,23226	0,837936	0,001976	0,008509
NaCl (Q)	-0,058354	0,020450	-2,85349	0,104004	-0,029177	0,010225
MO (L) x NaCl (L)	-0,032609	0,023946	-1,36176	0,306378	-0,016304	0,011973

Pela análise da Tabela de efeitos é possível verificar que nenhum termo, considerando o intervalo de confiança de 95%, influencia significativamente a remoção de íon cianeto.

O Diagrama de Pareto (Figura 28) ilustra graficamente os resultados da Tabela 23 de forma padronizada, onde a linha vermelha tracejada representa o nível de significância de 5%.

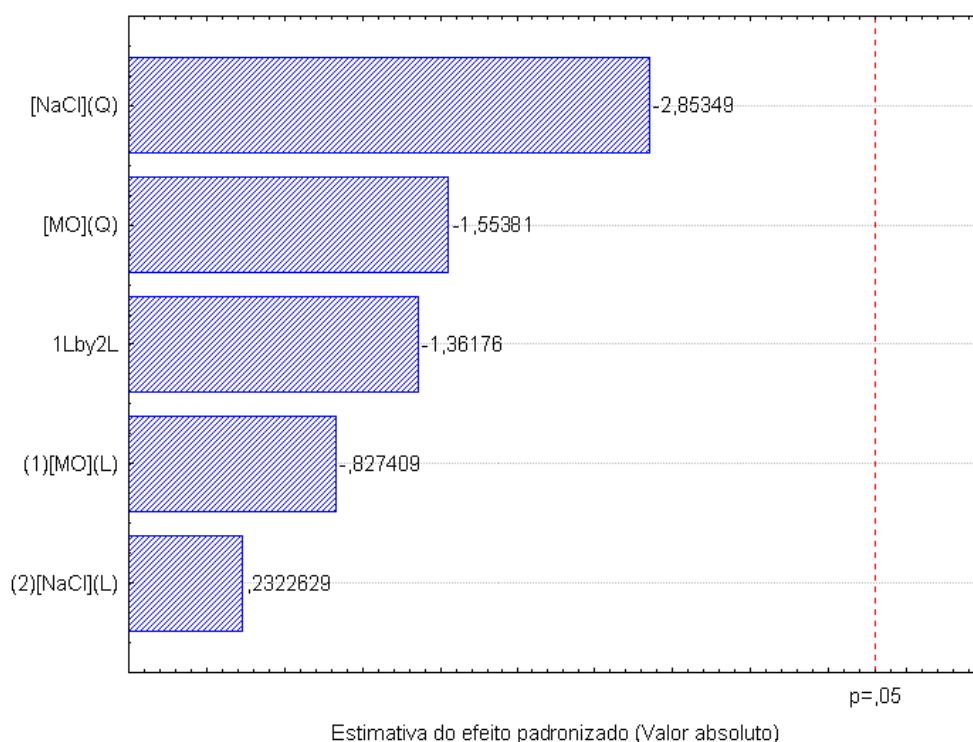


Figura 28: Diagrama de Pareto para o processo de remoção de íon cianeto, com 95% de intervalo de confiança.

Para fins de validação do modelo proposto é indicada a análise gráfica dos resíduos. Assim, através da Figura 29, observa-se que os resíduos distribuem-se de forma aleatória em torno do zero (para os valores preditos) e constata-se a ausência de *outliers* (nenhum ponto fora da faixa de -2 a +2). Desta forma, é possível utilizar o teste F para verificar a validade do modelo com vistas à utilização das superfícies de resposta para prever o comportamento do processo.

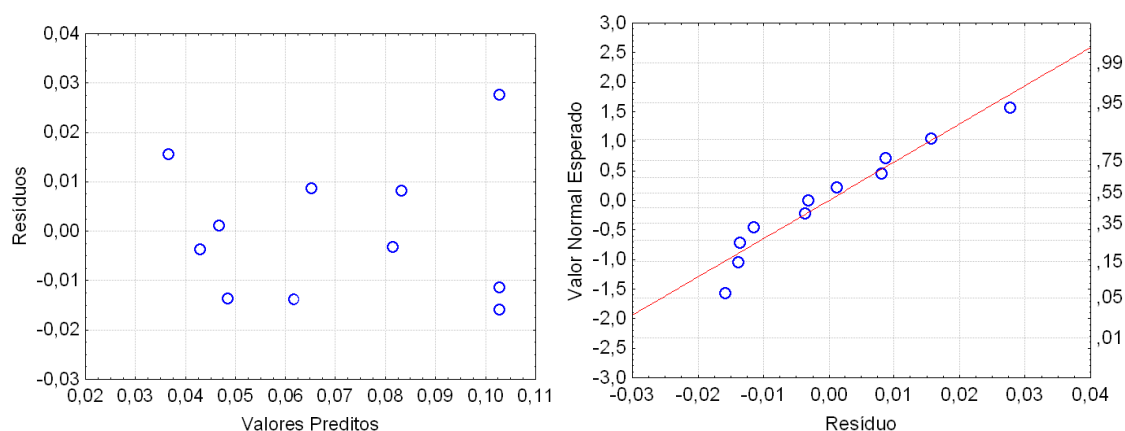


Figura 29: Resíduos do modelo obtido pelo planejamento DCCR. Gráfico dos resíduos versus valores preditos (à esquerda); Gráfico da probabilidade normal dos resíduos (à direita).

Para a realização do Teste F e conseqüente avaliação da validade do modelo lança-se mão da Tabela 24, a qual apresenta a análise de variância (ANOVA) para a resposta íon cianeto. Este método de análise de variância é o mais utilizado para se avaliar numericamente a qualidade do ajuste de um modelo, fazendo um exame dos resíduos do modelo.

Tabela 24: Análise de variância para a resposta íon cianeto (intervalo de confiança de 95%).

Fonte de variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F
Modelo (a)	0,006490	5	0,001298	3,35
Falta de ajuste (b)	0,000787	3	0,000262	0,45
Erro puro (c)	0,001147	2	0,000574	
Resíduo (b + c)	0,001934	5	0,000387	
Total (a + b + c)	0,008424	10		

Nota: $F_{\text{tab}}(5;5;0,05) = 5,05$ $R^2 = 77,05\%$

Por meio da Tabela 24, o valor obtido para F_{calc} é igual a 3,35. Sendo este valor menor que $F_{\text{tab}} = F_{(5; 5; 0,05)} = 5,05$, condição que indica que a regressão não ajusta os pontos obtidos de forma satisfatória e confiável. Essa condição pode ser encontrada por meio da análise do valor do coeficiente de regressão ($R^2 = 77,05\%$), o qual evidencia uma baixa correlação. Em termos do teste para a falta de ajuste o $F_{\text{tab}}(3;2;0,05) = 19,16$, logo F_{calc} é menor que F_{tab} , isto é, considera-se o modelo válido, pois a falta de ajuste não é significativa. No entanto, como o teste para a regressão concluiu que o modelo não é significativo toma-se a decisão de rejeitar o modelo.

Na figura 30 está ilustrada a superfície de resposta e o gráfico de contorno para o processo de remoção de íon cianeto.

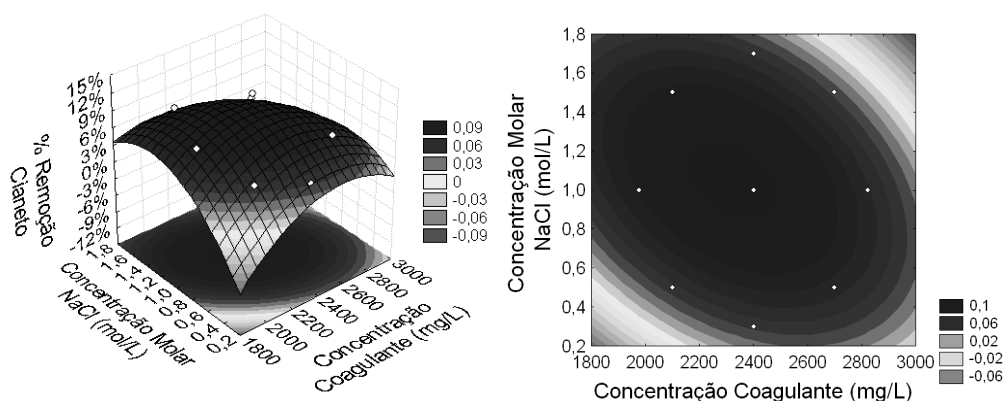


Figura 30: Superfície de resposta (à esquerda) e gráfico de contorno (à direita) para remoção de íon cianeto segundo planejamento DCCR.

A Figura 30 apresenta o efeito da concentração de coagulante e da concentração molar da solução salina sobre a remoção cianeto livre. Verifica-se que as melhores condições de remoção residem nas faixas de 0,8 a 1,4 mol L⁻¹ para a concentração molar da solução salina e 2000 a 2500 mg L⁻¹ para efeitos da concentração do coagulante de Moringa.

A seguir na Figura 31, está apresentado o perfil de redução do íon cianeto em função do tempo de sedimentação (15, 30, 45 e 60 minutos) para o ensaio 7, cujo obteve o melhor resultado de remoção para este parâmetro.

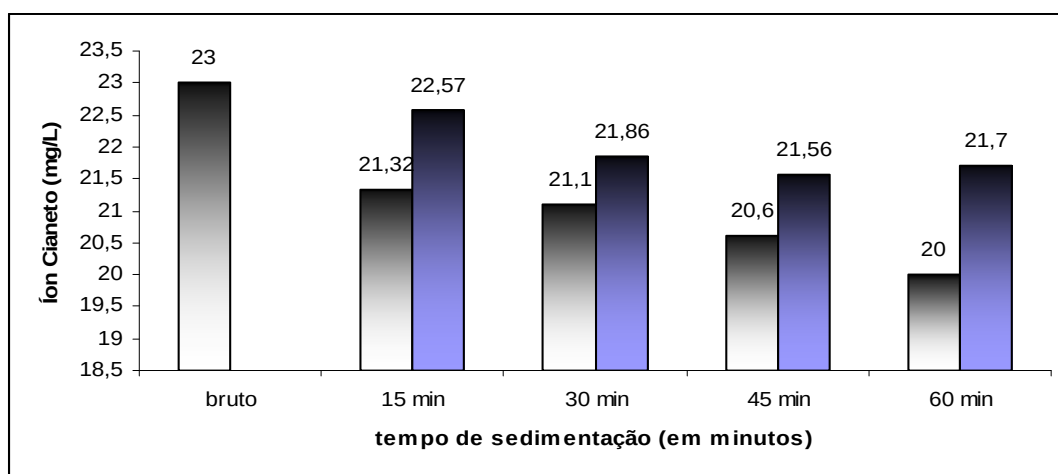


Figura 31: Perfil de redução do íon cianeto de acordo com o tempo de sedimentação. Os diagramas em azul representam os valores do controle.

O perfil de redução apresentado pela Figura 31 mostra os seguintes percentuais de redução conforme o tempo: 7,30% (15 min); 8,26% (30 min); 10,43% (45 min) e 13,04% (60 min). No gráfico da Figura 31, as barras em azul representam o controle, ou seja, sem nenhum tipo de tratamento, considerando apenas a ocorrência do fenômeno da degradação natural do cianeto, o qual em supostas circunstâncias pode se constituir em um fator predominante na dinâmica de redução dos níveis de íon cianeto presente no efluente.

