

GUSTAVO LOPES MUNIZ

**OTIMIZAÇÃO DO TRATAMENTO DE EFLUENTE LÁCTEO SINTÉTICO COM O
USO DE COAGULANTES ALTERNATIVOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2018

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

M966o
2018

Muniz, Gustavo Lopes, 1993-
Otimização do tratamento de efluente lácteo sintético com o
uso de coagulantes alternativos / Gustavo Lopes Muniz. –
Viçosa, MG, 2018.
xviii, 181 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui apêndice.

Orientador: Alisson Carraro Borges.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Resíduos industriais. 2. Águas residuais - Purificação.
3. Águas residuais - Purificação - Flocculação. 4. Águas residuais
- Purificação - Coagulação. 5. Indústria de laticínios. 6. Matrizes
(Matemática). I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento
de Engenharia Agrícola. Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Agrícola. II. Título.

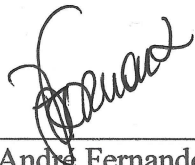
CDD 22. ed. 628.5

GUSTAVO LOPES MUNIZ

**OTIMIZAÇÃO DO TRATAMENTO DE EFLUENTE LÁCTEO SINTÉTICO COM O
USO DE COAGULANTES ALTERNATIVOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 21 de fevereiro de 2018.



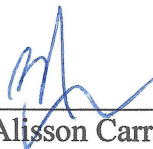
André Fernando de Oliveira



André Pereira Rosa



Teresa Cristina Fonseca da Silva
(Coorientadora)



Alisson Carraro Borges
(Orientador)

*Aos meus pais José Geraldo e Doralice, à
minha irmã Jeane, pelo amor, incentivo e
apoio constante.*

Dedico.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me conceder saúde, paciência e sabedoria para a realização deste trabalho.

Ao meu orientador Alisson Carraro Borges, pela preciosa orientação, conhecimentos transmitidos, confiança, sugestões, disponibilidade, empolgação com o trabalho e pelo exemplo profissional.

Aos coorientadores, professor Rafael Oliveira Batista e professora Teresa Cristina Fonseca da Silva, pelas sugestões e correções que contribuíram para o enriquecimento desta pesquisa.

Ao professor do DEQ-UFV André Fernando, pela ajuda, disponibilidade e sugestões feitas ao trabalho.

Aos professores Antônio de Matos, André Rosa, Ann Honor e Cecília Souza pelos conhecimentos transmitidos, amizade e comprometimento ao longo de suas disciplinas.

Aos membros da banca, pela participação e valiosa contribuição a este trabalho.

Ao professor Sílvio, por disponibilizar com tanta cordialidade o laboratório de Instrumentação para a realização do experimento.

Ao estagiário Douglas Venâncio, pela ajuda na condução do experimento e demais atividades auxiliadas.

Aos funcionários do DEA Policarpo, Simão e ao secretário do PPG em Eng. Agrícola, Rafael Assis, por serem sempre solícitos quando precisei de ajuda.

À Universidade Federal de Viçosa (UFV) e ao Departamento de Engenharia Agrícola, pela oportunidade de realizar este trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, pela concessão da bolsa de estudo.

Ao Japa Nobre e Restaurante do Marquinhos pelo fornecimento dos resíduos de camarão.

Aos colegas integrantes do Grupo de Pesquisa em Qualidade Ambiental (GPQA), pelo apoio e amizade: Aline, Edcássio, Amanda Braga, Lígia, Lommez, Amanda Oliveira, Tamara, Erlon, Letícia e, principalmente, ao Magno, pela ajuda, ensinamentos e sugestões, que foram fundamentais para a realização deste trabalho.

A todos do CRRH que me acolheram de forma cordial e tiveram que conviver com o “mau cheiro” durante algumas análises. Obrigado pelos momentos compartilhados.

Aos amigos da CIV-642: Nirlane, Andreiva, Mauro, Ana Paula, Bruno, Tamires e Edcássio, obrigado pelo aprendizado, pelos cafezinhos, momentos de estudos e de descontração que jamais serão esquecidos.

Às amigas Amanda e Cecília que, mesmo de longe, sempre estiveram presentes dando-me apoio, alegria e ajuda quando precisei. À Jaque, pela amizade, momentos festivos e descontraídos.

Agradeço, especialmente, a Lucas e Priscila, que se tornaram família ao longo destes dois anos. Obrigado pelo companheirismo, conselhos, pelas histórias compartilhadas, pelos momentos de alegria e pelos momentos de dificuldade que sempre estiveram ao meu lado. Obrigado por me ajudar a construir mais um capítulo no “livro da vida”.

À minha tia e ao meu padrinho Edwirgens e Alessandro, pelo apoio, exemplo e por sempre me incentivar a seguir em frente.

À minha irmã Jeane, por estar sempre comigo, mesmo distante, se fazendo presente todos os dias, me apoiando e aconselhando sempre quando preciso! Obrigado pela amizade e carinho!

Aos meus pais, José Geraldo e Doralice, norte e porto seguro, pelo amor incondicional, motivação e por me apoiarem em todas as minhas decisões.

Por fim, agradeço a todos os amigos, colegas e familiares que sempre torceram pelo meu sucesso e me ajudaram a conquistar este objetivo.

CONTEÚDO

LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xiii
RESUMO	xv
ABSTRACT	xvii
1. INTRODUÇÃO GERAL	1
2. OBJETIVOS	5
3. HIPÓTESES	6
4. ARTIGO TÉCNICO-CIENTÍFICO: Comparação do delineamento composto central com a matriz de Doehlert na otimização do tratamento de efluente lácteo sintético	7
4.1 INTRODUÇÃO	9
4.2 MATERIAL E MÉTODOS	14
4.2.1 Água residuária	14
4.2.2 Planejamento experimental	15
4.2.2.1 Planejamento DCCR	15
4.2.2.2 Planejamento Doehlert	16
4.2.3 Procedimento experimental	17
4.2.3.1 Ensaios de coagulação e floculação	17
4.2.3.2 Ensaios de Flotação	18
4.2.4 Determinações analíticas	19
4.2.5 Análise estatística	20
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
4.3.1 Resultados experimentais	22
4.3.2 Análise da turbidez	26
4.3.2.1 Efeitos dos fatores	26
4.3.2.2 ANOVA	29
4.3.2.3 Modelos matemáticos: geração e calibração	33
4.3.2.4 Análise residual	34
4.3.2.5 Superfícies de resposta e gráficos de contorno	36
4.3.3 Análise da DQO	39
4.3.3.1 Efeito dos fatores	39
4.3.3.2 ANOVA	41
4.3.3.3 Modelos matemáticos: geração e calibração	44
4.3.3.4 Análise residual	45
4.3.3.5 Superfícies de resposta e gráficos de contorno	47

4.3.4	Análise dos Compostos UV ₂₅₄	49
4.3.4.1	Efeito dos fatores.....	49
4.3.4.2	ANOVA	51
4.3.4.3	Modelos matemáticos: geração e calibração	54
4.3.4.4	Análise residual.....	55
4.3.4.5	Superfícies de resposta e gráficos de contorno.....	57
4.3.5	Otimização	59
4.3.5.1	Otimização da aplicação do coagulante PAM.....	59
4.3.5.2	Otimização da aplicação do Tanfloc	60
4.3.6	Validação.....	62
4.4	CONCLUSÕES	66
	REFERÊNCIAS	67
5.	ARTIGO TÉCNICO CIENTÍFICO: Uso de coagulantes naturais de origem vegetal no tratamento de efluente lácteo sintético empregando-se flotação por ar dissolvido	71
	RESUMO:.....	71
5.1	INTRODUÇÃO	73
5.2	MATERIAL E MÉTODOS.....	75
5.2.1	Água residuária	75
5.2.2	Obtenção e preparo dos coagulantes	76
5.2.2.1	Sementes de maracujá	76
5.2.2.2	Extrato do quiabo	77
5.2.3	Planejamento experimental	78
5.2.4	Ensaio de coagulação, floculação e flotação	79
5.2.4.1	Coagulação/floculação	79
5.2.4.2	Flotação	79
5.2.5	Determinações analíticas.....	80
5.2.6	Análise estatística.....	81
5.2.7	Caracterização do ELS na condição ótima de tratamento e cálculo do volume de lodo produzido.....	81
5.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	84
5.3.1	Resultados obtidos no planejamento experimental	84
5.3.2	Análise de Variância	88
5.3.3	Geração, calibração e análise residual dos modelos matemáticos obtidos.....	89
5.3.4	Desempenho dos coagulantes empregados no tratamento e otimização	91
5.3.4.1	Desempenho do extrato do quiabo na remoção da turbidez e da DQO do ELS.....	91
5.3.4.2	Otimização do uso do extrato do quiabo para remoção da turbidez e da DQO do ELS ...	95

5.3.4.3 Desempenho do extrato da semente do maracujá na remoção da turbidez e da DQO do ELS.....	96
5.3.4.4 Otimização do uso do extrato da semente do maracujá para remoção da turbidez e da DQO do ELS	99
5.3.5 Validação dos modelos matemáticos obtidos.....	99
5.3.6 Caracterização do ELS na condição ótima de tratamento	101
5.3.7 Legislação Ambiental.....	102
5.4 CONCLUSÕES	104
REFERÊNCIAS	105
6. ARTIGO TÉCNICO CIENTÍFICO: Aplicação de quitosana no tratamento de efluentes lácteos via flotação por ar dissolvido	109
6.1 INTRODUÇÃO	111
6.2 MATERIAL E MÉTODOS.....	113
6.2.1 Água residuária	113
6.2.2 Processamento dos resíduos de camarão e extração da quitosana	114
6.2.2.1 Pré-tratamento	114
6.2.2.2 Desmineralização	114
6.2.2.3 Desproteínização	115
6.2.2.3 Despigmentação	115
6.2.2.4 Desacetilação.....	115
6.2.3 Planejamento experimental	116
6.2.4 Ensaio de coagulação, floculação e flotação	118
6.2.4.1 Coagulação/floculação	118
6.2.4.2 Flotação	118
6.2.5 Determinações analíticas.....	119
6.2.6 Análise estatística.....	120
6.2.7 Caracterização do ELS na condição ótima de tratamento e cálculo do volume de lodo produzido.....	120
6.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	122
6.3.1 Resultados obtidos no planejamento experimental	122
6.3.2 Análise estatística.....	123
6.3.3 Modelos matemáticos: geração e calibração	126
6.3.4 Superfícies de resposta	129
6.3.5 Otimização	134
6.3.6 Validação.....	135
6.3.7 Caracterização do ELS na condição ótima de tratamento	135
6.4 CONCLUSÕES	138

REFERÊNCIAS	139
7. ARTIGO TÉCNICO CIENTÍFICO: Aplicação de <i>Guazuma ulmifolia</i> no tratamento de efluente lácteo sintético via flotação por ar dissolvido	144
RESUMO:	144
7.1 INTRODUÇÃO	146
7.2 MATERIAL E MÉTODOS	149
7.2.1 Água residuária	149
7.2.2 Obtenção do coagulante	150
7.2.3 Planejamento experimental	150
7.2.4 Ensaio de coagulação, floculação e flotação	152
7.2.4.1 Coagulação/floculação	152
7.2.4.2 Flotação	152
7.2.5 Determinações analíticas	153
7.2.6 Análise estatística	154
7.2.7 Caracterização do ELS na condição ótima de tratamento e cálculo do volume de lodo produzido	155
7.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	156
7.3.1 Resultados obtidos no planejamento experimental	156
7.3.2 Análise estatística	157
7.3.3 Modelos matemáticos: geração e calibração	160
7.3.4 Superfície de resposta	163
7.3.5 Otimização	169
7.3.6 Validação	169
7.3.7 Caracterização do ELS na condição ótima de tratamento	170
7.4 CONCLUSÕES	173
REFERÊNCIAS	174
8 CONSIDERAÇÕES FINAIS	178
9 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	180
APÊNDICE I	181

LISTA DE FIGURAS

- Figura 4.1.** Geometria espacial do planejamento DCCR. Na parte inferior do eixo X têm-se os valores codificados de dosagem e, à direita do eixo Y, os valores codificados de pH. Cada ponto representa uma combinação dos níveis de dose e pH, apresentado em valores reais.....19
- Figura 4.2.** Geometria espacial dos ensaios da matriz Doehlert. Em Y têm-se os valores de pH codificados (à esquerda) e reais (à direita), e em X têm-se os valores codificados (inferior) e reais (superior) de dosagem de coagulante.....20
- Figura 4.3.** Aparato experimental utilizado nos ensaios. (1) peagâmetro, (2) equipamento *jar test*, (3) compressor, (4) válvula de segurança, (5) manômetro, (6) entrada de ar, (7) válvula de alívio de pressão, (8) manômetro, (9) entrada de água, (10) entrada de ar, (11) câmara de saturação de ar/água, (12) pedra porosa, (13) válvula reguladora de entrada de água saturada, (14) ponto de coleta de amostra (15) câmara de flotação.....23
- Figura 4.4.** Efeitos de Pareto para Turbidez removida obtidos no DCCR (a) e no Doehlert (b) utilizando PAM.....30
- Figura 4.5.** Efeitos de Pareto para Turbidez removida obtidos no DCCR (a) e no Doehlert (b) utilizando Tanfloc.....31
- Figura 4.6.** Gráficos de valores de turbidez removida (UNT) observados versus valores preditos pelos modelos ajustados, obtidos com a aplicação do coagulante PAM nos planejamentos DCCR (a) e Doehlert (b) e na aplicação do Tanfloc nos planejamentos DCCR (c) e Doehlert (d)37
- Figura 4.7.** Resíduos observados em função da turbidez removida estimada pelos modelos utilizando o coagulante PAM nos planejamentos DCCR (a) e Doehlert (b) e utilizando o coagulante Tanfloc nos planejamentos DCCR (c) e Doehlert (d).....38
- Figura 4.8.** Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno (b) obtidos do planejamento DCCR e no planejamento Doehlert (c) e (d), para a remoção de turbidez com o coagulante PAM.....39
- Figura 4.9.** Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno (b) obtidos do planejamento DCCR e no planejamento Doehlert (c) e (d), para a remoção de turbidez com o coagulante Tanfloc.....41
- Figura 4.10.** Efeitos de Pareto para DQO removida obtidos no DCCR (a) e no Doehlert (b), utilizando PAM como coagulante.....42
- Figura 4.11.** Efeitos de Pareto para DQO removida obtidos no DCCR (a) e no Doehlert (b), utilizando PAM como coagulante.....44
- Figura 4.12.** DQO removida (UNT) prevista versus valores preditos pelos modelos ajustados, obtidos com a aplicação do coagulante PAM nos planejamentos DCCR (a) e Doehlert (b) e com a aplicação do Tanfloc nos planejamentos DCCR (c) e Doehlert (d)48

Figura 4.13. Resíduos observados em função dos valores de DQO removida previstos pelos modelos utilizando o coagulante PAM nos planejamentos DCCR (a) e Doehlert (b) e utilizando o coagulante Tanfloc nos planejamentos DCCR (c) e Doehlert (d).	49
Figura 4.14. Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno (b) obtidos do planejamento DCCR e no planejamento Doehlert (c) e (d), para a remoção de DQO com o coagulante PAM.....	51
Figura 4.15. Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno (b) obtidos do planejamento DCCR e no planejamento Doehlert (c) e (d), para a remoção de DQO com o coagulante Tanfloc.....	51
Figura 4.16. Efeitos de Pareto para compostos UV ₂₅₄ removidos obtidos no DCCR (a) e no Doehlert (b), utilizando PAM como coagulante.....	53
Figura 4.17. Efeitos de Pareto para compostos UV ₂₅₄ removidos obtidos no DCCR (a) e no Doehlert (b), utilizando o Tanfloc como coagulante.....	54
Figura 4.18. Gráficos de valores de compostos UV ₂₅₄ removidos (cm ⁻¹) observados versus valores preditos pelos modelos ajustados, obtidos com a aplicação do coagulante PAM nos planejamentos DCCR (a) e Doehlert (b) e na aplicação do Tanfloc nos planejamentos DCCR (c) e Doehlert (d)	58
Figura 4.19. Resíduos observados em função dos valores de compostos UV ₂₅₄ removidos previstos pelos modelos utilizando o coagulante PAM nos planejamentos DCCR (a) e Doehlert (b) e utilizando o coagulante Tanfloc nos planejamentos DCCR (c) e Doehlert (d)	59
Figura 4.20. Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno (b) obtidos do planejamento DCCR e no planejamento Doehlert (c) e (d), para a remoção de compostos UV ₂₅₄ com o coagulante PAM.....	60
Figura 4.21. Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno (b) obtidos do planejamento DCCR e no planejamento Doehlert (c) e (d), para a remoção de compostos UV ₂₅₄ com o coagulante Tanfloc.....	61
Figura 4.22. Função de desejabilidade para a remoção de turbidez, DQO e compostos UV ₂₅₄ obtida no planejamento DCCR.....	62
Figura 4.23. Função de desejabilidade para a remoção de turbidez, DQO e compostos UV ₂₅₄ obtida no planejamento Doehlert.....	63
Figura 4.24. Função de desejabilidade para a remoção de turbidez, DQO e compostos UV ₂₅₄ obtida no planejamento DCCR.....	64
Figura 4.25. Função de desejabilidade para a remoção de turbidez, DQO e compostos UV ₂₅₄ obtida no planejamento DCCR.....	64
Figura 5.1. Fases do processamento das sementes de maracujá: (A) sementes <i>in natura</i> , (B) sementes separadas da polpa, (C) sementes após tratamento térmico e (D) sementes trituradas e peneiradas.....	80
Figura 5.2. Fases de processamento do quiabo: (A) quiabo <i>in natura</i> , (B) quiabo após tratamento térmico e (C) quiabo triturado e peneirado.....	80

