

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

**TRATAMENTO DE EFLUENTE DO PROCESSAMENTO DE PEIXE
UTILIZANDO COAGULAÇÃO/SEDIMENTAÇÃO E FLOTAÇÃO**

ELIAS GLEYSON PANTOJA CAMPOS

Toledo – PR
Março de 2020

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

TRATAMENTO DE EFLUENTE DO PROCESSAMENTO DE PEIXE
UTILIZANDO COAGULAÇÃO/SEDIMENTAÇÃO E FLOTAÇÃO

ELIAS GLEYSON PANTOJA CAMPOS

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

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

Toledo – PR
Março de 2020

Ficha de identificação da obra elaborada através do Formulário de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da Unioeste.

Campos, Elias Gleyson Pantoja
TRATAMENTO DE EFLUENTE DO PROCESSAMENTO DE PEIXE
UTILIZANDO COAGULAÇÃO/SEDIMENTAÇÃO E FLOTAÇÃO / Elias
Gleyson Pantoja Campos; orientador(a), Márcia Teresinha
Veit, 2020.
110 f.

Dissertação (mestrado), Universidade Estadual do Oeste
do Paraná, Campus de Toledo, Centro de Engenharias e
Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Química, 2020.

1. Processamento de Peixe. 2. Flotação. 3.
Coagulação/floculação. 4. Doehlert. I. Veit, Márcia
Teresinha . II. Título.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, o grande arquiteto do mundo e meu guardião espiritual, pela vida que tenho e a permissão de finalizar essa etapa, sou grato pela família que tenho e pelas pessoas que estão em torno de mim.

Agradeço ao meus pais Maria Nilza e Edilson que me educaram, forneceram amor e a base necessária para vida.

Agradeço ao meu irmão Orielson Pantoja, que me inspirou muito e sempre me motivou no aspecto pessoal e profissional.

Agradecimento especial aos professores Dr. Salah M. Hasan e Dra. Soraya Moreno Palácio pela ajuda no desenvolvimento e dicas deste trabalho. A todo o corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química e colaboradores da Unioeste.

À Prof. Dra. Márcia Teresinha Veit pela orientação, paciência, pela oportunidade de crescimento profissional que tive em sua presença e especialmente pelo verdadeiro acolhimento que me forneceu nessa etapa.

Ao Cassiano Musial e William Valençola pela amizade e as conversas sobre Engenharia Química e Ciências que sempre me fizeram ver as coisas de outro ângulo.

À Pâmela Inajosa, pelo apoio emocional nessa etapa à todos meus amigos.

A LABOPRIME pelo fornecimento de algumas análises.

A todos que contribuíram de forma direta ou indireta para minha formação acadêmica e profissional.

Agradeço a CAPES pelo apoio financeiro.

Ao meu avô Elias Pantoja, um homem simples que viveu 100 anos como uma alma bondosa. Um verdadeiro sábio que teve poucas oportunidades e uma árdua vida de trabalho como pescador e oleiro; para que hoje seus filhos e netos pudessem colher seus frutos. De você herdo mais que seu nome; herdo seu caráter e amor pelo próximo.

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES	vii
LISTA DE TABELAS	x
LISTA DE ABREVIACÕES.....	xii
1. Introdução.....	1
2. Objetivo geral	3
2.1 Objetivos específicos	3
3. Revisão bibliográfica	4
3.1 Produção do pescado	4
3.2 Processamento de pescado: consumo de água e geração de efluentes	6
3.3 Coagulação/floculação	9
3.4 Coagulantes	11
3.4.1 Coagulantes inorgânicos	11
3.4.2 Coagulantes naturais	12
3.5 Separação Sólido-Líquido	13
3.5.1 Sedimentação	13
3.5.2 Flotação.....	14
3.5.2.1 Processo de captura da partícula na flotação	16
3.5.2.2 Flotação no tratamento de efluentes	17
3.5.3 Combinação da Coagulação/Floculação/Flotação no tratamento de efluentes	
3.5.4 Cinética de flotação	19
4. Materiais e métodos	22
4.1 Efluente do processamento de peixe	22
4.2 Preparo dos coagulantes.....	23
4.3 Ensaio preliminar de Coagulação/Floculação/Sedimentação e Coagulação /Floculação/ Flotação	23
4.5 Ensaio de Coagulação/Floculação/Flotação.....	25
4.6 Planejamento experimental	25
4.7 Metodologia analítica, caracterização e avaliação do tratamento de efluente.	27
4.8 Ensaio de toxicidade Aguda utilizando <i>Vibrio fischeri</i>	28
4.9 Cinética de flotação	29
5. Resultados e discussão.....	31

5.1 Determinação de cor, pH e turbidez do efluente proveniente do processamento de peixes.....	31
5.2 Ensaio preliminar de coagulação/floculação/sedimentação e coagulação/floculação/flotação.....	32
5.2.1 Efeito da concentração do coagulante na C/F/S	32
5.2.2 Efeito do pH na C/F/S.....	33
5.2.3. Efeito do tempo de sedimentação	35
5.2.4. Efeito da concentração do coagulante na C/F/F	36
5.2.5. Efeito do pH na C/F/F.....	37
5.2.6 Efeito da vazão de ar e tempo de flotação	38
5.3 Planejamento experimental de Doehlert	40
5.3.1 Planejamento experimental de Doehlert para C/F/S	40
5.3.2 Planejamento experimental de Doehlert para C/F/F	45
5.4 Avaliação da eficiência do tratamento de efluente por C/F/S e C/F/F	58
5.5 Avaliação da toxicidade aguda do efluente por <i>Vibrio fischeri</i>	62
5.6 Custo dos coagulantes	62
5.7 Cinética de flotação com Cloreto férrico no tratamento de efluente do processamento de peixe	63
5.7.1 Efeito da concentração de cloreto férrico	64
5.7.2 Efeito da vazão de ar.....	65
5.7.3 Cinética de flotação com Cloreto férrico otimizada e ajuste dos modelos cinéticos	67
6. Conclusão	72
7. Referências	73
Apêndice A1- Análise dos resíduos estáticos.....	87
Apêndice A2- Contorno e superfície de resposta em relação a vazão de ar na flotação para remoção de turbidez e cor.....	90
Apêndice A3 – Dados experimentais e ajuste pelos modelos cinéticos de flotação para remoção de turbidez.....	92

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1- Esquema do módulo experimental de flotação: (a) compressor, (b) rotâmetro, (c) recipiente de flotação, (d) difusor de ar.....25
- Figura 2- Remoção de turbidez para diferentes dosagens do coagulante: a) Tanfloc SH; b) Cloreto férrico. Condições: VMR: 100 rpm; TMR: 2 min; VML: 20 rpm; TML: 12 min; tempo de sedimentação: 30 min; Controle: pH = 6,24; Turbidez = 389 NTU.32
- Figura 3- Influência do pH na remoção de turbidez utilizando o coagulante: a) Tanfloc SH (150 mg L^{-1}); b) cloreto férrico (70 mg L^{-1}). Condições : VMR: 100 rpm ; TMR: 2 min; VML: 20 rpm; TML: 12 min; tempo de sedimentação: 30 min; Controle: Turbidez = 391 NTU.34
- Figura 4- Remoção de turbidez em relação ao tempo de sedimentação dos flocos para o uso do coagulante: a) Tanfloc SH (150 mg L^{-1}); b) Cloreto férrico (70 mg L^{-1}). Condições: VMR: 100 rpm; TMR: 2 min; VML: 20 rpm; TML: 12 min; Controle: pH = 6,36; Turbidez = 384 NTU.35
- Figura 5 - Remoção de turbidez para diferentes dosagens do coagulante na flotação: a) Tanfloc SH; b) Cloreto férrico. Condições: VMR: 100 rpm; TMR: 2 min; VML: 20 rpm; TML: 12 min; Tempo de flotação: 10 min; Vazão de ar: $0,2 \text{ L min}^{-1}$; Controle: pH = 6,26; Turbidez = 428 NTU.36
- Figura 6 - Remoção de turbidez em diferentes valores de pH na C/F/F utilizando coagulante: a) Tanfloc SH (150 mg L^{-1}); b) Cloreto férrico (70 mg L^{-1}). Condições: VMR: 100 rpm; TMR: 2 min; VML: 20 rpm; TML: 12 min; Tempo de flotação: 10 min, Vazão de ar: $0,2 \text{ L min}^{-1}$; Controle: Turbidez = 390 NTU.37
- Figura 7 - Remoção de turbidez em função da vazão de ar na flotação usando o coagulante: a) Tanfloc SH (150 mg L^{-1}); b) cloreto férrico (70 mg L^{-1}). Condições: VMR: 100 rpm; TMR: 2 min; VML: 20 rpm; TML: 12 min; Tempo de flotação: 10 min; Controle: pH = 6,29; Turbidez = 409 NTU.38
- Figura 8 - Remoção de turbidez em diferentes tempos de flotação: a) Tanfloc SH (150 mg L^{-1}); b) Cloreto férrico (70 mg L^{-1}). Condições: VMR: 100 rpm; TMR: 2 min; VML: 20 rpm; TML: 12 min; Vazão de ar: $0,2 \text{ L min}^{-1}$; Controle: pH = 6,40; Turbidez = 421 NTU.39
- Figura 9 - Gráfico de Pareto para a remoção de turbidez e cor do modelo proposto na C/F/S usando o coagulante Tanfloc SH.42
- Figura 10 - Contorno da superfície de resposta: a) Turbidez e b) Cor; Superfície de resposta para remoção de: c) Turbidez e d) Cor.44

Figura 11 - Gráfico de Pareto para a remoção de turbidez e cor para o modelo proposto na C/F/F usando o coagulante cloreto férrico.....	48
Figura 12 - Contorno da superfície de resposta para o coagulante Cloreto férrico: a) Turbidez e b) Cor; Superfície de resposta: c) Turbidez e d) Cor.....	51
Figura 13 - Gráfico de Pareto para a remoção de turbidez e cor pelo modelo proposto na C/F/F usando o coagulante Tanfloc SH.....	54
Figura 14 - Contorno da superfície de resposta: a) Turbidez e b) Cor; Superfície de resposta: c) Turbidez e d) Cor.....	56
Figura 15- a) Água residuária (controle); b) Efluente tratado por C/F/F (FeCl ₃); c) Efluente tratado por C/F/S (Tanfloc SH).....	59
Figura 16 - Cinética de flotação utilizando Cloreto férrico em diferentes concentrações. Condições: pH = 6,58; Vazão de ar = 0,2 L min ⁻¹ ; VMR = 100 rpm; TMR = 2 min; VML = 20 rpm; TML = 12 min. Controle: pH = 6,24; Turbidez = 419 NTU.....	64
Figura 17 - Ensaio cinéticos de flotação utilizando Cloreto férrico nas vazões de ar 0,2, 0,5 e 0,7 L min ⁻¹ . Condições: 60 mg L ⁻¹ de Cloreto férrico; pH= 6,58; VMR = 100 rpm; TMR = 2 min; VML = 20 rpm; TML = 12 min. Controle: pH = 6,0; Turbidez = 403 NTU.....	66
Figura 18 - Cinética de flotação utilizando Cloreto férrico na condição de operação otimizada pelo planejamento experimental e ajuste dos dados utilizando modelos cinéticos. Condições: 65,38 mg L ⁻¹ de Cloreto férrico; pH= 6,58; Vazão de ar = 0,2 L min ⁻¹ ; VMR = 100 rpm; TMR = 2 min; VML = 20 rpm; TML = 12 min. Controle: pH = 6,20; Turbidez = 412 NTU.	67
Figura 19 - Análise de resíduos para C/F/S Tanfloc SH: (a) Gráfico da probabilidade normal dos resíduos para turbidez; (b) Gráfico dos resíduos versus valores preditos para turbidez; (c) Gráfico da probabilidade normal dos resíduos para cor (d) Gráfico dos resíduos versus valores preditos para cor.	87
Figura 20 - Análise de resíduos para C/F/F FeCl ₃ : (a) Gráfico da probabilidade normal dos resíduos para turbidez; (b) Gráfico dos resíduos versus valores predito para turbidez; (c) Gráfico da probabilidade normal dos resíduos para cor; (d) Gráfico dos resíduos versus valores predito para cor.....	88
Figura 21 - Análise de resíduos para C/F/F Tanfloc SH: (a) Gráfico da probabilidade normal dos resíduos para turbidez; (b) Gráfico dos resíduos versus valores predito para turbidez; (c) Gráfico da probabilidade normal dos resíduos para cor; (d) Gráfico dos resíduos versus valores predito para cor.....	89
Figura 22 - Contorno da superfície de resposta para o coagulante Cloreto férrico na flotação em relação a vazão de ar: a) Turbidez e b) Cor; Superfície de resposta: c) Turbidez e d) Cor.	90

Figura 23 - Contorno da superfície de resposta em relação a vazão de ar: a) Turbidez e b) Cor; Superfície de resposta: c) Turbidez e d) Cor.....	91
Figura 24 - Cinética de flotação para remoção de turbidez em diferentes concentrações de Cloreto férrico: a) 60 mg L ⁻¹ , b) 100 mg L ⁻¹ e c) 200 mg L ⁻¹	92
Figura 25 - Cinética de flotação para remoção de turbidez em diferentes vazões de ar: a) 0,2 L min ⁻¹ , b) 0,5 L min ⁻¹ e c) 0,7 L min ⁻¹	93
Fluxograma 1- Fluxograma das etapas de produção do filé de tilápia.....	5
Fluxograma 2 - Fluxograma geral das etapas desenvolvidas no estudo.....	20

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Consumo médio de água por tonelada de peixe produzida	6
Tabela 2- Características físico-químicas do efluente proveniente do processamento de pescado.	7
Tabela 3 - Valores máximos dos parâmetros para despejo de efluentes do abate de animais em corpos hídricos conforme as resoluções.	8
Tabela 4 - Modelos e parâmetros da cinética de flotação encontrados na literatura.	21
Tabela 5 - Condições experimentais avaliadas na C/F/S e C/F/F utilizando os coagulantes Tanfloc SH e cloreto férrico.	24
Tabela 6 - Matriz do planejamento de Doehlert com níveis para a C/F/S.	26
Tabela 7 - Matriz do planejamento de Doehlert com níveis para a C/F/F.	27
Tabela 8- Parâmetros e métodos analíticos utilizados na caracterização do efluente.	28
Tabela 9 - Resultados de cor, pH e turbidez obtidos para os diferentes lotes de efluente.	31
Tabela 10 - Matriz do planejamento de Doehlert utilizada para o coagulante Tanfloc SH para C/F/S com as respectivas respostas de remoção de turbidez e cor.	41
Tabela 11 - ANOVA para a remoção de turbidez e cor usado o coagulante Tanfloc SH na C/F/S.	41
Tabela 12 - Tabela de efeitos para a remoção de turbidez e cor para as variáveis dosagem de coagulante e pH.	43
Tabela 13 - Valores críticos obtidos pelo modelo estatístico para a resposta remoção de turbidez e cor na C/F/S.	45
Tabela 14 - Matriz do planejamento de Doehlert utilizada para o coagulante na C/F/F e as respostas obtidas de remoção de turbidez e cor.	46
Tabela 15 - ANOVA da C/F/F para a remoção percentual de cor e turbidez para o coagulante cloreto férrico	47
Tabela 16 - Tabela de efeitos (C/F/F) para a remoção de turbidez e cor para as variáveis dosagem de coagulante cloreto férrico, vazão de ar e pH.	49
Tabela 17 - Matriz do planejamento de Doehlert utilizada para o coagulante Tanfloc SH para C/F/F e as respostas de remoção de turbidez e cor.	52
Tabela 18 - ANOVA da C/F/F para a remoção de turbidez e cor utilizando o coagulante Tanfloc SH.	53

Tabela 19 - Tabela de efeitos (C/F/F) para a remoção de cor e turbidez para o coagulante Tanfloc SH, vazão de ar e pH.	55
Tabela 20 - Valores críticos obtidos pelo modelo estatístico para as respostas turbidez e cor na C/F/F usando ambos os coagulantes.	57
Tabela 21 - Parâmetros físico-químicos do efluente e eficiências obtidas empregando os tratamentos por C/F/F (FeCl ₃) e C/F/S (Tanfloc SH).	59
Tabela 22 - Preço do coagulante obtido junto aos fabricantes.	63
Tabela 23 - Parâmetros obtidos do ajuste dos modelos cinéticos, valores raiz do erro médio quadrado (REMQ), qui-quadrado (χ^2) e coeficiente de determinação (R ²).	67
Tabela 24 - Parâmetros obtidos do ajuste dos modelos cinéticos para as diferentes vazões de ar (0,2, 0,5 e 0,7 L min ⁻¹), valores raiz do erro médio quadrado (REMQ), qui-quadrado (χ^2) e coeficiente de determinação (R ²).	69
Tabela 25 - Parâmetros obtidos do ajuste dos modelos cinéticos para as diferentes concentrações de Cloreto férrico (60, 100 e 200 mg L ⁻¹), valores raiz do erro médio quadrado (REMQ), qui-quadrado (χ^2) e coeficiente de determinação (R ²).	70

LISTA DE ABREVIações

ANOVA	Análise de Variância
C/F	Coagulação/Floculação
C/F/F	Coagulação/Floculação/Flotação
C/F/S	Coagulação/Floculação/Sedimentação
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
F_{calc}	F calculado
F_{tab}	F tabelado
GL	Graus de Liberdade
NTU	Unidade de Turbidez Nefelométrica
SQ_{REG}	Soma Quadrática de Regressão
SQ_{res}	Soma Quadrática do Resíduo
SQ_{tot}	Soma Quadrática Total
SST	Sólidos Suspensos Totais
ST	Sólidos Totais
VMR	Velocidade de Mistura Rápida
VML	Velocidade de Mistura Lenta
TMR	Tempo de Mistura Rápida
TML	Tempo de Mistura Lenta
Min	Minutos

TRATAMENTO DE EFLUENTE DO PROCESSAMENTO DE PEIXE UTILIZANDO COAGULAÇÃO/SEDIMENTAÇÃO E FLOTAÇÃO

AUTOR: ELIAS GLEYSON PANTOJA CAMPOS

ORIENTADORA: PROF. DRA. MÁRCIA TERESINHA VEIT

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

Resumo

O processamento do pescado contribui com volumosas quantidades de efluente com alto teor de matéria orgânica, o que demanda de um tratamento eficaz para lançamento em corpos hídricos. Nesse sentido, o objetivo do trabalho foi avaliar o desempenho da coagulação/floculação (C/F) aplicando a sedimentação (C/F/S) e flotação (C/F/F) para separação do lodo no tratamento de efluentes oriundos do abate de peixes, utilizando um coagulante natural (Tanfloc SH) e um inorgânico (FeCl_3). Ensaios preliminares de C/F/S e C/F/F foram realizados em um Jar-Test adaptado a um módulo para flotação para investigar a dosagem dos agentes coagulantes (cloreto férrico e Tanfloc SH), vazão de ar, pH, tempo de flotação e de sedimentação, de modo a determinar as melhores faixas de operação para posterior otimização através de um planejamento experimental de Doehlert. Também foi obtida a cinética de flotação e aplicados os modelos de primeira e segunda ordem. O planejamento experimental mostrou nas melhores condições de operação, que a C/F/S (Tanfloc SH) e C/F/F (FeCl_3) teve os melhores desempenhos nos parâmetros de clarificação (remoção de cor e turbidez), com a validação do modelo empírico quadrático para fins estatístico e preditivo com coeficientes de determinação (R^2) acima de 0,97 para as respostas (cor e turbidez). Para a C/F/S as melhores condições de operação foram $143,30 \text{ mg L}^{-1}$ de Tanfloc SH em pH 5,91; e na C/F/F $65,39 \text{ mg L}^{-1}$ de FeCl_3 , vazão de ar $0,20 \text{ L min}^{-1}$ em pH 6,58. Nestas condições, a C/F/S (Tanfloc SH) obteve remoção de 88,27% de cor e 97,19% de turbidez, enquanto para a C/F/F (FeCl_3) a remoção de turbidez foi de 92,69% e 72,85% de cor. Embora C/F/S com Tanfloc SH obteve os melhores resultados de clarificação, a C/F/F (FeCl_3) teve o melhor desempenho na remoção de DQO (87,25%), DBO (86,71%), óleos e graxas (88,06%), fósforo total (20,72%) e nitrogênio amoniacal (35,68%). A cinética de flotação para a remoção de turbidez utilizando o cloreto férrico foi representada pelo modelo de primeira ordem com coeficiente de determinação (R^2) de 0,98 nas condições otimizadas. A principal vantagem do processo primário C/F/F (FeCl_3) é a redução do tempo para a remoção dos parâmetros físico-químicos, e uma desvantagem devido ao uso do cloreto férrico é a inserção de $1,67 \text{ mg L}^{-1}$ de ferro no efluente tratado. Os ensaios de ecotoxicidade por bactéria luminescente (*Vibrio fischeri*), mostraram que ambos os processos de tratamento (C/F/S Tanfloc SH e C/F/F FeCl_3) promoveram a redução

de toxicidade (FT=4). Os dois processos podem ser utilizados como tratamento primário, levando em consideração que o efluente possui alta carga poluidora, necessitando de um processo sequencial para atender os limites estabelecidos nas normas vigentes para o despejo de efluentes.

Palavras-chave: Processamento de peixe, coagulação/floculação, flotação, Doehlert.

EFFLUENT TREATMENT OF FISH PROCESSING USING COAGULATION / SEDIMENTATION AND FLOTATION

AUTHOR: ELIAS GLEYSON PANTOJA CAMPOS

SUPERVISOR: DR. MARCIA TERESINHA VEIT

Masters dissertation; Graduate Program in Chemical Engineering; Western Paraná State University; College Street, 645; ZIP Code: 85.903-000 - Toledo –PR, Brazil.

Abstract

Fish processing contributes voluminous amounts of effluent with a high content of organic matter, which demands an effective treatment for release into water bodies. In this sense, the objective of this study was to evaluate the performance of coagulation / flocculation (C/F) by applying sedimentation (C/F/S) and flotation (C/F/F) to separate sludge in the treatment of effluents from slaughter, using a natural coagulant (Tanfloc SH) and an inorganic coagulant (FeCl_3). Preliminary C/F/S and C/F/F tests were performed in a Jar-Test adapted to a flotation module to investigate the dosage of coagulant agents (ferric chloride and Tanfloc SH), air flow, pH, flotation and sedimentation in order to determine the best operating ranges for further optimization through Doehlert experimental design. The flotation kinetics were also obtained and the first and second order models applied. The experimental design showed in the best operating conditions that C/F/S (Tanfloc SH) and C/F/F (FeCl_3) had the best performance in the clarification parameters (color removal and turbidity), with the validation of the Quadratic empirical model for statistical and predictive purposes with coefficients of determination (R^2) above 0,97 for the responses (color and turbidity). For C/F/S the best operating conditions were 143,30 mg L^{-1} Tanfloc SH at pH 5,91; and in C/F/F 65,39 mg L^{-1} FeCl_3 , air flow 0,20 L min^{-1} at pH 6,58. Under these conditions, C/F/S (Tanfloc SH) had 88,27% color removal and 97,19% turbidity, while for C/F/F (FeCl_3) turbidity removal was 92,69 % and 72,85% color. Although C/F/S with Tanfloc SH had the best clarification results, C/F/F (FeCl_3) had the best performance in removing COD (87,25%), BOD (86,71%), oils and greases (88,06%), total phosphorus (20,72%) and ammonia nitrogen (35,68%). The flotation kinetics for turbidity removal using ferric chloride was represented by the first order model with determination coefficient (R^2) of 0,98 under optimized conditions. The main advantage of the primary C/F/F (FeCl_3) process is the reduced time for removal of physicochemical parameters, and a disadvantage due to the use of ferric chloride is the insertion of 1,67 mg L^{-1} iron. in treated effluent. Luminescent bacteria ecotoxicity assays (*Vibrio fischeri*) showed that both treatment processes (C/F/S Tanfloc SH and C/F/F FeCl_3) promoted toxicity reduction (FT =

4). Both processes can be used as primary treatment, considering that the effluent has a high polluting load, requiring a sequential process to meet the limits established in current regulations for effluent discharge.

Keywords: Fish Processing, Coagulation / Flocculation, Flotation, Doehlert.

1. Introdução

Mediante o crescimento populacional, industrial e econômico, houve de forma associada o aumento descontrolado do consumo de bens e serviços, gerando uma quantidade expressiva de efluentes descartados sem o adequado tratamento no ecossistema, causando uma série de problemas ambientais. Fato que denota a necessidade de tecnologias viáveis para o tratamento das águas residuárias visando a preservação do meio ambiente.

Diversos são os locais pelo mundo que sofrem com a escassez ou contaminação dos seus recursos hídricos, derivados da ação antrópica perante a péssima gestão e demasiada utilização pelos setores industriais e agrícolas (UNEP, 2000). Embora a superfície do planeta seja predominada por água, apenas uma pequena parcela é acessível para atividade humana, resultando na escassez desse recurso em lugares de alta demanda e pouco acesso (NUNES *et al.*, 2009).

Na produção industrial de alimentos, o processamento de peixe segundo dados da FAO (2014) apresentou um recorde de produção no ano de 2013, equivalente a 160 milhões de toneladas. O consumo desse tipo de alimento representa 17% das proteínas consumidas pela população mundial. Um dos fatores desse aumento da demanda é a importância na dieta saudável que a proteína de peixe apresenta e a facilidade reprodutiva de certas espécies como a tilápia (COSMANN *et al.*, 2012).

O Brasil destaca-se como o quarto maior produtor de tilápia do mundo, representando 55,4% de toda produção nacional de peixe, com crescimento de 11,9% em 2018 em relação a 2017 (ANUARIO, 2019). O estado do Paraná é o principal produtor de tilápia do país, tendo a região oeste do Paraná conhecida como polo de piscicultura na criação de tilápia e pioneira na industrialização, com a primeira unidade frigorífica de tilápia (BOSCOLO, FEIDEN, 2007; BRABO *et al.*, 2016).

No processamento industrial do pescado, a produção média de efluentes líquidos é em torno de 20 m³ por tonelada de peixe, constituído de escamas, gordura, sangue, matéria orgânica e nitrogenada. É estimado que 40% a 70% do peixe seja despejado como resíduo, contribuindo diretamente para o potencial da carga orgânica poluidora (ZANATTI, 2007; SILVA *et al.*, 2014).

Frente ao exposto, a principal problemática ambiental da indústria do pescado é o grande volume de efluente gerado, com elevados valores de demanda bioquímica de oxigênio (DBO₅), demanda química de oxigênio (DQO) e sólidos suspensos totais (SST) (MUTHUKUMARAN, BASKARAN, 2013; JOÃO *et al.*, 2018), demonstrando a necessidade da remoção efetiva de matéria orgânica e de nutrientes (fósforo e nitrogênio) presentes nestas águas residuárias antes do lançamento em corpos hídricos, afim de evitar o desequilíbrio ecológico (COSMANN *et al.*, 2012).

O efluente tratado deve, portanto, atender os limites estabelecidos para os parâmetros físico-químico vigentes, no entanto existem fatores que prejudicam o processo de tratamento, como o custo financeiro da operação, custo de manutenção e operação, e espaço físico (SCHOENHALS *et al.*, 2006).

Devido a limitações operacionais, a combinação de processos primários de tratamento como coagulação/floculação (C/F) seguido de sedimentação ou flotação tem a finalidade de remover a maior parte de contaminantes como a fração de sólidos (dissolvidos e suspensos) e matéria orgânica, contribuindo diretamente na diminuição do custo econômico, operacional, área utilizada e na eficiência dos processos subsequentes, como os tratamentos biológicos por lagoas anaeróbicas (SHOENHALS *et al.*, 2006; COSMANN *et al.*, 2009; CRISTÓVÃO *et al.*, 2014).

A C/F é um dos processos primários mais utilizados para tratamento de efluentes devido a sua simplicidade e eficácia na redução de cor e turbidez pela remoção de partículas suspensas. A sedimentação é o processo de separação sólido-líquido, em que as partículas em suspensão são separadas pela ação da gravidade (METCALF, EDDY, 2016). A flotação, por sua vez, é o inverso da sedimentação, onde a separação dos sólidos ocorre devido a geração de bolhas em fluxo ascendente. Ambos os processos são amplamente aplicados em tratamento de efluentes industriais e tratamento de água para fins potáveis (BELTRÁN-HEREDIA, SÁNCHEZ-MARTÍN, 2009; METCALF, EDDY, 2016).

No processo de C/F, os coagulantes inorgânicos sulfato de alumínio e cloreto férrico são os mais comumente aplicados nos tratamentos primários, com a desvantagem de gerarem um lodo não-biodegradável contendo metais. Problema amenizado com o uso de coagulantes naturais de origem vegetal a base de taninos, que geram um lodo biodegradável que pode fazer parte de processos biológicos ou

ser utilizado como condicionadores de solo (JUNIOR, ABREU, 2018). A flotação como processo de separação em relação a sedimentação promove um lodo com teores elevados de sólidos em menor tempo de operação (METCALF, EDDY, 2016).

Portanto, sabendo dos danos ambientais e a necessidade de tratamento para o efluente proveniente do processamento de pescado, é esperado que os processos primários como C/F/S (Coagulação/Floculação/Sedimentação) e C/F/F (Coagulação/Floculação/Flotação) promovam uma significativa remoção da carga poluidora, contribuindo para melhorar a qualidade do efluente.

2. Objetivo geral

Avaliar o desempenho do processo de coagulação/floculação combinado com a flotação e sedimentação no tratamento de efluente do processamento de peixes, utilizando coagulante natural e inorgânico.

2.1 Objetivos específicos

- Caracterizar previamente (cor, pH e turbidez) as águas residuárias do processamento de peixe;
- Determinar as faixas de operação (dosagem de coagulante, pH, vazão de ar) dos sistemas de tratamento (C/F/S e C/F/F);
- Aplicar planejamento experimental para otimizar as condições de operação dos processos;
- Comparar o desempenho entre o coagulante natural (Tanfloc SH) e o inorgânico (FeCl_3) na redução de parâmetros de contaminação em ambos os processos;
- Estudar a cinética de flotação e ajustar os modelos cinéticos de primeira e segunda ordem aos dados experimentais;
- Analisar o comportamento do processo na remoção de matéria orgânica e nutrientes (N e P);
- Avaliar a ecotoxicidade por bactéria luminescente (*Vibrio fischeri*) para ambos os processos de tratamento;
- Verificar se o efluente tratado pelos processos atendem os padrões de lançamento estabelecidos pela legislação vigente.

3. Revisão bibliográfica

3.1 Produção do pescado

O consumo de peixes tem ganhado destaque nos últimos anos devido a sua importância para a dieta humana em vários locais no mundo, uma vez que apresenta características fundamentais para o fornecimento de proteína de alta qualidade e valor biológico igualáveis ao consumo de ovos, carne e ao leite, sendo mais saudável que outras fontes de proteína de origem animal (GONÇALVEZ, PASSOS, 2003; GONÇALVES, 2011).

Outros fatores que favoreceram essa expansão são as melhorias na manipulação e no processamento para comercialização, o que aumenta a qualidade dos produtos e reduz de forma notória as perdas e despesas de produção, assim como o aumento da renda e urbanização (FAO, 2014; CHOWDHURY *et al.*, 2010).

Ostrensky *et al.* (2007) destacam o Brasil como um potencial produtor de peixes, devido sua dimensão e favorecimento geográfico e climático. Além disso, o país é detentor de 12% da água doce do planeta que combinado com a autossuficiência de grãos utilizados para alimentação de peixe, favorecem o surgimento de pequenas propriedades rurais com a finalidade de cultivo de peixe, diversificando a produção.

No Brasil, a aquicultura é focada na criação de tilápia como principal expoente comercial. Sua instalação produtiva iniciou com alevinos em caráter experimental nos reservatórios públicos do Nordeste nos anos 50, pelo Departamento Nacional de Obras Contra a Seca (BECKER *et al.*, 2015; MOREIRA *et al.*, 2007). Porém, nos anos 90 o cultivo foi intensificado na região sul e sudeste pelos pesque-pague e pelo pioneirismo na industrialização da produção para o mercado consumidor (BOSCOLO, FEIDEN, 2007; KUBITZA, CAMPOS, 2005).

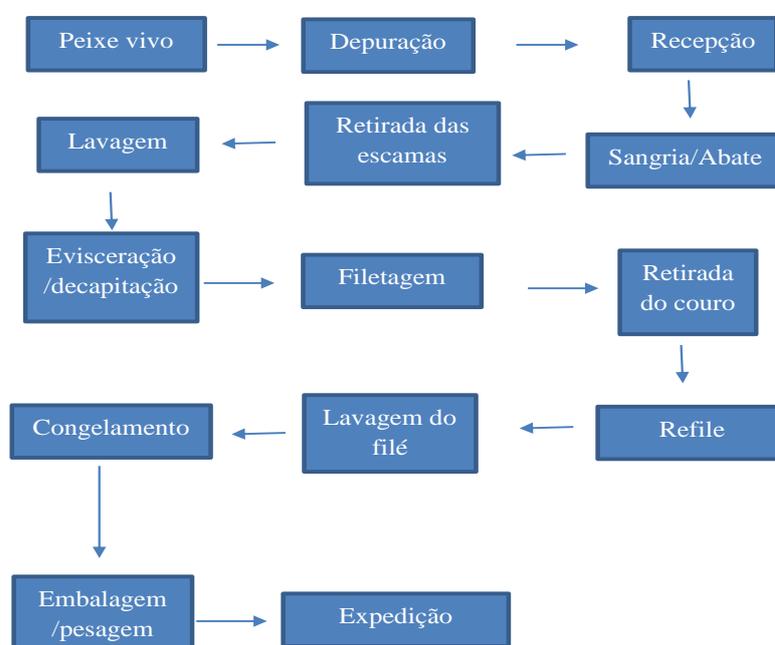
Segundo FAO (2018) a tilápia é o segundo grupo de espécies de peixes mais cultivada na aquicultura do mundo com cerca de 4,2 milhões de toneladas produzidas no ano de 2016.