Xu et al. (2005) avaliaram, dentre outros parâmetros, a remoção de cianeto livre de efluentes de praziquantel (fármaco anti-helmíntico). Neste estudo, os autores propõem a utilização conjunta de duas tecnologias de tratamento. Um deles é o sistema conhecido por GMA (absorção gasosa em membrana), considerada uma tecnologia nova desenvolvida para aplicação em tratamentos de efluentes com a presença de cianeto. À essa tecnologia é integrada também uma etapa prévia por coagulação, devido a característica destes efluentes de apresentarem alta concentração de colóides, utilizando como coagulante o Policloreto de Alumínio (PAC).

Os autores conduziram os ensaios de coagulação utilizando distintas concentrações do PAC – faixa de 0,0 a 2,5 g L⁻¹. Ao final dos ensaios verificaram as seguintes condições ótimas de coagulação: 0,5 g L⁻¹ de PAC; pH 10; tempo de mistura rápida de 3 minutos a 140 rpm, tempo de mistura lenta a 40 rpm, com tempo de sedimentação de 15 minutos.

O resultado de remoção de cianeto livre obtido foi considerado pelos autores como não significativo, apresentando uma concentração final 3154 mg L⁻¹, contra uma concentração do efluente bruto de 3180 mg L⁻¹, isto é, uma redução menor que 1%. Por outro lado, o sistema GMA foi capaz de remover 99,9% de cianeto livre.

Oliveira et al. (2001) investigaram processos de coagulação/floculação/sedimentação aplicados como uma etapa de pré-tratamento aos reatores biológicos em condições anaeróbias e aeróbias de efluentes de processamento de farinha da mandioca. Para a coagulação lançou-se mão de coagulante a base de alumínio, bem como polieletrólitos como auxiliares de floculação.

Para os ensaios de coagulação, Oliveira et al. (2001) adicionaram concentrações de 50 mg L⁻¹ de sulfato de alumínio e de 2,5 mg L⁻¹ de polieletrólito natural extraído de cactos *Cereus peruvianus*. As condições seguidas foram: tempo de agitação de 5 minutos a 100 rpm, com período de sedimentação de 15 minutos, em pH 8,0 (ajustado). O efluente bruto apresentou uma concentração ácido cianídrico de 400 mg L⁻¹. Após os ensaios de coagulação as concentrações variavam em torno de 14 a 18 mg L⁻¹.

A Tabela 25 a seguir contempla alguns resultados da literatura para a remoção de íon cianeto por diversos tratamentos.

Tabela 25: Resultados obtidos de eficiência de remoção de íon cianeto, em diferentes estudos realizados.

Processo	Íon Cianeto efluente bruto (mgCN ⁻ L ⁻¹)	Eficiência de Remoção (%)	Referência
Coagulação de efluente de praziquantel utilizando PAC	3180	Praticamente nula	Xu et al. (2005)
Tratamento de efluente de praziquantel por sistema de GMA (<i>gas membrane absorption</i>)		99,9	
Coagulação de efluente de fecularia utilizando PAC e polieletrólitos	400*	95	Oliveira et al. (2001)
Tratamento de efluente de fecularia por sistema de lodo ativado com inóculo de <i>Azotobacter vinelandii</i>	86	70 - 90	Kaewkannetra et al. (2009)
Tratamento anaeróbio de efluente de processamento de mandioca com separação de fases (acidogênica e metanogênica)	15	96,7	Tavares et al. (1997)
Coagulação de efluente de fecularia utilizando <i>Moringa oleifera</i>	23	13,04	Presente estudo

* Concentração de ácido cianídrico (HCN)

Como já verificado anteriormente, a faixa de remoção do íon cianeto foi de 3,48% a 13,04%, valores considerados baixos, desta forma o tratamento primário de coagulação/floculação utilizando a *Moringa oleifera* mostra-se insuficiente para remoção de íon.

Portanto, os resultados obtidos por Xu et al. (2005) pelo processo de coagulação demonstram, assim como os resultados obtidos no presente estudo, que a influência do processo de coagulação na remoção de íon cianeto é pouco eficiente. Diante disso, observa-se a necessidade de um subsequente tratamento secundário que possa remover o íon cianeto do efluente gerado em fecularias.

4.2.5 Desejabilidade Global (*Desirability*)

Em razão de ter mais de uma variável de resposta – turbidez, cor aparente, DQO e íon cianeto – e se ter interesse em encontrar os valores operacionais ótimos das variáveis

independentes (concentração do coagulante e concentração molar da solução salina) que satisfaçam simultaneamente todos os requisitos necessários às variáveis dependentes, o software STATISTICA™ utiliza a abordagem da função *Desirability* (Desejabilidade). Com este artifício, a otimização simultânea de todas as variáveis de respostas maximiza-se num único valor, denominada desejabilidade global. A Figura 32 demonstra a faixa ótima de trabalho pela superposição das curvas de nível para as respostas avaliadas nos ensaios de coagulação/floculação.

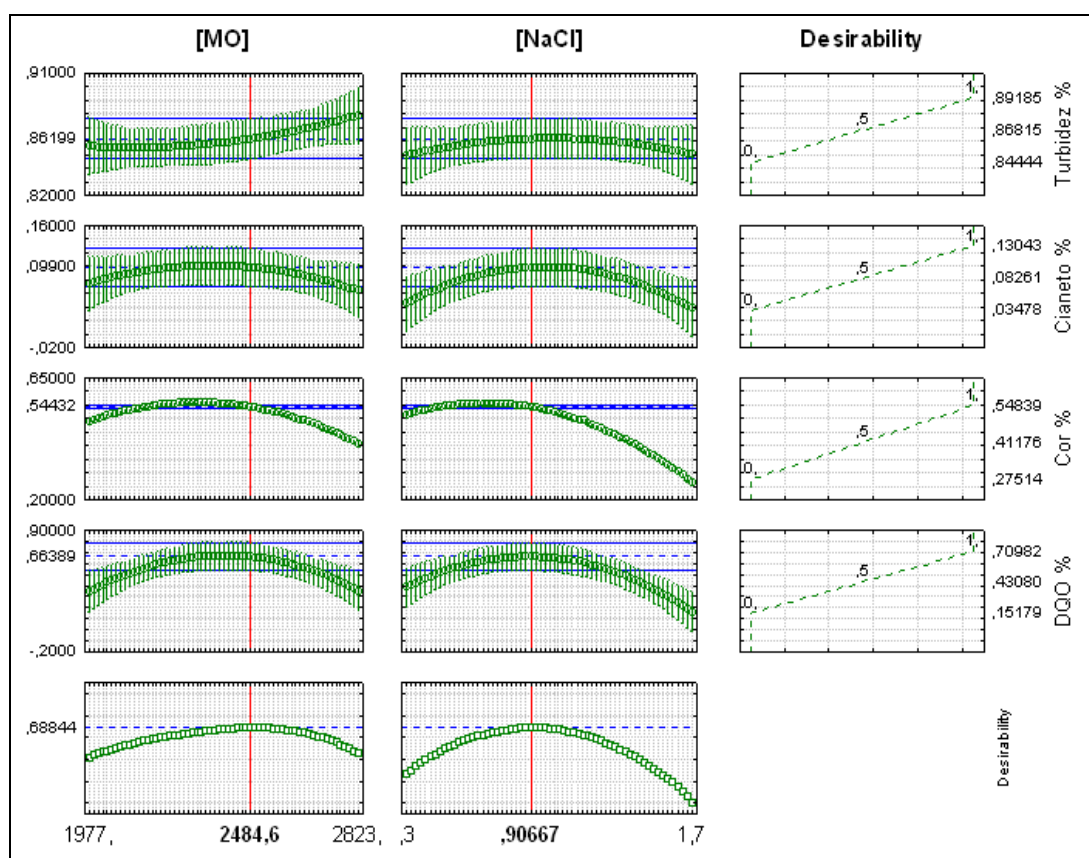


Figura 32: Gráficos estatísticos para a função *desirability* global.

Ao observar a Figura 32 é possível apontar o seguinte conjunto de condições que maximiza a desejabilidade global (0,6884):

- Concentração da solução coagulante: 2484,6 mg L⁻¹;
- Concentração da solução salina (NaCl): aproximadamente 0,9 mol L⁻¹.

Nessas condições as 4 variáveis de resposta – turbidez, cor aparente, DQO e íon cianeto – devem apresentar valores de remoção de 89,16%, 54,43%, 66,39% e 9,9%, respectivamente.

Logo abaixo, na figura 33 é possível visualizar as amostras antes do tratamento (efluente bruto) e após o processo de coagulação/floculação (efluente tratado).

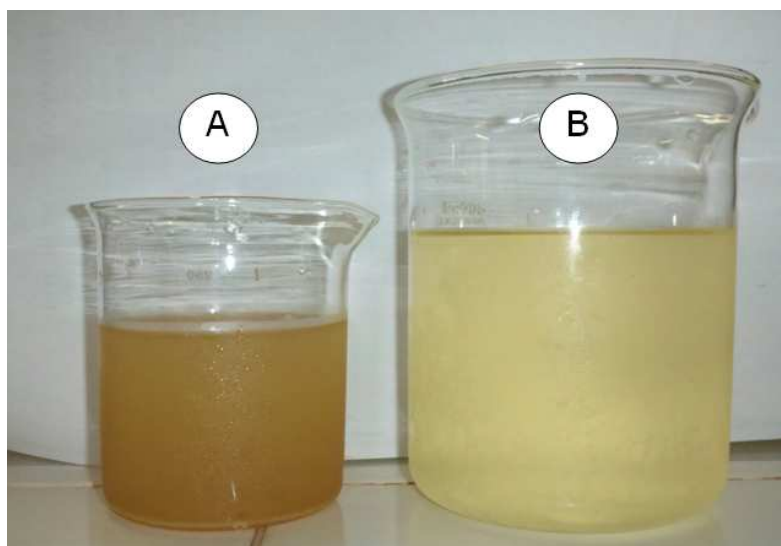


Figura 33: Efluente bruto (A) e o efluente tratado, por coagulação/floculação (B).

Na Tabela 26 está exposto um resumo global dos resultados obtidos experimentalmente pelos ensaios de coagulação/floculação para os parâmetros-alvos.

Tabela 26: Resumo dos resultados obtidos com os ensaios de coagulação/floculação.

Parâmetro	Concentração final	Remoção máxima (em %)	Condições de ensaio	
			Concentração coagulante M.O. (mg L ⁻¹)	Concentração molar NaCl (mol L ⁻¹)
Turbidez	186 NTU	89,19	2823	1,0
Cor Aparente	2380 unid. Pt-Co	54,84	2400	1,0
DQO	650 mgO ₂ L ⁻¹	70,98	2400	1,0
Íon Cianeto	20 mg L ⁻¹	13,04	2400	1,0

Até aqui as discussões realizadas trataram essencialmente das variáveis dependentes (turbidez, cor aparente, DQO e íon cianeto). Entretanto, as próximas linhas deter-se-ão na tentativa de fundamentar e explicar o motivo de alguns resultados sob a ótica das variáveis independentes (concentração do coagulante e a concentração molar de NaCl), que se mostraram significativamente importantes para o entendimento dos resultados.