Figura 5.3. Efeito de Pareto para (a) turbidez removida (UNT) e (b) DQO removida (mg L^{-1}) utilizando o extrato do quiabo como coagulante, a nível de 5% de significância.....	89
Figura 5.4. Efeito de Pareto para (a) turbidez removida (UNT) e (b) DQO removida (mg L^{-1}) utilizando o extrato do maracujá como coagulante, a nível de 5% de significância.....	90
Figura 5.5. Valores obtidos experimentalmente versus valores previstos pelos modelos, utilizando o extrato do quiabo (a e b) e do maracujá (c e d) como coagulantes na remoção de turbidez e DQO, respectivamente.....	93
Figura 5.6. Gráfico de contorno mostrando o efeito da dose do extrato do quiabo e do pH na remoção de (a) turbidez e da (b) DQO.....	96
Figura 5.7. <i>Response Optimizer</i> para a remoção da turbidez e da DQO no ELS.....	98
Figura 5.8. Gráfico de contorno mostrando o efeito da dose do extrato de maracujá e do pH na remoção de (a) turbidez e da (b) DQO.....	100
Figura 5.9. <i>Response Optimizer</i> para a remoção da turbidez e da DQO no ELS.....	102
Figura 6.1. Sequência do processamento dos resíduos de camarão e obtenção da quitosana. Carapaça e cefalotórax (A), pó de camarão seco e triturado (B), desmineralização em HCl (C), desproteínização em NaOH, sob agitação e aquecimento (D), despigmentação (E), desacetilação em reator sob agitação e aquecimento (F), quitosana desacetilada e seca (G) e coagulante obtido de quitosana (H)	119
Figura 6.2. Geometria espacial dos ensaios da matriz Doehlert estudada. Em Y tem-se os valores de pH codificados (à esquerda) e reais (à direita), e em X tem-se os valores codificados (inferior) e reais (superior) de dosagem de coagulante.....	120
Figura 6.3. Efeito das variáveis independentes e de sua interação na variável resposta turbidez (a), DQO (b) e compostos UV_{254} (c)	127
Figura 6.4. Valores observados de turbidez removida (UNT) (a), DQO removida (b) e compostos UV_{254} removidos (c) versus valores preditos pelo modelo.....	130
Figura 6.5. Gráfico de distribuição dos resíduos em função dos valores previstos de turbidez (a), DQO (b) e compostos UV_{254} (c)	131
Figura 6.6. Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) para a turbidez removida em função do pH e dose de quitosana.....	133
Figura 6.7. Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) para a DQO removida em função do pH e dose de quitosana.....	135
Figura 6.8. Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) da remoção de compostos UV_{254} em função da dose e pH.....	136
Figura 6.9. Função de desejabilidade mostrando o ponto ótimo.....	137
Figura 7.1. Cascas de <i>G. ulmifolia in natura</i> (a) e após secagem e peneiramento (b)	153

Figura 7.2. Geometria espacial dos ensaios da matriz Doehlert estudada. Em Y tem-se os valores de pH codificados (à esquerda) e reais (à direita), e em X tem-se os valores codificados (inferior) e reais (superior) de dosagem de coagulante.....	154
Figura 7.3. Efeitos de Pareto correspondente à regressão realizada para a remoção de turbidez (a), DQO (b) e compostos UV ₂₅₄ (c)	161
Figura 7.4. Gráficos de calibração dos modelos matemáticos mostrando os valores preditos versus os valores observados para a turbidez removida (UNT) (a), DQO removida (b) e compostos UV ₂₅₄ removidos (c)	164
Figura 7.5. Distribuição dos resíduos em função dos valores preditos de turbidez (a), DQO (b) e compostos UV ₂₅₄ (c)	166
Figura 7.6. Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) para a turbidez removida em função do pH e dose de <i>G. ulmifolia</i>	167
Figura 7.7. Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) para a DQO removida em função do pH e dose de <i>G. ulmifolia</i>	169
Figura 7.8. Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) da remoção de compostos UV ₂₅₄ em função da dose e pH.....	171
Figura 7.9. Otimização da condição ideal de pH e dose de coagulante (valores codificados) para remoção da turbidez, DQO e compostos UV ₂₅₄	172

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1. Caracterização do leite em pó integral utilizado na pesquisa.....	17
Tabela 4.2. Características do efluente sintético utilizado.....	18
Tabela 4.3. Níveis codificados e reais das variáveis independentes no DCCR.....	18
Tabela 4.4. Níveis codificados e reais das variáveis independentes na matriz Doehlert.....	19
Tabela 4.5. Condições operacionais do sistema de flotação utilizado.....	21
Tabela 4.6. Planejamento experimental do DCCR em níveis reais e codificados das variáveis independentes e valores de turbidez, DQO e compostos UV ₂₅₄ removidos, seguidos da eficiência de remoção, aplicando o coagulante PAM.....	25
Tabela 4.7. Planejamento experimental da matriz de Doehlert em níveis reais e codificados das variáveis independentes e valores de turbidez, DQO e compostos UV ₂₅₄ removidos, seguidos da eficiência de remoção, aplicando o coagulante PAM.....	26
Tabela 4.8. Planejamento experimental do DCCR em níveis reais e codificados das variáveis independentes e valores de turbidez, DQO e compostos UV ₂₅₄ removidos, seguidos da eficiência de remoção, aplicando o Tanfloc.....	28
Tabela 4.9. Planejamento experimental da Matriz Doehlert em níveis reais e codificados das variáveis independentes e valores de turbidez, DQO e compostos UV ₂₅₄ removidos, seguidos da eficiência de remoção, aplicando o Tanfloc.....	28
Tabela 4.10. Análise de variância dos dados de turbidez removida, para os planejamentos DCCR e Doehlert, utilizando PAM.....	33
Tabela 4.11. Análise de variância dos dados de turbidez removida, para os planejamentos DCCR e Doehlert, utilizando Tanfloc.....	34
Tabela 4.12. Dados dos modelos ajustados para turbidez removida.....	35
Tabela 4.13. Análise de variância dos dados de DQO removida para os planejamentos DCCR e Doehlert, utilizando PAM.....	45
Tabela 4.14. Análise de variância dos dados de DQO removida para os planejamentos DCCR e Doehlert, utilizando Tanfloc.....	45
Tabela 4.15. Dados dos modelos ajustados para a DQO removida.....	46
Tabela 4.16. Análise de variância dos dados de compostos UV ₂₅₄ para os planejamentos DCCR e Doehlert, utilizando PAM.....	55
Tabela 4.17. Análise de variância dos dados de compostos UV ₂₅₄ para os planejamentos DCCR e Doehlert, utilizando o Tanfloc.....	55
Tabela 4.18. Dados dos modelos ajustados para compostos UV ₂₅₄ removidos.....	56
Tabela 4.19. Resultados dos ensaios de validação do modelo de regressão obtido no planejamento DCCR com o coagulante PAM.....	65
Tabela 4.20. Resultados dos ensaios de validação do modelo de regressão obtido no planejamento Doehlert e o coagulante PAM.....	66
Tabela 4.21. Resultados dos ensaios de validação do modelo de regressão obtido no planejamento DCCR com o coagulante Tanfloc.....	67
Tabela 4.22. Resultados dos ensaios de validação do modelo de regressão obtido no planejamento Doehlert e o coagulante Tanfloc.....	67
Tabela 5.1. Caracterização do leite em pó integral utilizado na pesquisa.....	78

Tabela 5.2. Características do efluente sintético utilizado.....	79
Tabela 5.3. Níveis codificados e reais das variáveis independentes no DCCR.....	81
Tabela 5.4. Matriz experimental com os valores codificados e reais das variáveis estudadas.....	81
Tabela 5.5. Condições operacionais do sistema de flotação utilizado.....	83
Tabela 5.6. Remoção da turbidez e da DQO utilizando o extrato do quiabo como coagulante.....	87
Tabela 5.7. Remoção da turbidez e da DQO utilizando o extrato do maracujá como coagulante.....	88
Tabela 5.8. Análise de variância (ANOVA) do modelo de regressão para a turbidez removida por extratos agroindustriais.....	91
Tabela 5.9. Análise de variância (ANOVA) do modelo de regressão para a DQO removida por extratos agroindustriais.....	92
Tabela 5.10. Resultados dos ensaios de validação dos modelos de regressão obtidos para o extrato de quiabo.....	103
Tabela 5.11. Resultados dos ensaios de validação do modelo de regressão obtido para o extrato de maracujá.....	103
Tabela 5.12. Características do ELS tratado com extrato de quiabo e maracujá na condição ótima de dose e pH.....	104
Tabela 5.13. Comparativos do efluente com a legislação vigente.....	105
Tabela 6.1. Caracterização do leite em pó integral utilizado na pesquisa.....	116
Tabela 6.2. Características do efluente sintético utilizado.....	117
Tabela 6.3. Condições operacionais do sistema de flotação utilizado.....	121
Tabela 6.4. Níveis reais e codificados dos fatores estudados e valores de turbidez, DQO e compostos UV ₂₅₄ removidos, seguidos da eficiência de remoção.....	125
Tabela 6.5. Análise de variância para a turbidez, DQO e compostos UV ₂₅₄ removidos.....	128
Tabela 6.6. Resultados dos ensaios de validação dos modelos de regressão obtidos.....	138
Tabela 6.7. Características do ELS tratado com quitosana na condição ótima de dose e pH.....	139
Tabela 7.1. Caracterização do leite em pó integral utilizado na pesquisa.....	152
Tabela 7.2. Características do efluente sintético utilizado.....	153
Tabela 7.3. Condições operacionais do sistema de flotação utilizado.....	155
Tabela 7.4. Níveis reais e codificados dos fatores estudados e valores de turbidez, DQO e compostos UV ₂₅₄ removidos, seguidos da eficiência de remoção.....	159
Tabela 7.5. Análise de variância para a turbidez, DQO e compostos UV ₂₅₄ removidos.....	162
Tabela 7.6. Resultados dos ensaios de validação do modelo de regressão obtido.....	173
Tabela 7.7. Características do ELS tratado com <i>G. ulmifolia</i> na condição ótima de dose e pH.....	174

RESUMO

MUNIZ, Gustavo Lopes, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2018. **Otimização do tratamento de efluente lácteo sintético com o uso de coagulantes alternativos.** Orientador: Alisson Carraro Borges. Coorientadores: Rafael Oliveira Batista e Teresa Cristina Fonseca da Silva.

Os laticínios geram, diariamente, elevados volumes de águas residuárias que são originadas das limpezas das instalações e da fabricação de produtos. Estas águas caracterizam-se por apresentar concentrações elevadas de nutrientes, gorduras, sólidos suspensos e dissolvidos, demanda bioquímica (DBO) e química de oxigênio (DQO) e pH que varia em função do que é produzido e dos produtos utilizados na higienização deste tipo de empreendimento. Dentre os métodos disponíveis para tratamento dos efluentes lácteos, destaca-se o Tratamento Primário Quimicamente Assistido (TPQA), conhecido também como CEPT (*Chemically Enhanced Primary Treatment*). No TPQA coagulantes químicos são adicionados na etapa do tratamento primário a fim de aprimorar a remoção de poluentes. Entretanto, a aplicação de coagulantes químicos tem gerado um inconveniente às indústrias e estações de tratamento que utilizam este método, que é a produção de grandes volumes de lodo com características tóxicas e não biodegradável. Alguns resíduos agroindustriais, como o quiabo (*Abelmoschus esculentus*), sementes de maracujá (*Passiflora edulis*), resíduos da carcinocultura e as cascas da mutambeira (*Guazuma ulmifolia*) apresentam elevado potencial para serem utilizados como coagulantes alternativos no tratamento de efluentes, devido às suas características químicas. O emprego de coagulantes no tratamento de efluentes envolve a otimização da dose de coagulante e do pH, uma vez que influenciam, diretamente, na eficiência de remoção de poluentes. Para isso, métodos de superfície de resposta (MSR) vêm sendo utilizados na otimização dessas variáveis. Assim, o objetivo deste estudo foi avaliar a eficiência de coagulantes naturais no tratamento de efluente lácteo sintético (ELS) via flotação por ar dissolvido (FAD), otimizando as condições operacionais de dose de coagulante e pH na remoção da turbidez, DQO e compostos orgânicos que absorvem na região do ultravioleta no comprimento de onda 254 nm (compostos UV₂₅₄) e comparar planejamentos estatísticos na descrição dos resultados. Em primeiro momento comparou-se dois planejamentos experimentais, a matriz de Doehlert e o delineamento composto central rotacional (DCCR) na descrição de remoção de poluentes do ELS, utilizando dois coagulantes orgânicos, o Tanfloc e a poliacrilamida (PAM). Observou-se nos resultados obtidos que ambos os planejamentos geraram modelos matemáticos significativos ($p \leq 0,05$) e com elevada capacidade de predição.

Além disso, foi verificado que o ponto ótimo obtido para remoção de poluentes foi próximo entre os planejamentos, observando, porém, pequena diferença entre as dosagens de coagulantes. Em segundo momento foi avaliado a eficiência dos coagulantes obtidos do extrato do quiabo, das sementes de maracujá, a quitosana e as cascas da mutambeira na remoção da turbidez, DQO e compostos UV₂₅₄ do ELS, otimizando as condições de dose de coagulante e de pH através do DCCR para os dois primeiros e da matriz de Doehlert para os demais. Foi observado que os coagulantes estudados são eficientes na remoção de poluentes do ELS, sendo a eficiência diretamente relacionada ao pH e à dose de coagulante aplicada. Os pontos ótimos de remoção de poluentes encontrados foram: 2,0 g L⁻¹ de extrato de quiabo em pH 9,00; com eficiência de remoção de turbidez e DQO de 91,1 e 48,3%, respectivamente; 1,3 g L⁻¹ de extrato de semente de maracujá em pH 5,00; com eficiência de remoção de turbidez e DQO de 91,5 e 50,3%, respectivamente; dose de quitosana igual a 73,34 mg L⁻¹ em pH 5,00; com eficiência de remoção da turbidez, DQO, e compostos UV₂₅₄ de 97,6; 77,5 e 88,8%, respectivamente e 775,8 mg L⁻¹ de cascas de mutambeira em pH 5,00; com eficiência de remoção de turbidez, DQO e compostos UV₂₅₄ de 95,8; 76,0 e 85,6%, respectivamente. Assim, quando aplicados na condição ideal, os coagulantes testados apresentam potencial para substituir os coagulantes químicos atualmente comercializados, minimizando, assim, o passivo ambiental.

ABSTRACT

MUNIZ, Gustavo Lopes, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2018. **Optimization of the treatment of synthetic dairy effluent with the use of alternative coagulants.** Adviser: Alisson Carraro Borges. Co-advisers: Rafael Oliveira Batista and Teresa Cristina Fonseca da Silva.