Em 2005 o Brasil ocupou o décimo lugar na produção mundial de pescado, e em 2018 o décimo terceiro no ranking da pesca continental e quarto colocado na

produção de tilápia (FAO, 2006; FAO, 2018; ANUARIO, 2019), fato que coloca o país como um grande e potencial produtor de pescado.

A tilápia é de grande interesse para o ramo econômico, pois possui características efetivas para o processo de filetagem. É uma espécie de peixe que apresenta textura firme e sem presença de espinhas tipo 'Y', o que torna um atrativo comercial para o beneficiamento com fins de consumo humano (JORY *et al.*, 2000).

As etapas envolvidas no beneficiamento do file da tilápia realizada nos frigoríficos/matadouros é demonstrado na Fluxograma 1. Os peixes chegam à unidade industrial e são destinados aos tanques para o processo de depuração para eliminação de microrganismos ou contaminantes que podem prejudicar a qualidade da carne através da limpeza do sistema gastrointestinal do peixe durante 24 horas. Após esse processo, os peixes seguem para o abate e sangria, onde recebem choque térmico e um corte abaixo das guelras, sendo também realizado a retirada das escamas, vísceras e cabeça. Na sequência ocorre a filetagem, retirada do couro e lavagem, passando para as etapas finais de congelamento, embalagem e expedição (BOSCOLO, FEIDEN, 2007).



Fluxograma 1- Fluxograma das etapas de produção do filé de tilápia.

Fonte: Adaptado de Boscolo, Feiden (2007) e Lustosa-Neto *et al.* (2016).

A produção de pescado vem crescendo nas últimas décadas em níveis nacionais/internacionais em termos econômicos e de forma paralela ao número de plantas beneficiadoras, as quais são grandes consumidoras de água para o processo de transformação da matéria prima e, portanto, geradoras de expressivos volumes de águas residuárias (CHOWDHURY *et al.*, 2010; QUEIROZ *et al.*, 2013; BOURSCHEIDT, 2014).

3.2 Processamento de pescado: consumo de água e geração de efluentes

A indústria do processamento de alimentos utiliza uma vasta quantidade de água, sendo o processamento de carnes responsável por 24% do consumo de água potável dentro do setor (RODRIGUES *et al.*, 2017; MEKONNEN, HOEKSTRA, 2012).

A água é um recurso fundamental na produção de processamento de alimentos possuindo diversas finalidades, como a higienização de equipamentos e instalações, transporte, agregação ao produto, dentre outras (LIU, 2007).

Para Thrane *et al.* (2009) 40% do consumo total da água no processamento de pescado é utilizado na higienização das instalações, totalizando a etapa de maior consumo de água.

Na Tabela 1 são apresentados dados de consumo médio de água por tonelada de peixe processado para diferentes tipos de indústria neste setor. O consumo de água varia conforme o tipo de processo, tamanho da planta de beneficiamento, nível de automatização do processo e a facilidade de limpeza da planta (UNEP, 2000). Para Chowdhury *et al.* (2010) entre os processos de beneficiamento de peixe, o processo de filetagem tem um consumo intermediário de água.

Tabela 1 - Consumo médio de água por tonelada de peixe produzida

Tipo de Indústria	Consumo de água (m³/ton a ser processada)
Atum enlatado	13,0
Peixe congelado	8,9
Filetagem de peixe	5,0 – 11,0
Indústria de conservas	15,0
Processamento de pescado em geral	8,4 – 33,4

Fonte: Uttamangkabovorn *et al.* (2005); UNEP (2000); Murphy (2006).

Bressan (2001) destaca que o filé *in natura* é a peça do peixe mais consumida comercialmente, mostrando a importância em se melhorar esse processo de forma a minimizar o consumo de água e consequente geração de resíduos.

Portanto, analogamente ao crescimento industrial do setor do pescado tem-se a geração de águas residuárias.

De acordo com Lim *et al.* (2003) as etapas que mais contribuem para geração de efluentes no processo de beneficiamento do pescado é a higienização da fábrica, lavagem da matéria prima e lavagem após evisceração.

Bjorn *et al.* (2009) relatam que os níveis globais de despejo de resíduos decorrentes da industrialização do pescado são em torno de 30 milhões de toneladas por ano, carga orgânica esta que contribui diretamente com os impactos ambientais.

Os efluentes líquidos/sólidos do processo de produção e abate de peixes são constituídos basicamente de água com escamas, gordura, nutrientes, sobretudo matéria orgânica e nitrogenada (COSMAMN *et al.*, 2012). De acordo com Silva *et al.* (2014) em torno de 40 a 70% do pescado é despejado como resíduo. A Tabela 2 demonstra a faixa dos valores de alguns parâmetros normalmente encontrados para águas residuárias da indústria do pescado, destacando-se os índices de DBO, DQO, nutrientes e sólidos como principais indicadores do potencial poluidor do efluente.

Tabela 2- Características físico-químicas do efluente proveniente do processamento de pescado.

Parâmetro	Rollón (1999)	Lim <i>et al.</i> (2003)	Porta (2016)	Bourscheidt (2014)
DBO (mg L ⁻¹)	710 - 14.500	1.700	-	-
DQO (mg L ⁻¹)	1.500 - 53.600	4.300	9.708	1.460
SST (mg L ⁻¹)	550 - 12.400	-	1.040	2.656
Óleos e Graxas (mg L ⁻¹)	-	800	-	-
pH	5,6 - 7,2	6,2 - 7,0	6,3	7,68
Fósforo Total (mg L ⁻¹)	-	-	4,7	13,9
Cor (mg _{Pt-Co} L ⁻¹)	-	-	3.400	711
Nitrogênio Total (mg L ⁻¹)	-	-	45,6	86,10
Turbidez (NTU)	-	-	390	295

A variação entre os valores dos parâmetros encontrados na literatura (Tabela 2) está relacionado diretamente aos níveis de produção, etapa do processo, composição da matéria prima e fonte da água utilizada no abastecimento (CHOWDHURY *et al.*, 2010; MUTHUKUMARAN, BASKARAN, 2013).

Para o lançamento em corpos hídricos, o efluente deve atender aos padrões de emissão estabelecidos pela legislação vigente, devendo as fontes poluidoras buscar métodos de controle, visando melhorar a eficiência no uso da água no processamento, aplicar técnicas para minimizar os efluentes gerados e a possibilidade de reuso (BRASIL, 2005).

O lançamento de efluentes no Brasil está condicionado ao atendimento da Resolução Federal 430/2011 do CONAMA que estabelece as condições, padrões e outras exigências aplicáveis (BRASIL, 2011).

No estado do Paraná tem-se a resolução 070/2009 do Conselho Estadual de Meio Ambiente (CEMA), que relata sobre o licenciamento ambiental e condições para empreendimentos industriais. Na Tabela 3 são apresentados os valores dos parâmetros estabelecidos para lançamento em corpos hídricos para o setor de abate de animais no qual enquadra-se o processamento de peixe (PARANÁ, 2009).

Tabela 3- Valores máximos dos parâmetros para despejo de efluentes do abate de animais em corpos hídricos conforme as resoluções.

Parâmetro	CEMA 070/2009	CONAMA 430/2011
DBO (mg L ⁻¹)	Até 50	Até 50
DQO (mg L ⁻¹)	Até 125	Até 125
SST (mg L ⁻¹)	1	1
Óleos e graxas (mg L ⁻¹)	Até 50	Até 50
pH	5 – 9	5 – 9
Óleos minerais (mg L ⁻¹)	20	20

No setor industrial existe um conjunto de métodos desenvolvidos para o tratamento de águas residuárias, visando regularização para despejo em corpos receptores. Esses métodos são químicos, físicos e biológicos, os quais são empregados em processos primário, secundário e terciário em plantas de tratamentos (SOUZA *et al.*, 2008; RENAULT *et al.*, 2009).

O tratamento de águas residuárias provenientes do processamento de pescado envolve comumente processos como a coagulação/sedimentação (KONIECZNY *et al.*, 2005, BOURSCHEIDT, 2014), flotação (MARTI *et al.*, 1994; CRISTOVÃO *et al.*, 2014), processos biológicos (COSMANM *et al.*, 2009; ALEXANDRE *et al.*, 2011) e combinações de processos (SOUZA *et al.*, 2012; CRISTOVÃO *et al.*, 2012; BUSTILLO-LECOMPTE, MEHRVAR, 2015).

De acordo com Akbaripoor *et al.* (2014) os métodos biológicos como os processos anaeróbicos, lagoas aeróbicas, filtros biológicos e lodo ativado, são amplamente utilizados para tratamento de efluentes com altas taxas de material orgânico provenientes de abatedouros de animais. Entretanto, nem sempre atingem eficiência na remoção dos parâmetros de poluição, ocorrendo a necessidade de combinação (SHOENHALS *et al.*, 2006).

Com o surgimento de políticas ambientais de desenvolvimento sustentável, a busca pela eficiência e tecnologias alternativas de tratamento de efluentes visando a redução de danos ambientais tornou-se mais evidente. Com isso, processos primários de tratamento como coagulação/floculação e flotação mostram-se fundamentais para os processos biológicos subsequentes, pois removem boa parte dos sólidos solúveis totais, óleos e graxas que prejudicam a digestão pelas bactérias (SHOENHALS *et al.*, 2006; CRISTOVÃO *et al.*, 2012).

3.3 Coagulação/floculação

Os processos de coagulação/floculação são largamente utilizados para o tratamento de efluentes, pois apresentam alta eficiência e facilidade de operação (BELTRÁN-HEREDIA, SÁNCHEZ-MARTÍN, 2009). A etapa de coagulação/floculação tem como principal objetivo aglomerar as impurezas em suspensão e em estado coloidal presentes no efluente, as quais promovem a turbidez (AL-ASHEH, AIDAN, 2017).

Para Oladoja (2015) a C/F é um método que apresenta baixo custo de aplicação e consumo de energia, baixa complexidade operacional, possui eficiência na remoção de outros parâmetros além de impurezas em suspensão, como poluentes provenientes da matéria orgânica e gorduras.

A coagulação é a operação unitária que, através da adição de um agente químico, promove a redução do potencial repulsivo das camadas elétricas duplas dos colóides em solução, gerando assim a formação de micropartículas (GREGORY, 2006; TEH *et al.*, 2016). Estas micropartículas colidem umas com as outras e formam estruturas maiores (flocos) no processo de floculação (MATILAINEN *et al.*, 2010). Os termos coagulação e floculação são utilizados de maneira ambígua devido serem processos de aglomeração de partículas, ocorrendo de forma simultânea e possuindo correlação (THOMPSON JUNIOR, 2015, OLADOJA *et al.*, 2017).

A coagulação é favorecida por um gradiente de velocidade intenso (mistura rápida) para que promova interação homogênea do agente coagulante e o efluente, ocorrendo a desestabilização das cargas repulsivas dos colóides em suspensão (DI BERNADO, 2005; METCALF, EDDY, 2016). Após essa etapa, é empregado um gradiente de velocidade lento (mistura lenta) favorecendo o choque das micropartículas formadas na coagulação e a interação através das forças de van der Waals, para que ocorra a estruturação de partículas maiores que possam sedimentar ou flotar (DI BERNADO, 2005; METCALF, EDDY, 2016).

Os processos de C/F para aglomeração de partículas é regido de forma geral por quatro mecanismos que ocorrem de forma individual ou simultaneamente: a) compressão da dupla camada; b) varredura; c) adsorção e neutralização de cargas e, d) adsorção e formação de pontes (DI BERNADO, 2005; MILLER *et al.*, 2008; GUZMÁN *et al.*, 2013).

De acordo com Wang *et al.* (2007) e Metcalf, Eddy (2016) outras variáveis que podem influenciar a eficiência do processo C/F são: o tipo e dose do coagulante; pH; tempo de sedimentação; velocidade e tempo de mistura.

Martin *et al.* (2011) relatam que a importância da otimização desses fatores na C/F pode melhorar expressivamente a eficiência do processo, colaborando para a eficiência de um tratamento biológico posterior. De acordo com Pavón-silva *et al.* (2009) a combinação e otimização da C/F com tratamento biológico, proporcionam remoção média de 99% de DQO ao mês em uma estação de tratamento, mostrando a importância em se melhorar a eficiência do processo de tratamento do efluente.

3.4 Coagulantes

A escolha do coagulante para a aplicação é de suma relevância no tratamento de efluentes industriais, sendo realizado conforme a característica e finalidade do processo. Os coagulantes mais empregados são os inorgânicos, tais como, o sulfato de alumínio, o cloreto férrico e o sulfato férrico (OLADOJA, 2015). Também são usados os coagulantes orgânicos podendo ser de origem sintética ou natural (LIN *et al.*, 2017).

A principal diferença entre eles é a reação de hidrólise com o efluente. Nos coagulantes orgânicos (polieletrólitos), as cadeias de polimerização já estão formadas quando adicionado no meio líquido (THOMPSON JUNIOR, 2015), enquanto os coagulantes inorgânicos de origem metálica, a polimerização acontece em contato com o líquido, seguida dos mecanismos de coagulação (DI BERNARDO, 2005; MATILAINEN *et al.*, 2010).

3.4.1 Coagulantes inorgânicos

Os coagulantes inorgânicos são os mais utilizados no seguimento de tratamento de águas residuárias (RENAULT *et al.*, 2009; OLADOJA, 2015; WOLF *et al.*, 2016).

Esses coagulantes à base de sais metálicos apresentam algumas desvantagens na geração de resíduos, como lama não biodegradável que prejudica seu potencial de reciclagem e torna-se uma fonte secundária de poluição, e na alteração do pH do líquido (OLADOJA *et al.*, 2017).

Amuda e Alade (2006) investigaram uma variedade de coagulantes, dentre eles o cloreto férrico, sulfato férrico e sulfato de alumínio no tratamento de efluente de frigorífico em escala de bancada. Os resultados obtidos pelos autores mostraram que o sulfato férrico apresenta maior eficiência na remoção de DQO (65%), fósforo total (38%) e sólidos suspensos totais (98%).

No tratamento de efluentes de bebidas utilizando cloreto férrico combinado com polieletrólito (poliacrilamida) como coagulantes, Amuda e Amoo (2007) obtiveram remoção de 91% de DQO, 99% de fósforo total e 99% de sólidos suspensos totais em pH ótimo de 9.

Para Ferrari *et al.* (2016) a utilização de cloreto férrico reduz drasticamente a cor, turbidez, sólidos suspensos totais, DBO e fosfatos em águas residuárias em geral. Delgado *et al.* (2003) obtiveram eficiência de 50 a 75% para remoção de turbidez aplicando o cloreto férrico como coagulante no tratamento de águas residuárias (esgoto doméstico) com fins de irrigação agrícola.

Lee *et al.* (2014) relatam como principal vantagem dos coagulantes inorgânicos a eficiência e baixo custo, com preço comercial inferior a outros coagulantes de origem sintética. Este fato é o responsável pelos coagulantes a base de alumínio serem os mais utilizados no tratamento de água bruta no Brasil (BOURSCHEIDT, 2014).

O uso de coagulantes a base de alumínio mostrou-se como um fator de risco a saúde, visto que estudos mostraram uma relação do uso de alumínio com doenças degenerativas como Alzheimer e declínio cognitivo (RONDEAU *et al.*; 2008; FERREIRA *et al.*, 2008).

Desta forma, devido às limitações no uso de coagulantes inorgânicos pela presença de íons metálicos, os coagulantes naturais vêm conquistando espaço na área ambiental como uma alternativa viável para projetos de tratamento de águas residuárias.

3.4.2 Coagulantes naturais

Coagulantes naturais são denominados polieletrólitos com cadeia moleculares grandes, no qual possuem sítios com cargas positivas e negativas, sendo de origem vegetal (VERMA *et al.*, 2012).

O uso de coagulantes naturais representa uma alternativa de tecnologia sustentável em relação ao uso de coagulantes inorgânicos em tratamento de efluentes, por apresentar facilidade na biodegradação do lodo gerado. Dentre os mais comuns são usados o extrato de moringa, taninos e quitosana (YIN, 2010; THOMPSON JR, 2015; FERRARI *et al.*, 2016; WOLF *et al.*, 2016).

O uso de coagulantes naturais em substituição aos inorgânicos (à base de sais de alumínio e ferro) mostrou-se mais vantajoso devido à menor dosagem de coagulante necessária, a formação de flocos mais compactos, a baixa toxicidade

desses coagulantes e o fato de que eles vêm de fontes renováveis (BELTRÁN-HEREDIA *et al.*, 2011).

Coagulantes naturais a base de taninos são largamente aplicados e investigados no campo de águas superficiais e tratamento de efluentes, sendo pertencente ao grupo de compostos polifenólicos encontrados em diversas plantas (SÁNCHEZ-MARTÍN *et al.*, 2010; MANGRICH *et al.*, 2013; GUZMÁN *et al.*, 2013). É um polímero que apresenta alto peso molecular e atua neutralizando as cargas e formando pontes entre os colóides em suspensão de águas poluídas, ocasionando a formação dos flocos e conseqüentemente a sedimentação (MANGRICH *et al.*, 2013).

Manrich *et al.* (2013) destacam o Brasil como potencial produtor de coagulantes Tanfloc a base de taninos modificados através de reação de Manrich onde sais de amônia quaternária são inseridos na estrutura do tanino para possuir caráter catiônico. Os taninos são extraídos da casca da *Acacia mearnsii wild*, encontradas no Estado do Rio Grande do Sul.

Em estudos utilizando coagulantes a base de tanino (Tanfloc) em uma planta piloto de tratamento (coagulação, sedimentação e filtração) de águas superficiais e industriais (lavanderias e têxteis), Sánchez-Martín *et al.* (2010) obtiveram remoção total de turbidez e 95% de corante têxtil e 80% de surfactante.

Bongiovani *et al.* (2010) investigaram a aplicação de tanino (catiônico) na remoção de turbidez, cor e absorção em UV-254 nm de águas superficiais. Os melhores resultados foram na dosagem de 10-60 mg L⁻¹ de tanino com pH 6 a 9.

3.5 Separação Sólido-Líquido

3.5.1 Sedimentação

A sedimentação é um dos processos unitários convencionais mais usados na separação sólido-líquido, que se baseia na separação de partículas com densidade maior que o meio líquido por ação gravitacional (METCALF, EDDY, 2016). Seu objetivo central é promover a remoção de sólidos suspensos com finalidade de clarificação da água residual ou superficial. Sendo essa técnica

conhecida pela simplicidade e viabilidade econômica (VON SPERLING, 2013; METCALF, EDDY, 2016).

As condições das partículas sólidas é um fator determinante na sedimentação, sendo diferenciada conforme a concentração, interação e tipo de sólidos. Com base na importância desse fenômeno no tratamento de águas residuárias, são descritos a seguir os mecanismos de sedimentação (METCALF, EDDY, 2016; MORAN, 2018; HOLLAS, 2018):

- I. Sedimentação de partículas discretas: As partículas sedimentam em um campo de aceleração constante sem interação significativa entre elas; ocorrendo em casos de baixa concentração de sólidos presentes no meio líquido;
- II. Sedimentação floculenta: Diferente da sedimentação discreta, ocorre quando existe interação das partículas formando agregados que aumentam a massa e a velocidade de sedimentação;
- III. Sedimentação zonal ou retardada: É quando ocorre uma queda na taxa de sedimentação devido as forças de interação entre partículas serem o suficiente para retardar a velocidade de sedimentação de partículas próximas. As quais tendem a manter-se fixas entre si, gerando um regime de sedimentação simultânea;
- IV. Sedimentação compressão: As partículas com massa superior arrastam as demais de massa inferior. Ocorre em altas concentrações de sólidos.

3.5.2 Flotação

A flotação é um processo de separação sólido-líquido, em que um fluxo ascendente de bolhas de ar permeia a fase líquida com o objetivo de aderir as partículas em suspensão (fase sólida) para a formação de um aglomerado “partícula-bolha”, com uma densidade menor que o meio aquoso (fase líquida), podendo assim flutuar até a superfície do tanque para que ocorra a remoção da fase sólida (EDZWALD, 2010). Esse processo pode ser aplicado em efluentes que possuem partículas que necessitam de um amplo período de sedimentação (METCALF, EDDY, 2016).

A flotação tem o começo histórico de aplicação nas indústrias de mineração no início do século 20, mas nos últimos 40 anos a flotação ganhou notoriedade na aplicação no tratamento de água de abastecimento e tratamento de efluentes (domésticos e industriais) em diversos países (RICHTER, 2009).

É uma operação unitária que apresenta simplicidade, eficiência na sua operação, necessita de pouco espaço físico em sua instalação, gera um pequeno e concentrado volume de lama e pode ser utilizada em diversas escalas de operação (RUBIO *et al.*, 2002; METCALF, EDDY, 2016), porém tem como principal desvantagem o custo energético e da remoção do lodo.

Diversas são as técnicas de flotação, e que podem diferir de acordo com o custo de operação e instalação, a forma da geração de bolhas, finalidade da aplicação, distribuição e tamanho das bolhas. Dentre essas técnicas de flotação podemos citar (RUBIO *et al.*, 2002; TOREM, CASQUEIRA, 2003, THOMPSON JUNIOR, 2015):

- I. Eletro-Flotação: onde há geração de microbolhas (30-100 μm), sendo essas bolhas (H_2 e O_2) derivadas da eletrólise de soluções aquosas através de eletrodos, com baixa turbulência no sistema. É indicada para remoção de partículas de baixa densidade e frágeis;
- II. Flotação por ar induzido: a formação de bolhas de ar (50-1500 μm) ocorre com a agitação mecânica enquanto o ar é introduzido através de injetores, aplicada na recuperação de minérios e na separação óleo-água;
- III. Flotação por ar dissolvido: as bolhas são formadas a partir da saturação da água com ar em alta pressão. Uma vez introduzida no módulo de flotação em pressão atmosférica, ocorre a formação de microbolhas (10-100 μm);
- IV. Flotação em coluna: o fluxo de bolhas escoam através de uma coluna, como vantagem proporciona um contato eficaz das bolhas com as partículas, uma facilidade no controle da operação em uma menor área de instalação;
- V. Flotação por ar disperso: o ar é introduzido na célula ou coluna de flotação através de placas porosas (cerâmica, aço ou borracha), *sparger* ou injetores, ocorrendo a formação de bolhas que variam conforme o dispersor utilizado.

A flotação é um processo de separação complexo, onde diversas variáveis podem alterar a eficiência do mesmo, como tamanho da bolha, tamanho das

partículas presentes do meio aquoso, vazão de ar, a razão e vazão de ar/ volume de efluente (CREMA, 2012; CHEN *et al.*, 2019). Um dos grandes fatores que afetam o processo de flotação é o tamanho das partículas, que deve estar de acordo com uma determinada distribuição de tamanho e interação das bolhas, para que a “captura” das partículas por bolhas seja eficiente (THOMPSON JUNIOR, 2015; REIS *et al.*, 2016).

3.5.2.1 Processo de captura da partícula na flotação

Os mecanismos da captura da partícula-bolha são conhecidos como flotação real ligado a seletividade da adesão e colisão das partículas hidrofóbicas nas bolhas de ar (GEORGE *et al.*, 2004). Porém, a flotação de partículas hidrofílicas é dada por fenômenos físicos como aprisionamento das bolhas em partículas aglomeradas, sendo então a coagulação um fator fundamental na flotação para o tratamento de efluentes (HAN *et al.*, 2007; EDZWALD, 2010).

Os possíveis mecanismos para flotação de partículas/gotículas são variados, podendo ocorrer devido aos seguintes fatores (RUBIO *et al.*, 2012; ETCHEPARE, 2012; THOMPSON JUNIOR, 2015; REIS *et al.*, 2016):

- I. Colisão e adesão da bolha na partícula: Mecanismos que consideram as tensões superficiais e partículas hidrofóbicas. A colisão é dada pelo arraste hidrodinâmico de partículas por bolhas de ar, através das forças da inércia, gravitacional e difusão. A adesão é controlada pela redução da película líquida entre a partícula-bolha, a ruptura dessa película líquida e o deslocamento do filme líquido na superfície da partícula pela bolha de ar;
- II. Aprisionamento de bolhas ou físico: As bolhas de ar entram e permanecem no interior de agregados de partículas (flocos previamente formados), como consequência a densidade do aglomerado partícula-bolha diminui drasticamente favorecendo a flotação;
- III. Nucleação e crescimento de bolhas na superfície das partículas: independente de agregados ou não de partículas. O ar que adentra a célula de flotação não convertido em bolhas, permanecem em

solução gerando a nucleação na interface partícula-bolha, este mecanismo favorece a flotação de partículas hidrofílicas;

- IV. Arraste de agregados de partículas: É o arraste físico das partículas aderidas ou não pelas bolhas de ar, dependendo de fatores hidrodinâmicos, distribuição e tamanho das bolhas.

3.5.2.2 Flotação no tratamento de efluentes

Diferente da flotação aplicada em recuperação de minérios, a flotação voltada ao tratamento de efluentes industriais, necessita da geração de microbolhas (>100 μm) para melhor aderência de partículas ou gotículas (óleo), matéria orgânica e baixas taxas de aeração com intuito de evitar destruição do aglomerado de partículas (SHOENHALS *et al.*, 2006).

Tessele *et al.* (2004) e Wang *et al.* (2010) ressaltam o desempenho da flotação aplicada como um processo de pré-tratamento para remoção de sólidos suspensos, contribuindo com os processos seguintes como biológicos, oxidação, adsorção, desinfecção para tratamento de efluentes. Segundo Aisse *et al.* (2001) a flotação proporciona melhoria nos efluentes com a redução de matéria orgânica, de fósforo quando combinado com coagulantes e níveis dos teores de gases odoríficos, além do aumento do oxigênio dissolvido.

O tratamento de efluentes utilizando a flotação por ar dissolvido (FAD) tem ganhado destaque devido sua geração de microbolhas ideais para remoção de partículas ultrafinas (inferiores a 100 μm) e matéria orgânica de efluentes (THOMPSON JUNIOR, 2015). No entanto, Rubio *et al.* (2002) destacam que o uso da flotação em coluna, apesar do tamanho das bolhas maiores em relação a FAD, apresenta um custo econômico inferior.

Marti *et al.* (1994) compararam a flotação por ar dissolvido (FAD) com a flotação em coluna e a eletro-flotação para a remoção de gorduras do efluente proveniente da produção de farinha de peixe. A remoção por FAD alcançou 92% utilizando cloreto férrico, a flotação em coluna 71,4% e a eletro-flotação 96%. Embora com resultados inferiores, a flotação em coluna foi a alternativa mais viável por apresentar menores custos econômicos e requer menor espaço físico para instalação.

Para Wang *et al.* (2010) a flotação se mostra eficiente na remoção de sólidos no tratamento de efluentes do processamento de peixes, com a vantagem de requer pouco espaço físico em relação aos tanques tradicionais de sedimentação.

3.5.3 Combinação da Coagulação/Floculação/Flotação no tratamento de efluentes

A otimização do pH e dosagem de coagulantes são condições fundamentais na coagulação sendo utilizada como pré-tratamento na flotação com o objetivo de aglomerar os sólidos em suspensão, favorecendo assim a interação das bolhas de ar com as partículas promovendo a remoção pelo processo de flotação, contribuindo diretamente na redução de poluentes no efluente (GREGORY, ZABEL, 1990; DI BERNARDO, 2005; HAN *et al.*, 2007).

Meysami e Kasaeian (2005) investigaram a flotação por ar induzido utilizando como coagulantes a quitosana, amido, hidróxido de alumínio e o cloreto férrico no tratamento de efluentes de azeite de oliva. No processo de coagulação, a combinação da quitosana com hidróxido de alumínio a 15 e 20 mg L⁻¹ em pH 6 resultaram na melhor remoção de turbidez (90%); na flotação por ar induzido as melhores condições foram com 100 mg L⁻¹ de quitosana, vazão de ar 3 L min⁻¹, tempo de retenção 45 segundos, pH 6 a 20 °C, removendo cerca de 95% de DQO.

Processo de coagulação seguido de sedimentação e flotação por ar dissolvido no tratamento de água residuárias de produtos de higiene pessoal foram estudados por El-Gorary *et al.* (2010). O coagulante sulfato de alumínio apresentou os melhores resultados em relação ao cloreto férrico e sulfato ferroso. O processo de C/F combinado com flotação por ar dissolvido obteve os melhores resultados de remoção DQO (77,5%) e de sólidos suspensos (88,6%) com uma reduzida quantidade de lodo em relação ao processo de coagulação/sedimentação.

Dafnopatidou e Lazaridis (2008) avaliaram o desempenho da flotação por ar dissolvido e flotação por ar disperso usando placa porosa de 16-40 µm com adição de auxiliares de flotação (floculantes e surfactantes) no tratamento de efluente proveniente do setor têxtil. A flotação por ar dissolvido com auxiliares mostrou-se uma operação promissora com remoção de 97% de corante.

No tratamento de efluentes de abate de aves utilizando dois reatores UASB e um sistema de flotação por ar dissolvido, De Nardi *et al.* (2008), obtiveram remoções de 74% de sólidos solúveis e 99% de óleos e graxas na condição otimizada da pressurização (300 kPa) do sistema e dosagem de policloreto de alumínio (24 mg L⁻¹; PAC) e de poliacrilamida aniônica (1,5 mg L⁻¹).

Shoenhals *et al.* (2006) testaram a flotação com diferentes tipos de coagulantes associados a um polímero aniônico (FLONEX 9073) como tratamento primário de efluentes de abate de aves. Os autores obtiveram como melhor condição a dosagem de SF-PIX e polímero aniônico nas concentrações de 25 mg L⁻¹ e 2 mg L⁻¹, respectivamente. Na melhor condição experimental as remoções obtidas foram de 97% para turbidez, 96% para sólidos suspensos totais (SST) e 98% para DQO.

O estudo de uma série de agentes coagulantes na coagulação seguida da flotação para tratar efluente de abate bovino apontou o sulfato férrico (30 mg L⁻¹) combinado com polímero aniônico (3 mg L⁻¹), vazão de ar 0,61 L min⁻¹, 30 segundos de flotação em pH 5,1 como as melhores condições para remoção de óleos e graxas (94,8%), SST (93,2%), DQO (78,4%) e turbidez (96,8%) (De Sena *et al.*, 2008).

No tratamento de efluente sintético de leite através da flotação por ar dissolvido utilizando sulfato ferroso e Tanfloc, Pereira *et al.* (2018) obtiveram a maior remoção de turbidez (97,3%), cor (83,1%) e DQO (87,5%) para a dosagem de 250 mg L⁻¹ de sulfato ferroso.

3.5.4 Cinética de flotação

O conhecimento da cinética de flotação é essencial para avaliação do processo, podendo ser obtida pela variação da espécie ou parâmetro removido na flotação pelo tempo, sendo uma ferramenta preditiva necessária no auxílio do dimensionamento e desenvolvimento de projetos industriais (COUTO *et al.*, 2004; ASGHARI *et al.*, 2018). Polat e Chander (2000) destacam que os modelos cinéticos podem ser aplicados como estratégia de controle em escala industrial.

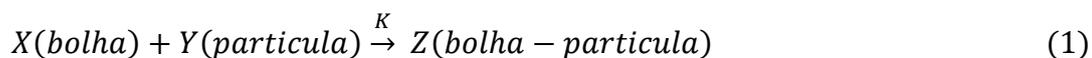
Em um módulo de flotação em escala laboratorial em regime de batelada é possível quantificar a remoção de um componente presente na fase líquida em diferentes tempos, gerando uma curva do perfil cinético de flotação em função do

tempo (SILVA *et al.*, 2018). Essa curva cinética é consequência do fenômeno de transferência de massa por flotação e interação de diversas variáveis físico-químicas (RADZUAN *et al.* 2016). Portanto, podendo ajustar modelos matemáticos para descrever o perfil de remoção/eficiência em função do tempo.

Brožek e Młynarczykowska (2007) relatam que a flotação como fenômeno cinético e termodinâmico é um processo aleatório, em que essa aleatoriedade se encontra na captura e interação do mecanismo “partícula-bolha” que determina o número de partículas flotadas, como consequência interfere na eficiência de remoção/separação da operação unitária em relação ao tempo.

Os modelos cinéticos mais aplicados na flotação encontrados na literatura consideram a flotação como uma reação química (Equação 1), da qual obtêm a constante de taxa de flotação (BROŽEK, MŁYNARCZYKOWSKA, 2007; SANTOS, 2018). Baseado nessa analogia, ocorre reação (colisão) das partículas hidrofóbicas e hidrofílicas com a nuvem de bolhas gerando um agregado “partícula-bolha” como produto, sendo um mecanismo fundamental para flotação (BU *et al.*, 2017).