Por meio da revisão bibliográfica ficou conhecido que a ação da *Moringa oleifera* como coagulante é atribuída às proteínas catiônicas solúveis em água presentes nas

sementes. No entanto, superdosagens deste coagulante podem afetar a eficiência do processo de coagulação, de modo que uma quantidade ideal a ser dosada nos ensaios é esperada. A ocorrência desta observação pode ser evidenciada no presente estudo ao se fazer uma análise da Tabela 26, a qual mostra que para os parâmetros Cor Aparente, DQO e Íon Cianeto a concentração do coagulante ideal foi de 2400 mg L^{-1} , valor que reside na porção central da faixa estudada de 1977 a 2823 mg L^{-1} . A princípio, poderia se imaginar que a eficiência máxima seria auferida com concentrações cada vez mais altas, no entanto, ficou comprovado que superdosagens prejudicam a ação do coagulante.

Essas constatações são corroboradas por investigações de Ndabigengesere et al. (1995), os quais descobriram que o grau de coagulação, medido pelo potencial Zeta, pelo uso de coagulantes a base de *Moringa* pode ser afetado por superdosagens. Os autores observaram que adições acima da dosagem ótima de 500 mg L^{-1} – potencial Zeta de 0 mV (grau máximo de coagulação) – acarretou uma reversão do potencial zeta para +4 mV, o que, de acordo com Di Bernardo & Dantas (2005), representa um excesso de íons positivos no meio, fazendo com que os colóides tornem-se carregados positivamente.

Quanto a turbidez, embora não tenha sido tratada nesta discussão acerca das consequências advindas da superdosagem (em função da melhor remoção ter sido obtida em um dos extremos da faixa estudada, isto é, sem otimização), é provável que as mesmas considerações feitas anteriormente com os outros parâmetros possam ser lançadas para o estudo da turbidez, embora obviamente numa concentração de coagulante superior daquela utilizada no presente estudo. Outros autores conseguiram também retratar o fenômeno da superdosagem em estudos de redução de turbidez; tal como Arantes (2010), que ao avaliar o emprego de sementes de *Moringa* no tratamento de águas para abastecimento humano em zonas rurais, verificou que para determinada faixa de turbidez existe uma dosagem ótima de coagulante, sendo que dosagens superiores a esta promovem o aumento da turbidez, constatação também já efetuada por Muyibi & Evison (1995). Tais autores atribuem este fato a reestabilização ou reversão de cargas das partículas desestabilizadas devido ao baixo número de partículas coloidais frente ao excesso de íons positivos (proteínas catiônicas) no meio.

Do ponto de vista da concentração molar da solução salina, o fato de a concentração de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ter sido identificada como a mais eficiente nos estudos de remoção para todos os parâmetros pode ser atribuído aos níveis de concentração de sal utilizado para extração do componente ativo da *Moringa*. A explicação para isso, segundo Prasad (2009), pode provavelmente ser o efeito conhecido como “salting-out”, que tem

como princípio de que as proteínas são menos solúveis em concentrações elevadas de sal, pois a solubilidade de uma proteína depende da quantidade de água disponível ao redor de seus grupos iônicos (quanto menor for o número de moléculas de água, menor será a solubilidade).

O fenômeno “salting-out”, em outras palavras indica que quando a concentração de sal aumenta, algumas das moléculas de água são atraídas pelos íons de sal, o que diminui o número de moléculas de água disponível para interagir com a parte carregada da proteína. Como resultado do aumento da demanda por moléculas de solvente, as interações proteína-proteína são mais fortes que as interações solvente-soluto; desta forma as moléculas de proteína coagulam, formando interações hidrofóbicas com o meio. A concentração de sal necessária para que a proteína seja precipitada da solução difere de proteína a proteína.

Importante registrar que o efeito “salting-out” foi observado visualmente na preparação dos coagulantes do corrente trabalho, de tal maneira que os coagulantes com concentrações molares de 1,5 e 1,7 mol L⁻¹ apresentaram 2 (duas) fases de mistura, sendo perceptível na parte superior do béquer uma fase mais cristalina correspondente à solução salina, e na parte inferior uma fase mais turva e esbranquiçada correspondente ao extrato de *Moringa oleifera*. Essa heterogeneidade da mistura era esperado numa suposta situação de baixa solubilidade das proteínas, pois as proteínas da MO, segundo Ndabigengesere et al. (1995), possuem um peso molecular de 13.000 Da, contra um peso molecular da água em torno de 18 Da. Okuda et al. (1999) observou esse fenômeno quando desenvolvia um processo de purificação do mesmo coagulante.

Madrona et al. (2010), ao constatarem que a remoção de compostos que dão cor e turbidez à matriz aquosa pode ser influenciada pela quantidade de proteína extraída das sementes de M.O. e também pela quantidade de sal presente no coagulante, analisaram em seus ensaios diferentes concentrações de soluções de KCL (0,01; 0,1 e 1,0 mol L⁻¹). Os autores observaram que com a concentração de 0,1 mol L⁻¹ de KCL a solução de M.O. tinha a mesma quantidade de proteína que na solução de MO extraída com KCl 1,0 mol L⁻¹, embora a que apresentou melhores resultados foi a solução de MO extraída com KCl 1,0 mol L⁻¹. Esses resultados obtidos são asseverados por aqueles encontrados por Okuda et al. (1999), onde apesar de não constatar diferenças significativas na eficiência da coagulação/floculação realizada com coagulante extraído com diferentes soluções salinas (NaCl, KCl, KNO₃, e NaNO₃), destacaram que ocorre um aumento na eficiência da coagulação quando o coagulante de MO é extraído com uma solução salina com concentração molar de 1,0 mol L⁻¹.

4.3 Ensaios de Adsorção com Solução Sintética de Íon Cianeto

Em razão dos resultados obtidos nos ensaios de coagulação/floculação terem se mostrados insuficientes para o íon cianeto optou-se por um tratamento subsequente com vistas à remoção em níveis de eficiências compatíveis às tecnologias tradicionais.

Desta forma, a seguir serão apresentados os resultados provenientes dos ensaios de adsorção, sendo avaliados neste estudo a influência das variáveis pH, dose de adsorvente e tempo de contato, conforme metodologia descrita em itens anteriores.

4.3.1 Efeitos do pH, Dose de Adsorvente e Tempo de Contato

O início dos experimentos de adsorção coube às investigações dos efeitos sobre o processo de adsorção de íon cianeto quando da variação do pH. Os resultados são apresentados na figura 34. Como mostrado nesta figura, a maior remoção de cianeto foi obtida em pH 2,0 (38%).

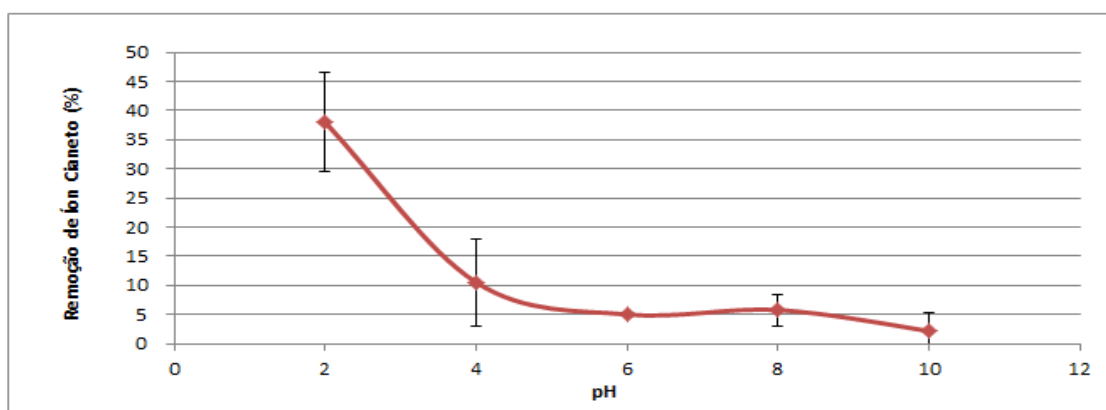


Figura 34: Influência do pH da solução (2 – 12) sobre a remoção de cianeto (dose macrófita = 2,0 g L⁻¹; [CN] = 50 mg L⁻¹; tempo de contato = 60 min).

A partir da figura 34, ficou claro que ao estudar o processo de adsorção, a taxa de remoção de cianeto foi maior para valores mais baixos de pH. Dash et al. (2008) ao investigarem a influência do pH na adsorção de ferrocianeto de potássio (K₄ [Fe(CN)₆]) sobre grânulos de carvão ativado também constataram que a maior eficiência foi obtida em pH ácido (3,5).

Segundo Dash et al. (2008) e Abreu et al. (2005), o efeito do pH sobre a adsorção pode ser atribuída a vários mecanismos, tais como interação eletrostática, complexação, troca iônica.

Em experimentos semelhantes ao do presente estudo, Moussavi & Khosravi (2010) identificaram a condição de pH 10 como aquela que melhor oferece potencial de remoção de íon cianeto. Nesse patamar de pH, mais de 99% de remoção de uma solução de 100 mg L⁻¹ de cianeto foram obtidos para uma dose de adsorvente de 1,5 g L⁻¹ depois de um tempo de contato de 60 minutos. Para isso, os autores utilizaram resíduos de casca de pistache verde como adsorvente. O pH_{pzc}¹ deste adsorvente é de 4,9, o que indica que o mecanismo de adsorção predominante é a troca iônica, pois CN⁻ é um íon nucleofílico, desta forma quando em contato com o adsorvente carregado negativamente (condição favorecida em pH superior a 4,9), liga-se com os grupos aniônicos funcionais presentes na superfície do adsorvente.

No presente estudo, emerge a compreensão de que o mecanismo predominante na adsorção seja diferente daquele anunciado por Moussavi & Khosravi (2010), tendo em vista que a melhor condição de pH para a remoção de cianeto residiu em 2,0, valor inferior ao pH_{pzc} da biomassa *Eichhornia crassipes*, que é 6,58, conforme investigações de Zheng et al. (2009). Isso quer dizer que valores de pH inferiores a 6,58 indicam que a superfície da macrófita apresenta cargas positivas. Portanto, sugere-se que o mecanismo predominante seja a interação eletrostática, devido ao fato de pH ácido induzir a protonação de grupos funcionais do adsorvente.

Neste sentido, considerando que a adsorção é predominantemente um fenômeno de superfície, a quantidade de superfície disponível para a adsorção – quantidade essa que pode ser traduzida em termos de massa de adsorvente – pode afetar significativamente a eficiência de adsorção, portanto o efeito da dose de biomassa de aguapé na remoção de cianeto foi investigado, como ficou indicado pelos ensaios realizados apresentados na tabela 10. A figura 35 ilustra a influência da dosagem de adsorvente na eficiência da adsorção do íon cianeto.

¹ O ponto de carga zero, pH_{pzc}, é definido como o pH em que a superfície de um adsorvente não tem qualquer carga líquida em solução.