Dairies, daily, generate high volumes of wastewater from cleaning site and manufacturing products. These waters have high concentrations of nutrients, fats, suspended and dissolved solids, biochemical oxygen demand (BOD) and chemical oxygen demand (COD) and pH that varies according to what is produced and the products used in the sanitation of this type of enterprise. Among the available methods for the treatment of dairy effluents, stands out the Chemically Enhanced Primary Treatment (CEPT). In CEPT, chemical coagulants are added in the primary treatment step in order to improve the removal of pollutants. However, the application of chemical coagulants generates high volumes of toxic and not biodegradable sludge. Some agroindustrial residues, such as okra (*Abelmoschus esculentus*), passion fruit seeds (*Passiflora edulis*), shrimp waste and bark of *Guazuma ulmifolia* have potential to be used as alternative coagulants in the treatment of effluents, due to their chemical characteristics. The use of coagulants in the treatment of effluents involves the optimization of the coagulant dosage and pH, once they directly influence in the efficiency of pollutants removal. For this, surface response methodology (SRM) have been used in the optimization of these variables. Thus, the objective of this study was to evaluate the efficiency of natural coagulants in the treatment of synthetic dairy effluent (SDE) by dissolved air flotation (DAF), optimizing the operational conditions of coagulant dose and pH in the removal of turbidity, as well as COD and organic compounds that absorb in the ultraviolet region at a wavelength of 254 nm (UV₂₅₄ compounds) and compare statistical design in the description of results. At first, two experimental designs were compared, the matrix of Doehlert and Central Composite Rotational Design (CCRD), in the description of pollutants removal of SDE using two organic coagulants, Tanfloc and polyacrylamide. It was observed in the obtained results that the both plans generated significant mathematical models ($p \leq 0,05$) and with high predictive capacity. Furthermore, it was verified that the optimum point obtained for the removal of pollutants was close between the designs, noting, however, a small difference between the coagulant dosages. Secondly, was evaluate the efficiency of the coagulants obtained from the okra extract, passion fruit seeds, chitosan and bark of *Guazuma ulmifolia* in the removal of turbidity, COD and UV₂₅₄ compounds of SDE. The coagulant dosage and pH conditions were

optimized through the CCDR for the first two extracts and the Doehlert matrix for the others. It was observed that the coagulants studied are efficient in the removal of SDE pollutants, once the efficiency is directly related to the pH and the coagulant dosage applied. The optimal points of removal of pollutants were: 2,0 g L⁻¹ extract of okra in pH 9,00; with removal efficiency of turbidity and COD of 91,1 and 48,3%, respectively; 1,3 g L⁻¹ passion fruit seeds extract in pH 5,00; with removal efficiency of turbidity and COD of 91,5 e 50,3%, respectively; 73,34 mg L⁻¹ dose of chitosan in pH 5,00; with removal efficiency of turbidity, COD and UV₂₅₄ compounds of 97,6; 77,5 e 88,8%, respectively and 775,8 mg L⁻¹ of *Guazuma ulmifolia* bark in pH 5,00; with removal efficiency of turbidity, COD and UV₂₅₄ compounds of 95,8; 76,0 e 85,6%, respectively. Thus, when applied in the optimum condition, the coagulants tested have potential to replace the currently marketed chemical coagulants, minimizing, this way, environmental liability.

1. INTRODUÇÃO GERAL

A água é um elemento essencial e indispensável para a manutenção da vida das pessoas, plantas e animais, além de ser fundamental para o desenvolvimento econômico e social. O Brasil possui um vasto território, cuja distribuição dos recursos hídricos e precipitações acontecem de maneira heterogênea, isto é, algumas regiões possuem água em abundância, enquanto outras convivem com a escassez hídrica.

O crescimento populacional e industrial observado nas últimas décadas tem aumentado a demanda por água em todo o mundo. O chamado setor agroindustrial não foge à esta regra. As indústrias do agronegócio demandam grandes quantidades de água para incorporação nos processos produtivos, e em meio ao cenário de escassez hídrica, tais empreendimentos são pressionados a investir em tecnologias, a fim de minimizar e otimizar o uso da água. Um exemplo é o mandatório investimento no tratamento dos efluentes gerados de modo que se possa reutilizá-los de maneira mais sustentável.

Dentre as indústrias do setor agrícola, destacam-se os laticínios como um dos segmentos que respondem pelo consumo de grandes volumes de água. Estas águas são utilizadas nas indústrias lácteas para incorporação nos produtos produzidos, limpeza de pisos, equipamentos, instalações, entre outros. Consequentemente, o volume de águas residuárias gerado é muito elevado.

As águas residuárias geradas nos laticínios caracterizam-se por apresentar altas concentrações de carboidratos, proteínas e gorduras, conferindo à mesma elevada demanda química e bioquímica de oxigênio, concentrações elevadas de óleos e graxas, sólidos dissolvidos e suspensos, nutrientes, além de pH que varia em função dos produtos químicos empregados na limpeza. Portanto, o descarte inapropriado deste efluente pode comprometer seriamente a qualidade do meio ambiente.

Assim, os laticínios são obrigados a tratar o efluente gerado, a fim de remover a carga de poluentes contidos no mesmo para que se possa reutilizá-lo ou mesmo descartá-lo, sendo que, para esta última opção, os requisitos obrigatórios estipulados pela legislação em relação aos níveis de remoção de poluentes deverão ser cumpridos.

Os métodos de tratamento de efluentes lácteos de natureza físico-química vêm sendo aprimorados cada vez mais e ganhando destaque em relação aos sistemas biológicos, principalmente devido à possibilidade de remoção de óleos e graxas. Dentre os métodos físico-químicos recentemente estudados e aplicados está o tratamento primário quimicamente assistido (TPQA), conhecido na literatura internacional como *chemically enhanced primary*

treatment (CEPT), no qual coagulantes químicos são adicionados na etapa primária a fim de aprimorar a remoção de poluentes, que poderão ser removidos fisicamente pela flotação ou sedimentação.

Com a adição de coagulante na fase primária de tratamento é possível remover, além da fração suspensa de sólidos, boa parte da fração dissolvida, uma vez que o coagulante irá funcionar como desestabilizador de cargas superficiais das partículas presentes no efluente lácteo, formando flocos de tamanho maior que poderão ser removidos pela ação da gravidade ou por meio da flotação. Além dos sólidos, grande parte da matéria orgânica também é removida com a adição de coagulantes, o que poderá dispensar ou reduzir a unidade de tratamento biológico, ou mesmo diminuir o tempo de tratamento.

Entretanto, o uso de coagulantes químicos no tratamento de água e efluentes está associado a diversas desvantagens, tais como a dependência do pH; o consumo da alcalinidade da água, não estão disponíveis localmente, os sais de alumínio estão associados à doença de Alzheimer, geração de grandes volumes de lodo com características tóxicas e não são biodegradáveis, exigindo com que as empresas invistam no tratamento deste lodo para disposição.

Diante dos impactos negativos causados pelos coagulantes químicos, existe a necessidade de substituição destes por coagulantes naturais para o tratamento de água e efluentes. Buscam-se coagulantes que sejam de origem natural, biodegradáveis e renováveis, seguros para a saúde das pessoas, que produzam baixa quantidade de lodo, sendo este não tóxico e biodegradável, adquiridos com baixo custo e disponíveis localmente. Além disso, o lodo produzido no tratamento de águas e efluentes com coagulante natural pode ser utilizado na agricultura como fonte de matéria orgânica e nutrientes para as plantas e melhorando as propriedades físicas e químicas do solo.

Alguns resíduos agroindustriais apresentam elevado potencial para a obtenção de coagulantes naturais devido às suas características químicas, o que também poderia ser uma forma de minimizar o passivo ambiental produzido. Vários materiais de origem vegetal e animal apresentam potencial para uso como coagulantes, sendo que alguns são bastante relatados literatura, como é o caso da moringa (*Moringa oleifera*) e da quitosana, outros nem tanto, como o quiabo (*Abelmoschus esculentus*), sementes e cascas de maracujá (*Passiflora edulis*) e cascas da mutambeira (*Guazuma ulmifolia*).

Os sistemas de tratamento de águas residuárias requerem dosagens de coagulante que proporcionem remoções de poluentes a níveis específicos. Por outro lado, a eficiência do

coagulante é altamente dependente do pH do meio, uma vez que cada coagulante tem uma faixa específica de pH em que poderá apresentar maior ou menor eficiência. Assim, otimizar a dosagem de coagulante e o pH do meio é fundamental para bom desempenho do sistema de tratamento aplicado.

Os métodos de otimização tradicionais, os chamados métodos univariados, caracterizam-se por otimizar apenas um fator, enquanto os níveis dos outros fatores permanecem constantes, assim, grande número de experimentos são requeridos aumentando-se os custos, além de demandar muito tempo. Em contrapartida, os métodos de superfície de resposta (MSR) são alternativa para otimização multivariada, uma vez que permitem a variação concomitante dos níveis dos fatores em estudo. Ademais, as MSR permitem a obtenção da interação dos fatores, bem como a geração de modelos matemáticos empíricos que descrevem a resposta estudada e permitem modelar e deslocar o sistema até encontrar os valores das variáveis que irão proporcionar a resposta desejada e, assim, encontrar o ponto ótimo.

Dentre os planejamentos experimentais, o Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) e a Matriz de Doehlert são as classes de planejamentos mais utilizadas para ajustar modelos quadráticos. Entretanto, a matriz de Doehlert é pouco estudada quando comparado ao DCCR.

No DCCR com dois fatores são testados quatro pontos fatoriais e quatro pontos axiais, mais o ponto central, totalizando nove pontos experimentais. Por outro lado, na matriz de Doehlert com dois fatores são testados seis pontos, que formam um hexágono regular, mais o ponto central, totalizando sete pontos experimentais, portanto, as mesmas informações geradas no DCCR podem ser obtidas aplicando a matriz de Doehlert com um menor número de experimentos. Além disso, a matriz de Doehlert é considerada o planejamento estatístico mais eficiente e é facilmente aplicável. Entretanto, muitos pesquisadores consideram que os planejamentos com a matriz de Doehlert não são rotativos e não são robustos, enquanto os projetos compostos centrais são rotativos e robustos.

Assim sendo, no presente trabalho, propôs-se o estudo da otimização do tratamento de efluente lácteo sintético por meio de dois planejamentos experimentais: a matriz de Doehlert e o DCCR, a fim de comparar as respostas obtidas em cada planejamento com relação à remoção de turbidez, demanda química de oxigênio (DQO) e compostos UV₂₅₄. Ainda, foi verificado se é possível encontrar o mesmo ponto ótimo para remoção de poluentes da água residuária de laticínios utilizando os diferentes planejamentos estatísticos e dois coagulantes

orgânicos, o Tanfloc e a poliacrilamida. Adicionalmente, empregou-se ambos os planejamentos na otimização da aplicação dos coagulantes obtidos a partir de resíduos agroindustriais (quiabo, sementes de maracujá, quitosana e cascas da mutambeira), variando-se a dose de coagulante e o pH do meio e avaliando a remoção da turbidez, DQO e compostos UV₂₅₄ do efluente de laticínios.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste estudo foi avaliar a utilização de coagulantes alternativos no tratamento de efluente lácteo sintético (ELS) empregando-se flotação por ar dissolvido (FAD), otimizando a dose de coagulante e o pH na remoção da turbidez, DQO e compostos UV₂₅₄ e comparar planejamentos estatísticos na descrição dos resultados. Para isso, foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- Otimizar o tratamento de ELS comparando as respostas obtidas por dois métodos de superfície de resposta: o DCCR e a matriz de Doehlert, a fim de avaliar o ajuste dos modelos aos dados, a capacidade de predição, a significância, a falta de ajuste, a variância residual e a validação dos modelos matemáticos gerados em cada planejamento, além de verificar se é possível encontrar o mesmo ponto ótimo para a remoção da turbidez, DQO e compostos UV₂₅₄, utilizando os diferentes planejamentos experimentais, dentro da mesma condição de contorno testada.
- Avaliar o desempenho do *Abelmoschus esculentus* (quiabo) e das sementes de *Passiflora edulis* (maracujá) na remoção da turbidez e da DQO do ELS por meio da FAD, bem como, determinar as condições ótimas para a remoção de poluentes variando os níveis de dosagem de coagulante e de pH, por meio do DCCR.
- Extrair quitina de exoesqueleto de camarão e, a partir dela, produzir quitosana, a fim de avaliar o potencial desta como coagulante no tratamento de ELS por FAD, utilizando a matriz de Doehlert para otimizar a dose de coagulante e o pH do meio, tendo como variáveis respostas a turbidez, DQO e compostos UV₂₅₄ removidos.
- Avaliar o desempenho das cascas de *Guazuma ulmifolia* (mutambeira) como coagulante no tratamento de ELS por FAD, utilizando a matriz de Doehlert para otimizar a dose de coagulante e o pH do meio, tendo como variáveis respostas a turbidez, DQO e compostos UV₂₅₄ removidos.

3. HIPÓTESES

- Independentemente do método de superfície de resposta aplicado, é possível chegar no mesmo ponto ótimo de remoção de poluentes do ELS aplicando o DCCR e a matriz de Doehlert, sendo assim, resultados similares podem ser obtidos com menor número de experimentos.

- Em função na natureza química dos frutos de *Abelmoschus esculentus* (quiabo) e das sementes de *Passiflora edulis* (maracujá), estes são capazes de desestabilizar a carga superficial das partículas coloidais presentes no ELS, coagulando-as e floculando-as. Aplicando o DCCR é possível encontrar a dosagem do extrato do quiabo, de sementes de maracujá e o pH ideal para a máxima remoção de poluentes do ELS. Ademais, no ponto ótimo de remoção de poluentes, a aplicação dos coagulantes confere ao ELS características que permitem a disposição do mesmo em corpos hídricos receptores, atendendo às exigências da legislação.

- A quitina é facilmente extraída do exoesqueleto de camarões e convertida em quitosana, sendo que, quando esta é empregada como coagulante, remove de maneira satisfatória os poluentes do ELS, apresentando potencial para substituir os coagulantes químicos, atualmente comercializados. Por meio da matriz de Doehlert é possível encontrar a dosagem de quitosana e o pH ideal para a máxima remoção de poluentes do ELS. Ademais, no ponto ótimo de remoção de poluentes, a aplicação da quitosana confere ao ELS características que permitam o lançamento do mesmo em corpos hídricos receptores, atendendo às exigências da legislação.

- As cascas de *Guazuma ulmifolia* (mutambeira) apresentam alto potencial para remoção de poluentes do ELS. Por meio da matriz de Doehlert é possível encontrar a dosagem de coagulante e o pH ideal para a máxima remoção de poluentes do ELS. Ademais, no ponto ótimo de remoção de poluentes, a aplicação do coagulante confere ao ELS características que permitam o lançamento do mesmo em corpos hídricos receptores, atendendo às exigências da legislação.

4. ARTIGO TÉCNICO-CIENTÍFICO: Comparação do delineamento composto central com a matriz de Doehlert na otimização do tratamento de efluente lácteo sintético

RESUMO: O tratamento de água residuária de laticínios envolve inúmeras variáveis que são importantes no processo e necessitam ser otimizadas, a fim de aumentar a eficiência de remoção de poluentes com o menor custo possível. Métodos de superfície de resposta são empregados na otimização destas variáveis, como o delineamento composto central rotacional (DCCR) e a matriz de Doehlert. Porém, não há consenso entre os pesquisadores com relação à matriz de Doehlert por considerarem o planejamento não robusto e sem rotacionalidade, embora seja considerada o mais eficiente dos planejamentos experimentais, além da possibilidade de encontrar os mesmos resultados com menor número de experimentos. Assim, neste trabalho buscou-se otimizar o tratamento de efluente lácteo sintético (ELS) utilizando o DCCR e a matriz de Doehlert, de modo a avaliar o ajuste dos modelos aos dados e a capacidade de predição dos mesmos, além de verificar se é possível encontrar o mesmo ponto ótimo para a remoção da turbidez, demanda química de oxigênio (DQO) e compostos UV₂₅₄, utilizando diferentes planejamentos experimentais, dentro da mesma condição de contorno testada. Os ensaios de coagulação e floculação foram realizados em equipamento *jar test* e os ensaios de flotação em um flotatesto, em escala de bancada. Para cada planejamento estatístico avaliou-se o efeito de dois coagulantes orgânicos na remoção da turbidez, DQO e compostos UV₂₅₄ do ELS: a poliacrilamida (PAM) e o Tanfloc. Verificou-se que ambos os modelos descrevem de forma semelhante o efeito dos fatores na remoção dos poluentes do ELS para ambos os coagulantes estudados. Os modelos matemáticos gerados em ambos os planejamentos estatísticos ajustaram-se bem aos dados observados, exibindo elevada capacidade de predição. Para o coagulante PAM, encontrou-se como ponto ótimo no DCCR 46,49 mg L⁻¹ de coagulante em pH 6,53; já no Doehlert o ponto ótimo foi 48,40 mg L⁻¹ de coagulante em pH 6,50. Quando o Tanfloc foi utilizado, no DCCR foi encontrado como ponto ótimo 40,42 mg L⁻¹ de coagulante em pH 5,00 e, no planejamento Doehlert foi encontrado como ótimo 37,57 mg L⁻¹ em pH 5,05. Conclui-se que, utilizando um menor número de experimentos, por meio do planejamento Doehlert é possível encontrar o ponto ótimo bem próximo do obtido no DCCR, no qual são observadas eficiências de remoção de poluentes semelhantes, empregando os coagulantes PAM e Tanfloc.