No tratamento de efluente utilizando a flotação como processo primário, alguns trabalhos descrevem a flotação através de modelos considerando o comportamento cinético como reação química de primeira ordem para remoção de componentes presentes no efluente (PUGET *et al.*, 2004; COUTO *et al.*, 2004; CREMA, 2012; QI *et al.*, 2013; SILVA *et al.*, 2018), que geralmente ajustam-se de forma eficiente aos dados experimentais (GHARAI, VENUGOPAL, 2016).



Sendo a taxa da cinética de flotação expressa para uma enésima ordem demonstrada pela Equação 2 (BROŽEK, MŁYNARCZYKOWSKA, 2007).

$$\frac{dc}{dt} = -Kc^n \quad (2)$$

Em que: C é a concentração do parâmetro medido em um tempo (t) qualquer na flotação, K é a constante de taxa de flotação, n é a ordem da cinética de flotação.

Na literatura encontram-se modelos da cinética de flotação como uma reação química de primeira e segunda ordem ajustadas, tendo como resposta a recuperação/eficiência em função do tempo de flotação, como apresentado na Tabela 4.

Tabela 4- Modelos e parâmetros da cinética de flotação encontrados na literatura.

Modelo	Equação	Referência
Modelo clássico de primeira ordem	$R = R^{max} * (1 - exp^{-kt})$ (3)	Asghari <i>et al.</i> (2015) Gharai, Venugopal (2016)
Modelo de segunda ordem	$R = \frac{R_{\infty}^2 k_{\infty} t}{1 + R_{\infty} t}$ (4)	Asghari <i>et al.</i> (2018) Chen <i>et al.</i> (2019)

R: Remoção (%); R^{max} : Valor máximo de remoção teórica; R_{∞} : valor máximo removido em um tempo infinito (%); k: constante cinética da flotação (min^{-1}); k_{∞} : constante cinética no infinito (min^{-1}); t: tempo (min).

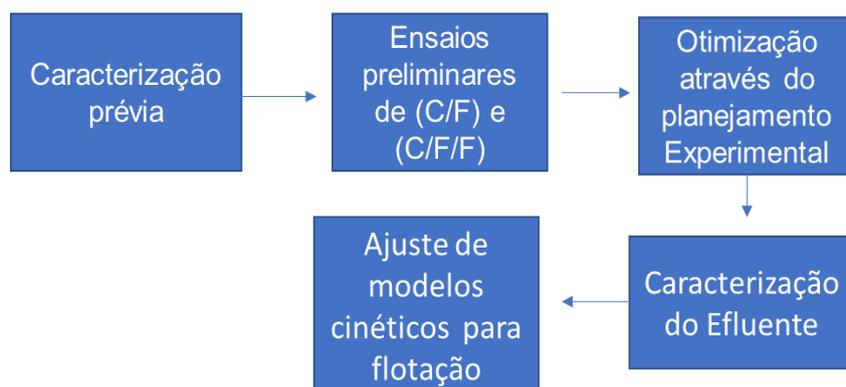
4. Materiais e métodos

4.1 Efluente do processamento de peixe

O efluente utilizado nos experimentos foram gentilmente cedidos por uma empresa processadora de filé de peixe (tilápia) localizada no Oeste do Estado do Paraná. As quatro coletas do efluente ocorreram de acordo com o guia nacional de coletas e preservação de amostras das agências CETESB (2011) e armazenadas em galões de polipropileno.

O primeiro lote de efluente foi empregado nos ensaios preliminares de coagulação/floculação/sedimentação (C/F/S) e coagulação /floculação /flotação (C/F/F) para avaliar o comportamento do coagulante natural (Tanfloc SH) e do coagulante inorgânico (FeCl_3) para auxiliar na aplicação de um planejamento experimental. O segundo lote de efluente foi utilizado nos ensaios para otimização das condições de operação dos processos (C/F/S e C/F/F) utilizando o planejamento experimental de Doehlert. Um terceiro lote de efluente foi empregado para reproduzir os ensaios nas melhores condições obtidas pelo planejamento, com determinação de matéria orgânica, sólidos e nutrientes. O quarto lote foi destinado a obtenção da cinética de flotação em diferentes concentrações de coagulante e vazão do ar, bem como na condição otimizada pelo planejamento experimental.

No Fluxograma 2 encontra-se o resumo das etapas desenvolvidas no estudo.



Fluxograma 2 - Fluxograma geral das etapas desenvolvidas no estudo.

4.2 Preparo dos coagulantes

Os coagulantes avaliados no tratamento do efluente de processamento de peixes foram o coagulante inorgânico cloreto férrico (ALFHATEC Ltda) com pH de operação entre 5 a 11 (FERRARI *et al.*, 2016), e o coagulante natural Tanfloc SH (Tanac S.A.) derivado da extração da casca da Acácia negra (*Acácia mearnsii de wild*) com pH de operação na faixa de 4,5 a 8 (MANGRICH *et al.*, 2013).

As soluções de ambos os coagulantes foram preparadas semanalmente, dissolvendo 1,0 grama de coagulante para um litro de água destilada, obtendo uma solução de 1000 mg L⁻¹, seguindo o armazenamento 4 °C e manuseio conforme Graham *et al.* (2008). A partir dessa solução estoque (1000 mg L⁻¹) foram preparadas diluições para as concentrações estabelecidas nos ensaios de C/F/S e C/F/F.

4.3 Ensaio preliminar de Coagulação/Floculação/Sedimentação e Coagulação /Floculação/ Flotação

Os ensaios preliminares permitiram avaliar a influência das variáveis concentração de coagulante, tempo de sedimentação, tempo de flotação, vazão de ar e pH na remoção de turbidez do efluente (Lote 1). As faixas de operação (Tabela 5) dos processos C/F/S e C/F/F avaliadas neste estudo foram estabelecidas com base em trabalhos encontrados na literatura para diferentes tipos de efluentes: abate aves (SCHOENHALS *et al.*, 2006; HANAUER *et al.*, 2019), abate bovino (DE SENA *et al.*, 2008), efluente de lavanderia (THOMPSON JUNIOR, 2015), processamento de leite (WOLF *et al.*, 2016).

Tabela 5- Condições experimentais avaliadas na C/F/S e C/F/F utilizando os coagulantes Tanfloc SH e cloreto férrico.

	Coagulante	Dosagem (mg L ⁻¹)	pH	Tempo de sedimentação (min)	Vazão de ar (L min ⁻¹)	Tempo de flotação (min)
C/F/S	Tanfloc SH	50	5,5	20		
		100	6,0	30		
		150	6,5	45		
		200	8,0	60		
	FeCl ₃	20	5,0	20		
		40	6,5	30		
		70	8,0	45		
		100	9,0	60		
C/F/F	Tanfloc SH	50	5,5		0,2	5
		100	6,0		0,5	10
		150	6,5		0,8	15
		200	8,0			30
	FeCl ₃	20	5,0		0,2	5
		40	6,5		0,5	10
		70	8,0		0,8	15
		100	9,0			30

Os resultados obtidos nestes ensaios auxiliaram na escolha das variáveis de estudo, bem como dos valores para os pontos centrais do planejamento experimental.

4.4 Ensaios de Coagulação/Floculação/Sedimentação

Os ensaios de coagulação/floculação/sedimentação (C/F/S) foram realizados em testes de jarro (Jar Test - Milan modelo JT-102), nas seguintes condições operacionais: Tempo de Mistura Rápida (TMR) = 2 minutos; Velocidade da Mistura Rápida (VMR) = 100 rpm; Velocidade de Mistura Lenta (VML) = 20 rpm, e Tempo de Mistura Lenta (TML) = 12 minutos.

Amostras de 500 mL de efluente foram utilizadas em cada jarro, sendo o pH do efluente quando necessário ajustado utilizando solução de NaOH (0,1 mol L⁻¹) e HCl (0,1 mol L⁻¹). Os ensaios foram realizados com amostra controle (sem adição de coagulante).

4.5 Ensaio de Coagulação/Floculação/Flotação

Nos ensaios de coagulação/floculação/flotação (C/F/F) utilizou-se um módulo de flotação em escala de bancada adaptado ao equipamento Jar-Test, seguindo a metodologia de Schoenhals *et al.* (2006) e De Sena *et al.* (2008).

O módulo de flotação consistia em uma fonte de ar (compressor) para geração de bolhas acoplado a um difusor de ar, localizado no fundo do recipiente de flotação, sendo a vazão do ar controlada por meio de um rotâmetro, conforme esquema representado na Figura 1.

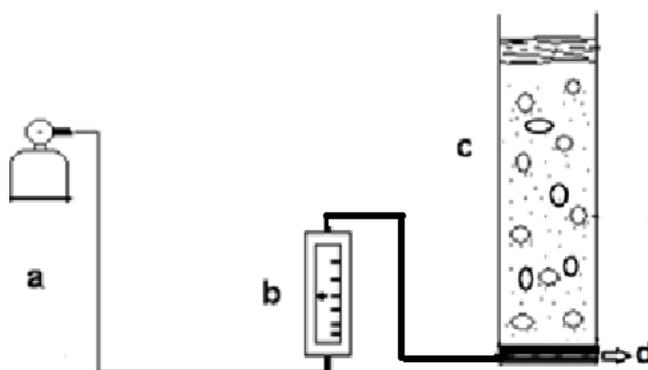


Figura 1- Esquema do módulo experimental de flotação: (a) compressor, (b) rotâmetro, (c) recipiente de flotação, (d) difusor de ar.

Uma amostra de 500 mL de efluente foi adicionado no recipiente de flotação e submetido aos ensaios de coagulação/floculação (C/F) no equipamento Jar-Test nas mesmas condições operacionais previamente descritas nos ensaios de C/F/S (item 4.3 e 4.4). Em seguida à formação dos flocos, iniciou-se a flotação usando o sistema por ar disperso (PUGET *et al.*, 2004; DAFNOPATIDOU, LAZARIDIS, 2008; DE SENA, 2009; XU *et al.*, 2010). Os ensaios também foram realizados com amostra controle (sem adição de coagulante).

4.6 Planejamento experimental

A partir dos resultados dos ensaios preliminares (Efluente Lote 1) selecionou-se a faixa de operação das variáveis para os processos de Coagulação/Floculação/Sedimentação (C/F/S) e Coagulação/Floculação/Flotação

(C/F/F) a serem aplicadas no planejamento de Doehlert (Efluente Lote 2), no qual o número de experimentos necessários foi calculado por meio da Equação 5.

$$N = 2K + K + C \quad (5)$$

Em que, N é o número total de ensaios, K é o número de variáveis independentes a serem otimizadas, e C é o número de repetições no ponto central (MUNIZ *et al.*, 2018).

Entres os planejamentos experimentais de metodologia de superfície de resposta (MSR), a matriz de Doehlert vem se destacando nos últimos anos para a otimização de métodos, devido eficiência e aplicação em diversos processos (BEZERRA *et al.*, 2008).

O planejamento de Doehlert é uma ferramenta útil para o planejamento de segunda ordem, uma vez que opera para qualquer número de variáveis requerendo um menor número de experimentos (FERREIRA *et al.*, 2004; MUNIZ *et al.*, 2018; SEMREN *et al.*, 2018). Existem diversos trabalhos que utilizaram a matriz de Doehlert para otimização através da metodologia de superfície de resposta em tratamento de efluente (OUEJHANI *et al.*, 2008; MUNIZ *et al.*, 2018; NASCIMENTO *et al.*, 2019).

Para a C/F/S foram escolhidas como variáveis o pH e a concentração de coagulante a partir dos resultados preliminares, totalizando 9 experimentos planejados com triplicata no ponto central (Tabela 6) para ambos os coagulantes.

Tabela 6 - Matriz do planejamento de Doehlert com níveis para a C/F/S.

Ensaio	Nível	
	pH	Coagulante
1	0	0
2	0	1
3	0,86	0,5
4	0	-1
5	-0,86	-0,5
6	-0,86	0,5
7	0,86	-0,5
8	0	0
9	0	0

Na C/F/F foram selecionadas três variáveis (vazão de ar, pH e concentração de coagulante) a partir dos resultados preliminares, totalizando 15 experimentos com triplicatas no ponto central, para ambos os coagulantes (Tabela 7).

Tabela 7 - Matriz do planejamento de Doehlert com níveis para a C/F/F.

Ensaio	Nível		
	pH	Coagulante	Vazão de ar
1	0	0	0
2	0	1	0
3	0,86	0,5	0
4	0,28	0,5	0,81
5	0	-1	0
6	-0,86	-0,5	0
7	-0,28	-0,5	-0,81
8	-0,86	0,5	0
9	-0,28	0,5	-0,81
10	0,86	-0,5	0
11	0,57	0	-0,81
12	0,28	-0,5	0,81
13	-0,57	0	0,81
14	0	0	0
15	0	0	0

As variáveis respostas para os planejamentos experimentais foram a remoção (%) de turbidez (NTU) e cor ($\text{mg}_{\text{PtCo}} \text{L}^{-1}$) do efluente. Utilizando o Software STATISTICA versão 10 (StatSoft®), os modelos quadráticos de regressão gerados para representação dos dados foram submetidos a uma análise de variância (ANOVA), análise do gráfico de Pareto e os efeitos das variáveis no processo com 5% de significância, o grau de ajuste pelo coeficiente de determinação (R^2), teste F e falta de ajuste, além da relação de ajuste que se baseia em relacionar o valor de F calculado ($F_{\text{calculado}}$) com o valor de F tabelado (F_{tab}) com 5% de significância, e averiguação dos resíduos em busca de possíveis *outliers* para validação do modelo e obtenção de ponto máximo de operação.

4.7 Metodologia analítica, caracterização e avaliação do tratamento de efluente

As melhores condições experimentais obtidas pelo planejamento experimental para o processo de C/F/S e C/F/F foram reproduzidas em (triplicata)

de modo a investigar a remoção de outros parâmetros físico-químicos (Tabela 8) do efluente (Lote 3).

Os ensaios de C/F/S e C/F/F ocorreram de forma simultânea com um controle (amostra de efluente) exercendo o papel do branco para determinação da eficiência de remoção dos parâmetros avaliados.

Todas as determinações dos parâmetros físico-químicos foram realizadas de acordo com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005), sendo apresentado na Tabela 8 os parâmetros avaliados e a descrição dos métodos.

Tabela 8- Parâmetros e métodos analíticos utilizados na caracterização do efluente.

Parâmetro	Método	Procedimento
pH	Potenciométrico	(APHA-4500 B)
Turbidez (NTU)	Nefelométrico	(APHA- 2130 B)
Cor ($\text{mg}_{\text{Pt-Co}} \text{L}^{-1}$)	Colorimétrico	(APHA- 2120B)
DQO total (mg L^{-1})	Colorimétrico com refluxo fechado	(APHA 5220 D)
DBO ₅ (mg L^{-1})	Titulação (5 dias)	(APHA - 5210 B)
Óleos e graxas	Gravimétrico	(APHA-5220 D)
Ferro total (mg L^{-1})	Colorimétrico	(APHA-3030B)
Fósforo total (mg L^{-1})	Ácido Ascórbico	(APHA-4500PJ)
Nitrogênio amoniacal (mg L^{-1})	Colorimétrico	(APHA-4500 F)
Nitrogênio Kjeldahl (mg L^{-1})	Colorimétrico	(APHA- 4500 N _{org} B)
Nitrogênio orgânico (mg L^{-1})	A diferença do Kjeldahl com Amoniacal	(APHA- 4500 N _{org} A)
Sólidos totais (mg L^{-1})	Gravimétrico	(APHA -2540 B)
Sólidos voláteis totais (mg L^{-1})	Gravimétrico	(APHA-2540B)
Sólidos suspensos totais (mg L^{-1})	Gravimétrico	(APHA-2540C)

*Nitrogênio Amoniacal= (NH₃+NH₄); Nitrogênio Kjeldahl = (Nitrogênio amoniacal + Orgânico).

4.8 Ensaios de toxicidade Aguda utilizando *Vibrio fischeri*

Os ensaios de toxicidade (Efluente Lote 3) foram feitos seguindo a norma da ABNT NBR 15411-3. No qual a bactéria *Vibrio fischeri* liofilizada (BIOLUX® LYO5, Umwelt) foi reativada com uma solução tampão (Umwelt), sendo feita a

homogeneização da bactéria e em seguida transferida para uma cubeta de vidro, permanecendo por 5 minutos à 15 °C em incubadora térmica (EasyCool H-32, Umwelt).

Foram realizados testes de toxicidade nas amostras de efluente tratado e bruto, sendo feita a correção do pH para 7,5 utilizando NaOH, ajuste da salinidade com NaCl e aeração das amostras para valores de oxigênio dissolvido maior que 0,5 mg L⁻¹. Em seguida foram feitas diluições das amostras e colocadas na incubadora térmica. Após essa etapa foram efetuadas as leituras no luminômetro (BioFix Lumi-10, Macherey Nagel). Uma alíquota de 0,1 mL da solução contendo a bactéria reativada foi adicionada nas diluições e após 30 minutos foram feitas novamente leituras no luminômetro.

O fator de toxicidade (FT) indica quando a média do efeito inibitório da bioluminescência é menor que 20% na menor diluição. Seu valor é fornecido pelo software Easydata (Umwelt) do equipamento no qual foram realizadas as análises (ABNT NBR 15411 -3).

4.9 Cinética de flotação

O comportamento das variáveis vazão de ar e concentração de coagulante Cloreto férrico foram estudados na cinética de flotação para o tratamento do efluente (Lote 4), usando a remoção de turbidez como parâmetro de eficiência.

Ensaio cinéticos nas concentrações de 60, 100 e 200 mg L⁻¹ em pH 6,58 e vazão de ar de 0,2 L min⁻¹ foram realizados para avaliar o efeito da concentração de coagulante na remoção de turbidez por flotação.

Para verificar o efeito da vazão de ar na remoção de turbidez do efluente foram utilizadas as seguintes condições: 60 mg L⁻¹ de coagulante, pH 6,58 e vazões de ar de 0,2, 0,5 e 0,7 L min⁻¹.

Todos os ensaios foram realizados em duplicata e com amostra controle (sem adição de coagulante).

As condições de operação da etapa de coagulação nos ensaios cinéticos da flotação utilizando cloreto férrico foram: VMR = 100 rpm; TMR = 2 min; VML = 20 rpm; TML = 12 min e 500 mL de efluente.

Após verificado as respostas da influência da concentração de cloreto férrico e a vazão de ar na cinética de remoção de turbidez do efluente por flotação, um novo ensaio cinético foi realizado na condição otimizada pelo planejamento de Doehlert (item 5.3.2): 65,38 mg L⁻¹ de Cloreto férrico; pH= 6,58; Vazão de ar = 0,2 L min⁻¹.

Para descrição do comportamento cinético da flotação para o tratamento de efluente do processamento de peixe utilizou-se os modelos (primeira e segunda ordem) representados pelas Equações (3 e 4).

Os parâmetros dos modelos foram obtidos pela regressão não-linear usando o Software STATISTICA versão 10 (StatSoft®) através do método Quasi-Newton (SILVA *et al.*, 2018). Para avaliação do ajuste dos modelos cinéticos de primeira e segunda ordem em relação aos dados experimentais, foram considerados o coeficiente de determinação (R²), raiz do erro médio quadrado (REMQ) e qui-quadrado (χ²). A REMQ e χ² são obtidos pelas equações 5 e 6, conforme Chen *et al.* (2019) e Ni *et al.* (2018).

$$\text{REMQ} = \sqrt{\frac{1}{n-m} \sum (\text{R}_{\text{exp}} - \text{R}_{\text{cal}})^2} \quad (5)$$

$$\chi^2 = \sum \frac{(\text{R}_{\text{exp}} - \text{R}_{\text{cal}})^2}{\text{R}_{\text{cal}}} \quad (6)$$

Em que, R_{exp} e R_{cal} são valores para a remoção de turbidez obtidos experimentalmente e calculados pelo modelo matemático respectivamente; n o número de pontos experimentais e m o número de parâmetros do modelo.

5. Resultados e discussão

5.1 Determinação de cor, pH e turbidez do efluente proveniente do processamento de peixes

Os quatro lotes de efluentes coletados para realizar as diferentes etapas do estudo foram previamente analisados quanto aos parâmetros cor, pH e turbidez, e os resultados são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Resultados de cor, pH e turbidez obtidos para os diferentes lotes de efluente.

Parâmetro	Lote 1	Lote 2	Lote 3	Lote 4	Média	CONAMA 430/2011	CEMA 70/2009
Cor ($\text{mg}_{\text{PtCo}} \text{L}^{-1}$)	1810	1560	1349	1372	1522,7 \pm 162,3	-	-
pH	6,24	6,57	6,50	6,20	6,45 \pm 0,10	5-9	5-9
Turbidez (NTU)	418	370	487	451	431,5 \pm 37,5	-	-

Nas análises preliminares percebe-se que existe uma certa variabilidade entre os lotes para os parâmetros cor e turbidez, os quais são parâmetros de clarificação do efluente, sendo os sólidos em suspensão e matéria orgânica os principais responsáveis. No pH foi observado pouca variação entre os lotes, sendo o único parâmetro descrito na legislação estadual e federal conforme a Tabela 9.

Embora as legislações não contenham limites para lançamento de cor e turbidez em corpos hídricos receptores, o efluente não deve promover poluição visual (alteração de cor e turbidez), visto que interfere nos processos fotossintéticos da biota aquática presente no ecossistema (ZARA, WEBER, 2012). Logo, a remoção desses parâmetros das águas residuárias industriais por meio de processos de tratamento se faz necessário, de modo que minimizem os impactos do despejo no sistema aquático.

5.2 Ensaios preliminares de Coagulação/Floculação/Sedimentação e Coagulação/ Floculação/Flotação

O Lote 1 do efluente foi utilizado nos ensaios preliminares de coagulação/floculação/sedimentação (C/F/S) e coagulação/floculação/flotação (C/F/F) para avaliar o comportamento do coagulante natural (Tanfloc SH) e do coagulante inorgânico (FeCl_3), de modo a determinar uma faixa apropriada para a realização do planejamento experimental.

5.2.1 Efeito da concentração do coagulante na C/F/S

Nas Figuras 2 (a) e (b) são apresentados os resultados de remoção de turbidez obtidos quando foi variado a dosagem de coagulante Tanfloc SH e Cloreto férrico sem ajuste do pH (6,24).

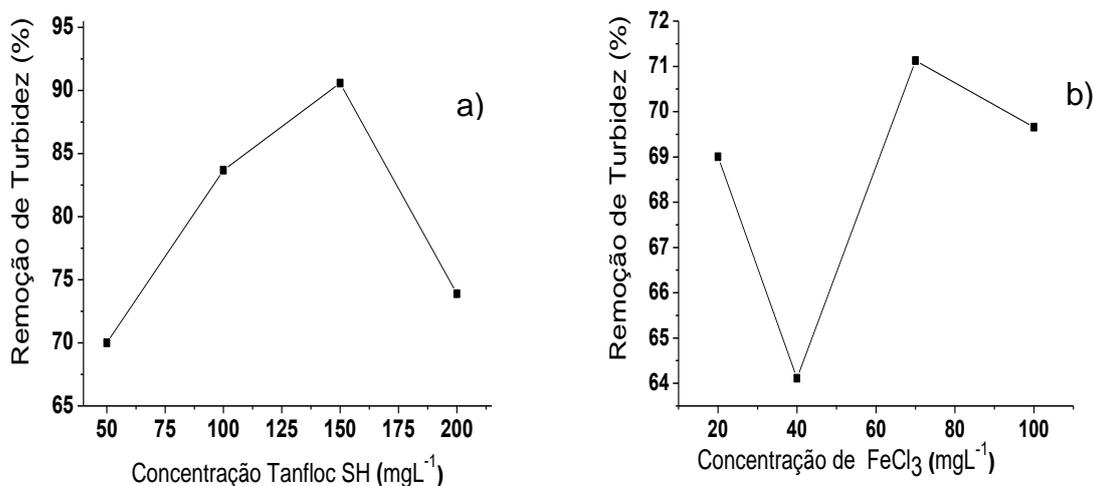


Figura 2- Remoção de turbidez para diferentes dosagens do coagulante: a) Tanfloc SH; b) Cloreto férrico. Condições: VMR: 100 rpm; TMR: 2 min; VML: 20 rpm; TML: 12 min; tempo de sedimentação: 30 min; Controle: pH = 6,24; Turbidez = 389 NTU.

A influência da dosagem de coagulante na remoção de turbidez do efluente foi observada para ambos os coagulantes avaliados. O coagulante Tanfloc SH (Figura 2a) apresentou um acréscimo na eficiência de remoção da turbidez com o aumento da concentração de 50 até 150 mg L^{-1} , obtendo para esta última uma remoção de 92%. Para o coagulante cloreto férrico (Figura 2b) tem-se um acréscimo na eficiência de remoção do parâmetro para concentração acima de 40 mg L^{-1} ,

sendo a maior remoção da turbidez (70%) obtida na concentração de 70 mg L⁻¹. Na concentração de 200 mg L⁻¹ para o Tanfloc SH e 100 mg L⁻¹ para o cloreto férrico nota-se uma redução na eficiência.

Resultados acima de 96% de remoção de turbidez foram obtidos por Hanauer *et al.* (2019) utilizando o Tanfloc SH (100 - 150 mg L⁻¹) com 40 minutos de sedimentação no tratamento de efluente proveniente do abate de aves. Esse resultado corrobora com o obtido neste estudo para o abate de peixes utilizando a mesma concentração e coagulante, porém com 30 minutos de sedimentação.

Musikavong *et al.* (2005) usando FeCl₃ na faixa de 40-80 mg L⁻¹ com tempo de sedimentação de 60 min obtiveram 80-97% de remoção de turbidez no tratamento de águas residuárias de um distrito industrial.

5.2.2 Efeito do pH na C/F/S

O pH é uma das variáveis que influencia diretamente na C/F, a mudança desta variável interfere na remoção de poluentes, e seu controle melhora a atuação do coagulante, a sedimentação e a estabilidade do lodo gerado (EL-GORARY *et al.*, 2010).

Os resultados para a influência do pH na remoção de turbidez para o processo de C/F utilizando os coagulantes Tanfloc SH e cloreto férrico são apresentados na Figura 3 (a) e 3 (b) respectivamente.

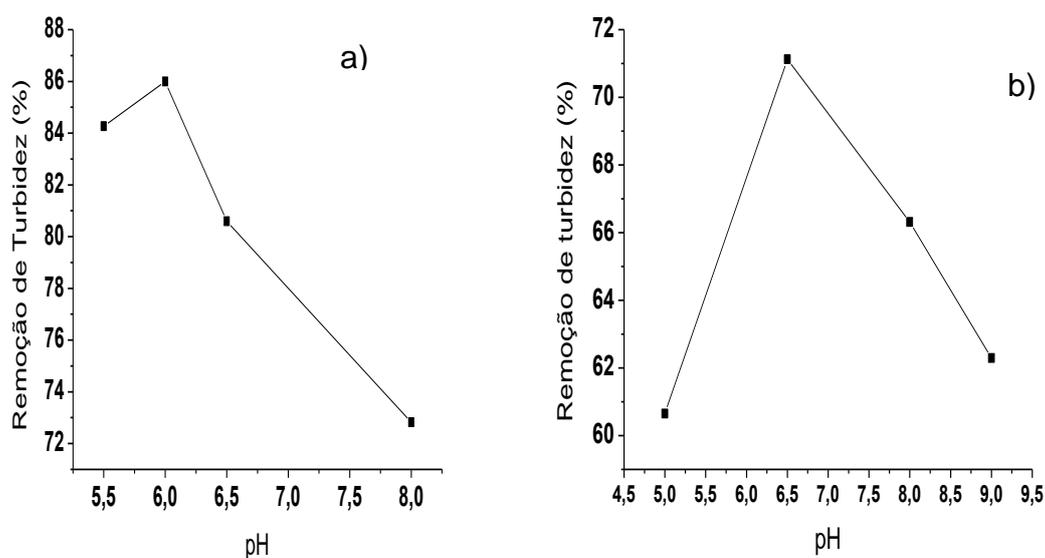


Figura 3- Influência do pH na remoção de turbidez utilizando o coagulante: a) Tanfloc SH (150 mg L^{-1}); b) cloreto férrico (70 mg L^{-1}). Condições : VMR: 100 rpm ; TMR: 2 min; VML: 20 rpm; TML: 12 min; tempo de sedimentação: 30 min; Controle: Turbidez = 391 NTU.

Para o coagulante Tanfloc SH (Figura 3a) os melhores resultados de remoção de turbidez foram obtidos no pH de 5,5 (84%) e 6,0 (86%). Valores em torno de 90% de remoção de turbidez foram obtidos no estudo de Wolf *et al.* (2016) utilizando Tanfloc SH no tratamento de efluente de laticínios com pH entre 3 e 6. Segundo Beltran-Heredia *et al.* (2012) este fato acontece devido à natureza catiônica do coagulante, que tende a ser maior em meio ácido e menor para meio básico.

O coagulante Tanfloc SH (Figura 3a) apresentou maior oscilação em relação a faixa de pH avaliado, obtendo-se as maiores remoções de turbidez de 73% e 85% nos pH de 8 e 5,5 respectivamente.

Para Gärde (2011) o pH ótimo do cloreto férrico varia conforme a composição das águas residuárias, porém a maioria das reações de floculação usando cloreto férrico ocorre entre pH 5 e pH 7. Conforme Cristóvão *et al.* (2014), a faixa de pH de 6 a 9 apresentou o melhor desempenho para sais inorgânicos (sulfato de alumínio, cloreto férrico, sulfato ferroso e cloreto de cálcio) na coagulação/floculação para o tratamento de efluente proveniente da fabricação de peixe em conserva. Os melhores resultados obtido pelos autores para remoção de sólidos (85,8%) e gordura (99,2%) ocorreram para o FeCl_3 . No tratamento de efluente industrial de

bebidas, Amuda e Amoo (2007) observaram que em pH na faixa de 6 a 9, o cloreto férrico apresentou os melhores resultados na remoção sólidos totais (97%), fósforo total (99%) e DQO (91%), com acentuada redução na remoção dos parâmetros fora desta faixa de pH. Ambos os estudos indicaram eficiência do cloreto férrico para remoção de carga poluidora de efluente.

5.2.3. Efeito do tempo de sedimentação

O comportamento do tempo de sedimentação dos flocos a partir do uso do coagulante Tanfloc SH (150 mg L^{-1}) e Cloreto férrico (70 mg L^{-1}) sem ajuste do pH são apresentados na Figura 4 (a) e 4 (b).

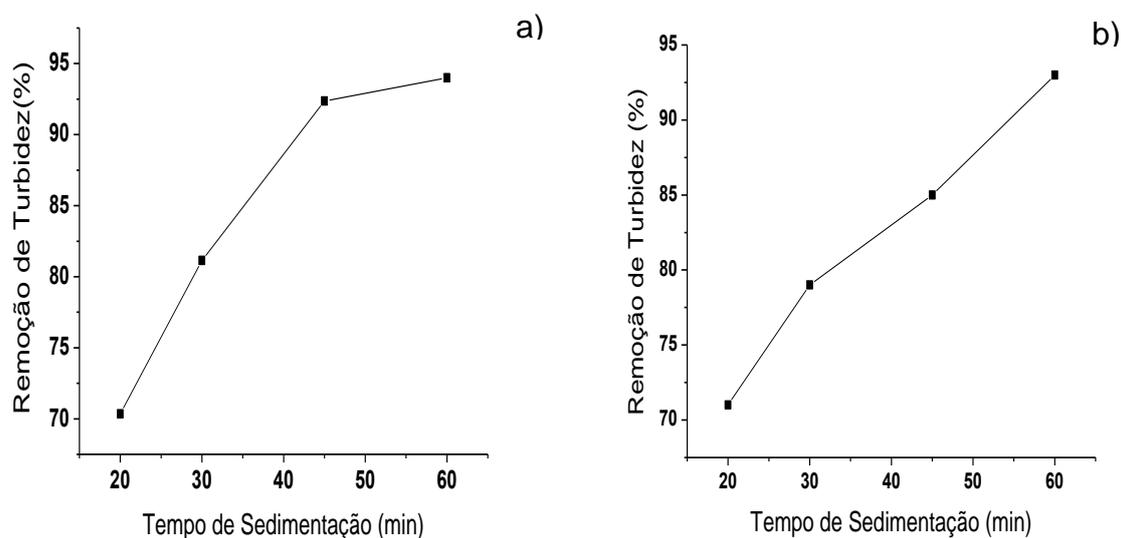


Figura 4- Remoção de turbidez em relação ao tempo de sedimentação dos flocos para o uso do coagulante: a) Tanfloc SH (150 mg L^{-1}); b) Cloreto férrico (70 mg L^{-1}). Condições: VMR: 100 rpm; TMR: 2 min; VML: 20 rpm; TML: 12 min; Controle: pH = 6,36; Turbidez = 384 NTU.

Para ambos os coagulantes é observado que o aumento do tempo de sedimentação gera uma melhora na eficiência de remoção de turbidez, obtendo valores acima de 90% de remoção do parâmetro com 60 minutos de sedimentação para o Cloreto férrico e 45 minutos para o Tanfloc SH. Devido a dinâmica do processo e a geração constante de efluente, tempos superiores 60 minutos torna-se uma dificuldade para o tratamento, necessitando de grandes tanques de

sedimentação para o grande fluxo de águas residuais (WANG *et al.*, 2010; AZEVEDO, 2013).

5.2.4. Efeito da concentração do coagulante na C/F/F

A remoção de turbidez variando as concentrações dos coagulantes no processo de flotação tem seus resultados apresentados na Figura 5 (a) e 5(b).