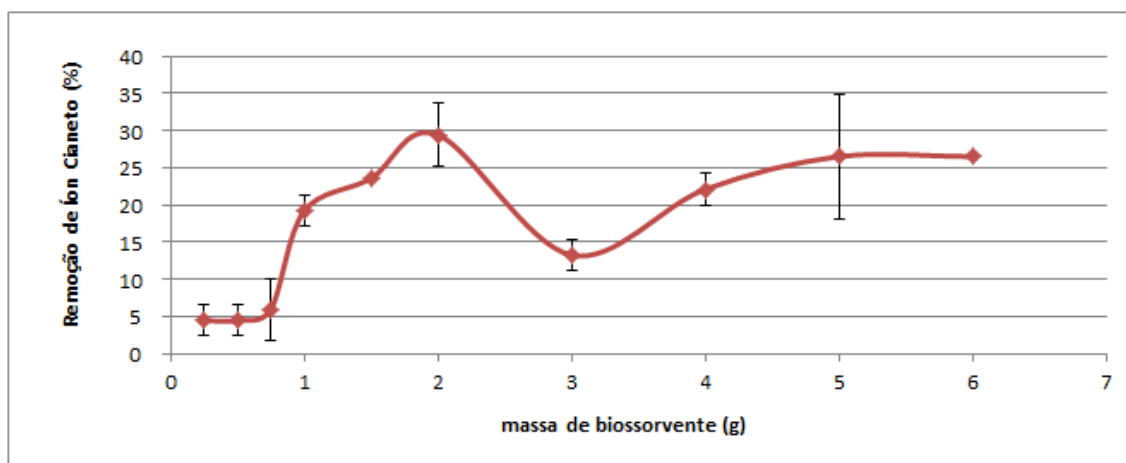


Figura 35: Influência da dosagem de adsorvente (0,25 – 6,0 g L⁻¹) sobre a remoção de cianeto (pH solução = 10; [CN] = 50 mg L⁻¹; tempo de contato = 60 min).

Como ilustrado na figura 35, a remoção de cianeto com uma dose de 2,0 g L⁻¹ foi de 29,41%; ponto que representa o ápice numa curva de crescimento na faixa de 0,25 a 2,0 g L⁻¹. Verificou-se que acréscimos de dosagem acima de 2,0 g L⁻¹ não repercutiram em maiores eficiências de remoção, aliás contrariamente ao esperado foram obtidos menores percentuais de remoção para a faixa de 3,0 a 6,0 g L⁻¹. De acordo com Moussavi & Khosravi (2010), a verificação do aumento da eficiência de adsorção com o aumento da dose de biomassa pode ser atribuído ao aumento da área superficial e por extensão, o maior número de sites de troca disponíveis para a interação com íons cianeto.

A seguir na figura 36 está apresentado o resultado para o teste cinético, o qual avalia a influência do tempo de contato sobre a remoção de íon cianeto sob condição de pH 2,0 e dosagem de adsorvente de 2,0 g L⁻¹, conforme foram identificados como as melhores condições em ensaios anteriores.

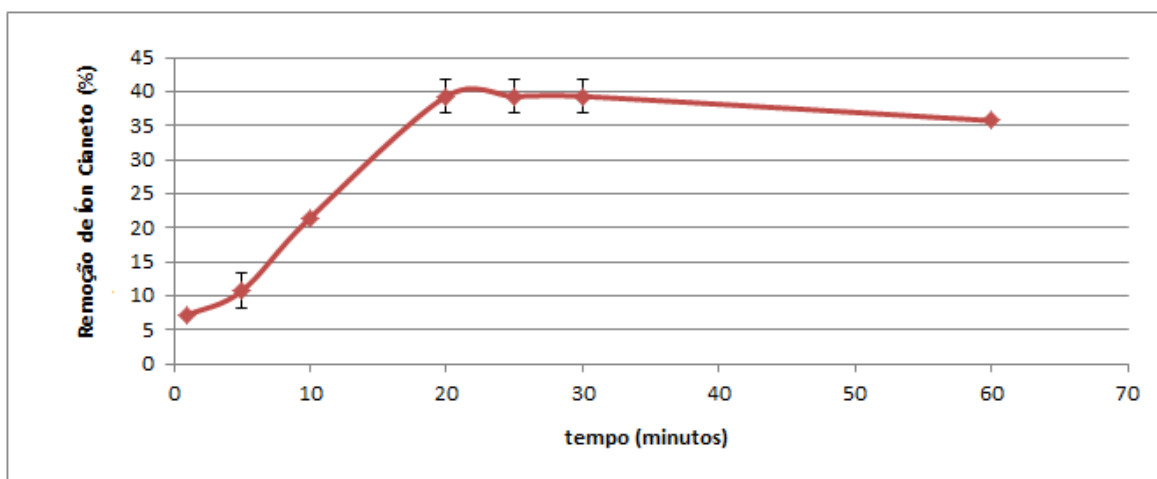


Figura 36: Influência do tempo de contato (1 – 60 min.) sobre a remoção de cianeto (dose macrófita = 2,0 g L⁻¹; [CN] = 30 mg L⁻¹; pH solução = 2,0).

De acordo com os resultados da figura 36 o percentual de adsorção máximo ocorre no tempo de 20 minutos, sendo que ao longo dos 40 minutos restantes o percentual apresenta um comportamento que indica certa tendência de estabilização.

Abreu et al. (2005) com uma solução de KCN (cianeto de potássio) de 30 mg L⁻¹ e utilizando aguapé como bioissorvente, obtiveram uma remoção de íon cianeto em torno de 80% nos primeiros 30 minutos de contato. Considerando que a degradação natural correspondeu a 33% de redução de CN⁻ conclui-se que a remoção efetiva pela macrófita é de 47%. No presente trabalho, utilizando o NaCN (cianeto de sódio), a remoção efetiva de íon cianeto para os 30 minutos foi de 34,6%, o que representa uma diferença em torno de 12% com relação a Abreu et al. (2005).

Em outro trabalho, Deveci et al. (2006) estabeleceram um tempo de contato de 22 horas utilizando carvão ativado como adsorvente. Com uma dosagem máxima de 4,5 g L⁻¹ a remoção de cianeto foi de aproximadamente 14% para uma solução de 100 mg L⁻¹ de CN⁻. Quando da prática de impregnação de cobre e prata sobre o carvão ativado foi observado um incremento significativo na performance no processo de adsorção, correspondendo a percentuais de remoção de 35,4% e 92,3%, respectivamente. Esse aumento da capacidade do carvão ativado pela impregnação de metal, segundo os mesmos autores, pode ser atribuído à formação de complexos metálicos de cianeto, conforme sugerem os cálculos de especiação para os complexos de cianeto de cobre e prata.

4.3.2 Cinética de Adsorção

Os dados cinéticos obtidos experimentalmente, sob condições de temperatura da solução em 30°C, pH 2,0 e dose de adsorvente de 2,0 g L⁻¹ para 50mL de solução, foram analisados e descritos com base em modelos de cinética de adsorção disponíveis na literatura. Essas informações e a modelagem cinética da bioadsorção do cianeto² pela macrófita *in natura* são apresentadas nas figuras 37 e 38, demonstrando a concentração e a quantidade removida em 60 minutos.

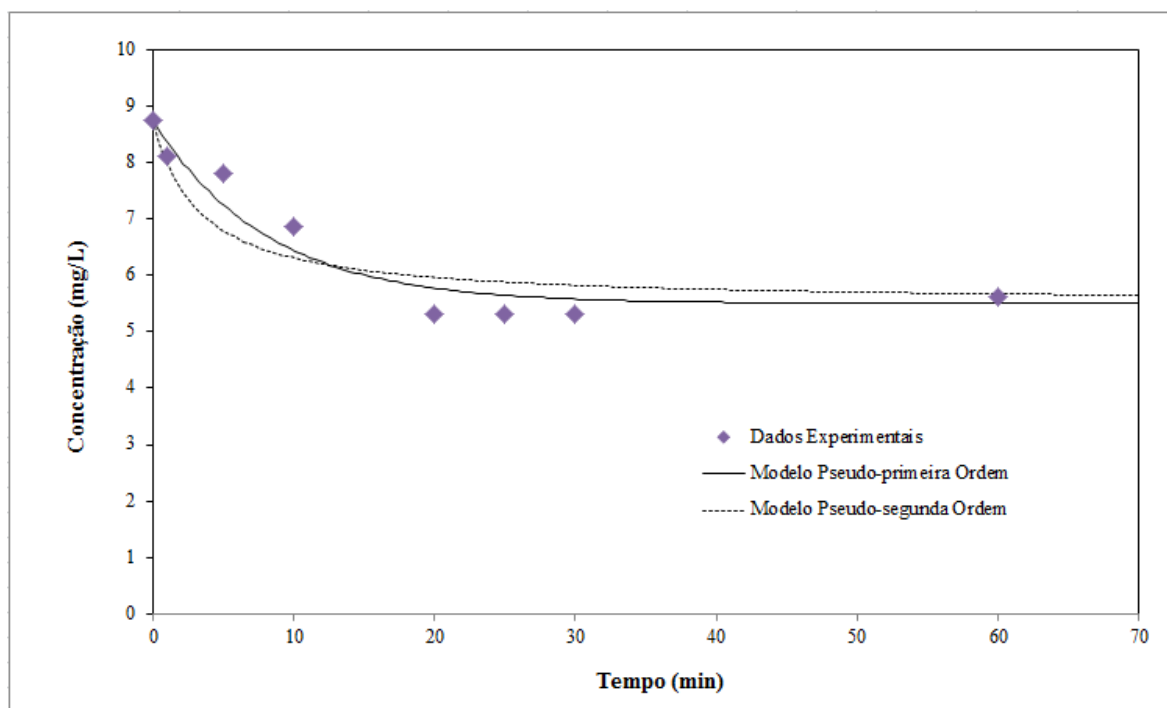


Figura 37: Ajuste dos dados experimentais e modelagem da bioadsorção do cianeto pela macrófita ([CN⁻] = 30 mg L⁻¹; pH 2,0; 100 rpm; Concentração de biomassa de 2,0 g L⁻¹; temperatura de 30°C).

Analisando os resultados apresentados na Figura 37, observa-se que o tempo necessário para a adsorção do íon cianeto atingir o equilíbrio é de aproximadamente 20 minutos. Esta investigação é de fundamental importância para o projeto de sistemas de tratamento de efluentes em batelada, pois assim pode-se determinar o tempo de equilíbrio e a velocidade em que ocorre a adsorção.

A Figura 38 mostra o aumento da concentração da fase sólida em função do tempo.

² Para o processo de modelagem cinética de adsorção o fenômeno de degradação natural do íon cianeto foi somado ao percentual total de remoção.