Palavras-chave: água residuária de laticínios, modelos matemático, Tanfloc, turbidez, DQO.

Comparison of the central composite design with the Doehlert matrix in the optimization of the treatment of synthetic dairy effluent

ABSTRACT: Dairy wastewater treatment involves numerous variables that are important in the process and need to be optimized in order to increase the efficiency of removal of pollutants at the lowest possible cost. Response surface methods are used in the optimization of these variables, such as Central Composite Rotational Design (CCRD) and the Doehlert matrix. However, there is no consensus among the researchers regarding the Doehlert matrix because they consider the non-robust and non-rotational design, although it is considered the most efficient of the experimental design, besides the possibility of finding the same results with most reduced number of experiments. The objective of this work was to optimize the treatment of synthetic dairy effluent (SDE) using CCRD and the Doehlert matrix, in order to evaluate the fit of the models to the data and the prediction capacity of the same, as well as to verify if it is possible find the same optimum point for the removal of turbidity, chemical oxygen demand (COD) and UV_{254} compounds, using different experimental designs, within the same contour condition tested. The coagulation and flocculation were performed in *jar test* equipment and the flotation tests in a flotatest, on laboratory scale. For each statistical design, was evaluated the effect of two organic coagulants, polyacrylamide (PAM) and Tanfloc, on the removal of turbidity, COD and UV_{254} compounds of ELS. It was found that both models similarly describe the effect of the factors on pollutants removal of ELS for both coagulants studied. The mathematical models generated in both statistical design adjusted well to the observed data, exhibiting high predictive ability. For the PAM coagulant, 46.49 $mg L^{-1}$ of coagulant at pH 6.53 was found as the optimal point in DCCR design; in the Doehlert design, the optimal point was 48.40 $mg L^{-1}$ of coagulant at pH 6.50. When the Tanfloc was used, in the DCCR design 40.42 $mg L^{-1}$ of coagulant at pH 5.00 was found as the optimal point and in the Doehlert design was found 37.57 $mg L^{-1}$ at pH 5.05. It is concluded that, using a smaller number of experiments, by means of the Doehlert design it is possible to find the optimum point very close to that obtained in the DCCR design, in which similar removal efficiencies are observed, using the PAM and Tanfloc coagulants.

Keywords: dairy wastewater, mathematical models, Tanfloc, turbidity, COD

4.1 INTRODUÇÃO

As indústrias de produtos lácteos consomem grande quantidade de água, que é utilizada nos processos produtivos e na limpeza das instalações e equipamentos. Conseqüentemente, elevados volumes de águas residuárias são gerados pelas indústrias deste setor, com elevado potencial poluidor que, se não forem tratadas ou dispostas adequadamente, podem causar sérios problemas de contaminação ambiental (Lolei et al., 2014; Wolf et al., 2015).

A obrigatoriedade das indústrias perante a legislação para tratar o efluente gerado, de modo a minimizar o potencial poluidor do mesmo, tem feito com que as empresas invistam cada vez mais em sistemas de tratamento que sejam de baixo custo para implementação, operação e manutenção, eficientes na remoção de poluentes e que causem menor impacto ambiental possível.

No Brasil, o tratamento primário quimicamente assistido (TPQA), também conhecido por CEPT (*chemically enhanced primary treatment*) vem sendo aplicado em diferentes estações de tratamento de efluentes (ETE's) como alternativa para reduzir os custos iniciais de implantação dos sistemas de tratamento, minimizar os efeitos do aumento da produção de águas residuárias domésticas e possibilitar a estabilidade operacional das ETE's em locais onde há grande variação da carga afluyente (Figueiredo et al., 2005).

Além disso, conforme Haydar et al. (2009), a aplicação do TPQA reduz o espaço da unidade de decantação primária, pois permite a aplicação de taxas de carregamento elevadas e, da mesma forma, reduz o espaço e os custos da unidade de tratamento biológico subsequente, já que elevada eficiência de remoção de matéria orgânica é alcançada no TPQA.

A eficiência dos diferentes procedimentos de tratamento de água e efluentes é influenciada por inúmeras variáveis envolvidas no processo. A otimização desses processos, de modo a se obter o máximo benefício, poderia resultar em redução de custos financeiros, de energia e materiais (Nair et al., 2014). Grande parte dos estudos de otimização dos processos de coagulação e floculação utilizam métodos empíricos tradicionais nos quais a influência de uma variável é estudada, enquanto as outras permanecem com seus níveis constantes (*change one factor at a time*) (Ariffin et al., 2008; Nair et al., 2014).

Nessa abordagem de variar apenas um fator de cada vez, perde-se tempo e aumenta-se os custos inerentes ao procedimento, já que aumenta em muito o número de experimentos (Mason et al., 2003; Kakoi et al., 2017). Além disso, Trinh e Kang (2011) citam que, na

maioria dos casos, essa técnica é incapaz de determinar a combinação ótima dos níveis dos fatores em estudo, uma vez que não se determina o efeito de algumas das interações.

Por outro lado, nos sistemas de tratamento de água e efluentes existem inúmeras variáveis que interferem no processo, assim, a análise de todas as interações torna-se trabalhosa e requer muito tempo (Bashir et al., 2012). Desse modo, métodos de superfície de resposta (MSR) são empregadas para contornar esses problemas. As vantagens da aplicação de MSR incluem: a obtenção dos resultados com um menor número de experimentos, estimativa da interação entre os fatores em estudo e desenvolvimento de modelos matemáticos empíricos (Nair et al., 2014).

Segundo Teófilo e Ferreira (2006), o emprego de MSR para otimizar projetos experimentais baseia-se na construção de modelos matemáticos empíricos que, na maioria das vezes, empregam funções polinomiais lineares ou quadráticas para descrever o sistema em estudo e, conseqüentemente dão condições de explorar, isto é, modelar e deslocar, o sistema até sua otimização, que nada mais é do que encontrar os valores das variáveis que irão gerar a melhor resposta desejada, ou seja, encontrar a região ótima na superfície definida pelos fatores em estudo (Teófilo e Ferreira, 2006).

Alguns critérios são desejáveis na escolha de um planejamento experimental construído para estimar coeficientes, segundo algum modelo aproximado, sendo os principais: fornecer condições de avaliação dos coeficientes e do modelo, isto é, da regressão e da falta de ajuste e proporcionar boa estimativa para todos os coeficientes, exigindo poucos experimentos (Box e Draper, 1987; Myers e Montgomery, 2002; Teófilo e Ferreira, 2006).

Dentre os planejamentos experimentais, o Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) e a Matriz de Doehlert são as classes de planejamentos mais utilizadas para ajustar modelos quadráticos, visto que apresentam todos os critérios desejáveis descritos acima, além de outros (Teófilo e Ferreira, 2006).

Por outro lado, Najib et al. (2017) destacam que, os planejamentos mais utilizados para ajustar modelos de segunda ordem são os fatoriais 3^k , onde k representa o número de fatores testados, o DCCR e o planejamento Box-Behnken, sendo que o último é utilizado somente quando o número de fatores em estudo for maior ou igual a três. Em conformidade com Najib et al. (2017), em uma extensa busca efetuada na literatura, encontraram-se poucos estudos de otimização envolvendo a matriz de Doehlert, quando comparado ao número de estudos encontrados envolvendo o DCCR, o que indica que o planejamento está pouco difundido entre os pesquisadores. Além disso, existem poucos programas computacionais

disponíveis, comerciais ou gratuitos, que disponibilizam algoritmos para cálculos do planejamento Doehlert.

O DCCR foi introduzido por Box e Wilson em 1951 como alternativa ao planejamento fatorial completo, que necessitava de muitos experimentos para um baixo número de fatores (Box e Wilson, 1951). O planejamento composto central consiste em um planejamento fatorial completo de dois níveis, um ponto central, no qual os ensaios serão repetidos, a fim de se estimar a variância residual e um planejamento adicional, que são os pontos axiais, localizados a uma distância α do centro, onde $\alpha = k^{1/2}$, sendo k o número de fatores estudados (Nair et al., 2014).

O número de experimentos no DCCR, caso seja empregado um fatorial completo é dado pela expressão $2^k + 2k + Pc$, onde k é o número de fatores e Pc o número de repetições no ponto central. O valor de α varia conforme o número de fatores a ser testado, e necessitam ser decodificados para os valores experimentais dos níveis das variáveis a serem estudadas, assim utiliza-se a Equação 4.1, conforme descreve Teófico e Ferreira (2006).

$$x_i = \frac{z_i - \bar{z}}{\frac{\Delta z}{2}} \quad (\text{Eq. 4.1})$$

em que x_i é o valor codificado do planejamento, z_i o valor experimental do nível, \bar{z} o valor médio entre os níveis mais (+) e menos (-), que é exatamente o valor do nível zero (0) e Δz é a diferença entre os níveis mais (+) e menos (-).

O DCCR proporciona eficiência bastante elevada para até cinco ou seis fatores, acima disso a eficiência diminui rapidamente (Nair et al., 2014). A eficiência de um planejamento experimental é dada pela relação entre o número de coeficientes da equação (p) e o número de corridas experimentais (n), desse modo, a eficiência do DCCR será sempre menor do que do Doehlert para um mesmo número de p , já que n do DCCR é sempre maior.

A Matriz de Doehlert foi apresentada por David H. Doehlert em 1970, e é uma ferramenta útil e atrativa aos planejamentos experimentais de segunda ordem (Doehlert, 1970; Teófilo e Ferreira, 2006). Entre os planejamentos experimentais é considerada a ferramenta mais eficiente, para qualquer número de fatores estudados, para mapear espaços estatísticos e obter o máximo de informações com o mínimo de experimentos, além de ser facilmente aplicáveis (Ferreira et al., 2004).

Os projetos Doehlert compreendem projetos experimentais com os quais diferentes fatores podem ser estudados em diferentes números de níveis (Semren et al., 2018).

Para duas variáveis, a matriz de Doehlert consiste de um ponto central e mais seis pontos adicionais formando um hexágono regular, o que descreve um domínio circular (Teófilo e Ferreira, 2006). O número de experimentos necessários é calculado conforme a expressão $k^2 + k + Pc$, onde k representa o número de fatores estudados e Pc o número de repetições no ponto central, portanto, dá um menor número de corridas do que o DCCR. Cada planejamento da matriz Doehlert é definido considerando o número de variáveis e o valor codificado (x_i) da matriz, a relação entre os valores experimentais e os valores codificados é apresentada em Teófilo e Ferreira (2006) e conforme a Equação 4.2,

$$x_i = \left(\frac{z_i - z_i^0}{\Delta z_i} \right) \beta_d \quad (\text{Eq. 4.2})$$

Em que x_i é o valor codificado para o nível do fator i ; z_i é o valor experimental; Δz_i é a distância entre o valor experimental no ponto central e o experimental no nível superior ou inferior, β_d é o maior valor limite codificado na matriz para cada fator e, z_i^0 é o valor experimental no ponto central.

Diversos autores empregaram em seus estudos a matriz de Doehlert e o DCCR para otimização das condições de tratamento de águas residuárias (Ouejhani et al., 2008; Hammami et al., 2009; Najib et al., 2017; Kakoi et al., 2017; Tyagi et al., 2018), entretanto, conforme apresentado por Nair et al. (2014) e já citado anteriormente, a maioria dos estudos utilizam o DCCR e o planejamento de Box-Behnken na otimização das condições de tratamento de efluentes.

Há divergência na literatura em relação à aplicação da matriz de Doehlert quanto à robustez do sistema. Conforme Nair et al. (2014), embora o planejamento Doehlert seja descrito na literatura, esses projetos raramente são utilizados no campo do tratamento de água e águas residuárias quando comparados ao planejamento composto central e ao planejamento de Box-Behnken, uma vez que os dois últimos são mais simples e robustos. Montgomery et al. (2010), ainda, citam que os planejamentos com a matriz Doehlert não são rotativos, enquanto os projetos compostos centrais são rotativos.

Em contrapartida, os planejamentos Doehlert são alternativos e muito úteis para modelos de segunda ordem, facilmente aplicados para otimizar variáveis e oferecem vantagens em relação aos planejamentos DCCR e Box-Behnken, pois, precisam de menos experimentos, são mais eficientes e é mais fácil chegar na região ótima com menor número de corridas, já que o domínio da vizinhança é facilmente explorado pelo ajuste de poucos

experimentos (Doehlert, 1970; Massart et al., 2003; Ferreira et al., 2004; Teófilo e Ferreira, 2006).

Assim, mediante o exposto, este trabalho buscou otimizar o tratamento de efluente lácteo sintético comparando dois métodos de superfície de resposta: o delineamento composto central rotacional e a matriz de Doehlert, aplicando dois coagulantes orgânicos, de modo a avaliar o ajuste dos modelos aos dados, a capacidade de predição, a significância, a falta de ajuste, a variância residual e a validação dos modelos matemáticos gerados em cada planejamento, ademais, verificou-se se é possível encontrar o mesmo ponto ótimo para a remoção da turbidez, demanda química de oxigênio e compostos UV₂₅₄, utilizando ambos os planejamentos experimentais, dentro da mesma condição de contorno testada.

4.2 MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi conduzido no Laboratório de Instrumentação, no Centro de Referência em Recursos Hídricos do Departamento de Engenharia Agrícola da Universidade Federal de Viçosa (UFV), em Viçosa-MG.

4.2.1 Água residuária

Devido à grande variabilidade das características do efluente gerado na indústria de laticínios, optou-se por utilizar efluente sintético de laticínios (ELS), obtendo assim, melhor controle sobre o processo estudado, além de permitir posterior replicabilidade e comparação.

O ELS foi preparado seguindo a formulação adaptada de Healy et al. (2007). Esta formulação, proposta pelos referidos autores, caracteriza satisfatoriamente a água residuária de laticínios, que não possui em sua composição o soro proveniente da fabricação de queijo. As seguintes substâncias foram utilizadas: Leite em pó integral (28800 mg); glicose (48 mg); $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (54000 mg); NH_4Cl (11666 mg); $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (18000 mg); NaHCO_3 (31200 mg); $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (12000 mg); $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (480 mg); $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (480 mg); $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (720 mg). Essas substâncias foram dissolvidas em 20 L da água de abastecimento público resultando em, aproximadamente, de $3037,5 \text{ mg L}^{-1}$ de DQO.

A composição do leite em pó integral utilizado é apresentada na Tabela 4.1, enquanto a caracterização do ELS é apresentada na Tabela 4.2.

Tabela 4.1. Caracterização do leite em pó integral utilizado na pesquisa

Substância	Quantidade para cada 100 g do leite
Carboidratos	38,1 g
Proteínas	26,2 g
Gorduras totais	26,9 g
Gorduras saturadas	15,0 g
Gorduras <i>trans</i>	Não contém
Fibra alimentar	Não contém
Sódio	365,4 mg
Cálcio	946,2 mg
Ferro	20,0 mg
Zinco	9,2 mg
Vitamina A	865,4 μg
Vitamina D	6,9 μg
Vitamina C	65,4 mg

Tabela 4.2. Características do efluente sintético utilizado

Parâmetro	Unidade	Valor
pH	adimensional	7,5 ($\pm 0,1$)
DQO	mg L ⁻¹	3037,5 (± 20)
DBO	mg L ⁻¹	1283,3 (± 27)
Turbidez	UNT	698,0 ($\pm 9,4$)
Compostos orgânicos UV ₂₅₄	cm ⁻¹	1,119 ($\pm 0,2$)

Nota: DQO: demanda química de oxigênio; DBO: demanda bioquímica de oxigênio.

4.2.2 Planejamento experimental

No planejamento experimental foi avaliado o efeito de dois coagulantes orgânicos comerciais, na remoção da turbidez, DQO e compostos UV₂₅₄. Foram selecionadas como variáveis independentes a serem otimizadas a dosagem de coagulante e o pH do meio. O Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) e a matriz de Doehlert foram os planejamentos escolhidos para o processo de otimização.

4.2.2.1 Planejamento DCCR

O planejamento DCCR consistiu em um fatorial 2² mais quatro pontos axiais e cinco pontos centrais, totalizando 13 ensaios, realizados em sequência aleatória. Os níveis altos e baixos dos fatores foram escolhidos após ensaios preliminares. Na Tabela 4.3 encontra-se o esquema representativo deste arranjo com as respectivas codificações. Os pontos +1 e -1 foram escolhidos de maneira que os pontos axiais (+ α e - α) caíssem exatamente no ponto máximo e no mínimo de dosagem e pH estabelecidos na condição de contorno testada, de maneira que os dois delineamentos aplicados estivessem dentro do mesmo intervalo.