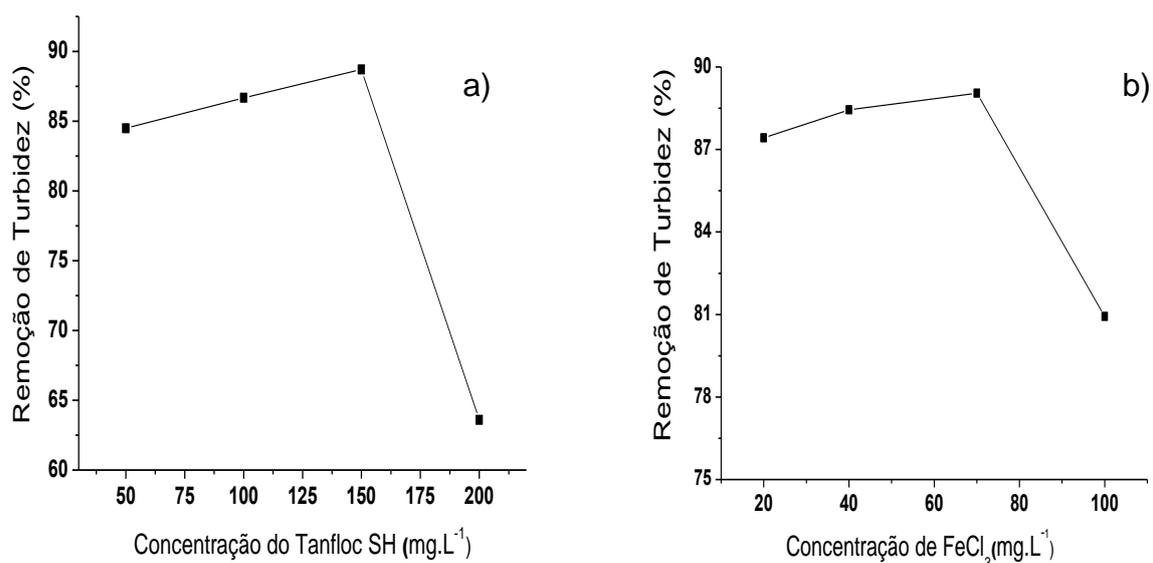


Figura 5 - Remoção de turbidez para diferentes dosagens do coagulante na flotação: a) Tanfloc SH; b) Cloreto férrico. Condições: VMR: 100 rpm; TMR: 2 min; VML: 20 rpm; TML: 12 min; Tempo de flotação: 10 min; Vazão de ar: 0,2 L min⁻¹; Controle: pH = 6,26; Turbidez = 428 NTU.

Os coagulantes apresentaram remoções de turbidez entre 82% e 89% para 10 minutos de flotação do efluente sem ajuste do pH nas concentrações de 50, 100 e 150 mg L⁻¹ de coagulante Tanfloc SH, e de 20, 40 e 70 mg L⁻¹ de coagulante Cloreto férrico. Comparando com as eficiências obtidas na C/F/S, percebe-se que houve uma melhora na remoção de turbidez para as menores concentrações de coagulantes com a utilização da flotação. Segundo Edzwald (2010), o emprego do processo de flotação tende a reduzir o uso de coagulantes no tratamento, quando comparado à sedimentação.

5.2.5. Efeito do pH na C/F/F

O comportamento do pH na C/F/F, utilizando o coagulante natural e inorgânico foi avaliado em relação a remoção de turbidez, e os resultados apresentados na Figura 6 (a) e (b).

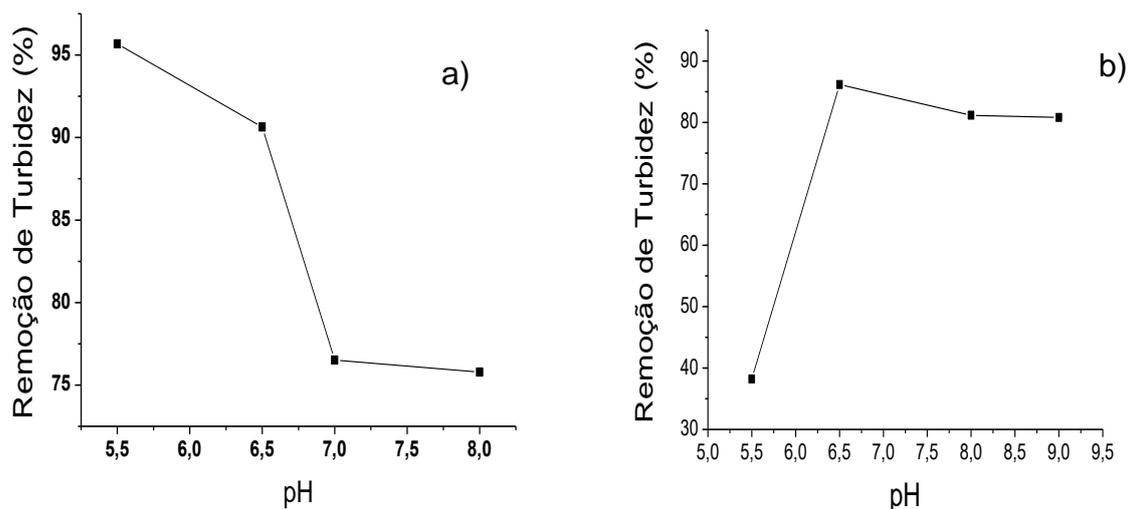


Figura 6 - Remoção de turbidez em diferentes valores de pH na C/F/F utilizando coagulante: a) Tanfloc SH (150 mg L⁻¹); b) Cloreto férrico (70 mg L⁻¹). Condições: VMR: 100 rpm; TMR: 2 min; VML: 20 rpm; TML: 12 min; Tempo de flotação: 10 min, Vazão de ar: 0,2 L min⁻¹; Controle: Turbidez = 390 NTU.

O pH no processo de C/F/F influenciou de forma mais acentuada a remoção de turbidez para o coagulante Tanfloc SH em pH maior que 6,5, e para o coagulante Cloreto férrico em pH menor de 6,5. Na faixa de pH entre 6,5 e 9,0 o Cloreto férrico mostrou menor variação nos resultados, com a maior remoção de turbidez (86%) ocorrendo em pH 6,5. Remoções de turbidez de 90% e 95% foram obtidas para o coagulante Tanfloc SH no pH de 6,5 e 5,5 respectivamente. Comparando as eficiências obtidas na flotação em pH de 6,5 com aquelas obtidas na C/F/S (Tanfloc: 80%; Cloreto férrico: 71%) verifica-se maiores remoções de turbidez.

O pH é uma variável fundamental, podendo alterar a superfície da partícula removida pela C/F/F. Os íons H⁺ e OH⁻ presentes em solução em concentrações variáveis alteram os mecanismos de coagulação e captura da partícula-bolha, existindo um pH ótimo de operação que determinará a eficiência da flotação com auxílio de agentes coagulantes (VIERA, PERES, 2007; LIMA, 2009).

5.2.6 Efeito da vazão de ar e tempo de flotação

Na Figura 7(a) e 7(b) são apresentados os resultados para a remoção de turbidez para diferentes valores de vazão de ar na flotação usando o coagulante Tanfloc SH e o Cloreto férrico sem ajuste no pH do efluente e com tempo de flotação de 10 minutos.

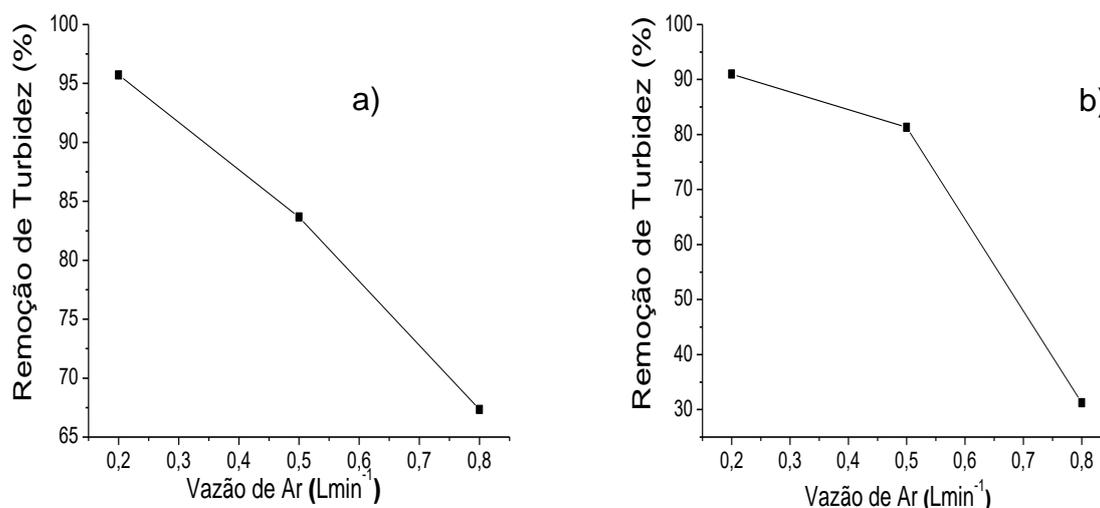


Figura 7 - Remoção de turbidez em função da vazão de ar na flotação usando o coagulante: a) Tanfloc SH (150 mg L⁻¹); b) cloreto férrico (70 mg L⁻¹). Condições: VMR: 100 rpm; TMR: 2 min; VML: 20 rpm; TML: 12 min; Tempo de flotação: 10 min; Controle: pH = 6,29; Turbidez = 409 NTU.

A vazão de ar de 0,2 L min⁻¹ foi a melhor condição experimental para ambos os coagulantes, com remoções de turbidez acima de 90%. Com o aumento da vazão de ar no sistema houve uma diminuição na eficiência de remoção da turbidez para os dois coagulantes, sendo essa redução mais expressiva com quebra dos flocos formados na coagulação na vazão de 0,8 L min⁻¹. Esse resultado corrobora com os obtidos por De Sena *et al.* (2008), em que a aeração de 0,8 L min⁻¹ a 1 L min⁻¹ promoveu quebra dos flocos pré-formados na coagulação.

O aumento da velocidade superficial do gás, diminui o tempo necessário para separação das fases sólido/líquido. Apesar da redução no tempo, o excesso na velocidade do ar gera destruição dos flocos formados devido a força de cisalhamento (NGUYEN *et al.*, 2003; DE SENA *et al.*, 2008).

As maiores remoções de turbidez (>90%) foram obtidas em 10 minutos de flotação para os dois coagulantes, conforme se observa na Figura 8(a) e 8(b). Resultados semelhantes foram obtidos nos estudos de Tetteh *et al.* (2017) no tratamento de efluente de óleo mineral (tempo de flotação: 15 min) e de Dafnopatidou *et al.* (2008) em efluente da indústria têxtil (tempo de flotação: 5 min).

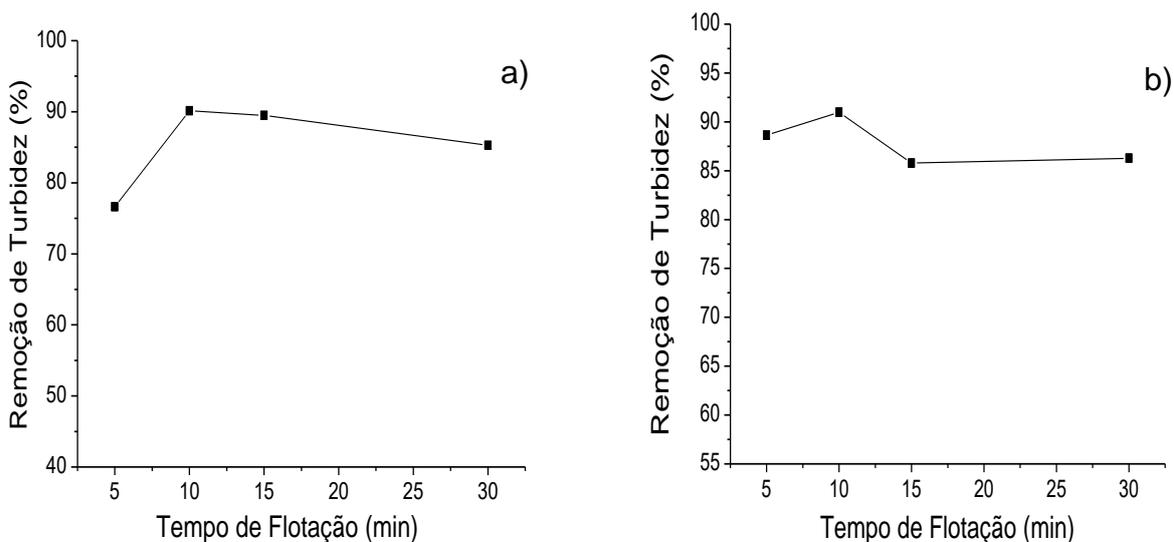


Figura 8 - Remoção de turbidez em diferentes tempos de flotação: a) Tanfloc SH (150 mg L⁻¹); b) Cloreto férrico (70 mg L⁻¹). Condições: VMR: 100 rpm; TMR: 2 min; VML: 20 rpm; TML: 12 min; Vazão de ar: 0,2 L min⁻¹; Controle: pH = 6,40; Turbidez = 421 NTU.

Ortiz-Oliveros *et al.* (2012) usaram diversos polímeros catiônicos no tratamento de águas residuárias de uma indústria nuclear, no qual os melhores desempenhos de remoção de turbidez e óleos foram alcançados com 9 min e estabilizando com 15 minutos de operação.

Lien e Liu (2006) obtiveram 96% de remoção de turbidez usando surfactante para o tratamento de efluente proveniente da fabricação de semicondutores com 10 minutos de flotação por ar disperso com vazão de 0,125 L min⁻¹.

5.2.7 Conclusões dos resultados preliminares

Os resultados obtidos nos ensaios preliminares mostraram que a C/F/S utilizando o cloreto férrico necessita de tempo superior a 60 minutos na sedimentação para remover turbidez acima de 90%. Todos os ensaios com cloreto

férrico nas condições experimentais investigadas de concentração e pH para 30 minutos de sedimentação atingiram no máximo 71% de remoção de turbidez, formando flocos com velocidade terminal lenta, o que implica em grandes tempos de sedimentação. Em contrapartida, nos ensaios preliminares da flotação valores de turbidez acima de 80% foram alcançados com 10 minutos de operação, indicando a vantagem da flotação na dinâmica do processo para o uso do coagulante Cloreto férrico.

Sendo assim, necessitando o cloreto férrico de um tempo superior a 50 minutos para obter eficiência na remoção de turbidez acima de 90%, optou-se por realizar planejamentos experimentais apenas para os processos com os melhores desempenhos: C/F/S (Tanfloc SH) e C/F/F (FeCl_3 e Tanfloc SH).

5.3 Planejamento experimental de Doehlert

O planejamento experimental de Doehlert foi utilizado para determinar a melhor condição experimental de dosagem de coagulante e pH nos ensaios de C/F/S e condição experimental de dosagem de coagulante, pH e vazão do ar para C/F/F, variáveis determinadas nos ensaios preliminares, visando como resposta a maior eficiência de remoção de cor e turbidez do efluente (Lote 2).

Os ensaios planejados foram realizados nos tempos de sedimentação (TS) de 25 minutos e de flotação (TF) de 10 minutos para fins de comparação.

5.3.1 Planejamento experimental de Doehlert para C/F/S

As variáveis C/F/S estudadas foram a concentração de coagulante Tanfloc SH em 5 níveis (100, 125, 150, 175 e 200 mg L^{-1}) e pH em 3 níveis (5,5; 6 e 6,5) com triplicata no ponto central.

Na Tabela 10 é apresentado a matriz do planejamento para os níveis e respectivas concentrações das variáveis independentes avaliadas e respostas para a remoção de turbidez e cor na C/F/S utilizando o coagulante Tanfloc SH.

Tabela 10- Matriz do planejamento de Doehlert utilizada para o coagulante Tanfloc SH para C/F/S com as respectivas respostas de remoção de turbidez e cor.

Ensaio	pH	Dosagem (mg L ⁻¹)	Remoção (%)	
			Turbidez	Cor
1	6(0)	150(0)	96,28	88,31
2	6(0)	200(1)	82,09	66,90
3	6,5(0,8)	175(0,5)	76,35	64,46
4	6(0)	100(-1)	89,86	75,92
5	5,5(-0,8)	125(-0,5)	90,20	77,93
6	5,5(-0,8)	175(0,5)	92,90	79,65
7	6,5(0,8)	125(-0,5)	91,55	81,27
8	6(0)	150(0)	96,42	87,23
9	6(0)	150(0)	97,29	88,39

Condição de operação: VMR = 100 rpm; TMR = 2 min; VML = 20 rpm; TML = 12 min; TS: 25 min

Os melhores resultados para a remoção de turbidez (97,29%) e cor (88,39%) na C/F/S ocorreram nos pontos centrais para a dosagem de 150 mg L⁻¹ e pH de 6,0. Os resultados mostram que a transição dos valores mínimos da variável dosagem até o valor central gera os melhores resultados, e o inverso acontece para os valores máximos, indicando um comportamento quadrático dessa variável. Nos ensaios de 175 mg L⁻¹, a diminuição do pH 6,5 para 5,5 mostra uma melhora significativa nos resultados de remoção de cor e turbidez, enquanto nos ensaios de 125 mg L⁻¹ essa modificação de pH pouco alterou as respostas.

A Tabela 11 apresenta a análise de variância (ANOVA) para os modelos propostos tendo como resposta a remoção de turbidez e cor.

Tabela 11 - ANOVA para a remoção de turbidez e cor usado o coagulante Tanfloc SH na C/F/S.

	Turbidez					Cor				
	SQ	GL	MQ	F _{cal}	p-valor	SQ	GL	MQ	F _{cal}	p-valor
Falta de ajuste	3,73	1	3,73	12,34	>0,05	6,13	1	6,13	14,58	>0,05
Erro puro	0,60	2	0,30			0,84	2	0,42		
Resíduo	4,33	3	1,44			6,98	3	2,33		
Regressão	388,35	5	77,67	53,78	<0,05	609,64	5	121,93	52,44	<0,05
Total	392,68	8				616,61	8			

SQ = soma quadrática, GL = graus de liberdade, MQ = média quadrática, R² cor = 0,9886, R² ajustado = 0,9698; R² turbidez = 0,9889, R² ajustado = 0,9705; F_{tab} ajuste = 18,51.

Os valores de R² e R² ajustados para remoção de turbidez (R² = 0,9889 e R² ajustado = 0,9705) e cor (R² = 0,9886 e R² ajustado = 0,9698) estão próximos de

1,0, o que indica que os modelos representam o comportamento dos dados experimentais. Para que o modelo possua confiabilidade a diferença do R^2 e R^2 ajustado deve ser inferior 0,20 (SEBATI *et al.*, 2016; MUNIZ *et al.*, 2018). Logo, essa relação está de acordo com o modelo proposto, não apresentando falta de ajuste ($F_{\text{calculado}} < F_{\text{tabelado}}$) com 5% de significância para ambas as respostas.

Para as variáveis dosagem e pH na coagulação usando o Tanfloc SH, tem-se que o valor do $F_{\text{tabelado}} (5; 3; 0,05) = 9,01$ é menor do que o de $F_{\text{calculado}}$ para ambos os parâmetros, apresentando a razão $F_{\text{calculado}}/F_{\text{tabelado}}$ igual a 5,96 para a turbidez e 5,81 para a cor. Logo, a regressão se ajusta as respostas cor e turbidez, sendo o modelo proposto significativo e preditivo, pois valor maior que 1,0 para essa relação é estatisticamente significativo e maior que 4,0 é considerada preditiva (Neto *et al.*, 2010).

Além da robustez preditiva do modelo, há a necessidade da averiguação dos resíduos diante dos critérios de normalidade e distribuição aleatória dos resíduos em torno do zero sem presença de outliers (PEREIRA *et al.*; 2017). Conforme Apêndice A1 para a distribuição da normalidade dos resíduos não há presença de *outliers* (dentro do intervalo 2 a -2) com distribuição aleatória em torno do zero para respostas turbidez e cor.

O gráfico de Pareto (Figura 9) mostra a intensidade dos efeitos das variáveis com níveis de significância a 5% (linha tracejada).

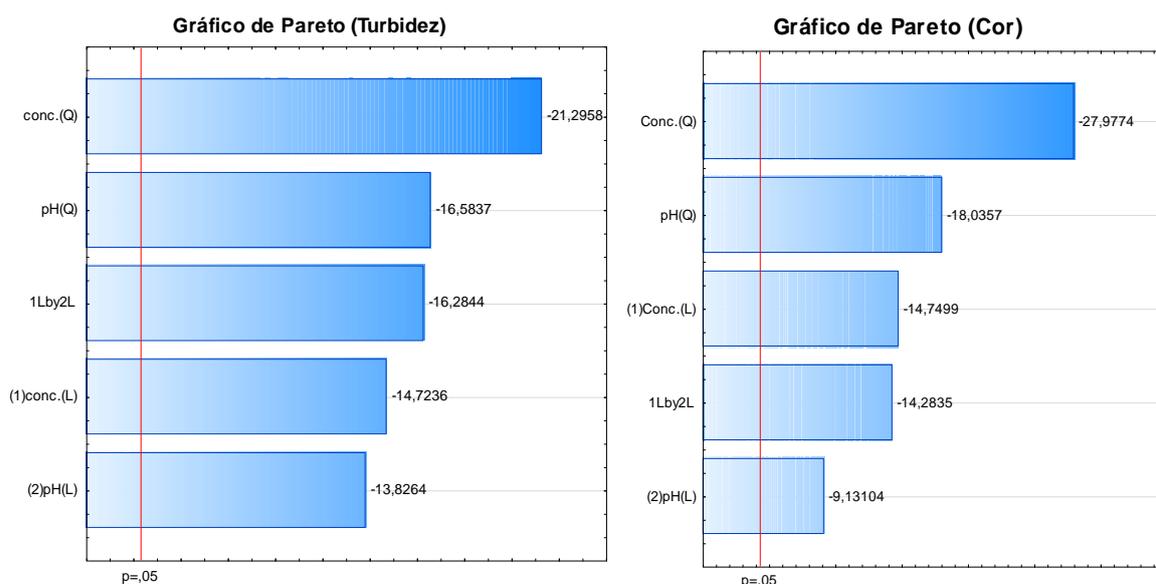


Figura 9 - Gráfico de Pareto para a remoção de turbidez e cor do modelo proposto na C/F/S usando o coagulante Tanfloc SH.

Todas as variáveis lineares e quadráticas (pH e concentração) se mostraram significativas para as respostas turbidez e cor, possuindo valores negativos (Figura 9). O efeito negativo indica que quando ocorre a transição dos valores máximos para os mínimos das variáveis, a resposta aumenta e quando positivo, ocorre o inverso.

A Tabela 12 mostra os valores dos coeficientes, erro puro e p-valores no qual todos são significativos, com $p < 0,05$.

Tabela 12 - Tabela de efeitos para a remoção de turbidez e cor para as variáveis dosagem de coagulante e pH.

	Turbidez			Cor		
	Coeficiente	Erro puro	p-valor	Coeficiente	Erro puro	p-valor
Intercepto	96,66	0,31	<0,05	87,98	0,37	<0,05
Dosagem (mg L ⁻¹) (L)	-4,67	0,31	<0,05	-5,52	0,37	<0,05
Dosagem (mg L ⁻¹) (Q)	-5,34	0,25	<0,05	-8,28	0,30	<0,05
pH (L)	-7,60	0,54	<0,05	-5,92	0,65	<0,05
pH (Q)	-12,48	0,75	<0,05	-16,02	0,89	<0,05
Dosagem x pH	-8,95	0,54	<0,05	-9,27	0,65	<0,05

Os efeitos quadráticos das variáveis e a interação tem os maiores efeitos para o modelo proposto para ambas as respostas (turbidez e cor) conforme a tabela de efeitos (Tabela 12) e gráfico de Pareto (Figura 9).

Sendo assim, os modelos foram validados para a remoção de turbidez e cor, obtendo as equações (8) e (9) podendo ser utilizadas para fins preditivos.

$$\text{Remoção de turbidez (\%)} = 96,66 - 4,67[\text{SH}] - 5,34[\text{SH}]^2 - 7,60[\text{pH}] - 12,48[\text{pH}]^2 - 8,95[\text{SH}][\text{pH}] \quad (8)$$

$$\text{Remoção de cor (\%)} = 87,98 - 5,52[\text{SH}] - 8,28[\text{SH}]^2 - 5,92[\text{pH}] - 16,02[\text{pH}]^2 - 9,27[\text{SH}][\text{pH}] \quad (9)$$

Em que, [SH] é a concentração do coagulante Tanfloc SH ($100 \leq [\text{SH}] \leq 200 \text{ mg L}^{-1}$) e [pH] é o pH da amostra ($5,5 \leq [\text{pH}] \leq 6,5$).

Os gráficos de contorno da superfície obtidos em relação às remoções de turbidez e cor para as diferentes concentrações do coagulante Tanfloc SH e pH avaliados são mostrados na Figura 10(a), (b), (c) e (d).

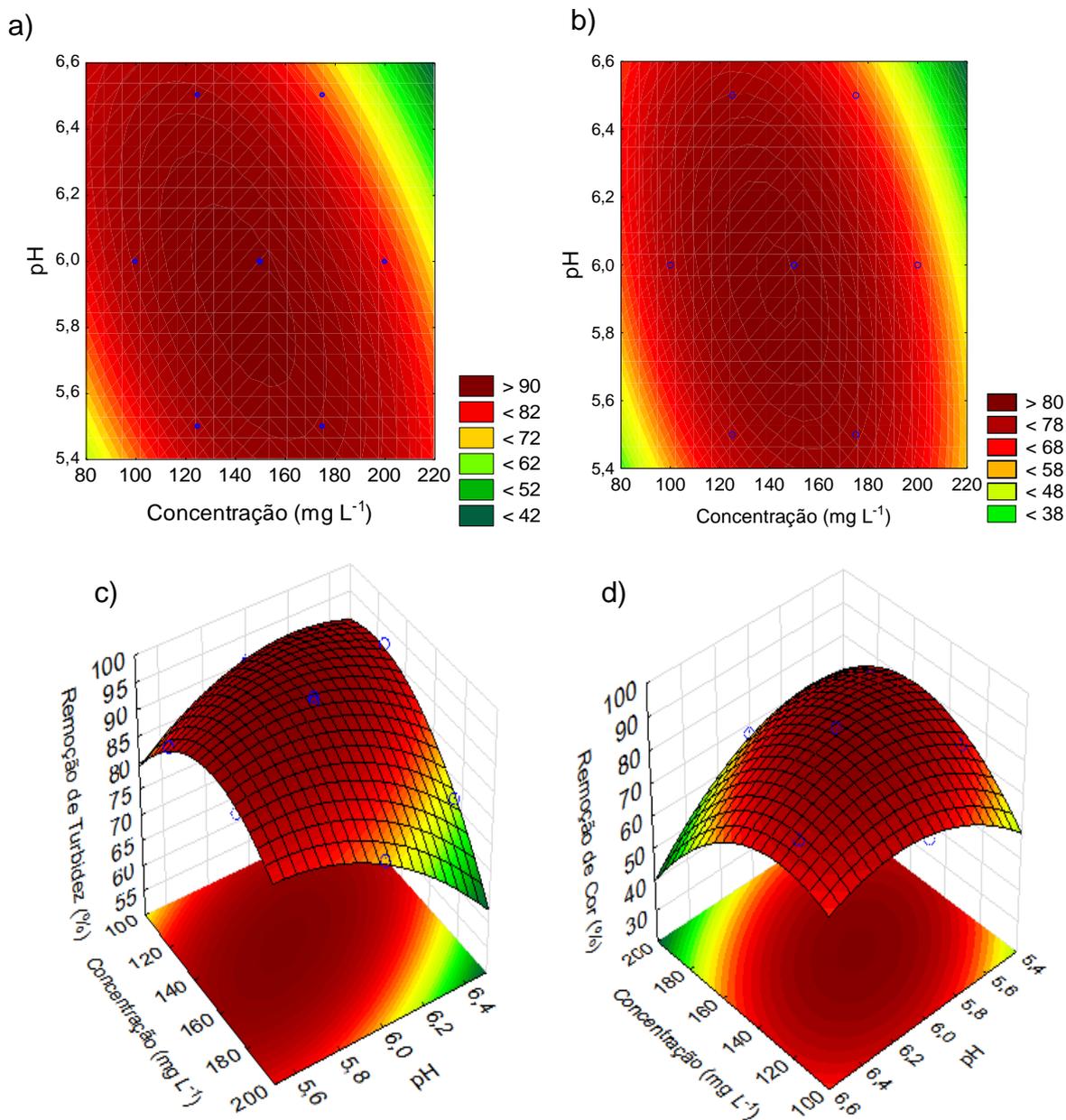


Figura 10 - Contorno da superfície de resposta: a) Turbidez e b) Cor; Superfície de resposta para remoção de: c) Turbidez e d) Cor.

As superfícies de respostas apresentam forma quadrática, possuindo um ponto máximo de operação próximo aos pontos centrais para a remoção de cor e turbidez do efluente. Valores críticos obtidos pelos modelos estatísticos da C/F/S

para a resposta de remoção de turbidez e cor utilizando o Tanfloc SH são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13- Valores críticos obtidos pelo modelo estatístico para a resposta remoção de turbidez e cor na C/F/S.

Resposta	Tanfloc SH	
	Remoção de turbidez	Remoção de cor
Concentração (mg L ⁻¹)	143,48	143,13
pH	5,89	5,94
Respostas preditas (%)	97,37	88,51

Os valores críticos preditos foram de 97,37% para a remoção de turbidez e de 88,51% para a cor, com dosagem de 143,48 mg L⁻¹ e 143,13 mg L⁻¹ em pH 5,89 e 5,94, respectivamente.

Nascimento *et al.* (2019) usaram o planejamento de Doehlert no processo C/F/S para tratamento de efluente de lavanderia, utilizando Tanfloc POP e variando o pH, obtendo os valores críticos de 94,14% de remoção de cor e 91,50% de turbidez em pH 6,4 nas concentrações de coagulante de 129,5 e 132,1 mg L⁻¹.

O Tanfloc é um polímero orgânico de alto peso molecular e cadeia longa que na coagulação fornece flocos grandes e pesados, o que favorece a sedimentação através da ação da gravidade (EBELING *et al.*, 2005).

5.3.2 Planejamento experimental de Doehlert para C/F/F

As variáveis estudadas no processo de C/F/F foram a concentração de coagulante em 5 níveis de FeCl₃ (65; 72,5; 50; 57,5 e 80 mg L⁻¹), vazão do ar em 3 níveis (0,1; 0,3 e 0,5) e pH (7; 8; 7,33; 6; 6,67; 7,33 e 6,34) em 7 níveis, com triplicata no ponto central. Na Tabela 14 é apresentado a matriz do planejamento para os níveis e valores reais das variáveis independentes avaliadas e as respostas de remoção de turbidez e cor.

Tabela 14- Matriz do planejamento de Doehlert utilizada para o coagulante cloreto férrico na C/F/F e as respostas obtidas de remoção de turbidez e cor.

Ensaio	pH	Dosagem (mg L ⁻¹)	Vazão de ar (L min ⁻¹)	Remoção (%)	
				Turbidez	Cor
1	7(0)	65(0)	0,3(0)	91,08	69,79
2	7(0)	80(1)	0,3(0)	72,16	42,47
3	8(0,86)	72,5(0,5)	0,3(0)	83,51	47,19
4	7,33(0,26)	72,5(0,5)	0,5(0,81)	75,95	49,32
5	7(0)	50(-1)	0,3(0)	71,35	46,23
6	6(-0,86)	57,5(-0,5)	0,3(0)	84,05	53,15
7	6,67(-0,28)	57,5(-0,5)	0,1(-0,81)	84,05	64,99
8	6(-0,86)	72,5(0,5)	0,3(0)	87,30	42,19
9	6,67(-0,28)	72,5(0,5)	0,1(-0,81)	88,92	50,75
10	8(0,86)	57,5(-0,5)	0,3(0)	83,51	40,00
11	7,66(0,57)	65(0)	0,1(-0,81)	88,92	62,19
12	7,33(0,28)	57,5(-0,5)	0,5(0,81)	82,43	47,40
13	6,34(-0,57)	65(0)	0,5(0,81)	80,81	49,93
14	7(0)	65(0)	0,3(0)	91,62	71,85
15	7(0)	65(0)	0,3(0)	90,81	70,96

Condição de operação: VMR = 100 rpm; TMR = 2 min; VML = 20 rpm; TML = 12 min; TF:10 min

Os maiores resultados foram 91,62% e 71,85% de remoção de turbidez e cor respectivamente, para os pontos centrais de pH 7 (ensaio 14), concentração de coagulante de 65 mg L⁻¹ de FeCl₃ e vazão de ar de 0,3 L min⁻¹. As concentrações de 80 e 50 mg L⁻¹ (ensaio 2 e 5) mostraram os menores valores de remoção de turbidez (72,16% e 71,35%).

Nos ensaios 3 e 8, na concentração de 72,5 mg L⁻¹ a redução de pH 8 para 6 melhorou a remoção de turbidez (83,51% para 87,30%), no entanto a remoção de cor reduziu de 47,19% para 42,19%. Para a concentração de 57,5 mg L⁻¹ (ensaio 6 e 10) a redução do pH de 8 para 6 promoveu um ganho para a resposta cor de 40,00% para 53,15%.