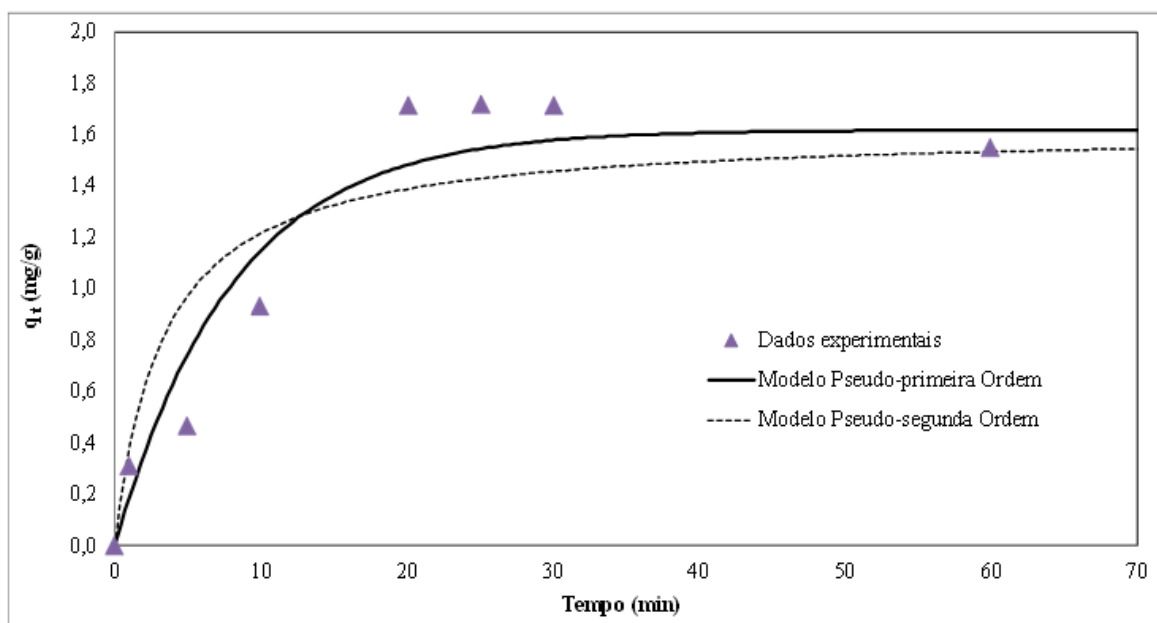


Figura 38: Ajuste dos dados experimentais e modelagem da biossorção do cianeto pela macrófita ([CN⁻] = 30 mg L⁻¹; pH 2,0; 100 rpm; Concentração de biomassa de 2,0 g L⁻¹; temperatura de 30°C).

Sob as condições de pH 2,0 um decaimento inicial rápido foi observado nos primeiros 10 minutos e, em torno de 20 minutos alcançou a condição de equilíbrio (Figura 38).

Como já explicado anteriormente, para o ajuste dos dados cinéticos dois modelos foram utilizados: o pseudo-primeira ordem e o pseudo-segunda ordem. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 27, por meio da qual estão discriminados os parâmetros obtidos do coeficiente de correlação (R^2) e as respectivas constantes das taxas de adsorção dos modelos (K_1 e K_2).

Tabela 27: Parâmetros obtidos para os modelos cinéticos.

Íon Cianeto (CN ⁻)	Modelo	T = 30° C
	1ª Ordem	$K_1 = 1,23718 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0,983253$
	2ª Ordem	$K_2 = 1,86640 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0,959163$

Pelos resultados apresentados na Tabela 27 pode-se observar que o modelo cinético pseudo primeira-ordem conseguiu representar apropriadamente o comportamento da cinética de remoção, pois apresentou um valor do coeficiente de correlação de 0,98, o que é considerado satisfatório. Assim como o modelo de pseudo 1ª ordem, o modelo de pseudo 2ª ordem também representou satisfatoriamente a cinética, apresentando um coeficiente de correlação em torno de 0,95.

4.4 Ensaio Combinado Coagulação/Floculação/Adsorção com Efluente Real

A partir de constatação dos resultados obtidos nos ensaios de adsorção foram adotados dois níveis de pH para o ensaio combinado. A primeira amostra foi submetida ao pH 2,0, haja vista a melhor eficiência de remoção conseguida nesse patamar. Salienta-se que os ajustes de pH foram realizados após o ensaio de coagulação/floculação³.

A segunda amostra operou sob pH natural. Essa diferença operacional de ajuste de pH assume grande importância, pois através disso é possível discutir o grau de influência em que o ajuste de pH condiciona ao fenômeno. Assim, os resultados encontram-se expressos na figura 39.

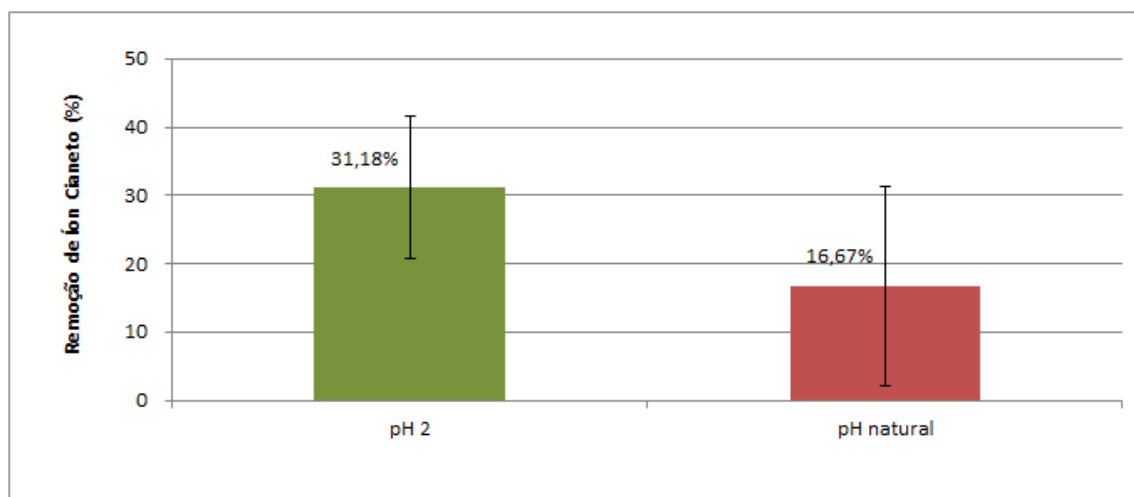


Figura 39: Capacidade de remoção de íon cianeto utilizando ensaio combinado (Coagulação/Floculação/Adsorção).

A análise da figura permite apontar a maior eficiência de remoção de íon cianeto para a amostra submetida aos ajustes de pH, perfazendo em torno de 31% de remoção. À amostra com pH natural coube uma redução de aproximadamente 16%, de modo que a diferença entre as amostras foi de 15%.

Em termos de concentração final, considerando que o efluente bruto apresentou uma concentração inicial de 20 mg L^{-1} de CN^- , os valores foram: para pH 2,0 a concentração final foi de $13,8 \text{ mg L}^{-1}$, enquanto que em condições naturais a concentração residiu em $16,7 \text{ mg L}^{-1}$. Tais concentrações estão aquém dos padrões de lançamento de efluentes previsto no artigo 16, inciso II, da Resolução CONAMA 430/2011, o qual estabelece para o íon cianeto o valor máximo permissível de $0,2 \text{ mg L}^{-1}$.

³ Concentração do coagulante: 2400 mg L^{-1} e concentração molar da solução salina: $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

Contudo, os resultados revestem-se de grande importância ao passo de que o processo de tratamento adotado foi eficiente para remoção de íon cianeto, embora em níveis acima do que a legislação ambiental prevê. Essa importância merece destaque em razão de algumas vantagens econômicas e ambientais.

Do ponto de vista econômico, o custo global do processo de tratamento do presente estudo é diminuto com relação a outras tecnologias de remoção de íon cianeto, tais como o sistema GMA apresentado por Xu et al. (2005) e o uso de adsorventes tradicionais – como o carvão ativado – abordados por Deveci et al. (2006) e Dash et al. (2008). Além disso, outra vantagem econômica responde pela maior rapidez em que o processo de remoção de íon cianeto é dotado quando da utilização de adsorventes, pois como visto, em poucos minutos obtém-se remoções significativas do cianeto, de tal modo que os processos subsequentes possam ser revistos e simplificados, tendo em vista a dinamização operacional do tratamento precedente. Um exemplo aplicável disso são as lagoas de estabilização existentes em feculárias, as quais são dimensionadas e projetadas de acordo com o tempo de residência necessário para a degradação de determinado poluente ou grupo de substâncias. Desta forma, tecnologias que viabilizem a adoção de um pré-tratamento são desejáveis pelo possível custo-benefício a ser proporcionado. Os custos-benefícios seriam gerados pelo fato de as lagoas de tratamento não mais exigirem grandes áreas de instalação numa situação de redimensionamento, isso acontecendo em função das concentrações de íon cianeto situarem-se em níveis mais reduzidos após os tratamentos precedentes, conforme os ensaios realizados do presente estudo, tornando o processo de degradação mais célere, repercutindo sobre o tamanho necessário para a construção de uma lagoa e a respectiva área de implantação.

Com relação às vantagens ambientais, o uso de materiais não convencionais, como os aguapés, tem sido um caminho interessante frente aos problemas de exploração de recursos naturais, pois no caso específico dessa planta aquática, seu uso tem possibilitado na solução ou minimização dos problemas decorrentes de sua grande proliferação em corpos d'água eutrofizados⁴, potencializando a capacidade reprodutiva deste tipo de espécie.

⁴ Eutrofização trata-se de um fenômeno causado pelo excesso de nutrientes (compostos químicos ricos em fósforo ou nitrogênio) em corpos hídricos, provocando um aumento excessivo de macrófitas aquáticas. Este aumento da biomassa pode levar a uma diminuição do oxigênio dissolvido, provocando a morte e consequente decomposição de muitos organismos, diminuindo a qualidade da água e eventualmente a alteração profunda do ecossistema aquático.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

O processo de tratamento por coagulação/floculação do efluente de fecularia conseguiu alcançar resultados consistentes para as variáveis de resposta Turbidez, Cor Aparente e DQO. Para o estudo da remoção de Íon Cianeto os resultados obtidos são pouco expressivos quanto a influência do processo de coagulação na redução dos níveis deste parâmetro.

Assim sendo, as principais conclusões a partir destes resultados são:

- As remoções máximas encontradas para as variáveis de resposta Turbidez, Cor Aparente, Íon Cianeto e DQO foram 89,19%, 54,84%, 13,04% e 70,98%, respectivamente;
- As condições de ensaio para as máximas remoções foram: concentração de MO de 2400 mg L⁻¹ para as variáveis Cor Aparente, DQO e Íon Cianeto. Para a Turbidez a concentração de MO ideal para a remoção dentro do intervalo estudado foi de 2823 mg L⁻¹. Em termos de solução salina a concentração ideal para obtenção de máximas remoções foi de 1,0 mol L⁻¹ para todas as variáveis;
- Nos testes de planejamento experimental por Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) os resultados sobre a influência das variáveis sobre o processo de remoção foram os seguintes: para a Turbidez nenhuma das variáveis analisadas teve influência significativa; em termos de Cor Aparente todas as variáveis (termos lineares e quadráticos) influenciaram significativamente; em relação a DQO apenas os termos quadráticos tiveram influência sobre o processo de remoção; para o Íon Cianeto apenas o termo quadrático da variável da concentração salina teve influência significativa;
- A partir da análise estatística do DCCR foi possível identificar pontos máximos de remoção das variáveis Cor Aparente, DQO e Íon Cianeto por meio da metodologia de superfícies de respostas. No entanto, em relação à Turbidez não foi possível alcançar a otimização na faixa de estudo;
- A função *desirability* do programa estatístico otimizou as 4 (quatro) respostas num único ponto, encontrando as condições operacionais que otimizam as três respostas simultaneamente.

Para o estudo de adsorção do íon cianeto foram estabelecidas as seguintes conclusões:

- A investigação da influência do pH na eficiência de adsorção revelou que na faixa de 2,0 a 10,0 a maior remoção coube ao pH 2,0, em torno de 38%;
- Com relação ao efeito da dose de adsorvente a melhor condição correspondeu a concentração de 2,0 g L⁻¹;
- Assumidas as melhores condições de pH e dose de adsorvente, o efeito do tempo de contato concluiu que o processo de adsorção tem seu ponto máximo de remoção no tempo de 20 minutos;

O estudo do ensaio combinado de Coagulação/Floculação/Adsorção teve a seguinte conclusão:

- A amostra submetida a ajuste de pH (2,0) apresentou uma maior eficiência de remoção em relação aquela sem ajuste de pH (natural), 31,18% e 16,67%, respectivamente.