Tabela 4.3. Níveis codificados e reais das variáveis independentes no DCCR

Variáveis independentes	Níveis codificados e reais das variáveis independentes				
	- α	-1	0	+1	+ α
Dose (mg L ⁻¹)	0	7,3	25	42,7	50
pH	5,00	5,58	7,00	8,42	9,00

O valor de α foi calculado em função do número de variáveis independentes ($k = 2$), através da Equação 4.3:

$$\alpha = (2^k)^{1/4} = 1,414 \quad (\text{Eq. 4.3})$$

A geometria espacial do planejamento é mostrada na Figura 4.1.

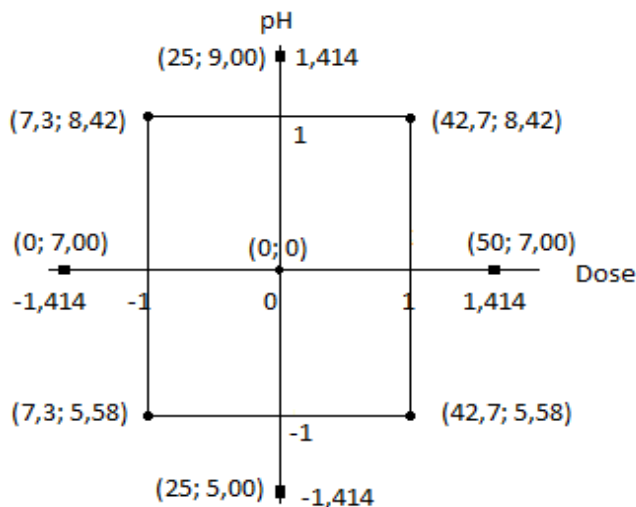


Figura 4.1. Geometria espacial do planejamento DCCR. Na parte inferior do eixo X têm-se os valores codificados de dosagem e, à direita do eixo Y, os valores codificados de pH. Cada ponto representa uma combinação dos níveis de dose e pH, apresentado em valores reais.

4.2.2.2 Planejamento Doehlert

No planejamento Doehlert o número de experimentos necessários foi calculado conforme a Equação 4.4:

$$N = k^2 + k + c \quad (\text{Eq. 4.4})$$

em que N é número de experimentos necessários; K é o número de variáveis a serem otimizadas; e c é o número de repetições no ponto central.

Optou-se por realizar o mesmo número de repetições no ponto central utilizado no DCCR, portanto, foram feitas cinco repetições. Assim, para dois fatores (dose e pH), o número total de corridas experimentais utilizando a matriz de Doehlert foi de onze. Na Tabela 4.4 encontram-se os níveis reais e codificados dos fatores estudados.

Tabela 4.4. Níveis codificados e reais das variáveis independentes na matriz Doehlert

Variáveis independentes	Níveis codificados e reais das variáveis independentes				
Dose	-1	-0,5	0	+0,5	+1
Dose (mg L ⁻¹)	0	12,5	25	37,5	50
pH	-0,866	0	+0,866		
pH	5,00	7,00	9,00		

Escolheu-se o pH como a variável a ser testada em apenas três níveis, uma vez que buscou-se avaliar o efeito dos coagulantes em pH ácido (5,00), neutro (7,00) e alcalino (9,00).

A geometria espacial da matriz de Doehlert é apresentada na Figura 4.2, onde cada vértice do hexágono representa um ponto experimental, além do ponto central.

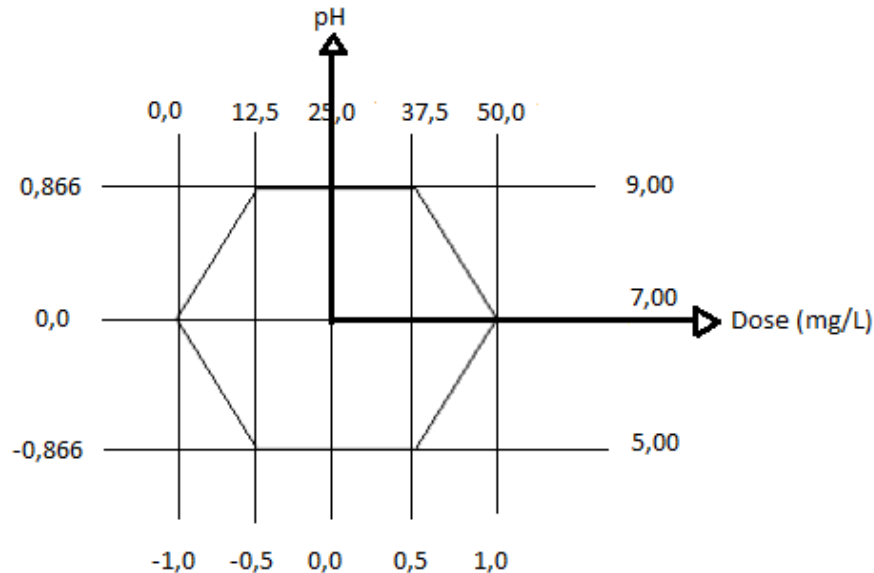


Figura 4.2. Geometria espacial dos ensaios da matriz Doehlert. Em Y têm-se os valores de pH codificados (à esquerda) e reais (à direita), e em X têm-se os valores codificados (inferior) e reais (superior) de dosagem de coagulante.

4.2.3 Procedimento experimental

4.2.3.1 Ensaios de coagulação e floculação

Os ensaios de coagulação e de floculação foram realizados em equipamento *jar test* analógico de três provas. Dois coagulantes orgânicos comerciais foram utilizados nos ensaios, o Tanfloc POP (TANAC S.A.) e a poliacrilamida (PAM) (MT C 250 P da Colina Química Nacional Ltda). Assim, para cada planejamento experimental foram utilizados dois coagulantes separadamente.

Os coagulantes foram dosados em uma balança analítica de alta precisão (modelo AS – 210, SCIENTECH), o Tanfloc foi utilizado na forma de pó, já a PAM foi utilizada na forma de solução. Para isso, pesou-se 1000,0 mg de PAM, que foi dissolvida em 100,0 mL de água destilada, obtendo, assim, uma solução com concentração de $10,0 \text{ g L}^{-1}$. A partir dessa solução retiraram-se alíquotas de 1,46; 2,50; 5,00; 7,50; 8,54 e 10,00 mL que foram adicionadas em 2

L de ELS, e equivaleram às dosagens de 7,3; 12,5; 25,0; 37,5; 42,7 e 50,0 mg L⁻¹, respectivamente. As dosagens foram adicionadas conforme o planejamento experimental.

O pH foi ajustado com soluções de ácido clorídrico e hidróxido de sódio 1:2 utilizando-se para isso um peagâmetro de bancada (modelo Q – 400A, QUIMIS). Os tempos de mistura e velocidade de agitação utilizados foram determinados mediante ensaios preliminares, sendo assim, após a adição do coagulante e ajuste do pH, o efluente foi agitado a 200 rpm para a dissolução do coagulante durante 1 min., após esse tempo, reduziu-se a velocidade de agitação para 30 rpm durante 15 min.

Após a floculação, o ELS foi transferido, manualmente, do béquer para a coluna de flotação, lentamente, para que não houvesse a quebra dos flocos formados.

4.2.3.2 Ensaios de Flotação

Nos ensaios de flotação foi utilizado o equipamento flotateste (218 – 3 FLOW, NOVA ÉTICA) composto por um compressor, uma câmara de saturação com ar e uma coluna, adaptada por Pereira (2017), com capacidade de 2 L.

As condições operacionais do sistema de flotação estão apresentadas na Tabela 4.5. Todos os parâmetros utilizados na flotação foram baseados em estudo feito por Pereira (2017).

Tabela 4.5. Condições operacionais do sistema de flotação utilizado

Parâmetros de controle do processo	Valores
Pressão de saturação (bar)	8,0
Razão de recirculação (%)	20,0
Velocidade de flotação (cm min ⁻¹)	10,0
Tempo de flotação (min)	5,0
Tempo de saturação (min)	2,0

Na condução da flotação, a câmara de saturação foi preenchida com água de abastecimento público até completar dois litros. Em seguida, ligou-se o compressor e ar foi injetado na parte inferior da câmara de saturação, sendo dissolvido em água até atingir a pressão de 8,0 bar, ajustada pela válvula reguladora de pressão. Ao atingir a pressão, a injeção de ar foi mantida na câmara de saturação durante um período de 2 min. Após esse período, abriu-se a válvula que liga a câmara de saturação à coluna de flotação para aplicação da água saturada, referente à razão de recirculação, neste procedimento um tempo de, aproximadamente, 30 s foi requerido.

Ao atingir a razão de recirculação, fechou-se a válvula aguardando-se o tempo de 5 min. para o processo de flotação das partículas. Em seguida, uma amostra de 1 L foi coletada na parte inferior da coluna para análise da turbidez, DQO e compostos UV₂₅₄.

O esquema dos ensaios de coagulação/floculação e flotação pode ser visto na Figura 4.3.

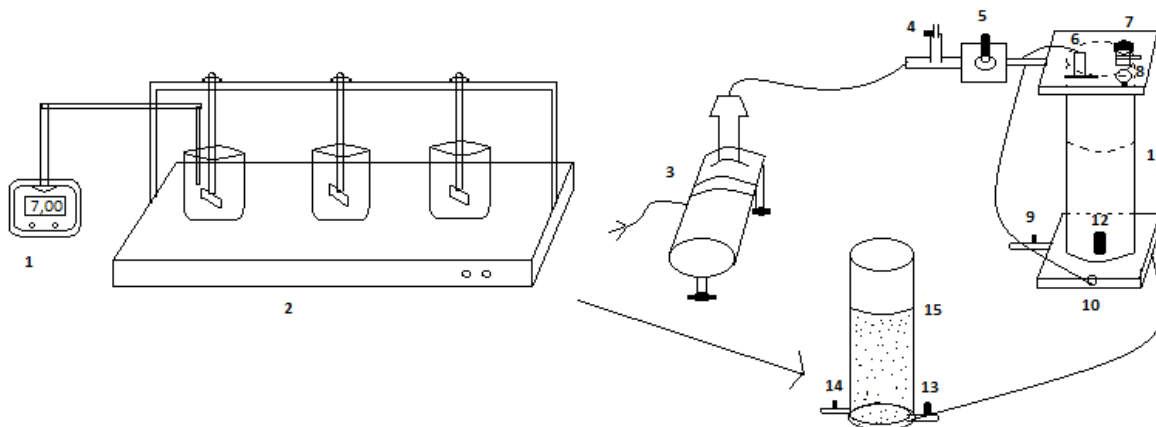


Figura 4.3. Aparato experimental utilizado nos ensaios. (1) peagômetro, (2) equipamento *jar test*, (3) compressor, (4) válvula de segurança, (5) manômetro, (6) entrada de ar, (7) válvula de alívio de pressão, (8) manômetro, (9) entrada de água, (10) entrada de ar, (11) câmara de saturação de ar/água, (12) pedra porosa, (13) válvula reguladora de entrada de água saturada, (14) ponto de coleta de amostra (15) câmara de flotação.

4.2.4 Determinações analíticas

Todas as variáveis foram determinadas seguindo os procedimentos descritos em APHA (2017). A turbidez, a DQO e os compostos UV₂₅₄ do efluente foram medidos antes e após o tratamento para a obtenção dos respectivos valores removidos e de eficiência de remoção. As medidas de turbidez foram efetuadas utilizando-se um turbidímetro portátil (modelo A03010, THERMO), já a DQO foi determinada pelo método do refluxo fechado, efetuando-se as leituras em um espectrofotômetro (modelo 700 plus, FEMTO) no comprimento de onda 600 nm.

Para a determinação dos compostos orgânicos UV, leu-se a absorvância no comprimento de onda 254 nm, utilizou-se um espectrofotômetro (modelo 700 plus, FEMTO) e uma cubeta de quartzo de 1 cm. Nesta análise específica, a amostra foi filtrada, utilizando filtros de microfibras de vidro de 1,00 µm e 45 mm de diâmetro (Whatman GF/A), com o

objetivo de controlar as variações que podem existir relacionadas à presença de partículas em suspensão. A Equação 4.5 foi utilizada para o cálculo da absorvância 254 nm:

$$UV_{254} = \frac{A}{b} * D \quad (\text{Eq. 4.5})$$

em que UV_{254} é a absorvância UV em cm^{-1} ; b é o caminho óptico, cm; A é a média da absorvância medida; e D é fator de diluição.

A eficiência de remoção da DQO, turbidez e compostos orgânicos UV_{254} foi determinada conforme a Equação 4.6, proposta por Couto et al. (2004). Já os valores removidos foram obtidos por meio da Equação 4.7:

$$\varepsilon (\%) = \left(1 - \frac{XV}{X_0V_0} \right) * 100 \quad (\text{Eq. 4.6})$$

$$R = X_0V_0 - XV \quad (\text{Eq. 4.7})$$

em que ε é a eficiência relativa de remoção em %; R é a turbidez removida em UNT, DQO removida em mg L^{-1} ou compostos UV_{254} removidos em cm^{-1} ; X é a turbidez em UNT, DQO em mg L^{-1} ou compostos UV_{254} em cm^{-1} do ELS no fim do processo; V é o volume de ELS tratado obtido no final do processo considerando o volume recirculado em L; X_0 é a turbidez em UNT, DQO em mg L^{-1} ou compostos UV_{254} em cm^{-1} do ELS no início do processo; e V_0 é o volume de ELS a ser tratado no início do processo em L.

4.2.5 Análise estatística

Os dados obtidos foram submetidos à análise de variância (ANOVA) para estimar os parâmetros estatísticos e avaliou-se a predição ou não dos modelos. Utilizaram-se os programas *Statgraphics Centurion XVI.II*, *MINITAB 17* e planilhas de Excel confeccionadas por Teófilo e Ferreira (2006) e Oliveira (2017) para o processamento dos dados e elaboração dos gráficos.

Os efeitos principais, efeito da interação e efeitos quadráticos foram avaliados ao nível de 5% de significância. A capacidade de predição dos modelos foi avaliada com base na significância dos modelos de regressão ($p \leq 0,05$), falta de ajuste ($p > 0,05$), coeficiente de determinação (R^2), coeficiente de determinação ajustado (R^2_{ajustado}) e análise residual.

Os valores experimentais foram comparados com os valores preditos pelos modelos. Gráficos de contorno e superfícies de resposta foram gerados para avaliação do desempenho do Tanfloc e PAM na remoção da turbidez, DQO e compostos UV₂₅₄.

A otimização foi feita com auxílio da função *Multiple Response Optimization* e da função de desejabilidade. Os modelos foram validados por meio de três ensaios independentes. Em um foi estabelecido as mesmas condições do ensaio ótimo e, nos outros dois, níveis aleatórios de dose e pH, obtidos por meio de sorteio e diferentes das condições testadas para a obtenção dos modelos. Em seguida, experimentalmente, avaliou-se a remoção das variáveis estudadas nas mesmas condições estabelecidas para a validação e compararam-se os valores obtidos experimentalmente com os valores obtidos por meio dos modelos ajustados.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1 Resultados experimentais

Os resultados obtidos nas corridas experimentais de remoção de turbidez, DQO e compostos UV₂₅₄, bem como, a eficiência de remoção, de acordo com o planejamento experimental podem ser visualizados nas Tabelas 4.6 e 4.7 quando se aplicou o coagulante PAM.