De maneira geral, os ensaios (13, 12, 11, 9, 7 e 4) mostraram que a redução da vazão de ar de 0,5 para 0,1 L min⁻¹ resulta em uma melhoria na remoção de cor e turbidez.

A Tabela 15 apresenta a análise de variância (ANOVA) para os modelos propostos tendo como resposta à remoção de turbidez e cor.

Tabela 15 - ANOVA da C/F/F para a remoção percentual de cor e turbidez para o coagulante cloreto férrico.

	Turbidez					Cor				
	SQ	GL	MQ	F _{cal}	p-valor	SQ	GL	MQ	F _{cal}	p-valor
Falta de ajuste	5,15	3	1,719	10,09	>0,05	25,30	3	8,43	7,94	>0,05
Erro puro	0,34	2	0,170			2,12	2	1,06		
Resíduo	5,50	5	1,10			27,43	5	5,49		
Regressão	585,65	9	65,07	59,15	<0,05	1684,41	9	187,16	34,12	<0,05
Total	591,15	14				1711,84	14			

SQ = soma quadrática, GL = graus de liberdade, MQ = média quadrática, R² cor = 0,9839; R²ajustado=0,9551; R² turbidez = 0,9907; R² ajustado =0,9735; F_{tabajustado} =19,16.

Os valores R² e R² ajustado para turbidez (R² =0,9907; R² ajustado=0,9735) e cor (R² =0,9839; R² ajustado=0,9551) estão próximos de 1,0, o que indica ajuste dos dados experimentais, o R² e R² ajustado possuem uma diferença inferior a 0,20.

O modelo proposto não apresenta falta de ajuste ($F_{\text{calculado}} < F_{\text{tab, ajustado}}$) com 5% de significância para a resposta de remoção de turbidez e cor. As variáveis concentração de coagulante, vazão de ar e pH, apresentaram valor do F_{tabelado} (9; 5; 0,05)= 4,77 menor do que o de $F_{\text{calculado}}$ para ambas as respostas, resultando na razão $F_{\text{calculado}}/F_{\text{tabelado}}$ igual a 12,40 para a turbidez e 7,15 para a cor. Esses valores indicam que a regressão do modelo proposto é estatisticamente relevante e preditiva para as respostas turbidez e cor.

A distribuição da normalidade dos resíduos indica que não há presença de *outliers* (dentro do intervalo 2 a -2) com distribuição aleatória em torno do zero para as respostas cor e turbidez (Apêndice A1).

O diagrama de Pareto (Figura 11) mostra a intensidade dos efeitos das variáveis com níveis de significância a 5% (linha tracejada).

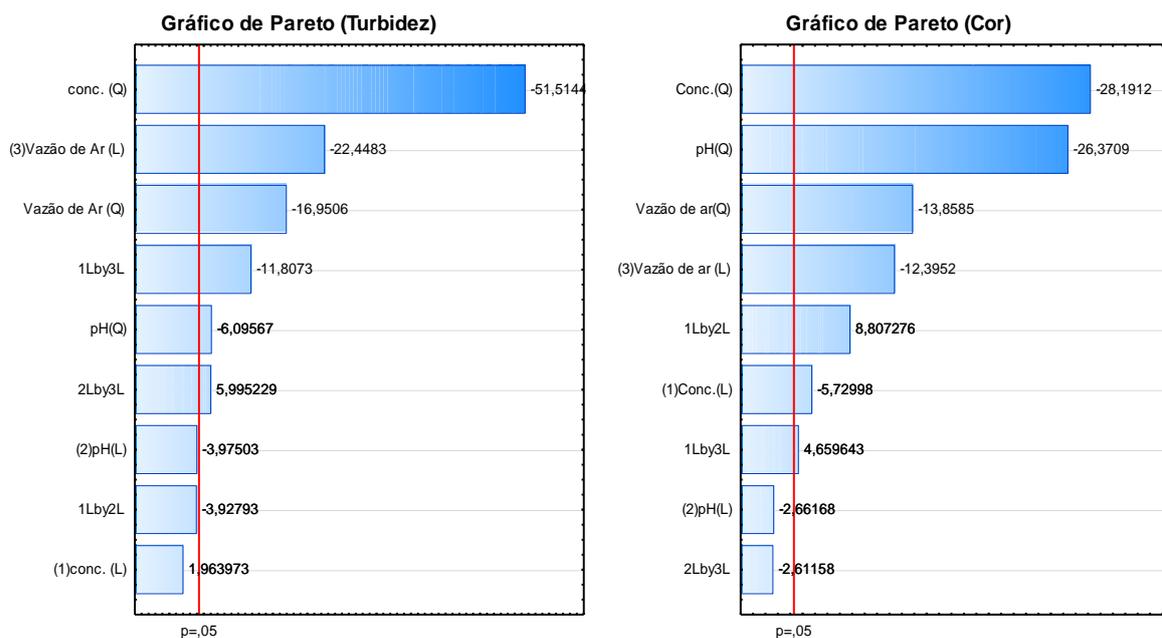


Figura 11 - Gráfico de Pareto para a remoção de turbidez e cor para o modelo proposto na C/F/F usando o coagulante cloreto férrico.

Para resposta turbidez o gráfico de Pareto (Figura 11) indica que os termos lineares (pH e Concentração) e a interação $\text{FeCl}_3 \times \text{pH}$ não são significativas. O efeito do pH linear e a interação pH x vazão de ar não são significativos para a resposta remoção de cor.

Os valores dos coeficientes, erro puro e p-valores para a remoção de turbidez e cor são apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 - Tabela de efeitos (C/F/F) para a remoção de turbidez e cor para as variáveis dosagem de coagulante cloreto férrico, vazão de ar e pH.

	Turbidez			Cor		
	Coeficiente	Erro puro	p-valor	Coeficiente	Erro puro	p-valor
Intercepto	91,17	0,23	<0,05	70,87	0,59	<0,05
Dosagem (mg L ⁻¹) (L)	0,81	0,41	0,188	-5,90	1,03	<0,05
Dosagem (mg L ⁻¹) (Q)	-38,82	0,75	<0,05	-53,04	1,88	<0,05
pH (L)	-1,42	0,35	0,057	-2,38	0,89	0,11
pH (Q)	-3,44	0,56	<0,05	-37,21	1,41	<0,05
Vazão de ar (L)	-7,56	0,33	<0,05	-10,43	0,84	<0,05
Vazão de ar(Q)	-8,08	0,47	<0,05	-16,50	1,19	<0,05
Dosagem x pH	-3,24	0,82	0,059	18,15	2,06	<0,05
Vazão de ar x Dosagem	-10,27	0,87	<0,05	10,12	2,17	<0,05
Vazão de ar x pH	4,53	0,75	<0,05	-4,93	1,89	0,12

Para a resposta cor, a tabela de efeitos (Tabela 16) mostra que os termos pH linear e a interação pH x vazão de ar não são significativos com p-valor a 5%, e para a resposta turbidez as variáveis lineares da concentração, pH e a interação FeCl₃ x pH não é significativa, confirmando a análise do gráfico de Pareto.

As demais variáveis quadráticas (pH, vazão de ar e dosagem) são significativas e possuem valores negativos para ambas as respostas (turbidez e cor), indicando que a resposta aumenta quando ocorre a transição do valor máximo para o mínimo das variáveis. Para a resposta cor, a interação dosagem x pH tem o efeito positivo, assim como para a turbidez a interação vazão de ar x dosagem.

Para o modelo proposto, os efeitos quadráticos das variáveis possuem os maiores efeitos para ambas as respostas (cor e turbidez), seguida da interação dosagem x pH no caso da cor e vazão de ar x dosagem para a turbidez, conforme se observa na tabela de efeitos (Tabela 16) e gráfico de Pareto (Figura 11).

Sendo assim, o modelo foi validado para fins estatísticos e é preditivo para a remoção de turbidez e cor, obtendo-se as equações (10) e (11) retirando os efeitos não significativos para o modelo.

$$\text{Remoção de turbidez (\%)} = 91,17 - 38,82 [\text{FeCl}_3]^2 - 3,44[\text{pH}]^2 - 7,56 [\text{VA}] - 8,08 [\text{VA}]^2 - 10,27[\text{VA}] [\text{FeCl}_3] + 4,53[\text{VA}] [\text{pH}] \quad (10)$$

$$\text{Remoção de cor (\%)} = 70,87 - 5,90[\text{FeCl}_3] - 53,04[\text{FeCl}_3]^2 - 37,21[\text{pH}]^2 - 10,43[\text{VA}] - 16,50[\text{VA}]^2 + 18,15[\text{pH}][\text{FeCl}_3] + 10,43[\text{VA}][\text{FeCl}_3] \quad (11)$$

Em que, $[\text{FeCl}_3]$ é a concentração do coagulante cloreto férrico ($50 \leq [\text{FeCl}_3] \leq 80 \text{ mg L}^{-1}$), $[\text{VA}]$ é a vazão de ar ($0,1 \leq [\text{VA}] \leq 0,5$) e $[\text{pH}]$ é o pH da amostra ($6 \leq [\text{pH}] \leq 8$).

Os gráficos de contorno da superfície obtidos em relação às remoções de turbidez e cor usando FeCl_3 são mostrados na Figura 12 (a), (b), (c) e (d). Na Figura 12(c) e 12(d) é verificado um contorno da superfície com ponto central próximo do máximo de operação, indicando as superfícies de resposta cor e turbidez para a melhoria dos resultados, a transição dos valores mínimos para o valor central.

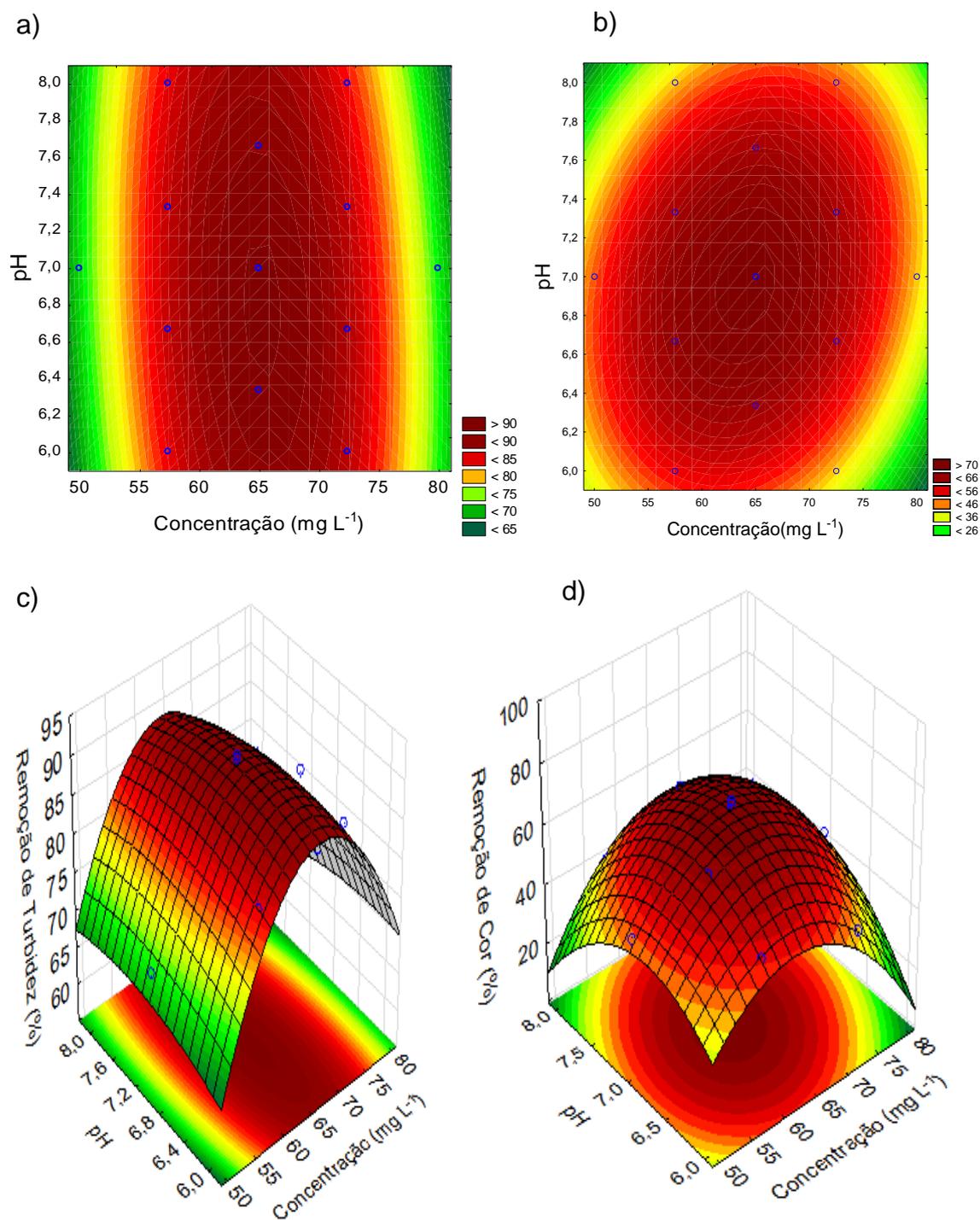


Figura 12 - Contorno da superfície de resposta para o coagulante Cloreto férrico: a) Turbidez e b) Cor; Superfície de resposta: c) Turbidez e d) Cor.

Os gráficos de contorno da superfície obtidos em relação às remoções de turbidez e cor para as variáveis concentração de FeCl_3 e vazão de ar (pH fixado) são mostrados (Apêndice A.2) na Figura 22 (a), (b), (c) e (d). O contorno da superfície indica que para melhora nas respostas turbidez e cor, deve-se buscar o

ponto central próximo do máximo de operação, com a redução da velocidade do ar de 0,3 para 0,1 L min⁻¹.

Para o coagulante Tanfloc SH na C/F/F foram estudadas as variáveis concentração de coagulante em 5 níveis (105; 122,5; 140; 157,5 e 175 mg L⁻¹), vazão de ar em 3 níveis (0,1; 0,2 e 0,3) e pH em 7 níveis (5,5; 5,67; 5,83; 6; 6,17; 6,33 e 6,5), com triplicata no ponto central. Na Tabela 17 é apresentado a matriz do planejamento para os níveis e os valores reais das variáveis independentes avaliadas, bem como as respostas obtidas de remoção de turbidez e cor.

Tabela 17 - Matriz do planejamento de Doehlert utilizada para o coagulante Tanfloc SH para C/F/F e as respostas de remoção de turbidez e cor.

Ensaio	pH	Tanfloc SH (mg L ⁻¹)	Vazão de ar (L min ⁻¹)	Remoção (%)	
				Turbidez	Cor
1	6(0)	140(0)	0,2(0)	85,39	65,42
2	6(0)	175(1)	0,2(0)	50,39	46,78
3	6,50(0,86)	157,5(0,5)	0,2(0)	59,91	70,95
4	6,17(0,28)	157,5(0,5)	0,3(1)	51,68	45,39
5	6(0)	105(-1)	0,2(0)	69,69	40,97
6	5,50(-0,86)	122,5(-0,5)	0,2(0)	74,93	45,92
7	5,83(-0,28)	122,5(-0,5)	0,1(-1)	80,04	50,83
8	5,50(-0,86)	157,5(0,5)	0,2(0)	64,53	56,46
9	5,83(-0,28)	157,5(0,5)	0,1(-1)	64,24	61,64
10	6,50(0,86)	122,5(-0,5)	0,2(0)	69,83	63,80
11	6,33(0,57)	140(0)	0,1(-1)	81,66	55,53
12	6,17(0,28)	122,5(-0,5)	0,3(1)	54,30	48,43
13	5,67(-0,57)	140(0)	0,3(1)	66,52	36,04
14	6(0)	140(0)	0,2(0)	84,91	64,80
15	6(0)	140(0)	0,2(0)	85,36	65,01

Condição de operação: VMR = 100 rpm; TMR = 2 min; VML = 20 rpm; TML = 12 min; TF: 10 min

Os melhores resultados foram obtidos no ponto central (ensaio 1) para a condição de concentração de 140 mg L⁻¹ de Tanfloc SH, pH de 6 e vazão de ar 0,2 L min⁻¹ correspondendo a remoção de turbidez de 85,39% e de 65,42% de cor. A variável concentração indica um comportamento quadrático, pois ocorre a transição do valor máximo de 175 mg L⁻¹ para o ponto central 140 mg L⁻¹, resultando no aumento da remoção de turbidez e cor, seguida da diminuição para o valor mínimo de 105 mg L⁻¹. Nos ensaios de 157,5 mg L⁻¹ (ensaio 3 e 8) e 122,5 mg L⁻¹

(ensaio 6 e 10) a redução do pH 6,5 para 5,5 melhorou a remoção de turbidez, ocorrendo comportamento inverso para a resposta cor. Os ensaios 12, 9, 7 e 4 mostraram que a redução na vazão de ar de 0,3 para 0,1 L min⁻¹ melhoram os desempenhos na resposta remoção de turbidez.

A análise de variância (ANOVA) para os modelos propostos para a resposta remoção de turbidez e cor é apresentada na Tabela 18.

Tabela 18 - ANOVA da C/F/F para a remoção de turbidez e cor utilizando o coagulante Tanfloc SH.

	Turbidez					Cor				
	SQ	GL	MQ	F _{cal}	p-valor	SQ	GL	MQ	F _{cal}	p-valor
Falta de ajuste	0,71	3	0,24	3,29	0,24	33,78	3	11,26	112,52	<0,05
Erro puro	0,14	2	0,07			0,20	2	0,10		
Resíduo	0,85	5	0,17			33,98	5	6,79		
Regressão	2096,45	9	232,94	1370,45	<0,05	1505,14	9	167,23	24,60	<0,05
Total	2097,30	14				1539,12	14			

SQ = soma quadrática, GL = graus de liberdade, MQ = média quadrática, R² cor = 0,9779; R²ajustado=0,9381; R² turbidez = 0,9995; R² ajustado =0,9988; F_{tabajustado}=19,16.

Os valores R² e R² ajustado para turbidez (R² =0,9995 e R² ajustado=0,9988) e cor (R² =0,9779 e R² ajustado=0,9381) indicam ajuste dos dados experimentais.

Na C/F/F as variáveis dosagem de coagulante, vazão de ar e pH, apresentaram o valor do F_{tabelado} (9; 5; 0,05) = 4,77 menor que o de F_{calculado} para ambas as respostas, com uma razão F_{calculado}/F_{tabelado} igual a 5,15 para a turbidez e 287,30 para a cor. Logo, a regressão do modelo proposto é estatisticamente relevante e preditiva para as respostas avaliadas. Porém, o modelo proposto apresenta falta de ajuste com 5% significância (F_{calculado}> F_{tabajustado}) para a remoção de cor, portanto não representando os dados para essa variável resposta.

A distribuição da normalidade dos resíduos indica que não há presença de *outliers* (dentro do intervalo 2 a -2) com distribuição aleatória em torno do zero para as respostas turbidez e cor (Apêndice A1).

O gráfico de Pareto (Figura 13) mostra a intensidade dos efeitos das variáveis com níveis de significância a 5% (linha tracejada).

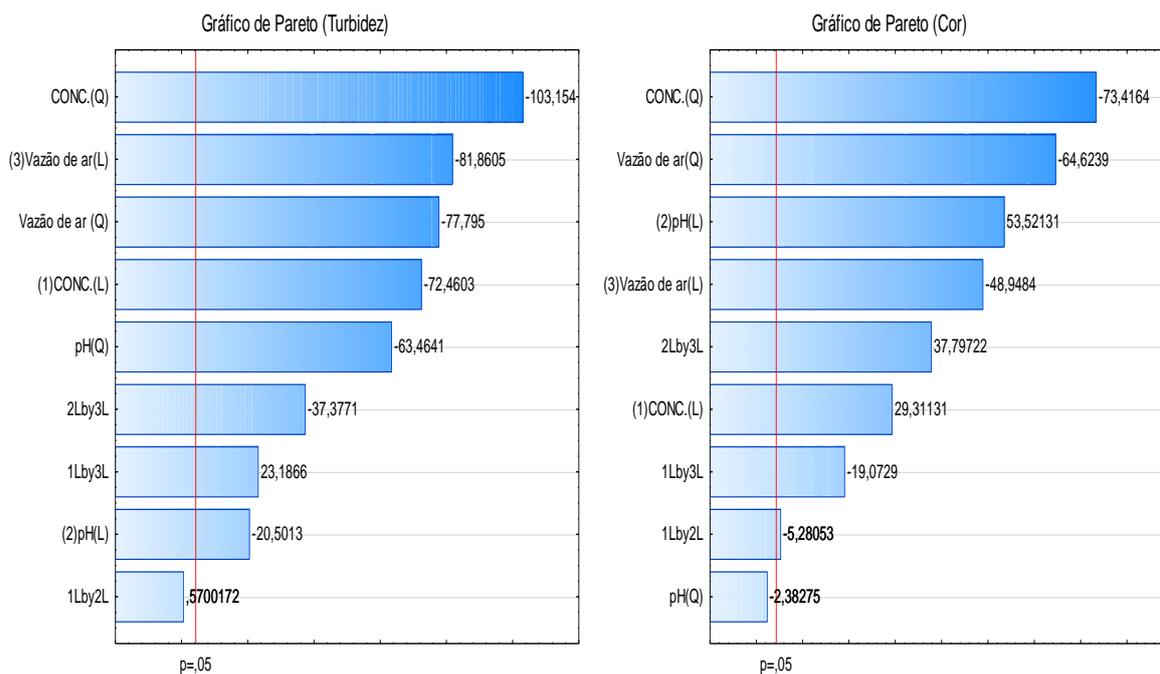


Figura 13 - Gráfico de Pareto para a remoção de turbidez e cor pelo modelo proposto na C/F/F usando o coagulante Tanfloc SH.

A interação pH x concentração não é significativa para remoção de turbidez. Na remoção de cor o diagrama de Pareto (Figura 13) indica que o pH quadrático não é significativo.

Na Tabela 19 são apresentados os valores dos coeficientes, erro puro e p-valores para o modelo estatístico.

Tabela 19 - Tabela de efeitos (C/F/F) para a remoção de cor e turbidez para o coagulante Tanfloc SH, vazão de ar e pH.

	Turbidez			Cor		
	Coeficiente	Erro puro	p-valor	Coeficiente	Erro puro	p-valor
Intercepto	85,212	0,15	<0,05	65,1072	0,18	<0,05
Dosagem (L)	-19,37	0,26	<0,05	9,2724	0,31	<0,05
Dosagem (Q)	-50,36	0,48	<0,05	-42,4013	0,57	<0,05
pH (L)	-4,750	0,23	<0,05	14,6690	0,27	<0,05
pH (Q)	-23,32	0,36	<0,05	-1,0357	0,43	0,140
Vazão de ar (L)	-17,87	0,21	<0,05	-12,6431	0,25	<0,05
Vazão de ar(Q)	-24,00	0,30	<0,05	-23,5847	0,36	<0,05
Dosagem x pH	0,30	0,53	0,62	-3,3467	0,63	<0,05
Vazão de ar x Dosagem	13,08	0,56	<0,05	-12,7278	0,66	<0,05
Vazão de ar x pH	-18,19	0,48	<0,05	21,7629	0,57	<0,05

Para a resposta cor apenas a variável pH (quadrático) e a interação dosagem x pH para a turbidez não são significativas. As demais variáveis quadráticas e lineares (pH, vazão de ar e dosagem) que são significativas, possuem valores negativos para turbidez. As variáveis pH e dosagem lineares são positivas para a remoção de cor, o que indica que quando ocorre a transição do valor máximo para o mínimo das variáveis, a resposta diminui.

Os efeitos quadráticos das variáveis (exceto pH para cor) possuem os maiores efeitos para o modelo proposto para ambas as respostas (turbidez e cor), seguida da interação da vazão de ar x pH, conforme averiguado na tabela de efeitos (Tabela 19) e gráfico de Pareto (Figura 13).

Logo, o modelo foi validado estatisticamente e é preditivo na remoção de turbidez. A equação (12) é proposta para a remoção de turbidez, retirando os efeitos não significativos para o modelo. O modelo não é válido para remoção de cor, devido a falta de ajuste.

$$\text{Remoção de turbidez (\%)} = 85,212 - 19,37 [\text{SH}] - 50,36 [\text{SH}]^2 - 4,75[\text{pH}] - 23,32[\text{pH}]^2 - 17,87[\text{VA}] - 24,00 [\text{VA}]^2 + 13,08 [\text{VA}] [\text{SH}] - 18,19 [\text{VA}] [\text{pH}] \quad (12)$$

Em que, [SH] é a concentração do coagulante Tanfloc SH ($105 \leq [\text{SH}] \leq 175 \text{ mg L}^{-1}$), [VA] é a vazão de ar ($0,1 \leq [\text{VA}] \leq 0,3$) e [pH] é o pH da amostra ($5,5 \leq [\text{pH}] \leq 6,5$).

Os gráficos de contorno da superfície obtidos em relação às remoções de turbidez e cor usando o coagulante Tanfloc SH são mostrados na Figura 15 (a), (b),(c) e (d).

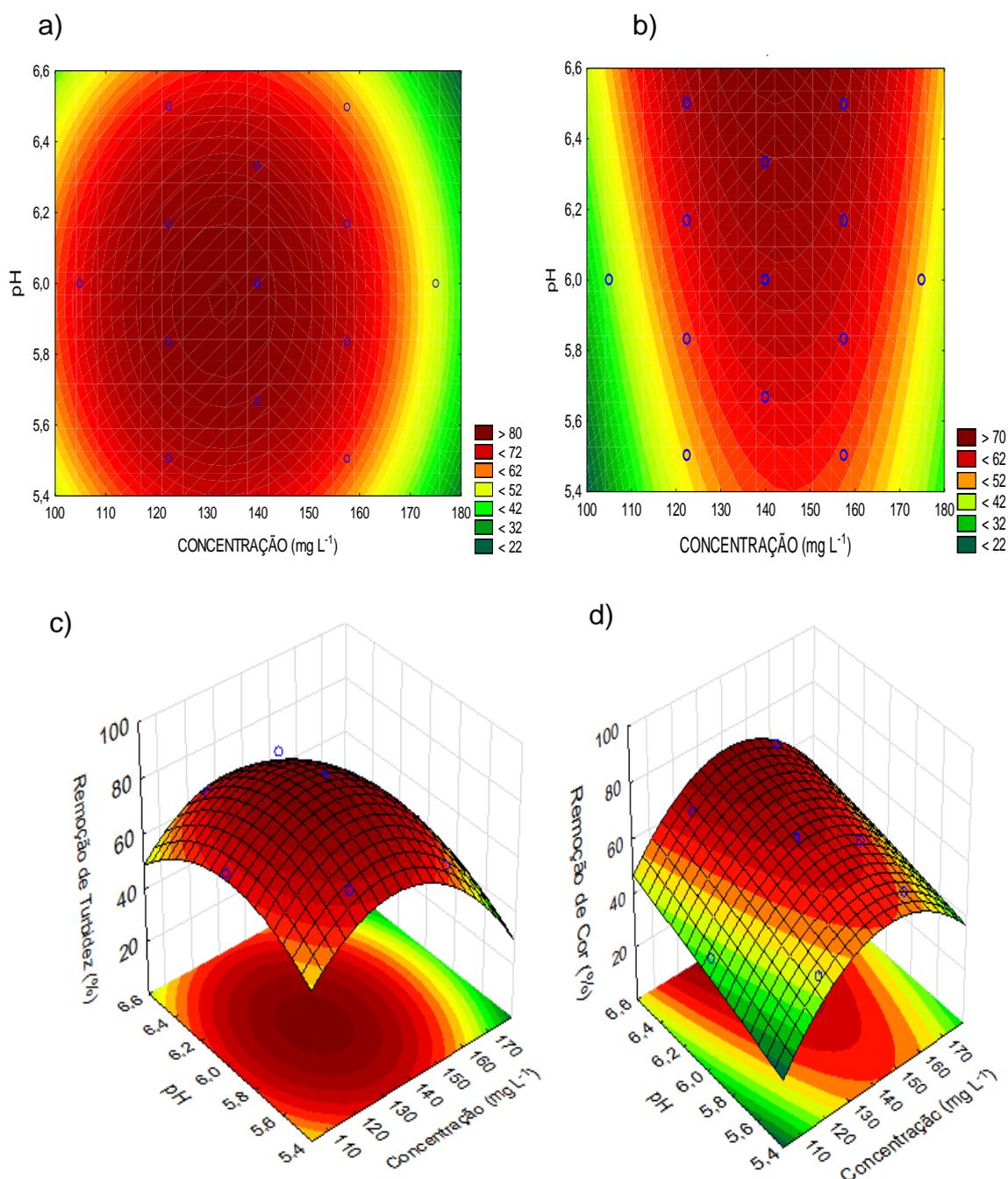


Figura 14 - Contorno da superfície de resposta: a) Turbidez e b) Cor; Superfície de resposta: c) Turbidez e d) Cor.

Para remoção de cor, através da análise gráfica da superfície gerada apenas para critério investigativo (uma vez que esse indica falta de ajuste), mostra que o aumento do pH resulta em melhores resultados na remoção de cor na flotação usando o Tanfloc SH.

Os gráficos de contorno da superfície obtidos em relação às remoções de turbidez e cor usando o coagulante Tanfloc SH e pH são mostrados (Apêndice A.2) na Figura 23 (a), (b), (c) e (d). Com uma superfície quadrática tendo os pontos centrais próximos do máximo de operação, tem-se que conforme as variáveis distanciam do ponto central os resultados de cor e turbidez diminuem. Diferentemente, na Figura 14(b) e 14(d) as variáveis concentração de Tanfloc SH e vazão de ar, mostram ajuste aos dados de remoção de cor em uma superfície quadrática.

Valores críticos obtidos pelos modelos estatísticos da C/F/F para resposta de remoção de turbidez e cor utilizando os coagulantes Tanfloc SH e Cloreto férrico encontram-se na Tabela 20.

Tabela 20 - Valores críticos obtidos pelo modelo estatístico para as respostas turbidez e cor na C/F/F usando ambos os coagulantes.

Respostas	C/F/F Cloreto férrico		C/F/F Tanfloc SH	
	Remoção de turbidez	Remoção de cor	Remoção de turbidez	Remoção de cor
Concentração (mg L ⁻¹)	67,20	63,59	131,13	148,71
Vazão de ar (L min ⁻¹)	0,14	0,23	0,15	0,12
pH	6,20	6,96	6,04	5,59
Respostas preditas (%)	92,96	71,91	88,45	64,93

Os valores críticos preditos foram superiores para C/F/F usando cloreto férrico, com remoção de turbidez de 92,96% e 71,91% de cor para a dosagem de 67,20 e 63,59 mg L⁻¹ em pH 6,20 e 6,96.

Vaz *et al.* (2010) no processo de coagulação com sedimentação de 30 minutos obtiveram resultado de 32,30% de remoção de cor usando cloreto férrico no tratamento de efluente proveniente de galvanoplastia, mostrando-se eficaz apenas para remoção de turbidez (94,63%). Comparando com os resultados

obtidos na presente pesquisa, a flotação com cloreto férrico em efluente de peixe gera uma melhora na remoção de cor com menores tempos de operação.

Segundo Branco (1991), dependendo da dosagem de cloreto férrico na coagulação, poderá haver o aparecimento de uma coloração levemente amarelada no efluente devido a presença de ferro residual em solução.

Silva *et al.* (2009) aplicaram um planejamento experimental fatorial no tratamento de efluente da indústria de pescado aplicando o processo primário de coagulação/sedimentação usando cloreto férrico e obtiveram remoção de turbidez de 96-97% usando 550 mg L⁻¹ de coagulante em pH 7-8.

Faustino *et al.* (2018) relataram que o uso de coagulantes a base de tanino na flotação em condições ótimas promove a remoção de 80-92% de turbidez, porém, sedimenta em média 28% de sólidos no fundo do recipiente no tratamento de águas proveniente de rios com altos níveis de turbidez.

No estudo De Sena *et al.* (2008) verificaram que o Tanfloc não mostrou eficiência na remoção de turbidez na flotação em relação aos coagulantes de sais metálicos, acrescentando cor e matéria orgânica ao efluente de processamento de carne bovina.

5.4 Avaliação da eficiência do tratamento de efluente por C/F/S e C/F/F

Foram utilizadas as médias dos valores críticos das variáveis obtidas através do planejamento experimental para as melhores condições de C/F/S (Tanfloc SH) e C/F/F (FeCl₃) na remoção de cor e turbidez. Para os ensaios de C/F/S foram utilizados 143,30 mg L⁻¹ de Tanfloc SH em pH 5,91; e na C/F/F 65,39 mg L⁻¹ de FeCl₃, vazão de ar 0,2 L min⁻¹ (valor adotado experimentalmente devido limitações de escala no rotâmetro) em pH 6,58. Os ensaios foram realizados em triplicata para investigar a remoção de outros parâmetros indicadores de poluição. A Figura 15 mostra a água residuária do processo e o efluente tratado por C/F/F (FeCl₃) e C/F/S (Tanfloc SH).