Tendo em vista o apontamento de algumas possibilidades técnicas levantadas a partir dos resultados obtidos, são feitas algumas sugestões e recomendações para estudos futuros complementares, a saber:

- Realização de um estudo de custo-benefício resultante da implementação das tecnologias de tratamento abordadas neste trabalho;
- Investigação da eficiência de outros adsorventes naturais;
- Estudo demonstrativo que compare as dimensões atuais das lagoas de tratamento com as dimensões numa situação em que o processo de coagulação ou adsorção seja empregado;
- Testar a toxicidade do lodo formado na coagulação/floculação.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, J. M. T. et al. **Estudo da Bioremoção do Íon Cianeto pela Macrófita *Eichhornia crassipes***. In: 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Campo Grande, p. 1-7, 2005.

ALVES, E. R. A.; VEDOVOTO, G. L. **A indústria do amido de mandioca**. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2003. 201p.

AMAGLOH, F. K. & BENANG, A. **Effectiveness of *Moringa oleifera* seed as coagulant for water purification**. *African Journal of Agricultural Research*, v.4, n.1, p.119-123, 2009.

AMARAL, L.; JAIGOBIND, A. G. A.; JAISINGH, S. **Dossiê Técnico: Processamento da Mandioca**. Paraná: TECPAR, 2007.

APHA, AWWA and WEF. **Standard Methods for Examination of Water and Wastewater**. American Publications Health Association. 19th ed., Washington D.C., 1998.

ARANTES, C.C. **Utilização de coagulantes naturais à base de sementes de *Moringa oleifera* e tanino como auxiliares da filtração em mantas não tecidas**. Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 129 f. (Dissertação de Mestrado), 2010.

AWWA (American Water Works Association). **Water Treatment: Principles and practices of water supply operations**. Denver: AWWA. 3ed. 2003.

BACHE, D. H.; GREGORY, R. **Flocs in water treatment**. London: IWA Publishing, 2007.

BALOMAJUMDER, C. et al. **Removal of cyanide from water and wastewater using granular activated carbon**. *Chemical Engineering Journal*, n.146, p.408–413, 2009.

BASSIN, J. P.; DEZOTTI, M. **Tratamento primário, secundário e terciário de efluentes**. In: DEZOTTI, M. Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos. Rio de Janeiro: E-papers, 2008. 360p. Série Escola Piloto de Engenharia Química COPPE/UFRJ. v.5.

BEHNAMFARD, A & SALARIRAD, M. M. **Equilibrium and kinetic studies on free cyanide adsorption from aqueous solution by activated carbon**. *Journal of Hazardous Materials*, n.170,127–133, 2009.

BHATIA, S.; OTHMAN, Z.; AHMAD, A. B. **Pretreatment of palm oil mill effluent (POME) using *Moringa oleifera* seed's as natural coagulant**. *Journal of Hazardous Materials*, n. 145, p. 120-126, 2007.

BINNIE, C.; KIMBER M.; SMETHURST, G. **Basic water treatment**. London: IWA Publishing. 3ed. 2002.

BORRELY, S. I. **Redução da toxicidade aguda de efluentes industriais e domésticos tratados por irradiação com feixes de elétrons, avaliada com as espécies *Vibrio fischeri*, *Daphnia similis* e *Poecilia reticulata***. São Paulo, IPEN, 2001. 120p. Tese (Doutorado). Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Aplicações.

BRASIL. **Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília, 2005.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. **Planejamento de experimentos usando o Statistica**. Rio de Janeiro: E-Papers Serviços Editoriais, 2003.

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

CEREDA, M. P.; MATTOS, M. C. Y. **Linamarin: The toxic compound of cassava.** *Journal Venom. Anim. Toxins*, v.2, n.1, 1996.

CETESB (Companhia de Tecnologia em Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo). **Águas Superficiais.** Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/>. Acesso em: 30 set. 2011.

CONSELHO ESTADUAL DE MEIO AMBIENTE – CEMA. **RESOLUÇÃO Nº. 070/2009 – CEMA.**

COSTA, C. A. et al. **Plantas Aquáticas Secas: uma Alternativa Moderna para Remoção de Metais Pesados de Efluentes Industriais.** *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 5, n.1-2, p. 19-24, 2000.

CHEN, X.; et al. **Water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) waste as an adsorbent for phosphorus removal from swine wastewater.** *Bioresource Technology*. n.101, p.9025–9030. 2010.

CHISTÉ, R. C.; COHEN, K. O.; MATHIAS, E. A.; OLVEIRA, S. S. **Quantificação de cianeto total nas etapas de processamento das farinhas de mandioca dos grupos seca e d'água.** *Acta Amazonica*, n. 40 (1), p.221-226, 2010.

DASH R. R.; GAUR A.; BALOMAJUMDER C. **Cyanide in industrial wastewaters and its removal: A review on biotreatment.** *Journal of Hazardous Materials*, n.163, p.1-11, 2009.

DEVECI, H. et al. **Removal of cyanide from aqueous solutions by plain and metal-impregnated granular activated carbons.** *Int. Journal Mineral Processing*, n.79, p.198–208, 2006.

DI BERNARDO, L. et al. **Coagulação-floculação de águas com turbidez ou cor elevada (Parte I).** *Revista DAE*, São Paulo, v.47, n. 150, p.227-239, 1987.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. 2 ed. São Carlos: Rima, 1565p, 2005.

EBS. **Processo Indústria Moderna**. Disponível em <<http://ebs.ind.br/>> Acesso em 15 jul. 2011.

EDZWALD, J. K.; BOTTERO, J. Y.; YVES, K. J.; KLUTE, R. **Particle alteration and particle production process**. In: AWWARF & IWSA. Treatment process selection for particle removal. Denver: AWWA Research Foundation, 1997.

EL-KHAIARY, M. I. **Kinetics and mechanism of adsorption of methylene blue from aqueous solution by nitric-acid treated water-hyacinth**. *Journal of Hazardous Materials*. n.147, p. 28–36. 2007.

EL-ZAWAHRY, M. M.; KAMEL, M. M. **Removal of azo and anthraquinone dyes from aqueous solutions by *Eichhornia Crassipes***. *Water Research*. n.38, p. 2967–2972. 2004.

ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; et al. **Cr(VI) reduction by activated carbon and non-living macrophytes roots a assessed by K β spectroscopy**. *Chemical Engineering Journal*. n.162 .266–272. 2010.

ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; et al. **Root uptake and reduction of hexavalent chromium by aquatic macrophytes as assessed by high-resolution X-ray emission**. *Water Research*. n.43, p. 4159–4166. 2009.

FALLON R. D. **Evidence of a Hydrolytic Route for Anaerobic Cyanide Degradation**. *Applied and Environmental Microbiology*, n.9, p. 3163-3164, 1992.

FARIAS et al. **Manipueira e Armadilhas no Controle de Formigas Cortadeiras na Cultura da Mandioca**. *Mandioca em Foco*.Cruz das Almas: Embrapa, 2006.

FARIAS, A. R. N.; FERREIRA, J. R.; MATTOS, P. L. P. **Manipueira e Plantas Armadilhas no Controle de Formigas Cortadeiras na Cultura de Mandioca**. *Mandioca em Foco*, n.32, 2006.

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

FERNANDES JUNIOR, A. & TAKAHASHI, M. **Tratamento da manipueira por processos biológicos: aeróbio e anaeróbio.** In: CEREDA, M. P. et al. Industrialização da mandioca. São Paulo: Ed. Paulicéia, 1994. 174p.

FERNANDES, A. J. **Tratamentos Físicos e Biológicos da Manipueira.** In: CEREDA, M. P. Manejo, Uso e Tratamento de Subprodutos da Industrialização da Mandioca. São Paulo: Fundação Cargill, v.4, 2001.

GIJZEN, H. J.; BERNAL E.; FERRER H. **Cyanide Toxicity and Cyanide Degradation in Anaerobic Wastewater Treatment.** *Wat. Res.*, v. 34, n. 9, p. 2447-2454, 2000.

GONÇALVES, R. H.; STURARO, J. R. **Aplicação da Metodologia de Superfície de Resposta na Remediação de um Solo Arenoso Contaminado Artificialmente com Cobre.** São Paulo, UNESP, *Geociências*, v. 29, n. 1, p. 59-70, 2010.

GRANATO, M. **Utilização do Aguapé no Tratamento de Efluentes com Cianetos.** Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1995.

HAMEED, B.H., AHMAD, A.A., AZIZ, N. **Isotherms, kinetics and thermodynamics of acid dye adsorption on activated palm ash.** *Chemical Engineering Journal.* v.133, p. 195-203, 2007.

HASAN, S. H.; TALAT, M.; RAI, S. **Sorption of cadmium and zinc from aqueous solutions by water hyacinth (*Eichhornia crassipes*).** *Bioresource Technology.* n.98, p.918–928. 2007.

HESPANHOL, I. **Mistura: grades e reatores tubulares; Floculação: o uso de polieletrólitos.** *Revista DAE*, São Paulo, n.37, p.83-92, 1977.

HESS, M. L. **Tratamento de despejos de feculíneas de mandioca por oxidação biológica.** *Revista DAE*, São Paulo, v.23, f.46, p.29-35, 1962.

HO, Y. S., McKAY, G. **Pseudo-second order model for sorption processes.** *Process Biochemistry*. v. 34, n. 5, p. 451-465, 1998.

IMMICH, A. P. S. **Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis Utilizando Folhas de *Azadirachta indica* como Adsorvente.** Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2006. 119p.

INOUE, K. R. A. **Produção de biogás, caracterização e aproveitamento agrícola do biofertilizante obtido na digestão da manipueira.** Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Viçosa, 2008.

KAWAI, H. & GRIECO, V. M. **Utilização do aguapé para tratamentos de esgoto doméstico.** *Revista DAE*, São Paulo, n.35, p.79-90, 1983.

KOLTUNIEWICZ, A. & BEZAK, K. **Engineering of membrane biosorption.** *Desalination*, n.144, p.219-226, 2002.

LA ROVERE, E. L. **Manual de Auditoria Ambiental de Estações de Tratamento de Esgotos.** Rio de Janeiro: QualityMark Editora, 2002. 176p.

LAMO, P. R.; MENEZES, T. J. B. **Bioconversão das águas residuais do processamento da mandioca para a produção de biomassa.** Col. ITAL., v.10. pp. 1–14, 1979.

LANGIT, P. **Isolation of protein.** Disponível em <http://irfanchemist.wordpress.com/2009/04/19/isolation-of-protein/> Acesso em 19 jul. 2011.

LAVARDA, F. L. **Estudo do Potencial de Biossorção dos Íons Cd (II), Cu (II) e Zn (II) pela Macrófita *Eichhornia crassipes*.** Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. 2010. 114 p.

LÉDO, P. G. S. et al. **Estudio Comparativo de Sulfato de Aluminio y Semillas de *Moringa oleifera* para la Depuración de Aguas con Baja Turbiedad.** Información Tecnológica, v. 20(5), p.3-12, 2009.