Tabela 4.6. Planejamento experimental do DCCR em níveis reais e codificados das variáveis independentes e valores de turbidez, DQO e compostos UV₂₅₄ removidos, seguidos da eficiência de remoção, aplicando o coagulante PAM

Ensaio	Valores codificados		Valores reais		Turbidez removida (UNT)	DQO removida (mg L ⁻¹)	Compostos UV ₂₅₄ removidos (cm ⁻¹)
	Dose	pH	Dose (mg L ⁻¹)	pH			
1	1	1	42,7	8,42	611,2 (87,6%)	1996,0 (65,7%)	0,794 (71,0%)
2	1	-1	42,7	5,58	662,0 (94,8%)	2186,0 (72,0%)	0,941 (84,1%)
3	-1	1	7,3	8,42	207,0 (29,7%)	617,0 (20,3%)	0,172 (15,4%)
4	-1	-1	7,3	5,58	257,6 (36,9%)	1120,0 (36,9%)	0,353 (31,6%)
5	0	1,414	25,0	9,00	518,8 (74,3%)	1164,0 (38,3%)	0,660 (59,0%)
6	1,414	0	50,0	7,00	684,8 (98,1%)	2394,0 (78,8%)	0,995 (89,0%)
7	-1,414	0	0	7,00	26,5 (3,8%)	462,0 (15,2%)	0,047 (4,2%)
8	0	-1,414	25,0	5,00	573,6 (82,2%)	1673,0 (55,1%)	0,741 (66,2%)
9	0	0	25,0	7,0	618,2 (88,6%)	1765,0 (58,1%)	0,756 (67,6%)
10	0	0	25,0	7,0	580,2 (83,1%)	1808,0 (59,5%)	0,747 (66,8%)
11	0	0	25,0	7,0	610,0 (87,3%)	1847,0 (60,8%)	0,761 (68,0%)
12	0	0	25,0	7,0	625,0 (89,5%)	1760,0 (57,9%)	0,825 (73,7%)
13	0	0	25,0	7,0	601,2 (86,1%)	1834,0 (60,4%)	0,834 (74,5%)

Tabela 4.7. Planejamento experimental da matriz de Doehlert em níveis reais e codificados das variáveis independentes e valores de turbidez, DQO e compostos UV₂₅₄ removidos, seguidos da eficiência de remoção, aplicando o coagulante PAM

Ensaio	Valores codificados		Valores reais		Turbidez removida (UNT)	DQO removida (mg L ⁻¹)	Compostos UV ₂₅₄ removidos (cm ⁻¹)
	Dose	pH	Dose (mg L ⁻¹)	pH			
	1	1	0	50,0			
2	0,5	0,866	37,5,0	9,0	569,6 (81,6%)	1832,0 (60,3%)	0,761 (68,0%)
3	-1	0	0,0	7,0	27,2 (3,2%)	467,0 (15,4%)	0,052 (4,6%)
4	-0,5	-0,866	12,5,0	5,0	392,0 (56,2%)	1250,0 (41,1%)	0,423 (37,8%)
5	0,5	-0,866	37,5	5,0	656,0 (94,0%)	2100,0 (69,1%)	0,899 (80,3%)
6	-0,5	0,866	12,5	9,0	288,8 (41,4%)	800,0 (26,3%)	0,237 (21,2%)
7	0	0	25,0	7,0	588,8 (84,4%)	1824,0 (60,0%)	0,747 (66,8%)
8	0	0	25,0	7,0	602,0 (86,2%)	1787,0 (58,8%)	0,755 (67,5%)
9	0	0	25,0	7,0	612,8 (87,8%)	1797,0 (59,2%)	0,761 (68,0%)
10	0	0	25,0	7,0	654,1 (93,7%)	1805,0 (59,4%)	0,833 (74,4%)
11	0	0	25,0	7,0	623,0 (89,3%)	1817,0 (59,8%)	0,825 (73,7%)

Uma vez que o objetivo foi comparar planejamentos estatísticos, é importante que os resultados encontrados nos pontos experimentais iguais sejam similares ou muito próximos dos encontrados em cada planejamento, de modo a minimizar a possibilidade de conclusões equivocadas. Assim, calculou-se o coeficiente de variação dos resultados de turbidez, DQO e compostos UV₂₅₄ removidos nos pontos que se repetem nos planejamentos. Dessa forma os seguintes coeficientes de variação foram encontrados nos seguintes pontos: a) dose de coagulante 0 em pH 7,00: 1,80% para turbidez, 0,76% para DQO e 7,00% para compostos UV₂₅₄; b) dose de PAM 50,0 mg L⁻¹ em pH 7,00: 0,3% para turbidez, 0,05% para DQO e 0,07% para compostos UV₂₅₄; e c) ponto central: 1,06% para turbidez; 0,11% para DQO e 0,09% para compostos UV₂₅₄.

Observa-se, portanto, que os coeficientes de variação obtidos foram muito baixos, o que indica que a variação em torno da média das observações obtidas nos planejamentos experimentais é muito baixa e, conseqüentemente, os resultados encontrados em ambos os planejamentos são homogêneos.

Além do coeficiente de variação, optou-se por calcular a média observada para cada variável, bem como, o desvio padrão dos resultados obtidos nos pontos centrais. Dessa forma,

encontrou-se como média e desvio padrão para turbidez, DQO e compostos UV₂₅₄ no planejamento DCCR os seguintes valores: 606,9 (\pm 17,39) UNT, 1802,8 (\pm 39,42) mg L⁻¹ e 0,785 (\pm 0,041) cm⁻¹, respectivamente.

Por outro lado, no planejamento Doehkert foi encontrado como média e desvio padrão para turbidez, DQO e compostos UV₂₅₄, respectivamente: 616,1 (\pm 27,73) UNT, 1806,0 (\pm 14,90) mg L⁻¹ e 0,784 (\pm 0,041) cm⁻¹. Assim, verifica-se que os valores médios de cada planejamento estão próximos, o que já havia sido confirmado pelo baixo coeficiente de variação observado. Os valores obtidos nos pontos centrais refletem diretamente na falta de ajuste do modelo, apresentada na análise de variância, assim, os modelos obtidos em um planejamento podem se adequar melhor aos dados do que os obtidos no outro planejamento, o que será discutido posteriormente.

Verifica-se na Tabela 4.6 que o tratamento mais eficiente na remoção da turbidez obtido no planejamento DCCR foi o de número seis, no qual foi aplicado 50,0 mg L⁻¹ de PAM em pH 7,00. De maneira similar, no planejamento Doehkert foi encontrado como melhor tratamento para a remoção dos poluentes as mesmas condições de dosagem e pH, isto é, a dosagem de 50,0 mg L⁻¹ de PAM em pH 7,00; onde foi observada redução da turbidez, DQO e compostos UV₂₅₄ de 99,0; 78,7 e 88,8%, respectivamente (Tabela 4.7).

Nas Tabelas 4.8 e 4.9 são apresentados os resultados obtidos nos planejamentos DCCR e Doehkert, respectivamente, quando se aplicou o Tanfloc na coagulação.

Aplicando o coagulante Tanfloc, no planejamento DCCR (Tabela 4.8), a melhor condição encontrada para a remoção dos poluentes foi em pH 5,58 com 42,7 mg L⁻¹ de coagulante. Nessa condição 675 UNT, 1993 mg L⁻¹ e 0,838 cm⁻¹ de turbidez, DQO e compostos UV₂₅₄ foram removidos do ELS, o equivalente a 96,7; 65,6 e 74,9% em termos de eficiência de remoção, respectivamente.

De maneira semelhante, no planejamento Doehkert a melhor condição para remoção de poluentes também foi observada com a maior dosagem de coagulante estudada em condição ácida, isto é, 37,5 mg L⁻¹ em pH 5,00. Nessa condição 660,0 UNT, 1390,5 mg L⁻¹ de DQO e 0,885 cm⁻¹ de compostos UV₂₅₄ foram removidos, o equivalente a 94,6; 45,8 e 79,1% em termos de eficiência de remoção. Embora os pontos testados tenham sido diferentes, ressalta-se que ambos correspondem ao mesmo ponto na matriz experimental (1, -1), o que conferiu resultados semelhantes, exceto para a DQO, que teve baixa eficiência de remoção na condição de 37,5 mg L⁻¹ em pH 5,00.

Tabela 4.8. Planejamento experimental do DCCR em níveis reais e codificados das variáveis independentes e valores de turbidez, DQO e compostos UV₂₅₄ removidos, seguidos da eficiência de remoção, aplicando o Tanfloc

Ensaio	Valores codificados		Valores reais		Turbidez removida (UNT)	DQO removida (mg L ⁻¹)	Compostos UV ₂₅₄ removidos (cm ⁻¹)
	Dose	pH	Dose (mg L ⁻¹)	pH			
1	1	1	42,7	8,42	348,8 (50,0%)	1188,5 (39,1%)	0,688 (61,5%)
2	1	-1	42,7	5,58	675,0 (96,7%)	1993,0 (65,6%)	0,838 (74,9%)
3	-1	1	7,3	8,42	150,4 (21,5%)	409,0 (13,5%)	0,153 (13,7%)
4	-1	-1	7,3	5,58	320,2 (45,9%)	810,0 (26,7%)	0,567 (50,7%)
5	0	1,414	25,0	9,00	229,2 (32,8%)	1023,0 (33,7%)	0,607 (54,2%)
6	1,414	0	50,0	7,00	500,0 (71,6%)	1748,5 (57,6%)	0,765 (68,3%)
7	-1,414	0	0	7,00	30,8 (4,4%)	394,5 (13,0%)	0,071 (6,4%)
8	0	-1,414	25,0	5,00	690,0 (98,9%)	1614,5 (53,2%)	0,865 (77,3%)
9	0	0	25,0	7,0	305,6 (43,8%)	1544,5 (50,8%)	0,703 (62,9%)
10	0	0	25,0	7,0	367,6 (52,7%)	1453,5 (47,9%)	0,728 (65,1%)
11	0	0	25,0	7,0	313,2 (44,9%)	1468,5 (48,3%)	0,713 (63,7%)
12	0	0	25,0	7,0	349,2 (50,0%)	1559,5 (51,3%)	0,745 (66,6%)
13	0	0	25,0	7,0	335,6 (48,1%)	1491,5 (49,1%)	0,772 (69,0%)

Tabela 4.9. Planejamento experimental da Matriz Doehlert em níveis reais e codificados das variáveis independentes e valores de turbidez, DQO e compostos UV₂₅₄ removidos, seguidos da eficiência de remoção, aplicando o Tanfloc

Ensaio	Valores codificados		Valores reais		Turbidez removida (UNT)	DQO removida (mg L ⁻¹)	Compostos UV ₂₅₄ removidos (cm ⁻¹)
	Dose	pH	Dose (mg L ⁻¹)	pH			
1	1	0	50,0	7,0	435,0 (62,3%)	1822,5 (60,0%)	0,760 (67,9%)
2	0,5	0,866	37,5	9,0	405,0 (58,0%)	1300,5 (42,8%)	0,699 (62,5%)
3	-1	0	0,0	7,0	27,0 (3,9%)	365,5 (12,0%)	0,071 (6,4%)
4	-0,5	-0,866	12,5	5,0	680,0 (97,4%)	1000,0 (32,9%)	0,752 (67,2%)
5	0,5	-0,866	37,5	5,0	660,0 (94,6%)	1390,5 (45,8%)	0,885 (79,1%)
6	-0,5	0,866	12,5	9,0	161,0 (23,1%)	405,0 (13,3%)	0,317 (28,3%)
7	0	0	25,0	7,0	355,0 (50,9%)	1408,5 (46,4%)	0,693 (62,0%)
8	0	0	25,0	7,0	305,0 (43,7%)	1456,5 (48,0%)	0,728 (65,1%)
9	0	0	25,0	7,0	334,0 (47,9%)	1567,5 (51,6%)	0,696 (62,2%)
10	0	0	25,0	7,0	383,0 (54,9%)	1532,5 (50,5%)	0,765 (68,4%)
11	0	0	25,0	7,0	295,0 (42,3%)	1346,5 (44,3%)	0,772 (69,0%)

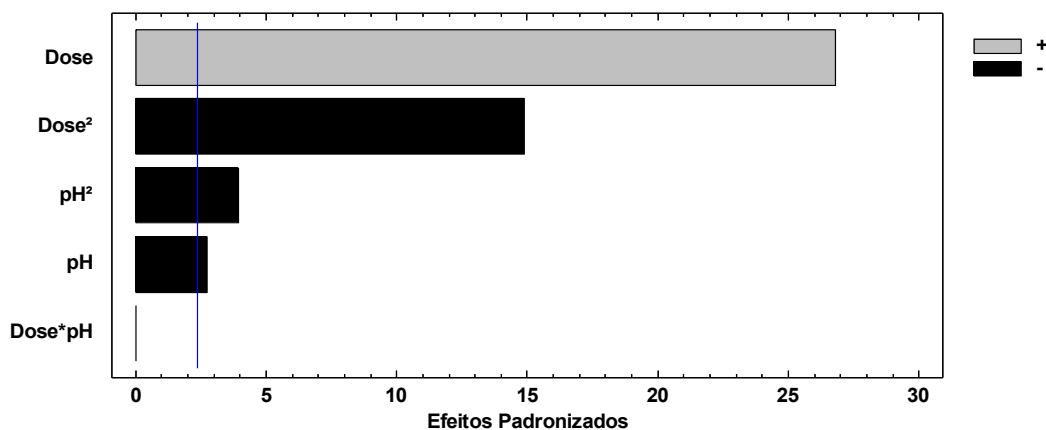
Os coeficientes de variação dos resultados de turbidez, DQO e compostos UV₂₅₄ removidos nos pontos que se repetem nos planejamentos foram calculados e os seguintes valores foram obtidos: a) dose de coagulante 0 em pH 7,00: 9,29% para turbidez, 5,39% para DQO e para os compostos UV₂₅₄ não houve variação, uma vez que os resultados obtidos nos planejamentos foram iguais; b) dose de Tanfloc 50,0 mg L⁻¹ em pH 7,00: 9,38% para turbidez, 2,93% para DQO e 0,46% para compostos UV₂₅₄; e c) ponto central: 0,04% para turbidez; 1,96% para DQO e 0,40% para compostos UV₂₅₄.

No ponto central, observa-se que no planejamento DCCR o valor médio de remoção de turbidez, DQO e compostos UV₂₅₄ foi de 334,2 UNT, 1503,5 mg L⁻¹ e 0,732 cm⁻¹, respectivamente, com desvio padrão de ±25,5; ±46,6 e ±0,027. Por outro lado, observa-se no planejamento Doehlert que as médias removidas, no ponto central, de turbidez, DQO e compostos UV₂₅₄ foram: 334,4 UNT, 1462,3 mg L⁻¹ e 0,728 cm⁻¹, respectivamente, com desvio padrão de ±36,1; ±89,9 e ±0,037, respectivamente. Da mesma forma que para o coagulante PAM, quando o Tanfloc foi aplicado verificou-se baixos coeficientes de variação dos dados obtidos nos planejamentos DCCR e Doehlert, o que confere similaridade dos resultados observados.

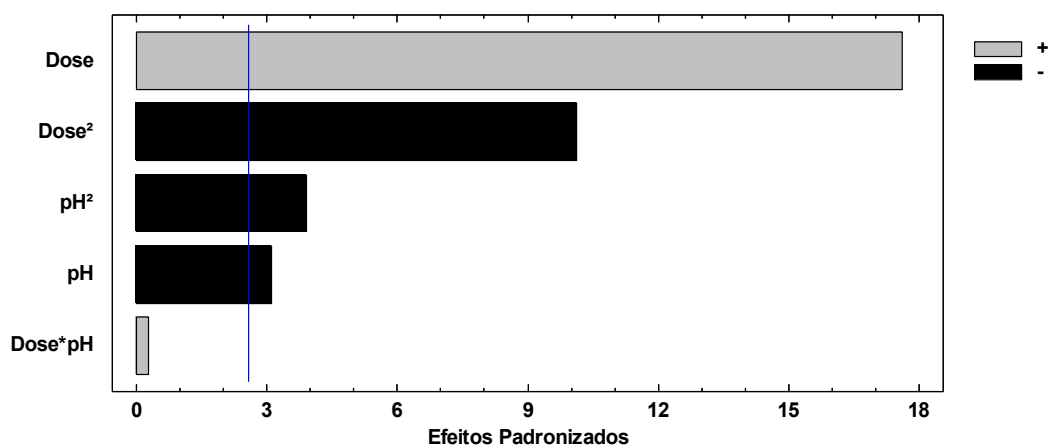
4.3.2 Análise da turbidez

4.3.2.1 Efeitos dos fatores

Na Figura 4.4 é mostrado o efeito dos fatores na remoção da turbidez utilizando o coagulante PAM. Na Figura 4.4A têm-se os efeitos obtidos no planejamento DCCR, já a Figura 4.4B representa os efeitos obtidos na matriz de Doehlert.



(a)



(b)

Figura 4.4. Efeitos de Pareto para Turbidez removida obtidos no DCCR (a) e no Doehlert (b) utilizando PAM.

De maneira geral, observa-se que os efeitos dos fatores foram semelhantes em ambos os planejamentos estatísticos. Os fatores cujas barras ultrapassam a linha vertical são significativos, estatisticamente, na remoção da turbidez a nível de 5% de significância. Assim, pode-se concluir que, em ambos os planejamentos, apenas a interação dose*pH não foi significativa ($p > 0,05$) na remoção da turbidez utilizando o coagulante PAM.