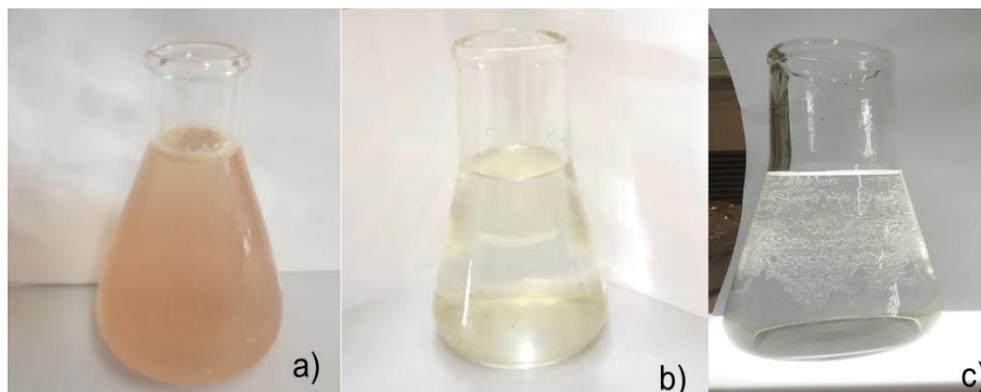


Figura 15- a) Água residuária (controle); b) Efluente tratado por C/F/F (FeCl_3); c) Efluente tratado por C/F/S (Tanfloc SH).

Os resultados obtidos pelos tratamentos de C/F/F e C/F/S para vários parâmetros físico-químicos e as respectivas eficiências são apresentados na Tabela 21.

Tabela 21 - Parâmetros físico-químicos do efluente e eficiências obtidas empregando os tratamentos por C/F/F (FeCl_3) e C/F/S (Tanfloc SH).

Parâmetro	Controle	FeCl_3		Tanfloc SH	
		Valores obtidos	Eficiência (%)	Valores obtidos	Eficiência (%)
pH	6,5±0,3	5,4±0,3	-	5,9±0,6	-
Turbidez (NTU)	459±26	34±4	92,7	13±2	97,2
Cor ($\text{mg}_{\text{Pt-Co}} \text{L}^{-1}$)	1221±6	331±21	72,9	143±26	88,3
DQO total (mg L^{-1})	907±18	98±3	89,3	112±9	87,7
DBO ₅ (mg L^{-1})	455±32	56±15	87,7	62±5	86,2
Óleos e graxas (mg L^{-1})	799±10	95±9	88,1	185±11	76,8
Ferro total dissolvido (mg L^{-1})	0,336*	2	-	0,394	-
Fósforo total (mg L^{-1})	13,8±0,4	10,9±0,3	20,7	13,3±0,7	3,7
Nitrogênio amoniacal (mg L^{-1})	88±18	57±2	35,7	64±2	27,9
Nitrogênio Kjeldahl (mg L^{-1})	160±3	85±4	46,6	93±1	42,1
Nitrogênio orgânico (mg L^{-1})	72±16	29±3	60,0	29±2	59,5
Sólidos totais (mg L^{-1})	845±3	259±3	69,3	981±16	-
Sólidos voláteis totais (mg L^{-1})	713±1	141±12	80,2	345±12	51,5
Sólidos suspensos totais (mg L^{-1})	757±4	209±4	72,4	799±18	-

*amostra de efluente bruto

O pH final do efluente tratado no C/F/F usando cloreto férrico apresentou redução no valor de pH de 1,1 unidades. Esse fato deve-se ao cloreto férrico consumir alcalinidade do meio, através das reações de hidrólise com água gerando

ácido clorídrico como produto, causando assim a redução do pH final no efluente tratado (SCHOENHALS *et al.*, 2006; AMUDA, AMOO, 2007).

O tratamento por C/F/F (FeCl_3) apresentou eficiências de remoção de $\text{DQO}_{\text{total}}$ (89,3%) e DBO_5 (87,7%) próximas aos valores obtidos na C/F/S (Tanfloc SH: $\text{DQO}_{\text{total}}= 87,7\%$, $\text{DBO}_5= 86,2\%$).

A eficiência de remoção de $\text{DQO}_{\text{total}}$ utilizando a C/F/F (FeCl_3) foi próxima ao valor obtido por Schoenhals *et al.* (2006) de 84,1% usando a flotação com cloreto férrico e um copolímero no tratamento de efluente de abate de aves. A faixa de atuação média para remoção de DQO total e DBO pelas unidades de flotação é em torno de 32-90% e 70-80% respectivamente (MITTAL, 2006, DE NARDI *et al.*, 2011).

DQO e DBO_5 são parâmetros úteis para mostrar a biodegradabilidade do efluente, pois indicam a partir da relação DBO_5/DQO se o efluente despejado possui biodegradabilidade biológica satisfatória (ANGULO *et al.*, 2017). A água residuária (controle) mostra uma relação $\text{DBO}_5/\text{DQO}=0,50$. Valores para DBO_5/DQO abaixo 0,5 indica que o efluente apresenta biodegradabilidade insatisfatória (RENOU *et al.*, 2008). Após os tratamentos a relação DBO_5/DQO foi de 0,57 para C/F/F (FeCl_3) e 0,55 para C/F/S (Tanfloc SH), valores estes importantes para o processo subsequente de tratamento biológico, visto que melhoram a capacidade de remoção de carga orgânica.

Os parâmetros de clarificação (cor e turbidez), assim como observado no planejamento experimental foram superiores para o tratamento de C/F/S usando o coagulante Tanfloc SH (turbidez: 97,19%; cor: 88,27%), comparado com a C/F/F empregando o cloreto férrico (turbidez: 92,69%; cor: 72,85%).

Embora a C/F/S com Tanfloc SH foi mais eficiente para remoção de cor e turbidez, o processo combinado com a flotação (C/F/F) usando cloreto férrico apresentou o melhor desempenho na remoção de outros parâmetros indicadores de poluição, tais como óleos e graxas, sólidos, fósforo e nitrogênio.

A remoção de óleos e graxas foi 88,1% na C/F/F (FeCl_3) e 76,8% na C/F/S (Tanfloc SH). Para Hanafy e Nabih (2007), na flotação, a adição de um agente coagulante tende a melhorar a adesão do óleo na bolha de ar, por romper e desestabilizar a camada elétrica repulsiva do óleo, formando partículas com densidade menor que a água, melhorando sua remoção pela flotação.

O tratamento por C/F/S (Tanfloc SH) e C/F/F (FeCl_3) apresentaram eficiências de remoção próximas para o nitrogênio orgânico (59,5% e 60,0%, respectivamente), no entanto valores diferentes para o parâmetro nitrogênio amoniacal (27,9% e 35,7%, respectivamente).

O parâmetro fósforo total teve maior remoção pelo sistema de C/F/F (20,7%) se comparado a 3,7% para a C/F/S. Segundo EBELING *et al.* (2005), a coagulação com cloreto férrico favorece a remoção de fósforo no efluente em relação ao Tanfloc SH, devido as ligações dos íons metálicos com fósforo através de reações químicas de hidrólise e precipitação.

Na C/F/F houve remoção de sólidos totais de 69,3%, sólidos voláteis de 80,17% e sólidos suspensos de 72,35%. A C/F/S (Tanfloc SH) apresentou remoção de 51,5% de sólidos voláteis, mas causou um aumento dos sólidos suspensos e sólidos totais em cerca de 5,5% e 16% respectivamente no efluente tratado. Este fato explica a baixa remoção de fósforo (3,7%) com Tanfloc SH, pois considerável parte do fósforo está associado aos sólidos suspensos (EBELING *et al.*, 2005; SCHOENHALS *et al.*, 2006). Os sólidos voláteis representam a fração da matéria em estado orgânico presente no efluente, o que explica de certa forma a remoção de DBO, DQO e óleo em ambos os processos (BORDONALLI, MENDES, 2009; MÔNACO *et al.*, 2014).

Metais pesados como ferro são fatores limitante para redução do processo autodepurativo de águas residuais, devido apresentar toxicidade para certos microrganismos responsáveis pela depuração da matéria orgânica (AGUIAR *et al.*, 2002; CHISSINI, 2015).

A medição e análise residual de ferro total dissolvido presente nas amostras bruta, tratada por C/F/S e C/F/F foram $0,336 \text{ mg L}^{-1}$, $0,394 \text{ mg L}^{-1}$ e 2 mg L^{-1} respectivamente. Mostrando que a utilização do Tanfloc SH na C/F/S gera um aumento de 17,3% de ferro e para C/F/F com Cloreto férrico ocorre o aumento de 500,9%. Apesar do aumento significativo de ferro, os valores enquadram-se nos limites permitidos pela Resolução CONAMA 430/2011 e CEMA 070/2009 no qual o valor estabelecido é de 15 mg L^{-1} .

Mesdaghinia *et al.* (2005) também obtiveram um aumento de $0,5\text{-}1,3 \text{ mg L}^{-1}$ de ferro residual no tratamento de águas residuais sintéticas utilizando cloreto férrico ($5\text{-}80 \text{ mg L}^{-1}$) como agente coagulante. Para os autores, o aumento do ferro

residual é devido o deslocamento do pH pela reação de hidrólise do cloreto férrico com a água, o que favorece diretamente a presença de ferro dissolvido no meio.

5.5 Avaliação da toxicidade aguda do efluente por *Vibrio fischeri*

As análises físico-químicas tradicionais não são capazes de prever a existência de substâncias que possuem potencial toxicidade ao sistema biótico (COSTA *et al.*, 2008). Com o intuito de estudar a toxicidade aguda nas amostras de efluente bruto e tratado, foram feitos testes de ecotoxicidade com bactérias luminescentes *Vibrio fischeri*. O efluente bruto apresentou fator da toxicidade (FT) de 8 e as amostras tratadas FT de 4 para ambos os processos de tratamento, indicando que as amostras de efluente precisam ser diluídas oito e quatro vezes para obter redução de luminescência nas bactérias *Vibrio fischeri* à nível inferior a 20%. O tratamento primário realizado nas águas residuárias do processamento de peixes em ambos os processos propostos promoveram a redução da toxicidade.

No critério de toxicidade, as amostras (tratadas e não-tratada) estão dentro da norma vigente para o lançamento em corpos hídricos, no qual o valor mínimo exigido para lançamento é de um fator de toxicidade igual a oito na legislação estadual CEMA 070/2009 (PARANÁ, 2009).

5.6 Custo dos coagulantes

Os resultados obtidos pelo planejamento de Doehlert para a C/F/F com Cloreto férrico ($65,39 \text{ mg L}^{-1}$) e C/F/S com Tanfloc SH ($143,30 \text{ mg L}^{-1}$) mostraram um menor consumo de Cloreto férrico quando comparado com o Tanfloc SH para se obter remoções de parâmetros pouco distintos entre si. Este fato pode ser considerado um fator decisivo na escolha do sistema de tratamento do efluente, pois implica em menores gastos com o insumo coagulante no processo.

Na Tabela 22 é apresentada a cotação dos preços obtida junto aos fabricantes de cada coagulante avaliado no estudo. Como se observa, o preço do kg de FeCl_3 é de R\$ 2,38, valor este consideravelmente inferior aos R\$ 8,50 atribuídos ao kg de Tanfloc SH, o que pode influenciar na escolha pelo coagulante inorgânico para o processo de remoção de carga poluidora.

Tabela 22 - Preço do coagulante obtido junto aos fabricantes.

Coagulante	Valor em reais do Kg (R\$)	Valor em dólar do Kg (US\$)
Cloreto férrico	2,38	0,59
Tanfloc SH	8,50	2,12

Cotação feita dia 25/10/2019 (Valor do dólar US\$= R\$ 4,009)

A vantagem da coagulação com Tanfloc SH (C/F/S) no tratamento de efluente do processamento de pescado é o baixo custo energético demandado e o lodo biodegradável gerado sem presença de íons metálicos, visto que o Tanfloc SH é um coagulante derivado de fontes renováveis.

A principal vantagem na utilização de cloreto férrico na C/F combinado a flotação é a redução em mais da metade do tempo demandado na C/F/S, devido principalmente as partículas em suspensão que necessitam de tempos longos para sedimentação. Além disso, o tratamento por C/F/F remove outros parâmetros indicadores de poluição em quantidades pouco maiores em relação C/F/S (Tanfloc SH).

De forma geral, ambos os processos (C/F/S e C/F/F) podem ser aplicados como processo primário no tratamento de efluente de peixe, conforme a necessidade e viabilidade de cada empreendimento, visto que apresentam níveis relevantes de remoção de carga orgânica de forma eficiente. Como trata-se de efluente de alta carga poluidora, é necessário um processo sequencial para que os parâmetros atendam a norma vigente para lançamento em corpos receptores.

5.7 Cinética de flotação com Cloreto férrico no tratamento de efluente do processamento de peixe

O conhecimento da cinética de flotação é uma ferramenta útil para compreensão do processo e capacidade preditiva do comportamento sobre variáveis como dosagem de cloreto férrico e vazão de ar. Outro relevante fator é que a cinética de flotação pode interferir nos custos econômicos de operação com a diminuição ou aumento de custos energéticos, tempo operacional e reagentes para operação (RATAJCZAK *et al.*, 2016).

5.7.1 Efeito da concentração de cloreto férrico

As cinéticas de remoção de turbidez do efluente (Lote 4) em diferentes concentrações de Cloreto férrico são apresentadas na Figura 16. Os melhores resultados de remoção de turbidez foram obtidos para a cinética de 60 mg L^{-1} , com um aumento significativo de remoção de turbidez de 64 para 84% nos tempos iniciais de retenção (30 segundos a 1 minuto). A partir de 6 min a cinética tendeu a um comportamento assintótico com variações médias de 86% a 92% de remoção de turbidez até 15 min de operação.

Com o aumento da concentração de coagulante de 60 para 100 e 200 mg L^{-1} houve uma diminuição na remoção de turbidez de 92% para 80% e 51% respectivamente.

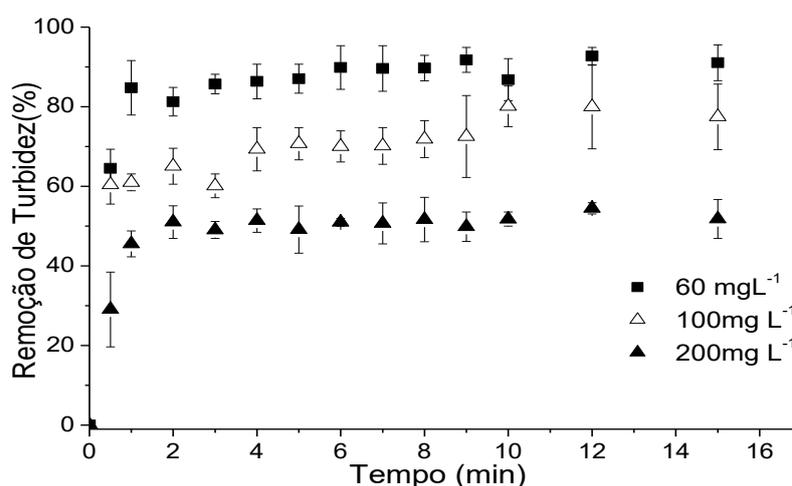


Figura 16 - Cinética de flotação utilizando Cloreto férrico em diferentes concentrações. Condições: pH = 6,58; Vazão de ar = $0,2 \text{ L min}^{-1}$; VMR = 100 rpm; TMR = 2 min; VML = 20 rpm; TML = 12 min. Controle: pH = 6,24; Turbidez = 419 NTU.

Para a cinética de flotação na concentração de 200 mg L^{-1} do coagulante, os resultados mostraram a partir de 4 min remoções de turbidez entre 49 e 51%, comportamento relativamente assintótico e constante em relação as cinéticas de 60 e 100 mg L^{-1} .

Na cinética para 100 mg L^{-1} , entre 4 e 8 min houve uma variação de 69 a 71% de remoção de turbidez, alcançando até 80% entre 8 e 15 min de flotação, o que indica o efeito mais acentuado de sólidos responsáveis pela turbidez do efluente com diferentes tempos de flotação para o uso dessa concentração de

coagulante. Yovanovic (2004) relata que a variação no comportamento da cinética de flotação indica existência da flotação de diversos componentes no meio líquido com diferentes tempos e velocidades de flotação.

Outro fator que deve ser considerado na cinética é a estabilização das partículas sobre adesão ao lodo, as quais podem se redispersar no meio líquido devido a turbulência exercida pelo fluxo de ar (BROŽEK, MŁYNARCZYKOWSKA, 2007; CREMA, 2012). Yovanovic (2004) e Crema (2012) ainda destacam que a variação da cinética é devido a influência de um conjunto de diversas variáveis como densidade, temperatura, homogeneização da amostra com ar, entre outras.

Desta forma, as cinéticas de flotação da remoção de turbidez do efluente proveniente do processamento de peixe podem ser representados como uma cinética química, pois a contribuição de um conjunto de variáveis físico-químicas combinado com a aleatoriedade da cinética pela adesão “bolha-partícula” descrita por Brožek e Młynarczykowska (2007) podem influenciar o fenômeno, visto que o efluente possui matéria orgânica e partículas sólidas não homogêneas.

Segundo Brožek e Młynarczykowska (2007) a variação da não homogeneidade das partículas formam frações de partículas com densidade e tamanho diferente, que dentro dos níveis de erros experimentais, são consideradas desprezíveis.

5.7.2 Efeito da vazão de ar

As curvas cinéticas de remoção de turbidez por flotação obtidas para os diferentes valores de vazão de ar são apresentadas na Figura 17.

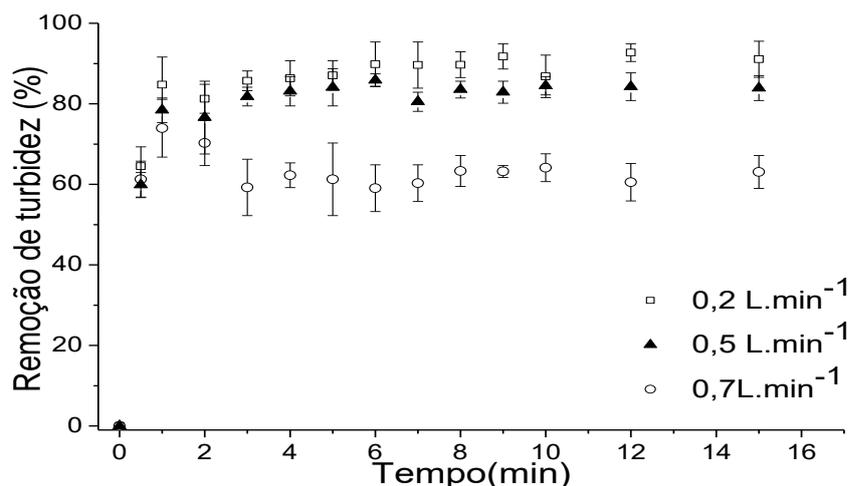


Figura 17 - Ensaio cinéticos de flotação utilizando Cloreto férrico nas vazões de ar 0,2, 0,5 e 0,7 L min⁻¹. Condições: 60 mg L⁻¹ de Cloreto férrico; pH= 6,58; VMR = 100 rpm; TMR = 2 min; VML = 20 rpm; TML = 12 min. Controle: pH = 6,0; Turbidez = 403 NTU.

A cinética para a vazão de ar de 0,2 L min⁻¹ apresentou os melhores valores de remoção de turbidez, entre 86% e 92% nos tempos de 6 até 15 min de operação. Para a vazão de ar de 0,5 L min⁻¹ foi obtido um considerável aumento na remoção de turbidez, de 59% para 85% entre 30 segundos e 6 min, permanecendo relativamente constante a remoção de turbidez (82% a 84%) na faixa entre 9 e 15 min.

Os resultados mostram que o aumento da vazão de ar promove o aumento da velocidade superficial de ar e reduz a capacidade de remoção de turbidez do efluente, conforme efeito observado para a cinética de vazão mais alta de ar (0,7 L min⁻¹). Esse aumento na vazão de ar gera um cisalhamento nas partículas sólidas e turbulência na estabilização do lodo, o que diminui a capacidade de remoção de turbidez e sólidos (PUGET *et al.*, 2004; De Sena *et al.*, 2008), como observado anteriormente (item 5.2).

A cinética com vazão de ar 0,7 L min⁻¹ mostrou que nos primeiros 2 min o valor máximo de 73% de remoção de turbidez é alcançado. Em seguida, aos 3 min houve uma redução na remoção de turbidez, com eficiência de 60 a 64%, o que demonstra o efeito do tempo de retenção sobre velocidades mais altas. Para Leite *et al.* (2019) o fluxo de ar mais alto geralmente promove um tempo menor de reação entre a bolha de ar (captura bolha-partícula) com os sólidos responsáveis pela turbidez.

5.7.3 Cinética de flotação com Cloreto férrico otimizada e ajuste dos modelos cinéticos

A cinética experimental de flotação com cloreto férrico otimizada a partir do planejamento de Doehlert (item 5.3.2) e o ajuste obtido utilizando modelos cinéticos de primeira e segunda ordem são apresentados na Figura 20, bem como na Tabela 23 os valores dos parâmetros ajustados.

Os resultados (Figura 18) apontam um aumento na remoção de turbidez de 59% para 79% entre 30 segundos e 1 minuto de operação. Transcorrido esse tempo, a remoção de turbidez tem um acréscimo, alcançando 94%.

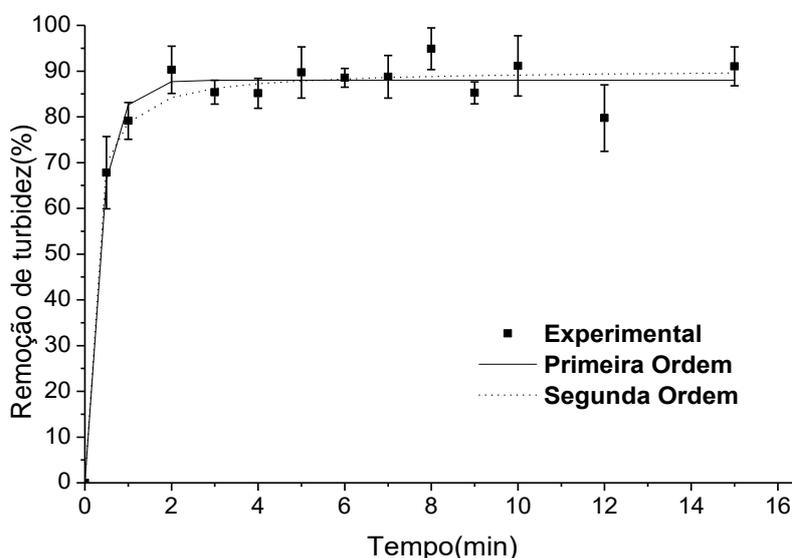


Figura 18 - Cinética de flotação utilizando Cloreto férrico na condição de operação otimizada pelo planejamento experimental e ajuste dos dados utilizando modelos cinéticos. Condições: 65,38 mg L⁻¹ de Cloreto férrico; pH= 6,58; Vazão de ar = 0,2 L min⁻¹; VMR = 100 rpm; TMR = 2 min; VML = 20 rpm; TML = 12 min. Controle: pH = 6,20; Turbidez = 412 NTU.

Tabela 23 – Parâmetros obtidos do ajuste dos modelos cinéticos para o processo de flotação, valores raiz do erro médio quadrado (REMQ), qui-quadrado (χ^2) e coeficiente de determinação (R^2).

Modelo	Parâmetro		REMQ	χ^2	R^2
Primeira Ordem	R^* (%)	k (min ⁻¹)	2,73	2,09	0,988
	88,01	2,79			
Segunda Ordem	R^∞	k^∞	2,80	2,26	0,987
	90,45	0,07			

Na Tabela 23 se observa que ambos os modelos cinéticos apresentaram elevados coeficientes de determinação ($R^2 = 0,98$) para descrever o comportamento de remoção de turbidez. No entanto, a avaliação estatística para o modelo de primeira ordem apresentou os menores valores de REMQ (2,73) e do χ^2 (2,09), os quais demonstram o grau de dispersão dos valores preditos em relação aos dados experimentais. Logo, quanto menor os valores de REMQ e χ^2 , melhor o modelo descreve os dados experimentais (SILVA *et al.*, 2012).

As análises do REMQ e qui-quadrado são boas medidas para exatidão, utilizadas para quantificar o desvio padrão entre os valores estimados e observados amplificando os grandes erros/resíduos (HALLLAK, FILHO, 2011).

O modelo de primeira ordem obteve remoção máxima teórica (R^*) de turbidez de 88,01% e k igual a 2,79 min^{-1} . Esse valor de R^* (88,01%) é inferior ao valor previsto de remoção pelo modelo empírico estatístico de 92,96% (item 3.2), devendo se observar que são métodos matemáticos diferentes para obtenção do máximo de remoção. A cinética de flotação mostrou que o tempo utilizado no processo pode sofrer redução relação ao tempo utilizado no planejamento experimental (10min), uma vez que o sistema entra em comportamento assintótico entre 2-4 min, após essa etapa não ocorre variações significativa remoção. A redução do tempo promove vantagem a dinâmica do processo.

A cinética de primeira ordem é fundamentada nas hipóteses que a taxa de colisão “bolha de ar-partícula” é de primeira ordem com relação ao número de partículas e que a concentração de bolha é constante ao longo do tempo (POLAT, CHANDER, 2000).

No estudo de You *et al.* (2018) a cinética de primeira ordem foi aquela que descreveu a remoção de óleo residual em efluente de óleo emulsionado de navios, utilizando cloreto de poli alumínio férrico como agente coagulante.

Marti *et al.* (1994) aplicaram a cinética de primeira ordem para descrever a remoção de óleos e graxas de efluente proveniente da produção de farinha de peixe sobre o processo de flotação em coluna utilizando cloreto férrico, e obtiveram $R^* = 71,4\%$ e $k = 0,06 \text{ min}^{-1}$.

Os parâmetros dos modelos de primeira e segunda ordem de recuperação máxima teórica R^* (%), recuperação máxima teórica no infinito R^∞ (%), taxa de

flotação k (min^{-1}) e taxa de flotação no infinito k^∞ (min^{-1}) para as cinéticas em diferentes vazões de ar (0,2, 0,5 e 0,7 L min^{-1}) e concentração de coagulante (60, 100 e 200 mg L^{-1}) são mostrados na Tabela 24 e 25 respectivamente. As curvas cinéticas experimentais e as obtidas a partir do ajuste aos modelos de primeira e segunda ordem foram apresentados no Apêndice A.3.

Os dados experimentais de remoção de turbidez para a vazão de ar de 0,2 e 0,5 L min^{-1} foram bem descritos por ambos os modelos cinéticos (Tabela 24), visto que apresentaram elevados coeficientes de determinação ($R^2 = 0,99$). No entanto, em termos estatísticos, os menores valores de REMQ e χ^2 foram obtidos para o modelo de segunda ordem para a vazão de 0,2 L min^{-1} e o modelo de primeira ordem para a vazão de 0,5 L min^{-1} .

A cinética de flotação para a vazão de ar de 0,7 L min^{-1} (Tabela 24) apresentou o maior valor de taxa de flotação em relação as vazões de 0,2 e 0,5 L min^{-1} , com k de 7,39 min^{-1} e k^∞ de 1,19 min^{-1} . Estes resultados condizem com a explicação de que o aumento da vazão de ar gera o aumento da velocidade superficial de ar, ocorrendo maiores taxas de remoção de partículas por flotação com menores tempos de retenção. Contudo, esse aumento de vazão (0,7 L min^{-1}) é responsável pelo cisalhamento nas partículas e turbulência no sistema, implicando em menor remoção de turbidez, no caso, em torno de 63%.

Tabela 24 – Parâmetros obtidos do ajuste dos modelos cinéticos para as diferentes vazões de ar (0,2, 0,5 e 0,7 L min^{-1}), valores raiz do erro médio quadrado (REMQ), qui-quadrado (χ^2) e coeficiente de determinação (R^2).

Vazão de ar (L min^{-1})	Modelo	Parâmetro		REMQ	χ^2	R^2
0,2	Primeira Ordem	R^* (%)	k (min^{-1})	2,90	1,77	0,993
		88,54	2,66			
0,2	Segunda Ordem	R^∞	k^∞	2,65	1,14	0,994
		91,68	0,06			
0,5	Primeira Ordem	R^* (%)	k (min^{-1})	2,14	0,72	0,995
		82,97	2,59			
0,5	Segunda Ordem	R^∞	k^∞	2,30	0,93	0,995
		85,80	0,06			
0,7	Primeira Ordem	R^* (%)	k (min^{-1})	4,11	3,47	0,972
		63,33	7,39			
0,7	Segunda Ordem	R^∞	k^∞	4,14	3,53	0,971
		63,21	1,19			

Condições: 60 mg L^{-1} de Cloreto férrico; pH= 6,58; VMR = 100 rpm; TMR = 2 min; VML = 20 rpm; TML = 12 min.

Tabela 25 - Parâmetros obtidos do ajuste dos modelos cinéticos para as diferentes concentrações de Cloreto férrico (60, 100 e 200 mg L⁻¹), valores raiz do erro médio quadrado (REMQ), qui-quadrado (χ^2) e coeficiente de determinação (R²).

Concentração de Cloreto férrico (mg L ⁻¹)	Modelo	Parâmetro		REMQ	χ^2	R ²
60	Primeira Ordem	R* (%)	k (min ⁻¹)	2,90	1,77	0,993
		88,54	2,66			
60	Segunda Ordem	R [∞] (%)	k [∞] (min ⁻¹)	2,65	1,14	0,994
		91,68	0,06			
100	Primeira Ordem	R* (%)	k (min ⁻¹)	5,73	6,08	0,957
		71,16	3,26			
100	Segunda Ordem	R [∞] (%)	k [∞] (min ⁻¹)	4,57	3,93	0,973
		74,11	0,07			
200	Primeira Ordem	R* (%)	k (min ⁻¹)	1,57	0,69	0,994
		51,28	1,85			
200	Segunda Ordem	R [∞] (%)	k [∞] (min ⁻¹)	2,34	1,71	0,987
		53,91	0,06			

Condições: Vazão de ar = 0,2 L min⁻¹; pH = 6,58; VMR = 100 rpm; TMR = 2 min; VML = 20 rpm; TML = 12 min.

Na Tabela 25 se observa que a cinética de remoção de turbidez na concentração de 200 mg L⁻¹ de coagulante apresenta os menores valores de remoção teórica (R* = 51,28%) e taxa de remoção de partículas por flotação (k = 1,85 min⁻¹). O modelo de primeira ordem possui os menores resíduos de RMEQ (1,57) e χ^2 (0,69) comparado com as demais, conforme esperado, uma vez que a cinética de primeira ordem possui os melhores ajustes para baixas remoções (NI *et al.*, 2018). Na concentração de 100 mg L⁻¹ de coagulante, ambos os modelos não conseguiram descrever satisfatoriamente o comportamento cinético de flotação (Apêndice A.3), como se pode notar pelos elevados valores dos resíduos de RMEQ e χ^2 .

Com base nas análises de coeficiente de determinação e dos resíduos, os modelos cinéticos de primeira e segunda ordem podem ser utilizados para descrever a taxa de remoção de turbidez por flotação nas condições investigadas nessa pesquisa.

Contudo, não existem teorias afirmando que em um intervalo grande de tempo a flotação de material não homogêneo ocorrerá de acordo com uma equação matemática de ordem fixa, podendo a ordem variar de zero a sexta (BROŽEK, MŁYNARCZYKOWSKA, 2007). Li *et al.* (2013) destacam que a ordem da cinética

pode variar conforme o tempo, porém os componentes orgânicos presentes na flotação apresentam um comportamento ajustável para uma cinética de primeira ordem.

6. Conclusão

Para avaliar os processos primários de C/F/S (FeCl_3 e Tanfloc SH) e C/F/F (FeCl_3 e Tanfloc SH) no tratamento de efluente do processamento de pescado foi utilizada a ferramenta de otimização através do planejamento experimental de Doehlert, a qual permitiu estudar os efeitos e interação das variáveis. O planejamento experimental mostrou que os melhores desempenhos para a clarificação do efluente ocorreram para o processo de C/F/S (Tanfloc SH) e a C/F/F utilizando FeCl_3 , com validação do modelo empírico quadrático para fins estatísticos e preditivos ($R^2 > 0,97$) para as repostas cor e turbidez. As melhores condições obtidas para a C/F/S foram de $143,30 \text{ mg L}^{-1}$ de Tanfloc SH em pH 5,91, e para a C/F/F de $65,39 \text{ mg L}^{-1}$ de FeCl_3 , vazão de ar $0,20 \text{ L min}^{-1}$ em pH 6,58. A cinética de remoção de turbidez por flotação usando o FeCl_3 na condição experimental otimizada pelo planejamento foi descrita pelo modelo cinético de primeira ordem ($R^2 = 0,98$). O tratamento por C/F/S (Tanfloc SH) apresentou as maiores eficiências de remoção de cor (88,29%) e turbidez (97,19%). Contudo, o processo de C/F/F (FeCl_3) teve o melhor desempenho para parâmetros como óleos e graxas, sólidos e nutrientes. Os dois processos de tratamento resultaram em eficiências de remoção muito próximas para a matéria orgânica (DBO e DQO), nitrogênio orgânico e na redução do fator de toxicidade. O coagulante Tanfloc SH na C/F/S apresenta vantagem quanto ao custo energético e promove um lodo biodegradável, sem presença de íons metálicos, devido à sua natureza orgânica. A combinação no processo com flotação promove a redução do tempo de operação e ganho de eficiência na remoção de sólidos de sedimentação lenta, conforme evidenciado para o cloreto férrico na C/F/S em ensaios preliminares. Ambos os processos têm potencial para o tratamento primário do efluente de forma eficiente, com suas respectivas vantagens. Todavia, devido a alta carga poluente do efluente, se faz necessário um tratamento biológico complementar de modo a enquadrar os parâmetros de poluição nos limites estabelecidos para lançamento.