LIMA, R. A. et al. **Tratamento Físico-Químico da Manipueira.** In: XIII Congresso Brasileiro da Mandioca, p. 1210-1216, 2009.

LIMONS, R. S. **Avaliação do Potencial de Utilização da Macrófita Aquática Seca *Salvinia* sp. no Tratamento de Efluentes de Fecularia.** Toledo: Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2008. 101p. Dissertação (Mestrado).

LIN, S. **Water and wastewater calculations manual.** New York: McGraw-Hill, 2001.

LOW, K. S.; et al. **Biosorption of Basic Dyes by Water Hyacinth Roots.** *Bioresource Technology*. n.52, p.79-83. 1995.

MACKERETH, J. F. H. et al. **Water analysis: some revised methods for limnologists.** *Freshwater Biological Association*, n. 36, 121 p., 1978.

MADRONA, G. S.; SERPELLONI, G. B.; VIEIRA, A. M. S.; NISHI, L.; CARDOSO, K. C.; BERGAMASCO, R. **Study of the effect of saline solution on the extration of the *Moringa oleifera* seed's active component for water treatment.** *Water Air Soil Pollut*, published online: DOI 10.1007/s11270-009-0309-0.

MAHAMADI, C.; NHARINGO, T. **Competitive adsorption of Pb^{2+} , Cd^{2+} and Zn^{2+} ions onto *Eichhornia crassipes* in binary and ternary systems.** *Bioresource Technology*. n.101, p.859–864. 2010.

METCALF, L & EDDY, H. **Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse.** New York: McGraw-Hill, 3thed., 1991.

MOHANTY, K.; JHA, M.; MEIKAP, B.C.; BISWAS, M.N. B. **Biosorption of Cr(VI) from aqueous solutions by *Eichhornia crassipes***. *Chemical Engineering Journal*. n.117, p. 71–77. 2006.

MOUSSAVI, G; KHOSRAVI, R. **Removal of cyanide from wastewater by adsorption onto pistachio hull wastes: Parametric experiments, kinetics and equilibrium analysis**. *Journal of Hazardous Materials*, n. 183, pp. 724–730, 2010.

MUYIBI, S. A.; EVISON, L. M. **Optimizing physical parameters affecting coagulation of turbid water with *Moringa oleifera* seeds**. *Water Research*, v.29, n.12, p.2689-2695, 1995.

MYERS, R.H. & MONTGOMERY, D.C. **Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments**. Canada: John Wiley & Sons, 741 p., 1995.

NDABIGENGESERE, A. & NARASIAH, K. S; **Quality of Water Treated by Coagulation Using *Moringa oleifera* Seeds**. *Water Research*: 32(3), 781-791 (1998).

NDABIGENGESERE, A; NARASIAH, K. S.; TALBOT, B. G. **Active agents and mechanism of coagulation of the turbid water using *Moringa oleifera***. *Water Research*, v. 29, n. 2, p. 703-710, 1995.

OKUDA, T.; BAES, A. U.; NISHIJIMA, W.; OKADA, M. **Improvement of extraction method of coagulation active components from *Moringa oleifera* seeds**. *Water Research*, v. 33, n. 15, pp. 3373-3378, 1999.

OLIVEIRA, M. A. et al. **Biological Treatment of Wastewater from the Cassava Meal Industry**. *Environment Research Section*, n.85, p.177-183, 2001.

PÁDUA, V. L. **Soluções alternativas desprovidas de rede**. In: HELLER, L.; PÁDUA, V. L (organizadores). *Abastecimento de água para consumo humano*. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2006. 859p.

PANTAROTO, S.; CEREDA, M. P. **Linamarina e sua Decomposição no Ambiente**. In: CEREDA, M. P. Manejo, Uso e Tratamento de Subprodutos da Industrialização da Mandioca. São Paulo: Fundação Cargill, v.4, 2001.

PARIZOTTO, A. **Eficiência de lagoas de sedimentação na remoção de cargas orgânicas, nutrientes e coliformes totais em despejos industriais de fecularias**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola), Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 1999. 113p.

PATERNIANI, J. E. S.; MANTOVANI, M. C.; SANT'ANNA, M. R. **Uso de sementes de *Moringa oleifera* para tratamento de águas superficiais**. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 13, n. 6, p. 765-771, março 2009.

PERAZZA, M. C. et al. **O Aguapé: meios de controle e possibilidades de utilização**. *Revista DAE*, São Paulo, n.125, p.18-24, 1985.

PINTO, P. H. M. **Tratamento de manipueira de fecularia em biodigestor anaeróbio para disposição em corpo receptor, rede pública ou uso em fertirrigação**. Dissertação (Mestrado), Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrônômicas, Botucatu, 2008.

PRADO, M. R.; PAWLOWSKY, U. **Alternativas para o tratamento de resíduos líquidos em fecularias**. *Brasil Alimentos*, n.22, p.30-34, 2003.

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

PRITCHARD, M. et al. **A study of the parameters affecting the effectiveness of *Moringa oleifera* in drinking water purification**. *Physics and Chemistry of the Earth*, n.35, p.791–797, 2010.

PUNMIA, B. C.; JAIN, A. **Wastewater engineering**. New Delhi: LAXMI, 1998.

RATTMAN, C. et al. **Capacitação de instrutores de tratamento de água: Coagulação, Floculação e Decantação**. SANEPAR: Curitiba, 2004. 124p.

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

RIBAS, M. M. F; CEREDA, M. P.; BÔAS, R. L. V. **Use of Cassava Wastewater Treated Anaerobically with Alkaline Agents as Fertilizer for Maize (*Zea mays* L.)**. *Braz. Arch. Biol. Technol.*, v.53 n.1, p. 55-62, 2010.

ROCHA, W. N. & TOMIATE, V. **Tratando o esgoto: tratamento físico-químico**. SANEPAR: Curitiba, 2005, 39p.

SARASWAT, S.; RAI, J.P.N. **Heavy metal adsorption from aqueous solution using *Eichhornia crassipes* dead biomass**. *International Journal of Mineral Processing*. n.94, p. 203–206. 2010.

SCHMITT, D. F. **Tratamento de águas residuárias da indústria de laticínios pelos processos combinados coagulação/floculação/adsorção/ultrafiltração utilizando a semente de moringa oleífera como coagulante**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná.

SCHNEIDER, E. L. **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná.

SCHNEIDER, I. A. H.; RUBIO, J.; MISRA, M; SMITH, R. W. ***Eichhornia crassipes* as biosorbent for heavy metal ions**. *Minerals Engineering*, v.8, n.9, p. 979-988. 1995.

SCHNEIDER, I. L. **Modo alternativo de tratamento de efluentes contendo cianeto**. Monografia (Graduação), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Porto Alegre, 2009. 42p.

SO, L. M.; CHOW, A. T.; WONG, K. H.; WONG, P. K. **The use of rhizospheric bacteria to enhance metal ion uptake by Water Hyacinth, *Eicchornia crassipes* (Mart).** In: AHMAD, I.; PICHTEL, J.; HAYAT, S. Plant-Bacteria Interactions: Strategies and techniques to promote plant growth. Germany: Wiley-VCH, 2008.

SOUZA, A. B. & PAWLOWSKY, U. **Recuperação de Sub-Produtos da Manipueira por Coagulação e Floculação com Quitosana.** Disponível em: <<http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis/tratagua/peru/braapa024.pdf>> Acesso em: 10 de fev. 2011.

SPERLING, M V.. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias - Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos.** Minas Gerais: ABES, v.1, 2.ed. 1996.

USEPA - U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Ambient water quality criteria for cyanide.** Washington: USEPA, 1980.

VASQUES, A. R. **Caracterização e Aplicação de Adsorvente para Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis em Batelada e Colunas de Leito Fixo** Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2008. 153p.

VAZ, L. G. L. **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.

VEGLIO, F; BEOLCHINI, F. **Removal of metals of biosorption: a review.** *Hidrometallurgy*, 44, p.301-316, 1997.

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*.** Maringá: Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, 2006. 190 p. Tese (Doutorado).

VERMA, V. K.; TEWARI, S.; RAI, J.P.N. **Ion exchange during heavy metal bio-sorption from aqueous solution by dried biomass of macrophytes.** *Bioresource Technology*, n.99, p. 1932–1938, 2008.

VESILIND, P. A. **Wastewater treatment plant design.** Alexandria: Water Environment Federation, 2003.

VIEIRA, A. M. S.; VIEIRA, M. F.; SILVA, G. F.; ARAÚJO, A. A.; FAGUNDES-KLEN, M. R.; VEIT, M. T.; BERGAMASCO, R. **Use of *Moringa oleifera* seed as a natural adsorbent for wastewater treatment.** *Water Air Soil Pollut*, n. 206, p. 273-281, 2010.

WEINER, R. F.; MATTHEWS, R. **Environmental Engineering.** Burlington: Butterworth-Heinemann, 4ed. 2003.

WOODARD & CURRAN. **Industrial Waste Treatment Handbook.** Butterworth-Heinemann: Burlington, n.2, 2006. 503p.

XU, Z. et al. **Treatment of praziquantel wastewater using the integrated process of coagulation and gas membrane absorption.** *Water Research*, n.39, p.2189–2195, 2005.

YANG J. et al. **The response of methane fermentation to cyanide and chloroform.** *Prog. Water Tech.*, n.2, p.977-988, 1980.

YAZICI, E. Y. et al. **Treatment of cyanide effluents by oxidation and adsorption in batch and column studies.** *Journal of Hazardous Materials*, n.166, 1362–1366, 2009.

YEDDOU, A. R. et al. **Removal of cyanide in aqueous solution by oxidation with hydrogen peroxide in presence of activated carbon prepared from olive stones.** *Minerals Engineering*, n.23, p.32–39, 2010.

YOUNG. C. A. & JORDAN, T. S. **Cyanide remediation: current and past technologies.** In: Proceedings of the 10th Annual Conference on Hazardous Waste Research, Kansas State University, Kansas, 1995.

ZAGATTO, P. A. **Ecotoxicologia**. In: ZAGATTO, P. A. e BERTOLETTI, E. *Ecotoxicologia aquática: princípios e aplicações*. São Carlos: Rima, 2006. 478p.

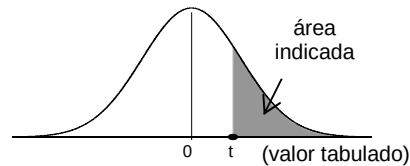
ZHANG, W. et al. **Enhanced carbon adsorption treatment for removing cyanide from coking plant effluent**. *Journal of Hazardous Materials*, n.184, p.135–140, 2010.

ZHENG, J.; et al. **Removal of Cu(II) in aqueous media by biosorption using water hyacinth roots as a biosorbent material**. *Journal of Hazardous Materials*. n.171, p. 780–785. 2009.