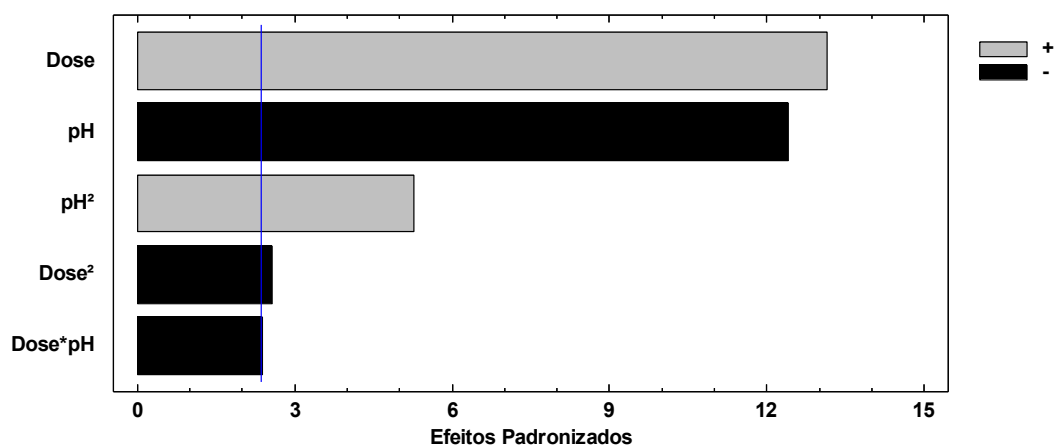
Em ambos os planejamentos foi observado que o aumento dos níveis de dosagem tem efeito positivo na remoção da turbidez, o que pode ser constatado pela coloração cinza da barra do fator dose, em ambas as Figuras 4.4A e 4.4B. Em outras palavras, pode-se dizer que maiores dosagens de coagulante favorecem a remoção da turbidez.

Em contrapartida, foi constatado que o aumento dos níveis de pH e das interações quadráticas não contribui para aumentar a eficiência de remoção da turbidez, expresso pela coloração preta das barras destes fatores. A diminuição da eficiência de remoção da turbidez à

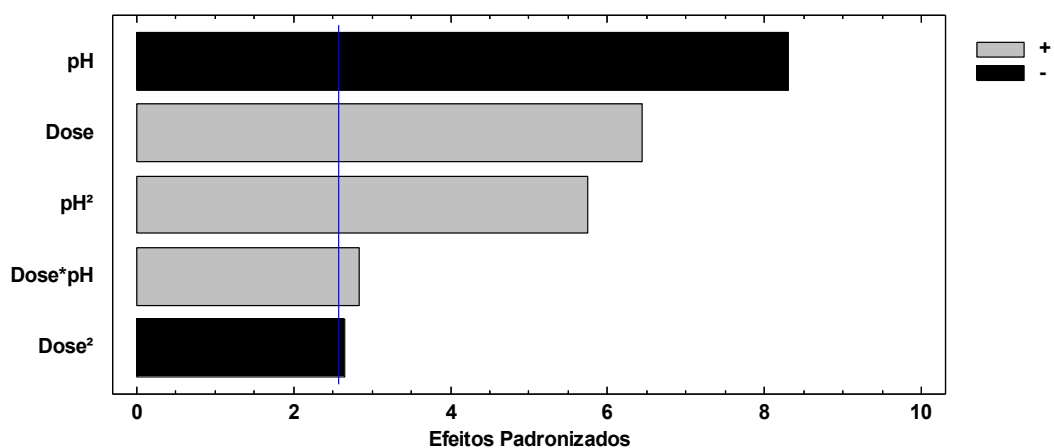
medida que o pH aumenta pode ser confirmada com base nos resultados apresentados nas Tabelas 4.6 e 4.7. Observa-se que, para as mesmas dosagens e variando o pH, em condições ácidas a eficiência de remoção foi bem superior do que em condições alcalinas.

Assim, comparando os gráficos de Pareto gerados nos planejamentos DCCR e Doehlert, pode-se concluir que ambos os planejamentos descreveram satisfatoriamente e, de maneira similar, os efeitos dos fatores na remoção da turbidez utilizando o coagulante PAM.

Já, os efeitos dos fatores na remoção da turbidez aplicando o coagulante Tanfloc são mostrados na Figura 4.5. Na Figura 4.5A são mostrados os efeitos obtidos no planejamento DCCR, e a Figura 4.5B representa os efeitos obtidos na matriz de Doehlert.



(a)



(b)

Figura 4.5. Efeitos de Pareto para Turbidez removida obtidos no DCCR (a) e no Doehlert (b) utilizando Tanfloc.

Diferentemente de quando o PAM foi aplicado, quando se utilizou o Tanfloc, observou-se discrepância entre planejamentos em relação ao efeito dos fatores. A Figura

4.5A, que representa os efeitos obtidos no DCC, mostra que o fator dose foi o fator mais significativo, ou seja, que mais contribuiu para a remoção da turbidez, em controvérsia, no planejamento Doehlert observou-se que o fator pH foi mais significativo do que o fator dose. Além disso, observou-se que no planejamento DCCR a interação dose*pH tem efeito negativo na remoção da turbidez, o contrário do observado no planejamento Doehlert, que mostrou efeito positivo da interação. Ademais, observou-se comportamento semelhante dos outros fatores em ambos os planejamentos.

Vale ressaltar que, em MSR os gráficos de Pareto são utilizados, prioritariamente, para selecionar as variáveis que exercem influência significativa na resposta estudada, assim, os fatores que são significativos são mantidos no modelo, do contrário, os fatores que não são significativos devem ser retirados, já que não causam prejuízos ao ajuste, além de conduzir a um aumento do coeficiente de determinação (R^2) conjuntamente com a diminuição do efeito residual (Montgomery, 2001).

Dessa forma, pode-se dizer que ambos os planejamentos descreveram de maneira satisfatória a significância dos fatores, de modo que os fatores significativos observados foram similares, sendo os mesmos mantidos nos modelos estatísticos de remoção de turbidez utilizando o Tanfloc.

4.3.2.2 ANOVA

Os resultados da análise de variância (ANOVA) dos dados de turbidez removida são apresentados nas Tabelas 4.10 e 4.11 para o coagulante PAM e para o Tanfloc, respectivamente.

Na Tabela 4.10, observa-se que a decomposição dos graus de liberdade proporcionou resultados semelhantes para os planejamentos estatísticos estudados. Como foi citado anteriormente, a interação por não ter sido significativa em ambos os planejamentos foi retirada do modelo, assim, a ANOVA foi realizada apenas para os fatores que apresentam contribuição na explicação da resposta.

Nota-se que, em ambos os delineamentos, o modelo de segunda ordem foi significativo na explicação dos resultados. Além disso, é possível verificar que os valores de *p-valor* dos parâmetros dos modelos obtidos em cada planejamento foram próximos, o que ratifica que ambos os planejamentos foram adequados na descrição dos resultados e na representatividade da magnitude de cada fator na explicação da resposta.

Observa-se que para ambos os modelos obtidos em cada planejamento, a falta de ajuste não foi significativa ($p \geq 0,05$), o que é ideal na obtenção de um modelo matemático. Teófilo e Ferreira (2006) explica que, em termos práticos, um modelo bem ajustado necessita ser significativo e ter uma falta de ajuste não significativa, assim, a maior parte da variação total das observações em torno da média deverá ser descrita pela equação da regressão e o restante ficará com os resíduos.

Tabela 4.10. Análise de variância dos dados de turbidez removida, para os planejamentos DCCR e Doehlert, utilizando PAM

FV	GL	DCCR				<i>p</i> -valor	GL	Doehlert			
		QM	F _{calc.}	F _{tab}	<i>p</i> -valor			QM	F _{calc.}	F _{tab}	<i>p</i> -valor
Modelo	4	125403,0	271,36*	3,84	<0,001*	4	101431,0	128,17*	4,53	<0,001*	
Dose	1	378296,0	818,60*	5,32	<0,001*	1	290101,0	366,58*	5,99	<0,001*	
pH	1	3997,0	8,65*	5,32	0,019*	1	8987,0	11,36*	5,99	0,015	
Dose ²	1	117139,0	253,48*	5,32	<0,001*	1	95601,0	120,80*	5,99	<0,001*	
pH ²	1	8272,0	17,90*	5,32	0,003*	1	14235,0	17,99*	5,99	0,005	
Resíduos	8	435,3				6	791,4				
F. Ajuste	4	1120,7	2,06 ^{ns}	6,39	0,251 ^{ns}	2	1150,8	1,88 ^{ns}	6,94	0,265 ^{ns}	
Erro Puro	4	263,9				4	611,7				
Total	12					10					

Nota: FV: Fonte de variação; GL: graus de liberdade; QM: quadrado médio; F_{calc.}: F calculado; F_{tab.}: F tabelado; F. Ajuste: falta de ajuste.

Além do *p*-valor, Bezerra et al. (2008) recomendam que seja analisado a estatística F, isto é, o teste F de Fischer, assim, os valores de F_{calculado} são comparados aos valores de F_{tabelado} para o nível de significância estudado, caso aquele seja maior que este, o modelo é considerado significativo. O mesmo também pode ser feito para a falta de ajuste, entretanto, para a validação do modelo, é necessário que o F_{calculado} para a falta de ajuste seja menor que o F_{tabelado}.

Levando em consideração essas informações, observa-se que o F_{calculado} para os modelos, tanto no planejamento DCCR quanto no planejamento Doehlert, foi maior que o F_{tabelado} (Tabela 4.10), dessa forma, considera-se os modelos significativos pela estatística F, a 5% de probabilidade. Barros Neto et al. (2007) citam que, um modelo de regressão bem ajustado deve apresentar a relação F_{calculado}/F_{tabelado} maior que quatro, fato que foi observado para os dois modelos obtidos. Os valores de F_{calculado} para a falta de ajuste foram menores que os valores de F_{tabelado}, tanto no DCCR quanto no Doehlert, o que confirma mais uma vez que os modelos se ajustaram bem aos dados, podendo ser utilizados para fins preditivos.

Na Tabela 4.11 encontra-se a ANOVA dos dados de turbidez removida para ambos os planejamentos aplicando o coagulante Tanfloc. Assim como na aplicação do PAM, quando se utilizou o Tanfloc não foi observada diferença relevante na ANOVA dos planejamentos estudados. Observa-se que a interação, embora significativa, pouco explica os resultados observados de remoção de turbidez, uma vez que o seu *p-valor* foi de 0,047 (próximo do nível de significância) no planejamento DCCR, entretanto, no planejamento Doehlert, a interação explica um pouco mais os resultados, já que o seu *p-valor* foi de 0,036. Assim como a interação, o efeito quadrático da dosagem tem pouca contribuição na explicação dos resultados quando comparada aos outros fatores, fato que foi observado em ambos os planejamentos.

O modelo de regressão quadrática foi significativo tanto no planejamento DCCR quanto no Doehlert, apresentando *p-valores* semelhantes. O $F_{\text{calculado}}$ do modelo foi maior que o F_{tabelado} , o que confirma a significância estatística do mesmo, além disso, a relação $F_{\text{calculado}}/F_{\text{tabelado}}$ foi superior a 4, atendendo aos critérios citados por Barros Neto et al. (2007).

A falta de ajuste dos modelos foi não significativa a 5% de significância, expressa pelo *p-valor* e pela estatística F, já que $F_{\text{calculado}}$ para a falta de ajuste foi menor que o F_{tabelado} (Tabela 4.11). Assim, pode-se concluir que ambos os planejamentos foram capazes de gerar modelos de segunda ordem, significativos a 5% de probabilidade e que descrevem satisfatoriamente a remoção da turbidez do ELS aplicando o coagulante Tanfloc.

Tabela 4.11. Análise de variância dos dados de turbidez removida, para os planejamentos DCCR e Doehlert, utilizando Tanfloc

FV	DCCR					Doehlert				
	GL	QM	$F_{\text{calc.}}$	F_{tab}	<i>p-valor</i>	GL	QM	$F_{\text{calc.}}$	F_{tab}	<i>p-valor</i>
Modelo	5	79410	75,13*	3,97	<0,001*	5	69518	32,05*	5,05	<0,001*
Dose	1	185060	175,08*	5,59	<0,001*	1	90133,3	41,55*	6,61	0,001*
pH	1	164643	155,76*	5,59	0,001*	1	149769,0	69,04*	6,61	<0,001*
Dose ²	1	6966	6,59*	5,59	0,037*	1	15273,7	7,04*	6,61	0,045*
pH ²	1	29804	28,20*	5,59	0,001*	1	71637,3	33,96*	6,61	0,002*
Dose*pH	1	6115	5,79*	5,59	0,047*	1	17424,0	8,03*	6,61	0,036*
Resíduos	7	1057				5	2169,2			
F. Ajuste	3	1599	2,46 ^{ns}	6,59	0,203 ^{ns}	1	5642,7	4,33 ^{ns}	7,71	0,106 ^{ns}
Erro Puro	4	650				4	1300,8			
Total	12					10				

Nota: FV: Fonte de variação; GL: grau de liberdade; QM: quadrado médio; $F_{\text{calc.}}$: F calculado; $F_{\text{tab.}}$: F tabelado; F. Ajuste: falta de ajuste.

Além da significância do modelo e da falta de ajuste, é importante analisar na obtenção de um modelo de regressão os coeficientes de ajuste do modelo (R^2 e $R^2_{ajustado}$), além do desvio padrão dos resíduos (S), que é a distância entre os valores dos dados e os valores ajustados. Assim, os dados dos modelos de remoção de turbidez ajustados, em função do coagulante aplicado e do planejamento experimental, são mostrados na Tabela 4.12.

Tabela 4.12. Dados dos modelos ajustados para turbidez removida

Coagulantes	Planejamento	S (UNT)	R^2	$R^2_{ajustado}$
PAM	DCCR	21,50	99,27%	98,90%
	Doehlert	28,13	98,86%	98,07%
Tanfloc	DCCR	32,51	98,15%	96,86%
	Doehlert	46,57	96,97%	93,95%

O desvio padrão observado nos planejamentos DCCR e Doehlert, empregando o coagulante PAM foi relativamente próximo, porém, no DCCR o valor foi menor, o que é ideal, pois o desvio padrão reflete o quão longe os valores de dados caem dos valores ajustados, assim, quanto menor o valor de S melhor o modelo descreve a resposta. Portanto, para ambos os coagulantes, no planejamento DCCR obteve-se menor desvio padrão, indicando melhor ajuste do modelo aos dados.

Os valores dos coeficientes de correlação (R^2) indicam que apenas 0,73; 1,14; 1,85 e 3,03% da variação total não pode ser explicada pelos modelos empíricos, obtidos com o coagulante PAM no DCCR e no Doehlert e com o coagulante Tanfloc nos planejamentos DCCR e Doehlert, respectivamente, o que é considerado satisfatório, pois quanto mais variação é explicada pelo modelo, mais perto os pontos de dados caem da linha de regressão ajustada.

Olmez (2009) cita que, quanto maior o R^2 , melhor será o modelo e menor será o erro, sendo que, modelos com valores de R^2 maior que 0,80 (80,0%) são mais confiáveis para fins preditivos. Uma vez que os valores de R^2 foram próximos a 100%, há indicativos de que os modelos poderão prever de maneira satisfatória novas observações. Os valores de R^2 obtidos podem ser usados para comparar os modelos dos diferentes planejamentos, uma vez que o número de preditoras de cada modelo ajustado foi o mesmo.

De maneira semelhante ao R^2 , o valor do coeficiente de ajustamento ($R^2_{ajustado}$), que é a porcentagem de variação na resposta que é explicada pelo modelo, ajustado para o número de preditoras do modelo em relação ao número de observações foi maior no planejamento DCCR

quando comparado ao Doehlert, para ambos os coagulantes. Assim, os modelos ajustados obtidos no planejamento DCCR explicaram maior variação na resposta.