7. Referências

AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**. São Paulo, v. 25, n. 6B, p.1145-1154, 2002.

AKBARIPOOR, S.; MOAZED, H.; PENDASHTEH, A. Investigation of aerobic-anaerobic integrated bioreactor system for treatment of slaughterhouse wastewater. **International Journal of Natural and Engineering Sciences (IJNES)**, v. 5, n. 3, p. 12-17, 2014.

AL-ASHEH, S.; AIDAN, A. Operating conditions of coagulation-flocculation process for high turbidity ceramic wastewater. **Journal of Water and Environmental Nanotechnology**, v. 2, n. 2, p. 80-87, 2017.

ALEXANDRE, V. M. F., VALENTE, A. M., CAMMAROTA, M. C., FREIRE, D. M. Performance of anaerobic bioreactor treating fish-processing plant wastewater pre-hydrolyzed with a solid enzyme pool. **Renewable Energy**, v. 36, n. 12, p.3439-3444, 2011.

AMUDA, O. S.; ALADE, A. Coagulation/flocculation process in the treatment of abattoir wastewater. **Desalination**, v. 196, n. 1-3, p. 22-31, 2006.

AMUDA, O. S.; AMOO, I. A. Coagulation/flocculation process and sludge conditioning in beverage industrial wastewater treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, n. 3, p. 778-783, 2007.

ANGULO, M.; CASTELLAR, O.; CELY, B.; MERCEDES, M.; IBÁÑEZ, S.; PRASCA, M. Discoloration of wastewater from a paint industry by the microalgae *Chlorella* sp. **Revista MVZ Córdoba**, v. 22, n. 1, p. 5706-5717, 2017.

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

ASGHAR, A.; AHMAD, H.; BEHNAM, F. Investigating the first-order flotation kinetics models for Sarcheshmeh copper sulfide ore. **International Journal of Mining Science and Technology**, v. 25, p. 849-54, 2015.

ASGHARI, M.; NURI, O.S.; ALLAHKARAMI, E. Analysis of kinetic models for chalcopyrite flotation: effect of operating parameters. **Geosystem Engineering**, v. 22, p. 1-8, 2018.

ASSE, M. M.; JURGUENSEN, D.; SOBRINHO, P. A.; CHERNICHARO, C. A. L. Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios por reatores com biofilme. **Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbio**. Projeto PROSAB, p. 171-199, 2001.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR-15411 -3:** Ecotoxicologia aquática – Determinação do efeito inibitório de amostras aquosas sobre a emissão de luz de *Vibrio fischeri* (Ensaio de bactéria luminescente). Parte 3: Método utilizando bactérias liofilizadas. Rio de Janeiro, 2012.

AZEVEDO, A. C. D. **Estudos de flotação por ar dissolvido com bomba multifásica (FAD-B) e sedimentação lamelar (SL) no tratamento de água bruta para abastecimento público (Canoas-RS).** Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013, p.163, Dissertação (Mestrado).

BECKER, E.; DOS SANTOS, J. A. A.; SCHMIDT, C. A. P.; ZANDONA, E. T. P. Análise do processo de produção de filés de tilápia por meio de simulação: um estudo de caso (analysis of the process of tilapia fillets production by means of simulation: a case study). **Engevista**, v. 17, n. 4, p. 531-539, 2015.

BELTRÁN, H. J.; SÁNCHEZ, M. J.; DÁVILA, M. A. Optimization of the synthesis of a new coagulant from a tannin extract. **Journal of Hazardous materials**, v. 186, n. 2-3, p. 1704-1712, 2011.

BELTRÁN-HEREDIA, J.; SÁNCHEZ-MARTÍN, J. Municipal wastewater treatment by modified tannin flocculant agent. **Desalination**, v. 249, n. 1, p. 353-358, 2009.

BELTRÁN-HEREDIA, J.; SÁNCHEZ-MARTÍN, J.; DÁVILA-ACEDO, M. A. Optimization of the synthesis of a new coagulant from a tannin extract. **Journal of Hazardous materials**, v. 186, n. 2-3, p. 1704-1712, 2011.

BELTRÁN-HEREDIA, J.; SÁNCHEZ-MARTÍN, J.; GÓMEZ-MUÑOZ, C. Performance and characterization of a new tannin-based coagulant. **Applied Water Science**, v. 2, p. 199-208, 2012.

BERARDINO, S. DI; COSTA, S.; CONVERTI, A. Semi-continuous anaerobic digestion of a food industry wastewater in an anaerobic filter. **Bioresource Technology**, v. 71, p. 261-266, 2000.

BEZERRA, M. A.; SANTELLI, R. E.; OLIVEIRA, E. P.; VILLAR, L. S.; ESCALEIRA, L. A. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. **Talanta**, v. 76, p. 965-977, 2008.

BJORN, T. D.; STORMO, K. S.; LARSEN, R.; ERNSTSEN, H. H.; ELVEVOLL, E. O. Utilization of fish industry residuals: Screening the taurine concentration and angiotensin converting enzyme inhibition potential in cod and salmon. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 22, p.714-717, 2009.

BONGIOVANI, M. C.; KONRADT-MORAES, L. C.; BERGAMASCO, R.; LOURENÇO, B. S. S.; TAVARES, C. R. G. Os benefícios da utilização de coagulantes naturais para a obtenção de água potável. **Acta Scientiarum Technology**, v. 32, n. 2, p. 167-170, 2010.

BORDONALLI, A. C. O.; MENDES, C. G. N. Reuso de água em indústria de reciclagem de plástico tipo PEAD. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 14, n. 2, p. 235-244, 2009.

BOSCOLO, W. R.; FEIDEN, A. Industrialização de tilápias. **Toledo: GFM Gráfica & editora, 2007.** Disponível em: <<http://www.gemaq.org.br/upload/2011112115082920.pdf>>. Acesso em: nov. de 2018.

BRABO, M. F.; PEREIRA, L. F. S.; SANTANA, J. V. M. Cenário atual da produção de pescado no mundo, no Brasil e no estado do Pará: ênfase na aquicultura/Current scenario of fish production in the world, Brazil and Pará State: emphasis on aquaculture. **Acta of Fisheries and Aquatic Resources**, v. 4, n. 2, p. 50-58, 2016.

BRANCO, S. M. **A água e o homem**. Hidrologia Ambiental ,3. Ed., p 3-25, 1991.

BRASIL. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução n. 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamentos de efluentes **Diário oficial da União**, 2011. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/res43011/.pdf>>. Acesso em: 27 abril 2019.

BRESSAN, M. C. Tecnologia de pós colheita em pescado. Piscicultura. Lavras: UFLA/FAEPE, 2001.

BROŽEK, M.; MŁYNARCZYKOWSKA, A. Analysis of kinetics models of batch flotation. **Physicochemical Problems of Mineral Processing**, v. 41, p. 51-65, 2007.

BU, X.; XIE, G.; PENG, Y.; GE, L.; NI, C. Kinetics of flotation. Order of process, rate constant distribution and ultimate recovery. **Physicochemical Problems of mineral processing**, v. 53, 2017.

BUSTILLO-LECOMPTE, C.F; MEHRVAR, M. Slaughterhouse wastewater characteristics, treatment, and management in the meat processing industry: A review on trends and advances. **Journal of environmental management**, v. 161, p. 287-302, 2015.

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

CHEN, S.; TAO, X.; WANG, S.; TANG, L.; LIU, Q.; LI, L. Comparison of air and oily bubbles flotation kinetics of long-flame coal. **Fuel**, v. 236, p. 636-642, 2019.

CHISSINI, C. R. C. **Adequação de parâmetros físicos e químicos de efluente industrial e relação com a toxicidade**. Universidade de Caxias do Sul, 2015, p.104, Dissertação (Mestrado).

CHOWDHURY, P.; VIRARAGHAVAN, T.; SRINIVASAN, A. Biological treatment processes for fish processing wastewater – A review. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 439–449, 2010.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE-CONAMA. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário oficial da União**, n. 53, 2005.

COSMANN, N. J.; GOMES, S. D.; ANDRADE, L.; KUMMER, A. C. B. Caracterização do efluente de processamento de pescado e desempenho da lagoa anaeróbia. I **Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos de Animais Tratamento de Dejetos de Animais**, v. 1, 2009.

COSMANN, N. J.; GOMES, S. D.; LOPES, C. L.; GOMES, B. M. Avaliação do desempenho de lagoa anaeróbia aplicada ao tratamento de efluente da industrialização de pescado. **Engenharia Ambiental: Pesquisa e Tecnologia**, v. 9, n. 3, 2012.

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

Crema, L. C. **Clarificação por flotação com ar dissolvido (FAD) da calda de açúcar cristal para produção de açúcar refinado**. Universidade estadual Paulista, 2012, p.128. Dissertação (Mestrado).

CRISTÓVÃO, R. O.; BOTELHO, C. M.; MARTINS, R. J. E.; LOUREIRO, J. M.; BOAVENTURA, R. A. R. Primary treatment optimization of a fish canning wastewater from a Portuguese plant. **Water Resources And Industry**, v. 6, p. 51-63, 2014.

CRISTOVÃO, R., BOTELHO, C., MARTINS, R., BOAVENTURA, R. Chemical and biological treatment of fish canning wastewaters. **International Journal of Bioscience, Biochemistry and Bioinformatics**, n. 2, p.237-242, 2012.

CRISTÓVÃO, R. O.; BOTELHO, C. M.; MARTINS, R. J.; LOUREIRO, J. M.; BOAVENTURA, R. A. Primary treatment optimization of a fish canning wastewater from a Portuguese plant. **Water Resources and Industry**, v. 6, p. 51-63, 2014.

DAFNOPATIDOU, E. K.; LAZARIDIS, N. K. Dyes removal from simulated and industrial textile effluents by dissolved-air and dispersed-air flotation techniques. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, p. 5594-5601, 2008.

DE NARDI, I.R., DEL NERY, V., AMORIM, A.K.B., SANTOS, N.G., CHIMENES, F. Performances of SBR, chemical-DAF and UV disinfection for poultry slaughterhouse wastewater reclamation. **Desalination**, v. 269, n. 1, p.184-189, 2011.

DE NARDI, I.R., FUZI, T.P., DEL NERY, V. Performance evaluation and operating strategies of dissolved-air flotation system treating poultry slaughterhouse wastewater. **Resources, Conservation and Recycling**. v. 52, n. 3, p.533-54, 2008.

DE SENA, R. F. CLAUDINO, A.; MORETTI, K.; BONFANTI, I. C. P.; MOREIRA, R. F. P.; JOSÉ, H. Biofuel application of biomass obtained from a meat industry wastewater plant through the flotation process - A case study. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 52, n. 3, p. 557-569, 2008.

DE SENA, R. F. **Tratamento de efluentes da indústria de processamento de carnes utilizando flotação por ar dissolvido e processos de oxidação avançada**. Universidade Federal de Santa Catarina, 2009, p.141. Tese (Doutorado).

DE SENA, R. F.; MOREIRA, R. F.; JOSÉ, H. J. Comparison of coagulants and coagulation aids for treatment of meat processing wastewater by column flotation. **Bioresource technology**, v. 99, n. 17, p. 8221-8225, 2008.

DELGADO, S.; DIAZ, F.; GARCIA, D.; OTERO, N. Behaviour of inorganic coagulants in secondary effluents from a conventional wastewater treatment plant. **Filtration & separation**, v. 40, n. 7, p. 42-46, 2003.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A.D.B. Métodos e técnicas de tratamento de água. 2 ed., v. 1. **São Carlos: RiMa**, 2005.

DRISCOLL, C. T.; LETTERMAN, R. D. Chemistry and fate of Al (III) in treated drinking water. **Journal of Environmental Engineering**, v. 114, n. 1, p. 21-37, 1988.

EBELING, J.M.; RISHEL, K.L.; SIBRELL, P.L. Screening and evaluation of polymers as flocculation aids for the treatment of aquacultural effluents. **Aquacultural engineering**, v. 33, n. 4, p. 235-249, 2005.

EDZWALD, J. K. Dissolved air flotation and me. **Water research**, v. 44, n. 7, p. 2077-2106, 2010.

EL-GOHARY, F.; TAWFIK, A.; MAHMOUD, U. Comparative study between chemical coagulation/precipitation (C/P) versus coagulation/dissolved air flotation (C/DAF) for pre-treatment of personal care products (PCPs) wastewater. **Desalination**, v. 252, n. 1-3, p. 106-112, 2010.

ETCHEPARE, R. G. **Integração de processos no tratamento de efluentes de lavagem de veículos para reciclagem de água**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012. Dissertação (Mestrado).

FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations. **The state of world fisheries and aquaculture: opportunities and challenges**. Roma: FAO, 2018.

FAO. **Relatório destaca o crescente papel do peixe na alimentação mundial**. 2014. Disponível em: < <http://www.fao.org/news/story/pt/item/232037/icode/>>. Acesso em: 02 outubro 2018.

FAO. **The State of world fisheries and aquaculture: contributing to food security and nutrition for all**. Roma: FAO, 2016. p. 200.

FELTES, M. C. M.; CORREIA, C. F. J.; BEIRÃO, H. L.; BLOCK, M. J.; NINOW, L. J.; SPILLER, L. V. Alternativas para a agregação de valor aos resíduos da industrialização de peixe. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 14, p. 669-677, 2010.

FERRARI, C. T. da R. R.; GENENA, A. K.; LENHARD, D. C. Use of natural coagulants in the treatment of food industry effluent replacing ferric chloride: a review. **Científica**, v. 44, n. 3, p. 310-317, 2016.

FERREIRA, P. C.; PIAI, K de A.; TAKAYANAGUI, A. M. M.; SEGURA-MUÑOZ, S.I. Alumínio como fator de risco para a doença de Alzheimer. **Revista Latino-Americana de Enfermagem**, v.16, n.1, 2008.

FERREIRA, S. L. C.; SANTOS, W. N. L.; QUINTELLA, C. M.; NETO, B. B.; BOSQUESENDRA, J. M. Doehlert matrix: a chemometric tool for analytical chemistry – review. **Talanta**, v. 63, p. 1061-1067, 2004.

GÄRDE, J. **TREATMENT OF WASTE WATER FROM A FISH CONSERVATION INDUSTRY: Flocculation Experiment and Analysis**. Halmstad University. 2011, 31p., Dissertação (mestrado).

GEORGE, P.; NGUYEN, A. V.; JAMESON, G. J. Assessment of true flotation and entrainment in the flotation of submicron particles by fine bubbles. **Minerals Engineering**, v. 17, n. 7-8, p. 847-853, 2004.

GHARAI, M., VENUGOPAL, R. Modeling of flotation process—An overview of different approaches. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, v. 37, p.120-133, 2016.

GONÇALVES, A. A. Tecnologia do pescado. **ciência, tecnologia, inovação e legislação**. São Paulo: Atheneu, 2011.

GONÇALVES, A. A.; PASSOS, M. G. Uso da enzima transglutaminase na elaboração de um produto reestruturado à base de pescado. **Revista Nacional da Carne**, São Paulo, v. 28, n. 317, p. 123-132. 2003.

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

GREGORY, J. **Particles in water: properties and processes**. Group: Boca Raton, Florida, 2006.

GREGORY, R., ZABEL, T. F. **Sedimentation and flotation**. In: Pontius, F.W. (ed.) *Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supplies*. 4. ed. American Water Works Association. MacGraw-Hill, Inc., E.U.A., 1990 pp 367-454.

GUZMÁN, L.; VILLABONA, Á.; TEJADA, C.; GARCÍA, R. Reduction of water turbidity using natural coagulants: A review. **Revista UDCA Actualidad & Divulgación Científica**, v. 16, n. 1, p. 253-262, 2013.

HALLAK, R.; FILHO, A. J. P. Metodologia para análise de desempenho de simulações de sistemas convectivos na região metropolitana de São Paulo com o modelo ARPS: sensibilidade a variações com os esquemas de advecção e assimilação de dados. **Revista Brasileira de Meteorologia**, v. 26, n. 4, p. 591-608, 2011.

HAN, M.; KIM, T.; KIM, J. Effects of floc and bubble size on the efficiency of the dissolved air flotation (DAF) process. **Water science and technology**, v. 56, n. 10, p. 109-115, 2007.

HANAFY, M.; NABIH, H. I. Treatment of oily wastewater using dissolved air flotation technique. **Energy Sources, Part A**, v. 29, n. 2, p. 143-159, 2007.

HANAUER, T. V., ANDERLE, A. G.; COSTA, J. C.; DOLINE, J.; SILVA, A. H. C; HERMES, E. Aplicação de coagulantes químico e orgânico para o tratamento de efluente de abatedouro avícola. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v.8, 2019.

HESAMI, F.; BINA, B.; EBRAHIMI, A. The effectiveness of chitosan as coagulant aid in turbidity removal from water. **International Journal of Environmental Health Engineering**, v.3, n.1, p. 46-51, 2014.

HOLLAS, C. E. **Sedimentação como estratégia de separação sólido-líquido e sua influência na remoção biológica de nitrogênio de dejetos suínos**. Cascavel-PR. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. 2018, 66p. Dissertação (Mestrado).

JOÃO, J. J.; EMERICK, T.; NISHIHORA, R. K. Electrocoagulation-flotation process: investigation of operational parameters for wastewater treatment from fishery industry. **Química Nova**, v. 41, n. 2, p. 163-168, 2018.

JORY, D. E.; ALCESTE, C.; CABRERA, T. R. Mercado y comercialización de tilápia en los Estados Unidos de Norteamérica. **Panorama Acuicola**, México, v. 5, n. 5, p. 50-53, 2000.

JÚNIOR, L.; ABREU, F. O. M. S. Produtos Naturais Utilizados como Coagulantes e Floculantes para Tratamento de Águas: Uma Revisão sobre Benefícios e Potencialidades. **Revista Virtual de Química**, v.10, n. 3, p. 709-735, 2018.

KONIECZNY, P; UCHMAN, W; KUFEL, B. Effective use of ferric sulfate in treatment of different food industry wastewater. **Acta Scientiarum Polonorum Technologia Alimentaria**, v. 4, n. 1, p.123-132, 2005.

KUBITZA, F.; CAMPOS, J. L. Desafios para a consolidação da tilapicultura no Brasil. **Revista Panorama Aquicultura**, v. 15, n. 91, p. 14-21, 2005.

LEITE, S. L.; HOFFMANN, M. T.; DANIEL, L. A. Coagulation and dissolved air flotation as a harvesting method for microalgae cultivated in wastewater. **Journal of Water Process Engineering**, v. 32, p.100947, 2019.

LI, Y.; ZHAO, W.; GUI, X.; ZHANG, X. Flotation kinetics and separation selectivity of coal size fractions. **Physicochemical Problems of Mineral Processing**, v. 49, 2013.

LIEN, C. Y.; LIU, J. C. Treatment of polishing wastewater from semiconductor manufacturer by dispersed air flotation. **Journal of Environmental Engineering**, v. 132, n. 1, p. 51-57, 2006.

LIM, J.; KIM, T.; HWANG, S. Treatment of fish-processing wastewater by co-culture of *Candida rugopelliculosa* and *Brachionus plicatilis*. **Water Research**, v. 37, n. 9, p. 2228-2232, 2003.

LIMA, L. M. O. **Utilização de uma coluna de flotação para remoção de compostos orgânicos da água de produção**. Universidade federal do Rio Grande do Norte, 2009, p.176, Tese (Doutorado).

LIN, J.; COUPERTHWAITE, S. J.; MILLAR, G. J. Effectiveness of aluminium based coagulants for pre-treatment of coal seam water. **Separation and Purification Technology**, v. 177, p. 207-222, 2017.

LIU, S. X. **Food and agricultural wastewater utilization and treatment**. 1. ed. Ames: Blackwell, 2007.

LUSTOSA-NETO, A. D. L.; NUNES, M. L.; FERREIRA, R. N. C.; BEZERRA, J. H. C.; DE ANDRADE FURTADO-NETO, M. A. Elaboração, rendimento e custo de almôndegas de tilápia do Nilo e pirarucu cultivados: aplicação na merenda. **Acta of Fisheries and Aquatic Resources**, v. 4, n. 2, p. 101-109, 2016.

MARTÍN, M. A.; GONZÁLEZ, I.; BERRIOS, M.; SILES, J. A.; MARTÍN, A. Optimization of coagulation–flocculation process for wastewater derived from sauce manufacturing using factorial design of experiments. **Chemical Engineering Journal**, v. 172, p. 771– 782, 2011.

MATILAINEN, A.; VEPSÄLÄINEN, M.; SILLANPÄÄ, M. Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: a review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 159, p. 189-197, 2010.

MEKONNEN, M. M.; HOEKSTRA, A. Y. A global assessment of the water footprint of farm animal products. **Ecosystems**, v. 15, n. 3, p. 401-415, 2012.

MESDAGHINIA, A.; RAFIEE, M. T.; MAHVI, F. Vaezi AH. Evaluation of ferric chloride and alum efficiencies in enhanced coagulation for TOC removal and related residual metal concentrations. **Journal of Environmental Health Science & Engineering**, v. 2, n. 3, p. 189-194, 2005.

METCALF e EDDY. **Wastewater Engineering: Treatment and reuse**. 5 th. **New York: McGraw-Hill**, 2016.

MEYSSAMI, B.; KASAEIAN, A. B. Use of coagulants in treatment of olive oil wastewater model solutions by induced air flotation. **Bioresource technology**, v. 96, n. 3, p. 303-307, 2005.

MILLER, S.M.; FUGATE, E.J.; CRAVER, V.O.; SMITH, J.A.; ZIMMERMAN, J.B. Toward understanding the efficacy and mechanism of *Opuntia* spp. as a natural coagulant for potential application in water treatment. **Environmental Science & Technology**, v. 42, n. 12, p. 4274-4279, 2008.

MITTAL, G.S. Treatment of wastewater from abattoirs before land application—a review. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 9, p. 1119-1135, 2006.

MONACO, P. A. V. L.; DE MATOS, A. T.; RIBEIRO, I. C. A., DA SILVA, B, A. P.; MIRANDA, S. T.; JÚNIOR, V. E. Tratamento de esgoto sanitário utilizando coagulante natural seguido de filtro orgânico. **Revista Caatinga**, v. 27, n. 1, p. 28-40, 2014.

MORAN, S. An Applied Guide to Water and Effluent Treatment Plant Design. **Butterworth-Heinemann**, 2018.

MOREIRA, A. A.; HILSDORF, A. W.; da SILVA, J. V.; de SOUZA, V. R. Variabilidade genética de duas variedades de tilápia nilótica por meio de marcadores microssatélites. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 42, n. 4, p. 521-526, 2007.

MUNIZ, G. L.; BORGES, A. C.; SOUZA, D. V.; DA SILVA, T. C. F.; BATISTA, R. O. Comparison of the Central Composite Rotatable Design with Doehlert Matrix on the Optimization of the Synthetic Dairy Effluent Treatment. **Water, Air & Soil Pollution**, v. 229, n. 9, p. 306, 2018.

MURPHY, N. Meat processing environmental impacts: environmental impacts from meat and fish processing. **Waste Reduction Resource Center**, 2006. Disponível em: <http://e4r4.tetradyn.com/chem-bio-med-health-docmts/IDLH_toxic-chemicals/industry-emission-121exposure/air-emissions-meta-fish_processing-industry.htm>. Acesso em: 30 ago. 2018.

MUSIKAVONG, C., WATTANACHIRA, S., MARHABA, T. F., PAVASANT, P. Reduction of organic matter and trihalomethane formation potential in reclaimed water from treated industrial estate wastewater by coagulation. **Journal of hazardous materials**, v. 127, n. 1-3, p. 58-67, 2005.

MUTHUKUMARAN, S.; BASKARAN, K. Organic and nutrient reduction in a fish processing facility - a case study. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 85, p. 563-570, 2013.

NAIR, A. T.; MAKWANA, A. R.; AHAMMED, M. M. The use of response surface methodology for modelling and analysis of water and wastewater treatment processes: a review. **Water Science and Technology**, v. 69, n. 3, p. 464-478, 2014.

NASCIMENTO, C. O., VEIT, M. T., PALÁCIO, S. M., GONÇALVES, G. C., & FAGUNDES-KLEN, M. R. Combined Application of

Coagulation/Flocculation/Sedimentation and Membrane Separation for the Treatment of Laundry Wastewater. **International Journal of Chemical Engineering**, v. 2019, p. 13, 2019.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como Fazer Experimentos-: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria**. Bookman Editora, 2010.

NGUYEN, A. V., NALASKOWSKI, J.; MILLER, J. D. A study of bubble–particle interaction using atomic force microscopy. **Minerals Engineering**, v. 16, p. 1173-1181, 2003.

NI, C.; BU, X.; XIA, W.; PENG, Y.; XIE, G. Effect of slimes on the flotation recovery and kinetics of coal particles. **Fuel**, v. 220, p. 159-166, 2018.

NUNES, L., FERNANDES, J., CARDOSO, J., PARENTE, J., ALMEIDA, P., & BETTENCOURT, T. Disponibilidade De Água Doce No Planeta: Existe água doce suficiente para satisfazer as necessidades do planeta. **Porto, Portugal. Relatório (PROJECT FEUP). FEUP**, 2009.

OLADOJA, N. A.; SALIU, T. D.; OLOLADE, I. A.; ANTHONY, E. T.; BELLO, G. A. A new indigenous green option for turbidity removal from aqueous system. **Separation and Purification Technology**, v. 186, p. 166-174, 2017.

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

ORTIZ-OLIVEROS, H. B.; FLORES-ESPINOSA, R. M.; JIMÉNEZ-DOMÍNGUEZ, H.; JIMÉNEZ-MOLEÓN, M. C.; CRUZ-GONZÁLEZ, D. Dissolved air flotation for treating wastewater of the nuclear industry: preliminary results. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 292, n. 3, p. 957-965, 2012.

OSTRENSKY, A.; BORGHETTI, J. R.; SOTO, D. Estudo setorial para consolidação de uma aqüicultura sustentável no Brasil. **Grupo Integrado de Aqüicultura e Estudos Ambientais**. Curitiba, 2007.

QUEJHANI, A.; HELLAL, F.; DACHRAOUI, M.; LALLEVÉ, G.; FAUVARQUE, J. F. Application of Doehlert matrix to the study of electrochemical oxidation of Cr(III) to Cr(VI) in order to recover chromium from wastewater tanning baths. **Journal of Hazardous materials**, v. 157, p. 423-431, 2008.

PARANÁ, Resolução Número 70/2009–CEMA, 2009. Disponível em: http://www.iap.pr.gov.br/arquivos/File/Legislacao_ambiental/Legislacao_estadual/RESOLUCOES/resolucao_cema_70_2009.pdf. Acessado em :18/07/2019.

PAVÓN, S. T.; PACHECO, S. V.; CARLOS, S. M. J. Physicochemical and biological combined treatment applied to a food industry wastewater for reuse. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, v. 44, n. 1, p. 108-115, 2009.

PEREIRA, M. S. **Flotação por ar e ozônio dissolvidos no tratamento de efluentes de indústrias lácteas**. Universidade Federal de Viçosa. 2017, 146 p. Tese (doutorado).

PEREIRA, M. S.; BORGES, A. C.; HELENO, F. F.; SQUILLACE, L. F. A.; FARONI, L. R. D. A. Treatment of synthetic milk industry wastewater using batch dissolved air flotation. **Journal of Cleaner Production**, v. 189, pp.729-737, 2018.

POLAT, M.; CHANDER, S. First-order flotation kinetics models and methods for estimation of the true distribution of flotation rate constants. **International Journal of Mineral Processing**, v. 58, n. 1, p. 145-166, 2000.

PORTA, M. G. D. **Avaliação da eletrocoagulação no tratamento de efluentes líquidos da indústria de processamento de pescado**. Florianópolis-SC. UFSC. 2016, 89 p. Dissertação (Mestrado).

PUGET, F. P.; MELO, M. V.; MASSARANI, G. Modelling of the dispersed air flotation process applied to dairy wastewater treatment. **Brazilian journal of chemical engineering**, v. 21, n. 2, p. 229-237, 2004.

RENAULT, F.; SANCEY, B.; BADOT, P. M.; CRINI, G. Chitosan for coagulation/flocculation processes—an eco-friendly approach. **European Polymer Journal**, v.45, n.5, p.1348, 2009.

QI, W. K., YU, Z. C., LIU, Y. Y., LI, Y. Y. Removal of emulsion oil from oilfield ASP wastewater by internal circulation flotation and kinetic models. **Chemical Engineering Science**, v. 91, p. 122-129, 2013.

QUEIROZ, M. I.; HORNES, M. O.; MANETTI, A. G. da S.; ZEPKA, L. Q.; JACOBLOPES, E. Fish processing wastewater as a platform of the microalgal biorefineries. **Biosystems engineering**. v. 115, pp. 195-202, 2013.

RADZUAN, M. A.; BELOPE, M. A.; THORPE, R. B. Removal of fine oil droplets from oil-in-water mixtures by dissolved air flotation. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 115, p. 19-33, 2016.

RATAJCZAK, T.; DRZYMALA, J.; KOWALCZUK, P. B. Local and global assessment of flotation kinetics. **Mineral Engineering Conference MEC2016, EDP Sciences, E3S Web of Conferences**, 2016.

REIS, A. S.; BARROZO, M. A. A study on bubble formation and its relation with the performance of apatite flotation. **Separation and Purification Technology**, v. 161, pp. 112-120, 2016.

RENOU, S.; GIVAUDAN, J. G.; POULAIN, S.; DIRASSOUYAN, F.; MOULIN, P. Landfill leachate treatment: review and opportunity. **Journal of hazardous materials**, v. 150, n. 3, p. 468-493, 2008.

RICHTER, C. A. **Água: métodos e tecnologia de tratamento**. São Paulo: Edgard Blucher, p. 352, 2009.

RODRIGUES, L. M.; FERRACIOLLI, V. D.; LUIZ, D. D. B.; NAVAL, L. P. Potential for reuse of effluent from fish-processing industries. **Revista de ambiente & água**, v. 12, n. 5, p. 730–742, 2017.

ROLLÓN, A. P. **Anaerobic digestion of fish processing wastewater with special emphasis on hydrolysis of suspended solids**. Wageningen Agricultural University, Wageningen, 1999, p. 125. Tese (Doutorado).

RONDEAU, V.; JACQMIN-GADDA, H.; COMMENGES, D.; HELMER, C.; DARTIGUES, J. F. Aluminum and silica in drinking water and the risk of Alzheimer's disease or cognitive decline: findings from 15-year follow-up of the PAQUID cohort. **American Journal of Epidemiology**, v. 169, n. 4, pp. 489-496, 2008.

RUBIO, J.; SOUZA, M. L. E.; SMITH, R.W. Overview of flotation as a wastewater treatment technique. **Minerals Engineering**, v. 15, pp.139-155, 2002.

SANTOS, L. B. D. **Desenvolvimento de um flotor por ar dissolvido em coluna de estágios para tratamento de águas oleosas**. Universidade Católica de Pernambuco, 2018, 85p., Dissertação (mestrado).

SCHOENHALS, M. **Avaliação da eficiência do processo de flotação aplicado ao tratamento primário de efluentes de abatedouro avícola**. Florianópolis-SC. UFSC. 2006, 79p. Dissertação (Mestrado).

SEMREN, T. Z.; KARACONJI, I. B.; SAFNER, T.; BRAJENOVIC, N; LOVAKOVIC, B. T.; PIZENT, A. Gas chromatographic-mass spectrometric analysis of urinary volatile organic metabolites: Optimization of the HS-SPME procedure and sample storage conditions. **Talanta**, v. 176, p. 537-543, 2018.

SILVA, A. G. M.; HORNES, M. O.; MITTERER, M. L.; QUEIROZ, M. I. Application of coagulants in pretreatment of fish wastewater using factorial design. **Desalination and Water Treatment**, v. 1, n. 3, p. 208-214, 2009.

SILVA, D. S.; HOLANDA, C. A.; SANTANA, S. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. Adsorção do corante têxtil azul remazol por pecíolo de buriti (*Mauritia flexuosa* Lf). **Cadernos de pesquisa**, v.19, 2012.

SILVA, F. C. P. R.; SILVA, N. M. P. R.; DA SILVA, I. A.; BRASILEIRO, P. P. F.; LUNA, J. M.; RUFINO, R. D.; SARUBBO, L. A. Oil removal efficiency forecast of a Dissolved Air Flotation (DAF) reduced scale prototype using the dimensionless number of Damköhler. **Journal of Water Process Engineering**, n. 23, p. 45-49, 2018.

SILVA, F. C. P. R.; SILVA, N. M. P. R.; LUNA, J. M.; RUFINO, R. D.; SANTOS, V. A.; SARUBBO, L. A. Dissolved air flotation combined to biosurfactants: a clean and efficient alternative to treat industrial oily water. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, v. 17, n. 4, p. 591-602, 2018.

SILVA, J. F. X.; RIBEIRO, K.; SILVA, J. F.; CAHÚ, T. B.; BEZERRA, R. S. Utilization of tilapia processing waste for the production of fish protein hydrolysate. **Animal Feed Science and Technology**, n. 196, p. 96-106, 2014.

SILVA, M. E. R.; AQUINO, M. D.; SANTOS, A. B. Pós-tratamento de efluentes provenientes de reatores anaeróbios tratando esgotos sanitários por coagulantes naturais e não-naturais. **Revista Tecnologia Fortaleza**, v. 28, n. 2, p. 178-190, 2007.