ANEXO 1

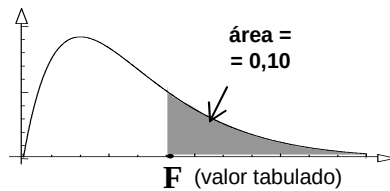
TABELAS DE DISTRIBUIÇÃO t DE STUDENT & DISTRIBUIÇÃO F DE SNEDECOR

TABELA Distribuição *t* de Student



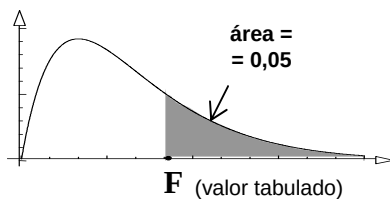
<i>gl</i>	Área na cauda superior								
	0,25	0,10	0,05	0,025	0,01	0,005	0,0025	0,001	0,0005
1	1,000	3,078	6,314	12,71	31,82	63,66	127,3	318,3	636,6
2	0,816	1,886	2,920	4,303	6,965	9,925	14,09	22,33	31,60
3	0,765	1,638	2,353	3,182	4,541	5,841	7,453	10,21	12,92
4	0,741	1,533	2,132	2,776	3,747	4,604	5,598	7,173	8,610
5	0,727	1,476	2,015	2,571	3,365	4,032	4,773	5,894	6,869
6	0,718	1,440	1,943	2,447	3,143	3,707	4,317	5,208	5,959
7	0,711	1,415	1,895	2,365	2,998	3,499	4,029	4,785	5,408
8	0,706	1,397	1,860	2,306	2,896	3,355	3,833	4,501	5,041
9	0,703	1,383	1,833	2,262	2,821	3,250	3,690	4,297	4,781
10	0,700	1,372	1,812	2,228	2,764	3,169	3,581	4,144	4,587
11	0,697	1,363	1,796	2,201	2,718	3,106	3,497	4,025	4,437
12	0,695	1,356	1,782	2,179	2,681	3,055	3,428	3,930	4,318
13	0,694	1,350	1,771	2,160	2,650	3,012	3,372	3,852	4,221
14	0,692	1,345	1,761	2,145	2,624	2,977	3,326	3,787	4,140
15	0,691	1,341	1,753	2,131	2,602	2,947	3,286	3,733	4,073
16	0,690	1,337	1,746	2,120	2,583	2,921	3,252	3,686	4,015
17	0,689	1,333	1,740	2,110	2,567	2,898	3,222	3,646	3,965
18	0,688	1,330	1,734	2,101	2,552	2,878	3,197	3,610	3,922
19	0,688	1,328	1,729	2,093	2,539	2,861	3,174	3,579	3,883
20	0,687	1,325	1,725	2,086	2,528	2,845	3,153	3,552	3,850
21	0,686	1,323	1,721	2,080	2,518	2,831	3,135	3,527	3,819
22	0,686	1,321	1,717	2,074	2,508	2,819	3,119	3,505	3,792
23	0,685	1,319	1,714	2,069	2,500	2,807	3,104	3,485	3,768
24	0,685	1,318	1,711	2,064	2,492	2,797	3,091	3,467	3,745
25	0,684	1,316	1,708	2,060	2,485	2,787	3,078	3,450	3,725
26	0,684	1,315	1,706	2,056	2,479	2,779	3,067	3,435	3,707
27	0,684	1,314	1,703	2,052	2,473	2,771	3,057	3,421	3,689
28	0,683	1,313	1,701	2,048	2,467	2,763	3,047	3,408	3,674
29	0,683	1,311	1,699	2,045	2,462	2,756	3,038	3,396	3,660
30	0,683	1,310	1,697	2,042	2,457	2,750	3,030	3,385	3,646
35	0,682	1,306	1,690	2,030	2,438	2,724	2,996	3,340	3,591
40	0,681	1,303	1,684	2,021	2,423	2,704	2,971	3,307	3,551
45	0,680	1,301	1,679	2,014	2,412	2,690	2,952	3,281	3,520
50	0,679	1,299	1,676	2,009	2,403	2,678	2,937	3,261	3,496
z	0,674	1,282	1,645	1,960	2,326	2,576	2,807	3,090	3,291

TABELA Distribuição
F de Snedecor
 $\alpha = 0,10$



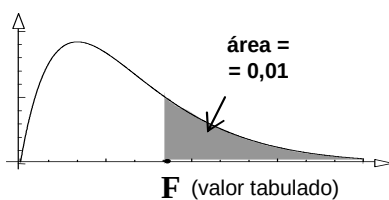
gl denom.	graus de liberdade no numerador									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	39,86	49,50	53,59	55,83	57,24	58,20	58,91	59,44	59,86	60,19
2	8,53	9,00	9,16	9,24	9,29	9,33	9,35	9,37	9,38	9,39
3	5,54	5,46	5,39	5,34	5,31	5,28	5,27	5,25	5,24	5,23
4	4,54	4,32	4,19	4,11	4,05	4,01	3,98	3,95	3,94	3,92
5	4,06	3,78	3,62	3,52	3,45	3,40	3,37	3,34	3,32	3,30
6	3,78	3,46	3,29	3,18	3,11	3,05	3,01	2,98	2,96	2,94
7	3,59	3,26	3,07	2,96	2,88	2,83	2,78	2,75	2,72	2,70
8	3,46	3,11	2,92	2,81	2,73	2,67	2,62	2,59	2,56	2,54
9	3,36	3,01	2,81	2,69	2,61	2,55	2,51	2,47	2,44	2,42
10	3,29	2,92	2,73	2,61	2,52	2,46	2,41	2,38	2,35	2,32
11	3,23	2,86	2,66	2,54	2,45	2,39	2,34	2,30	2,27	2,25
12	3,18	2,81	2,61	2,48	2,39	2,33	2,28	2,24	2,21	2,19
13	3,14	2,76	2,56	2,43	2,35	2,28	2,23	2,20	2,16	2,14
14	3,10	2,73	2,52	2,39	2,31	2,24	2,19	2,15	2,12	2,10
15	3,07	2,70	2,49	2,36	2,27	2,21	2,16	2,12	2,09	2,06
16	3,05	2,67	2,46	2,33	2,24	2,18	2,13	2,09	2,06	2,03
17	3,03	2,64	2,44	2,31	2,22	2,15	2,10	2,06	2,03	2,00
18	3,01	2,62	2,42	2,29	2,20	2,13	2,08	2,04	2,00	1,98
19	2,99	2,61	2,40	2,27	2,18	2,11	2,06	2,02	1,98	1,96
20	2,97	2,59	2,38	2,25	2,16	2,09	2,04	2,00	1,96	1,94
21	2,96	2,57	2,36	2,23	2,14	2,08	2,02	1,98	1,95	1,92
22	2,95	2,56	2,35	2,22	2,13	2,06	2,01	1,97	1,93	1,90
23	2,94	2,55	2,34	2,21	2,11	2,05	1,99	1,95	1,92	1,89
24	2,93	2,54	2,33	2,19	2,10	2,04	1,98	1,94	1,91	1,88
25	2,92	2,53	2,32	2,18	2,09	2,02	1,97	1,93	1,89	1,87
26	2,91	2,52	2,31	2,17	2,08	2,01	1,96	1,92	1,88	1,86
27	2,90	2,51	2,30	2,17	2,07	2,00	1,95	1,91	1,87	1,85
28	2,89	2,50	2,29	2,16	2,06	2,00	1,94	1,90	1,87	1,84
29	2,89	2,50	2,28	2,15	2,06	1,99	1,93	1,89	1,86	1,83
30	2,88	2,49	2,28	2,14	2,05	1,98	1,93	1,88	1,85	1,82
35	2,85	2,46	2,25	2,11	2,02	1,95	1,90	1,85	1,82	1,79
40	2,84	2,44	2,23	2,09	2,00	1,93	1,87	1,83	1,79	1,76
45	2,82	2,42	2,21	2,07	1,98	1,91	1,85	1,81	1,77	1,74
50	2,81	2,41	2,20	2,06	1,97	1,90	1,84	1,80	1,76	1,73
100	2,76	2,36	2,14	2,00	1,91	1,83	1,78	1,73	1,69	1,66

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



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

TABELA VI Distribuição
F de Snedecor
 $\alpha = 0,01$



gl denom.	graus de liberdade no numerador									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	4052,2	4999,3	5403,5	5624,3	5764,0	5859,0	5928,3	5981,0	6022,4	6055,9
2	98,50	99,00	99,16	99,25	99,30	99,33	99,36	99,38	99,39	99,40
3	34,12	30,82	29,46	28,71	28,24	27,91	27,67	27,49	27,34	27,23
4	21,20	18,00	16,69	15,98	15,52	15,21	14,98	14,80	14,66	14,55
5	16,26	13,27	12,06	11,39	10,97	10,67	10,46	10,29	10,16	10,05
6	13,75	10,92	9,78	9,15	8,75	8,47	8,26	8,10	7,98	7,87
7	12,25	9,55	8,45	7,85	7,46	7,19	6,99	6,84	6,72	6,62
8	11,26	8,65	7,59	7,01	6,63	6,37	6,18	6,03	5,91	5,81
9	10,56	8,02	6,99	6,42	6,06	5,80	5,61	5,47	5,35	5,26
10	10,04	7,56	6,55	5,99	5,64	5,39	5,20	5,06	4,94	4,85
11	9,65	7,21	6,22	5,67	5,32	5,07	4,89	4,74	4,63	4,54
12	9,33	6,93	5,95	5,41	5,06	4,82	4,64	4,50	4,39	4,30
13	9,07	6,70	5,74	5,21	4,86	4,62	4,44	4,30	4,19	4,10
14	8,86	6,51	5,56	5,04	4,69	4,46	4,28	4,14	4,03	3,94
15	8,68	6,36	5,42	4,89	4,56	4,32	4,14	4,00	3,89	3,80
16	8,53	6,23	5,29	4,77	4,44	4,20	4,03	3,89	3,78	3,69
17	8,40	6,11	5,19	4,67	4,34	4,10	3,93	3,79	3,68	3,59
18	8,29	6,01	5,09	4,58	4,25	4,01	3,84	3,71	3,60	3,51
19	8,18	5,93	5,01	4,50	4,17	3,94	3,77	3,63	3,52	3,43
20	8,10	5,85	4,94	4,43	4,10	3,87	3,70	3,56	3,46	3,37
21	8,02	5,78	4,87	4,37	4,04	3,81	3,64	3,51	3,40	3,31
22	7,95	5,72	4,82	4,31	3,99	3,76	3,59	3,45	3,35	3,26
23	7,88	5,66	4,76	4,26	3,94	3,71	3,54	3,41	3,30	3,21
24	7,82	5,61	4,72	4,22	3,90	3,67	3,50	3,36	3,26	3,17
25	7,77	5,57	4,68	4,18	3,85	3,63	3,46	3,32	3,22	3,13
26	7,72	5,53	4,64	4,14	3,82	3,59	3,42	3,29	3,18	3,09
27	7,68	5,49	4,60	4,11	3,78	3,56	3,39	3,26	3,15	3,06
28	7,64	5,45	4,57	4,07	3,75	3,53	3,36	3,23	3,12	3,03
29	7,60	5,42	4,54	4,04	3,73	3,50	3,33	3,20	3,09	3,00
30	7,56	5,39	4,51	4,02	3,70	3,47	3,30	3,17	3,07	2,98
35	7,42	5,27	4,40	3,91	3,59	3,37	3,20	3,07	2,96	2,88
40	7,31	5,18	4,31	3,83	3,51	3,29	3,12	2,99	2,89	2,80
45	7,23	5,11	4,25	3,77	3,45	3,23	3,07	2,94	2,83	2,74
50	7,17	5,06	4,20	3,72	3,41	3,19	3,02	2,89	2,78	2,70
100	6,90	4,82	3,98	3,51	3,21	2,99	2,82	2,69	2,59	2,50