SOUZA, M. A. D.; CHAGURI, M. P.; CASTELINI, F. R.; LUCAS JUNIOR, J. D.; VIDOTTI, R. M. Anaerobic bio-digestion of concentrate obtained in the process of ultrafiltration of effluents from tilapia processing unit. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 41, n. 2, p. 242-248, 2012.

SOUZA, M. A.; VIDOTTI, R. M.; OLIVEIRA NETO, A. L. Redução no consumo de efluente gerado em abatedouro de tilápia do nilo através da implantação de conceitos de Produção mais limpa (P+L). **Boletim do Instituto de pesca**, São Paulo, v. 34, n. 2, p. 289-296, 2008.

TEH, C. Y.; BUDIMAN, P. M.; SHAK, K. P. Y.; WU, T. Y. Recent advancement of coagulation–flocculation and its application in wastewater treatment. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 16, p. 4363-4389, 2016.

TESSELE, F.; ROSA, J.J.; RUBIO, J. Os avanços da flotação no tratamento de águas, esgotos e efluentes. **Parte I. Fundamentos e mecanismos. Saneamento Ambiental**, n. 102, p. 30-36, 2004.

TETTEH, E. K.; RATHILAL, S.; CHOLLOM, M. N. Treatment of Industrial Mineral Oil Wastewater-Optimisation of Coagulation Flotation process using Response Surface Methodology (RSM). **International Journal of Applied Engineering Research**, v. 12, n. 23, p. 13084-13091, 2017.

THOMPSON, J. P. **Passando a limpo: a flotação por ar dissolvido no tratamento de efluentes industriais**. 1. ed., Paco Editorial, p. 160, 2015.

THRANE, M.; NIELSEN, E. H.; CHRISTENSEN, P. Cleaner production in Danish fish processing – Experiences, status and possible future strategies. **Journal of Cleaner Production**, v. 17, n. 3, p. 380-390, 2009.

TOREM, M. L.; CASQUEIRA, R.G. Flotação aplicada à remoção de metais pesados. CETEM, 2003.

UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME (UNEP). **Cleaner production**, 2000. Disponível em: <http://www.uneptie.org/pc/cp/understanding_cp/home.htm>. Acesso em: 30 ago. 2018.

UTTAMANGKABOVORN, M.; PRASERTSAN, P.; KITTIKUN, H. A. Water conservation in canned tuna (pet food) plant in Thailand. **Journal of Cleaner Production**, v. 13, n. 6, p. 547-555, 2005.

VERMA, A. K.; DASH, R. R.; BHUNIA, P. A review on chemical coagulation /flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. **Journal of Environmental Management**, v. 93, p. 154-168, 2012.

VIEIRA, A. M., PERES, A. E. C. The effect of amine type, pH, and size range in the flotation of quartz. **Minerals Engineering**, v. 20, n. 10, p.1008-1013, 2007.

VON SPERLING, M. **Princípios básico do tratamento de esgotos**. Vol 2. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Ambiental e Sanitária, Universidade Federal de Minas Gerais, 2013.

WALTON, J. R. Aluminum involvement in the progression of Alzheimer's disease. **Journal of Alzheimer's Disease**, v. 35, n. 1, p. 7-43, 2013.

WANG, J. P.; CHEN, Y. Z.; GE, X. W.; YU, H. Q. Optimization of coagulation–flocculation process for a paper-recycling wastewater treatment using response surface methodology. **Colloids and Surfaces A: Physico Chemical and Engineering Aspects**, v. 302, p. 204–210, 2007.

WANG, L. K.; AULENBACH, D. B.; SHAMMAS, N. K. Treatment of Seafood Processing Wastewater. In: **Flotation Technology**. Human Press, Totowa, NJ, p. 567-592, 2010.

WOLF, G., SCHNEIDER; R. M., BONGIOVANI, M. C.; ULIANA, E. M.; AMARAL A. G. Application of coagulation/flocculation process of dairy wastewater from conventional treatment using natural coagulant for reuse. **Chemical Engineering**, v. 43, 2015.

XU, L.; WANG, F.; LI, H. Z.; HU, Z. M., GUO, C.; LIU, C. Z. Development of an efficient electroflocculation technology integrated with dispersed-air flotation for harvesting microalgae. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 85, n. 11, p. 1504-1507, 2010.

YOU, Z.; XU, H.; SUN, Y.; ZHANG, S.; ZHANG, L. Effective treatment of emulsified oil wastewater by the coagulation–flotation process. **RSC advances**, v. 8, n. 71, p. 40639-40646, 2018.

YOVANOVIC, A. P. **Engenharia da Concentração de Massa por Flotação**. Volume 1: Fundamentos da Flotação, 2004.

ZARA, R. F; WEBER, V. Ferro Zero: Uma alternativa para a preservação de recursos hídricos. **Revista de Estudos Ambientais**, v. 14, n. 2, p. 67-74, 2012.

ZENATTI, D. C. **Avaliação da nitrificação de efluente de abatedouro de tilápia em reator em batelada sequencial com biomassa imobilizada**. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. 2007, 90p. Dissertação (Mestrado).

Apêndice A1- Análise dos resíduos estáticos

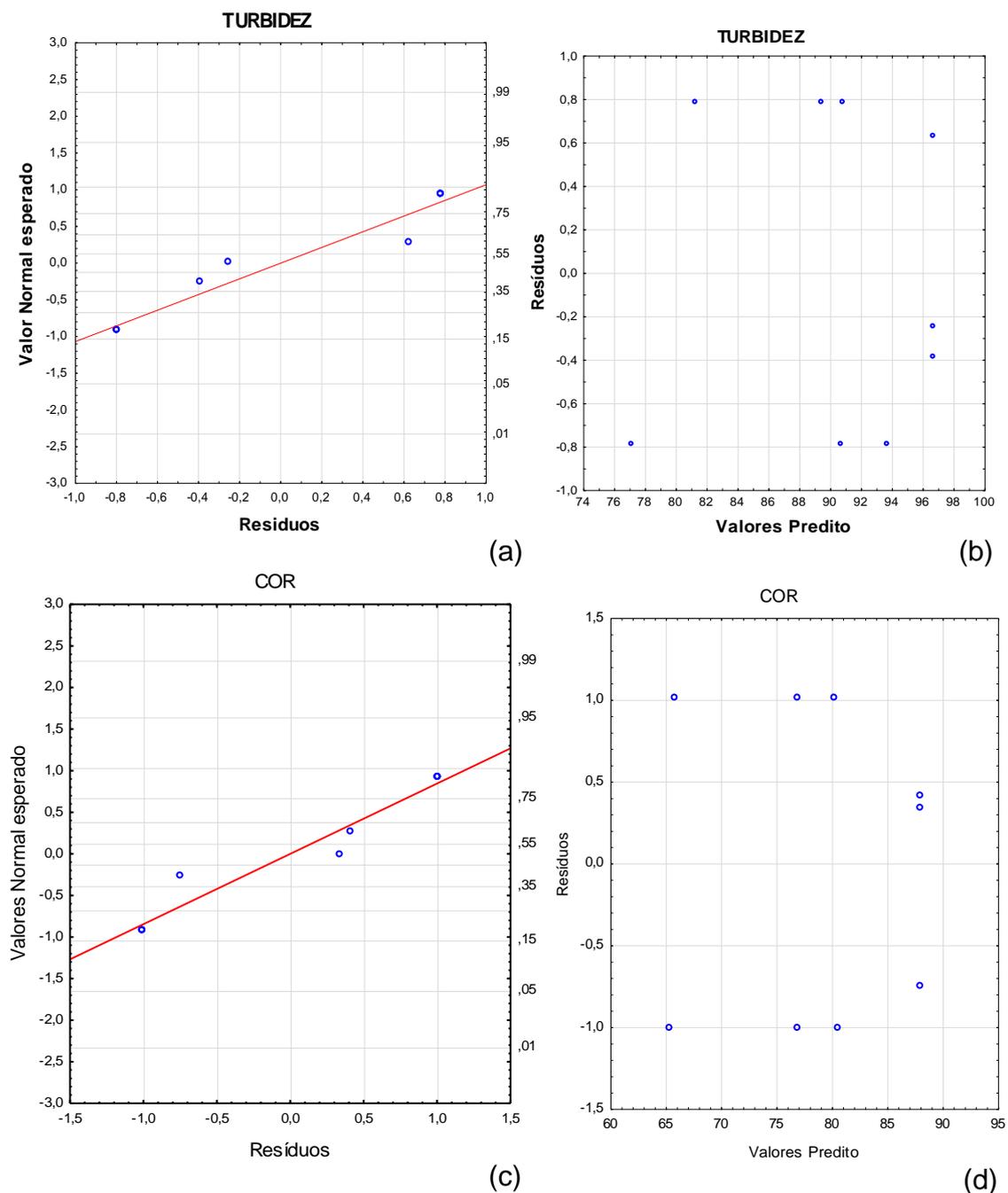


Figura 19 - Análise de resíduos para C/F/S Tanfloc SH: (a) Gráfico da probabilidade normal dos resíduos para turbidez; (b) Gráfico dos resíduos versus valores preditos para turbidez; (c) Gráfico da probabilidade normal dos resíduos para cor (d) Gráfico dos resíduos versus valores preditos para cor.

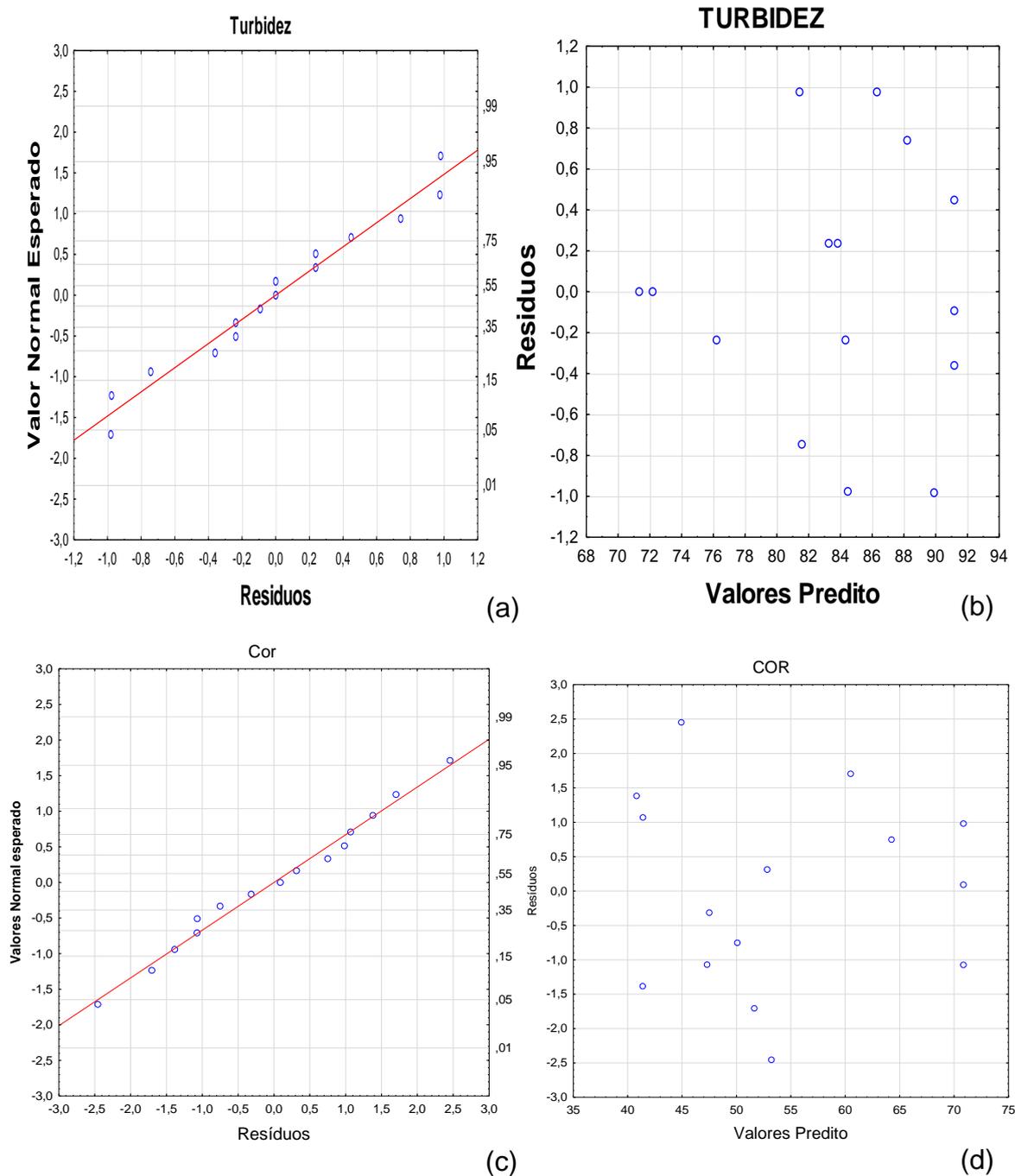


Figura 20 - Análise de resíduos para C/F/F FeCl_3 : (a) Gráfico da probabilidade normal dos resíduos para turbidez; (b) Gráfico dos resíduos versus valores predito para turbidez; (c) Gráfico da probabilidade normal dos resíduos para cor; (d) Gráfico dos resíduos versus valores predito para cor.

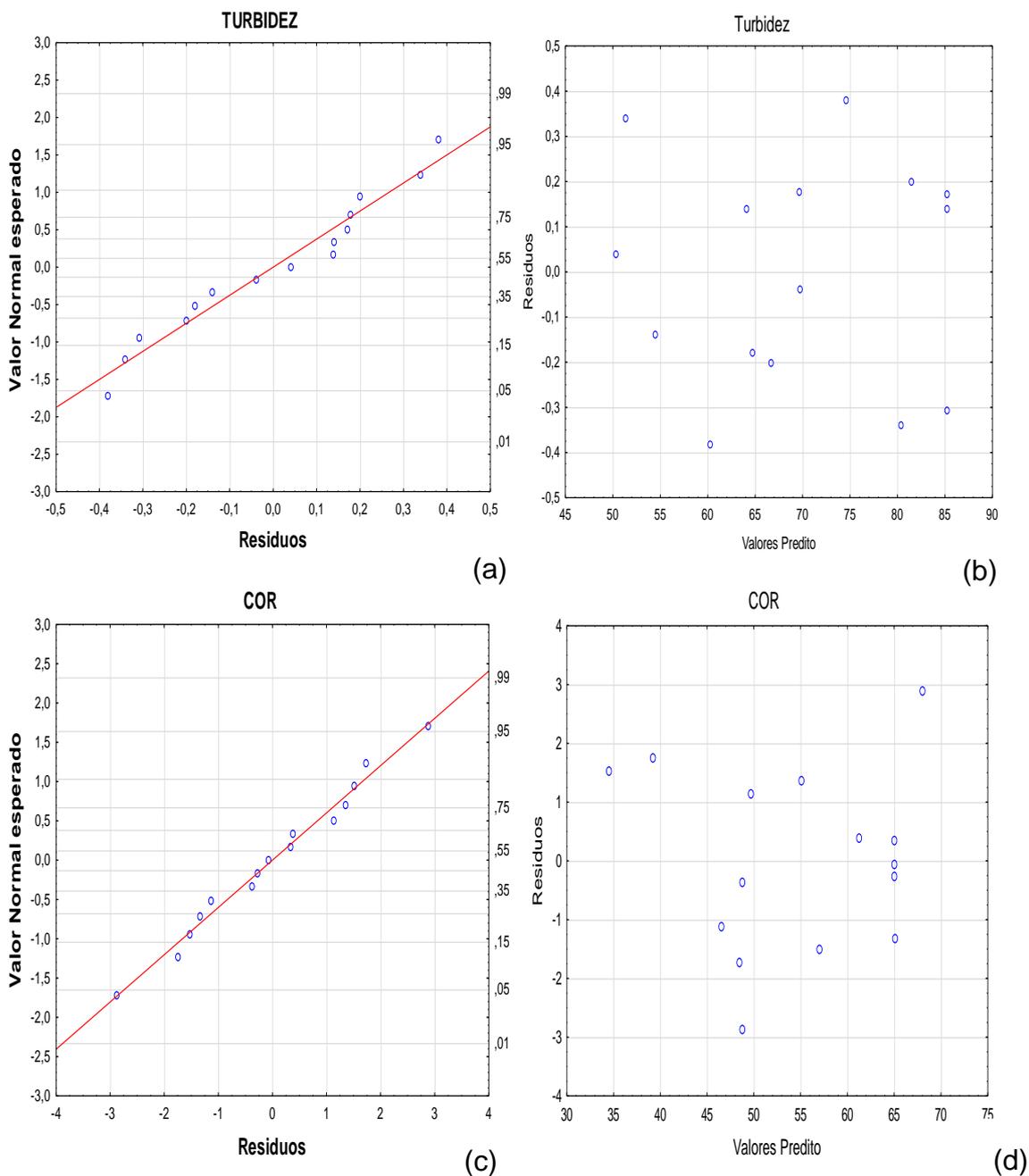


Figura 21 - Análise de resíduos para C/F/F Tanfloc SH: (a) Gráfico da probabilidade normal dos resíduos para turbidez; (b) Gráfico dos resíduos versus valores predito para turbidez; (c) Gráfico da probabilidade normal dos resíduos para cor; (d) Gráfico dos resíduos versus valores predito para cor.

Apêndice A2 – Contorno e superfície de resposta em relação a vazão de ar na flotação para remoção de turbidez e cor.

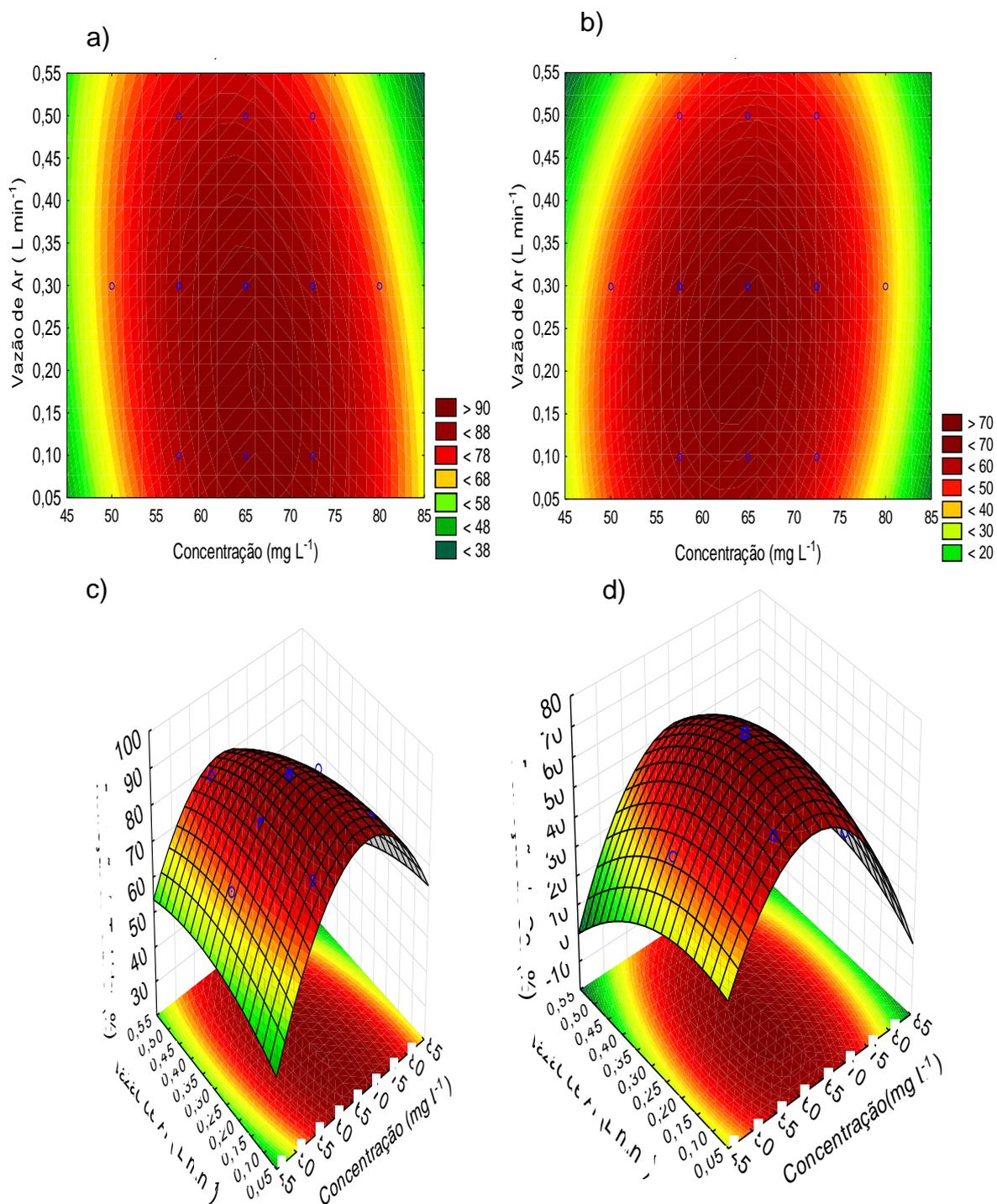


Figura 22 - Contorno da superfície de resposta para o coagulante Cloreto férrico na flotação em relação a vazão de ar: a) Turbidez e b) Cor; Superfície de resposta: c) Turbidez e d) Cor.

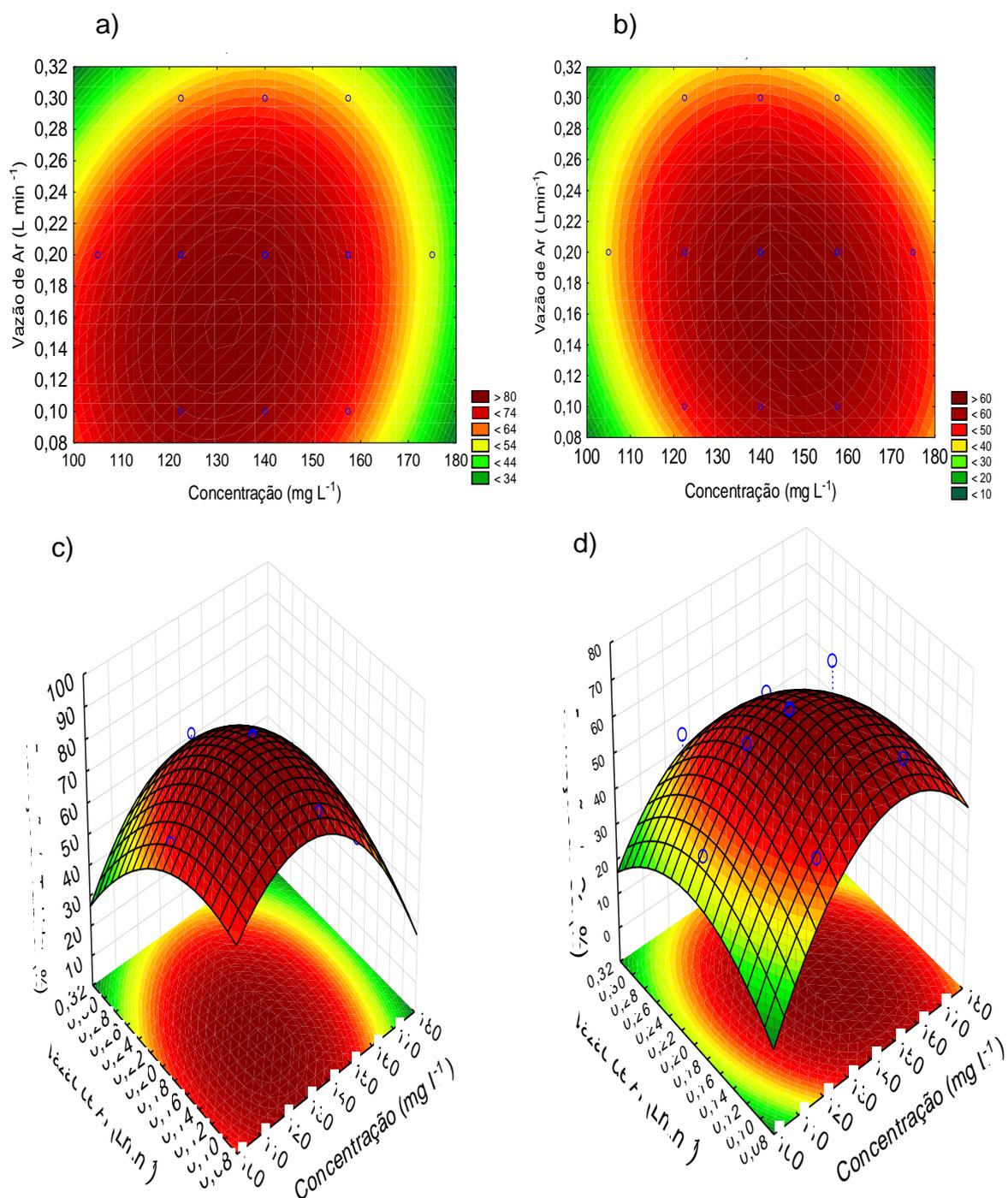


Figura 23 - Contorno da superfície de resposta em relação a vazão de ar: a) Turbidez e b) Cor; Superfície de resposta: c) Turbidez e d) Cor.

Apêndice A3 – Dados experimentais e ajuste pelos modelos cinéticos de flotação para remoção de turbidez.

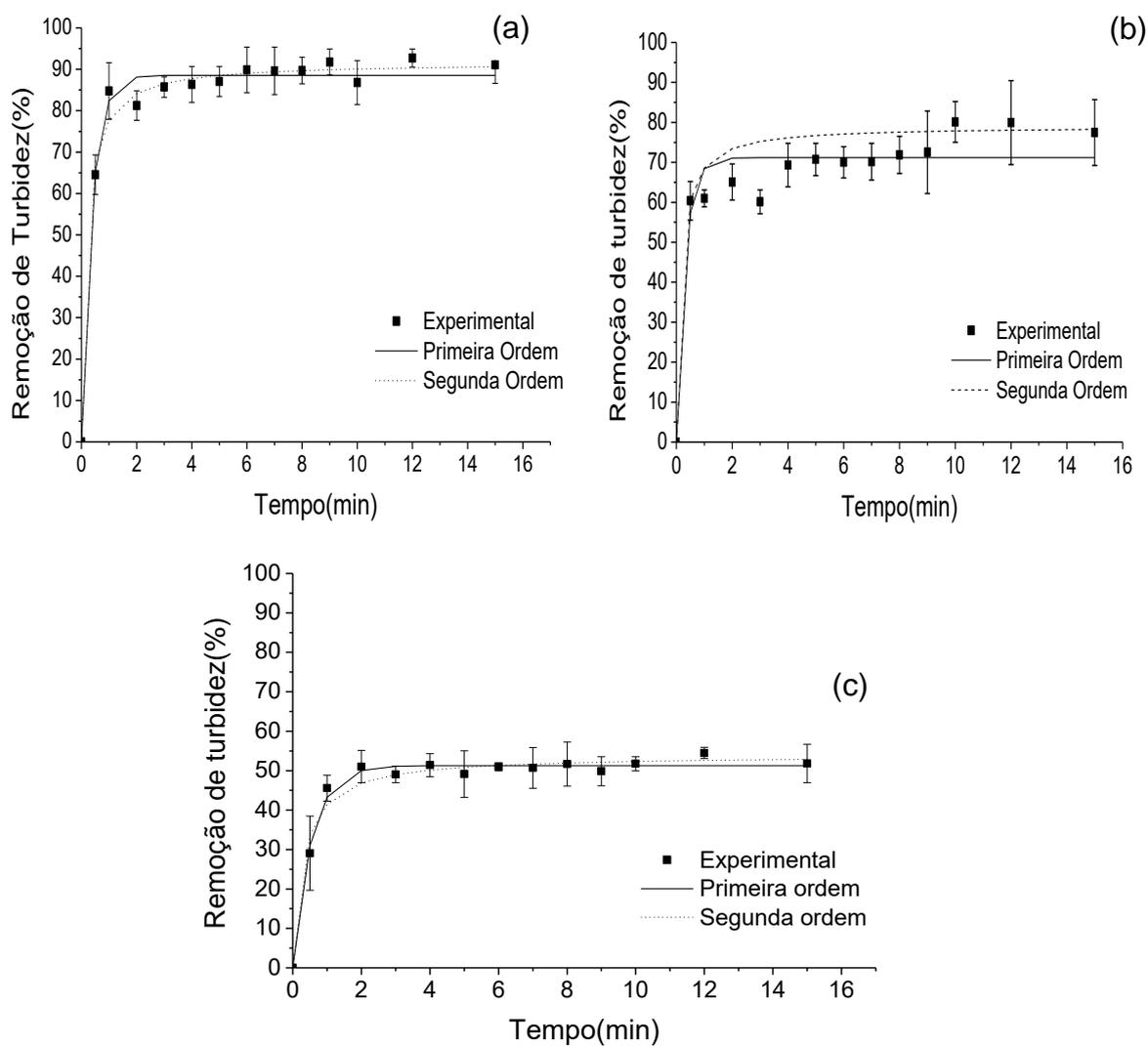


Figura 24 – Cinética de flotação para remoção de turbidez em diferentes concentrações de Cloreto férrico: a) 60 mg L⁻¹, b) 100 mg L⁻¹ e c) 200 mg L⁻¹.

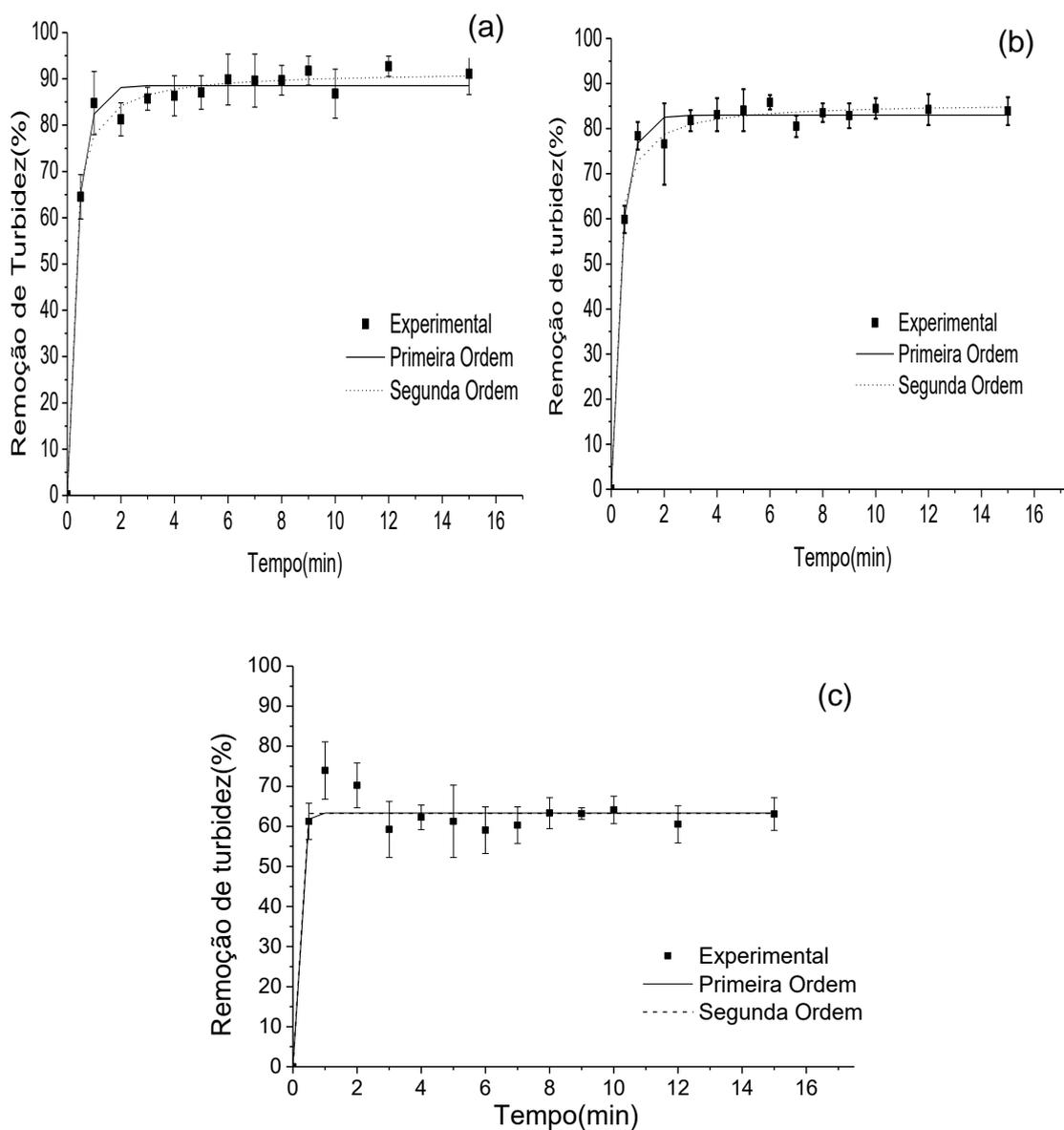


Figura 25 - Cinética de flotação para remoção de turbidez em diferentes vazões de ar: a) 0,2 L min⁻¹, b) 0,5 L min⁻¹ e c) 0,7 L min⁻¹.