4.3.2.3 Modelos matemáticos: geração e calibração

Os modelos matemáticos encontrados para a turbidez removida no planejamento DCCR e no Doehlert utilizando o coagulante PAM, em unidades não codificadas, e de segunda ordem, com os seus respectivos coeficientes estatísticos, estão apresentados nas Equações 4.8 e 4.9, respectivamente. Já os modelos ajustados de turbidez removida utilizando o Tanfloc são apresentados nas Equações 4.10 e 4.11 para o DCCR e o Doehlert, respectivamente. Estes modelos foram obtidos a partir de regressões quadráticas dos dados experimentais e os fatores não significativos foram retirados dos modelos ajustados, conforme citado anteriormente.

$$\text{Turbidez removida (UNT)} = -687,00 + 33,00 \cdot \text{Dose}_{\text{PAM}} + 223,70 \cdot \text{pH} - 0,4142 \cdot \text{Dose}_{\text{PAM}}^2 - 17,10 \cdot \text{pH}^2 \quad (\text{Eq. 4.8})$$

$$\text{Turbidez removida (UNT)} = -704,74 + 33,13 \cdot \text{Dose}_{\text{PAM}} + 238,34 \cdot \text{pH} - 0,4139 \cdot \text{Dose}_{\text{PAM}}^2 - 18,72 \cdot \text{pH}^2 \quad (\text{Eq. 4.9})$$

$$\text{Turbidez removida (UNT)} = 2082,00 + 24,53 \cdot \text{Dose}_{\text{TANFLOC}} - 516,60 \cdot \text{pH} - 0,1010 \cdot \text{Dose}_{\text{TANFLOC}}^2 + 32,46 \cdot \text{pH}^2 - 1,556 \cdot \text{Dose}_{\text{TANFLOC}} \cdot \text{pH} \quad (\text{Eq. 4.10})$$

$$\text{Turbidez removida (UNT)} = 3254,3 - 3,27 \cdot \text{Dose}_{\text{TANFLOC}} - 750,58 \cdot \text{pH} - 0,1654 \cdot \text{Dose}_{\text{TANFLOC}}^2 + 41,99 \cdot \text{pH}^2 + 2,640 \cdot \text{Dose}_{\text{TANFLOC}} \cdot \text{pH} \quad (\text{Eq. 4.11})$$

A calibração dos modelos matemáticos, isto é, a correlação entre os valores de turbidez removida obtida experimentalmente *versus* os valores preditos pelos modelos, é mostrada na Figura 4.6. Nesta figura observa-se que os modelos matemáticos gerados descrevem satisfatoriamente os resultados observados, conforme o planejamento e o coagulante aplicado. Portanto, estes modelos podem ser usados para descrever a remoção de turbidez do ELS de acordo com a variação dos níveis de dosagem e de pH.

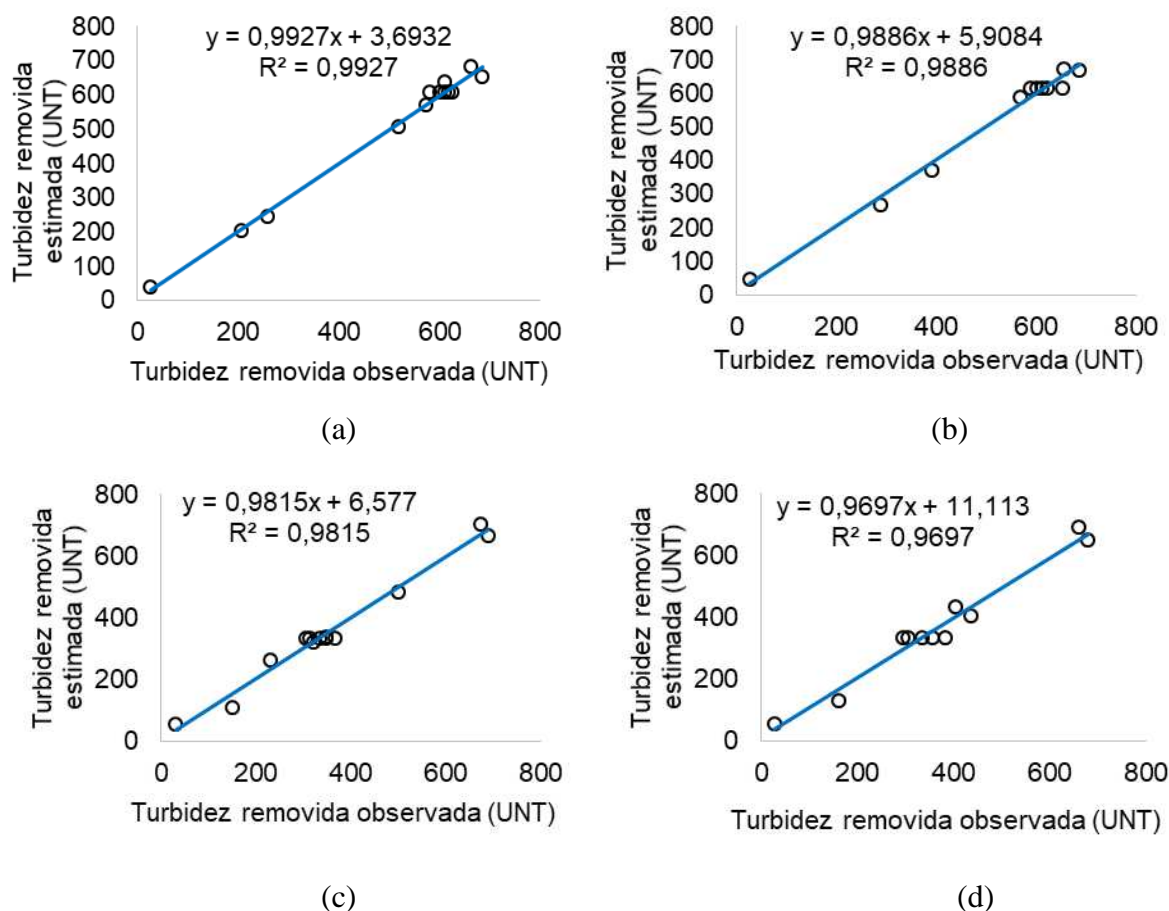


Figura 4.6. Gráficos de valores de turbidez removida (UNT) observados versus valores preditos pelos modelos ajustados, obtidos com a aplicação do coagulante PAM nos planejamentos DCCR (a) e Doehlert (b) e na aplicação do Tanfloc nos planejamentos DCCR (c) e Doehlert (d).

4.3.2.4 Análise residual

Outra forma de verificar se não há nada de errado com o modelo é analisar a distribuição dos resíduos. Assim, elabora-se um gráfico dos valores estimados pelo modelo com os valores da diferença entre os valores observados experimentalmente e seus respectivos valores estimados, se os resíduos não estiverem aleatoriamente distribuídos, deve-se investir em outros recursos para sua melhoria (Teófilo e Ferreira, 2006). Os gráficos de resíduos em função dos valores de turbidez removida estimada pelos modelos são mostrados na Figura 4.7.

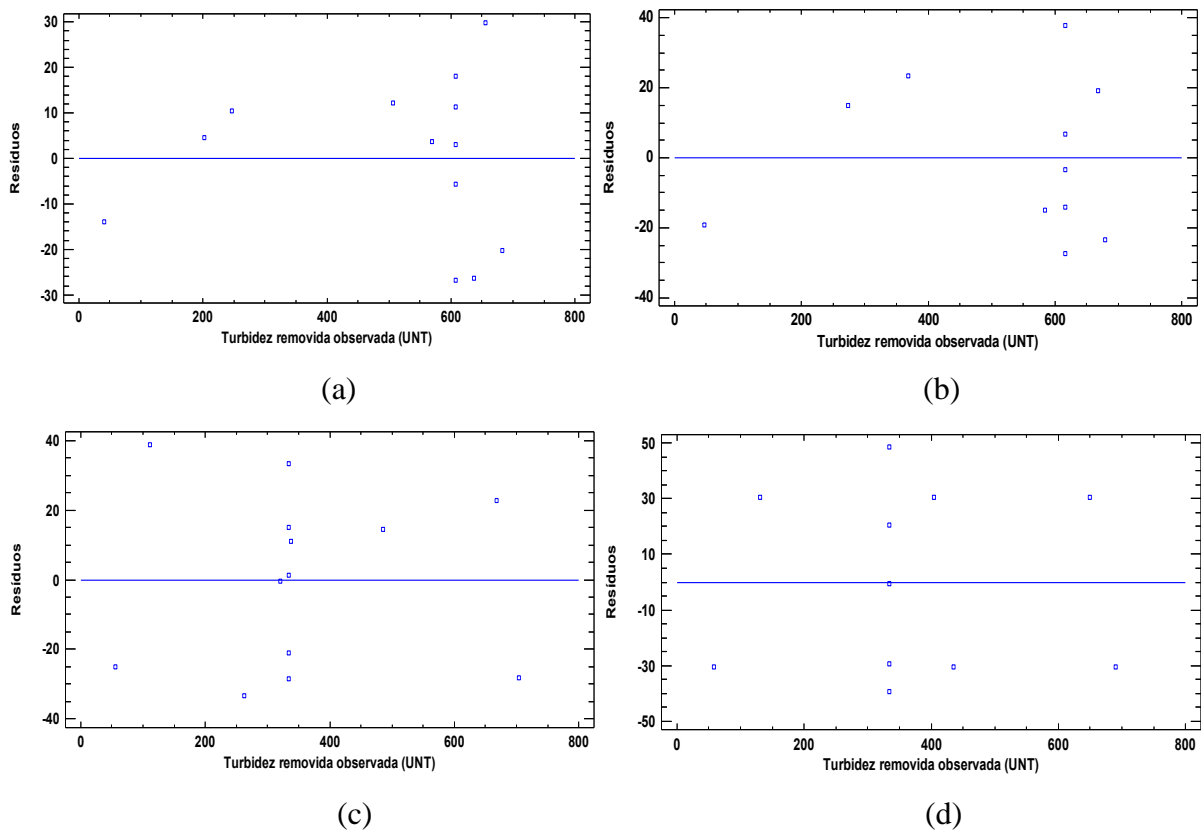


Figura 4.7. Resíduos observados em função da turbidez removida estimada pelos modelos utilizando o coagulante PAM nos planejamentos DCCR (a) e Doehlert (b) e utilizando o coagulante Tanfloc nos planejamentos DCCR (c) e Doehlert (d).

Observa-se, conforme a Figura 4.7, que os gráficos gerados no planejamento Doehlert (Figura 4.7B e 4.7D) apresentaram resíduos maiores que os gerados no DCCR, o que já era esperado, uma vez que os coeficientes de determinação do planejamento Doehlert foram menores que os coeficientes do DCCR.

Entretanto, ressalta-se que em ambos os planejamentos e na aplicação de ambos os coagulantes, os pontos foram aleatoriamente distribuídos em torno de zero, sem nenhum comportamento ou tendência, validando assim, a pressuposição da homocedasticidade da variância dos resíduos. Além disso, não foi observada nenhuma tendência entre os resíduos gerados em cada planejamento, o que indica que os mesmos são independentes. Ademais, a distribuição relativamente linear dos resíduos próximos da linha de tendência indica que os mesmos são normalmente distribuídos, o que confirma a aceitação dos modelos de regressão, conforme descreve Pereira et al. (2017).

4.3.2.5 Superfícies de resposta e gráficos de contorno

A partir dos modelos matemáticos foram geradas as superfícies de resposta e os gráficos de contorno, a fim de avaliar o desempenho dos coagulantes PAM e Tanfloc e os efeitos da dosagem e do pH na remoção da turbidez, conforme o planejamento utilizado.

Na Figura 4.8 apresentam-se as superfícies de resposta e os gráficos de contorno obtidos nos planejamentos DCCR e Doehlert empregando o coagulante PAM.

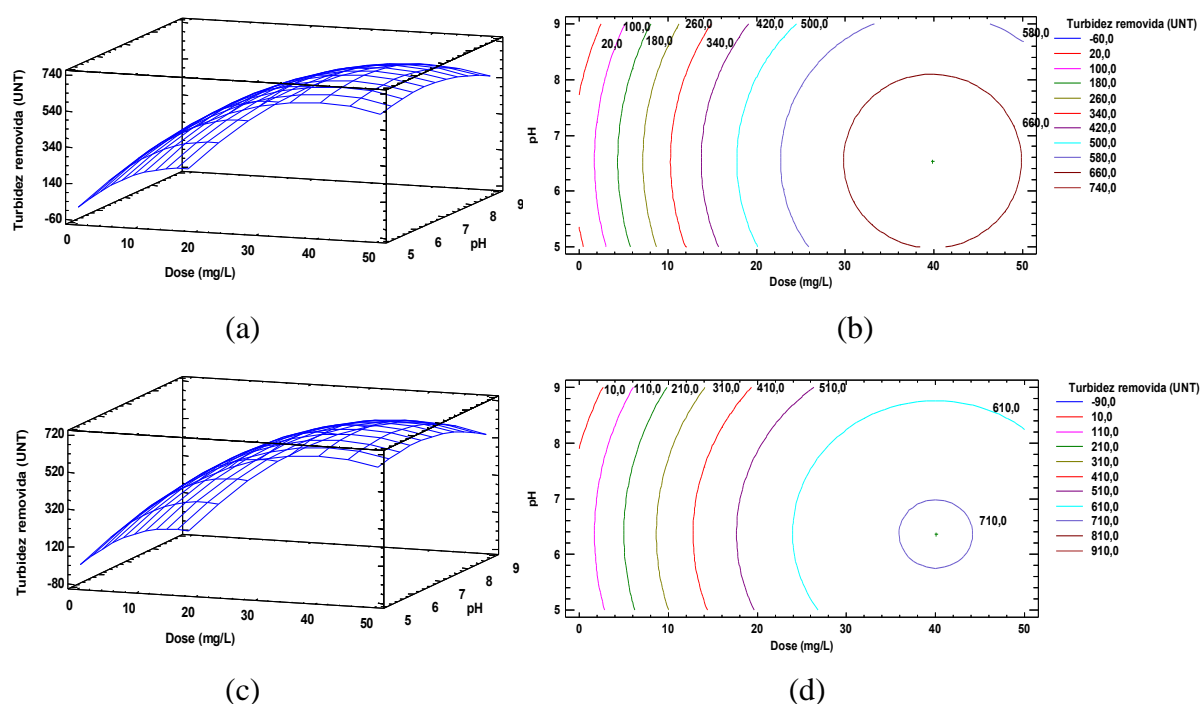


Figura 4.8. Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno (b) obtidos do planejamento DCCR e no planejamento Doehlert (c) e (d), para a remoção de turbidez com o coagulante PAM.

Os resultados apresentados na Figura 4.8 mostram que a eficiência de remoção da turbidez é diretamente influenciada pelo pH e, principalmente, pela dosagem de coagulante, tal como mostra o gráfico dos efeitos dos fatores, apresentado anteriormente. Ambos os planejamentos experimentais mostram resultados semelhantes de remoção de turbidez em função do pH e da dose de PAM aplicada.

Foi verificado que a melhor condição para a remoção de turbidez localiza-se na faixa de pH entre 6,50 e 7,00 e com dosagem de coagulante próxima a 40,00 mg L⁻¹. Dosagens de coagulante superiores a 40 mg L⁻¹ podem ocasionar diminuição da eficiência da remoção de turbidez no ELS por FAD, aplicando o PAM como coagulante. Esse resultado foi observado

tanto no planejamento DCCR quanto no Doehlert e pode ser visto nitidamente nas Figuras 4.8B e 4.8D.

Em conformidade com os resultados aqui apresentados, Ma et al. (2017) observaram que o excesso de dosagem de PAM no tratamento de águas residuárias tende a impedir o crescimento de flocos, podendo reduzir a eficiência de remoção dos mesmos e, conseqüentemente, a turbidez do meio permanece elevada.

No ponto ótimo do planejamento DCCR a remoção de turbidez estimada pelo modelo foi de 660,0 UNT, já no planejamento Doehlert o modelo estimou remoção de 710,0 UNT. Molossi et al. (2014) tratando efluentes de laticínios, cuja turbidez inicial foi de 44,8 UNT, com os coagulantes inorgânicos FeCl_3 (60,0 mg L⁻¹), $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (90,0 mg L⁻¹) e PAC (5,0 mg L⁻¹) observaram que a turbidez removida foi de 27,8; 34,7 e 37,01 UNT, respectivamente, em pH 7,8. Assim, para todos os coagulantes empregados por Molossi et al. (2014), verifica-se que a remoção foi menor que a encontrada nesse trabalho, tanto no planejamento DCCR quanto no Doehlert, mesmo os autores tendo utilizado dosagem de coagulante superior às estudadas neste trabalho.

O coagulante PAM apresenta ação de floculação semelhante à de polímeros convencionais utilizados no tratamento de água e efluentes, sendo assim, os mecanismos de remoção utilizando PAM podem ser descritos como desestabilização e neutralização de cargas das partículas coloidais carregadas negativamente, tornando-as instáveis, além de possuir ação coagulante em diversas faixas de pH (Beltrán-Heredia et al., 2011; Oladoja, 2015).

Na Figura 4.9 encontram-se as superfícies de resposta e os gráficos de contorno obtidos nos planejamentos DCCR e Doehlert empregando o coagulante Tanfloc.

O emprego do coagulante Tanfloc resultou em superfície de resposta onde o gráfico exhibe um sistema hiperbólico, isto é, um ponto de sela que, de acordo com Nair et al. (2014), é um ponto de inflexão entre um máximo relativo e um mínimo relativo e não é nem o ponto de máxima remoção e nem o ponto de mínima remoção. Nesse caso, na otimização, busca-se a melhor condição de dose e de pH que irão fornecer maior remoção de turbidez dentro da condição de contorno estudada.

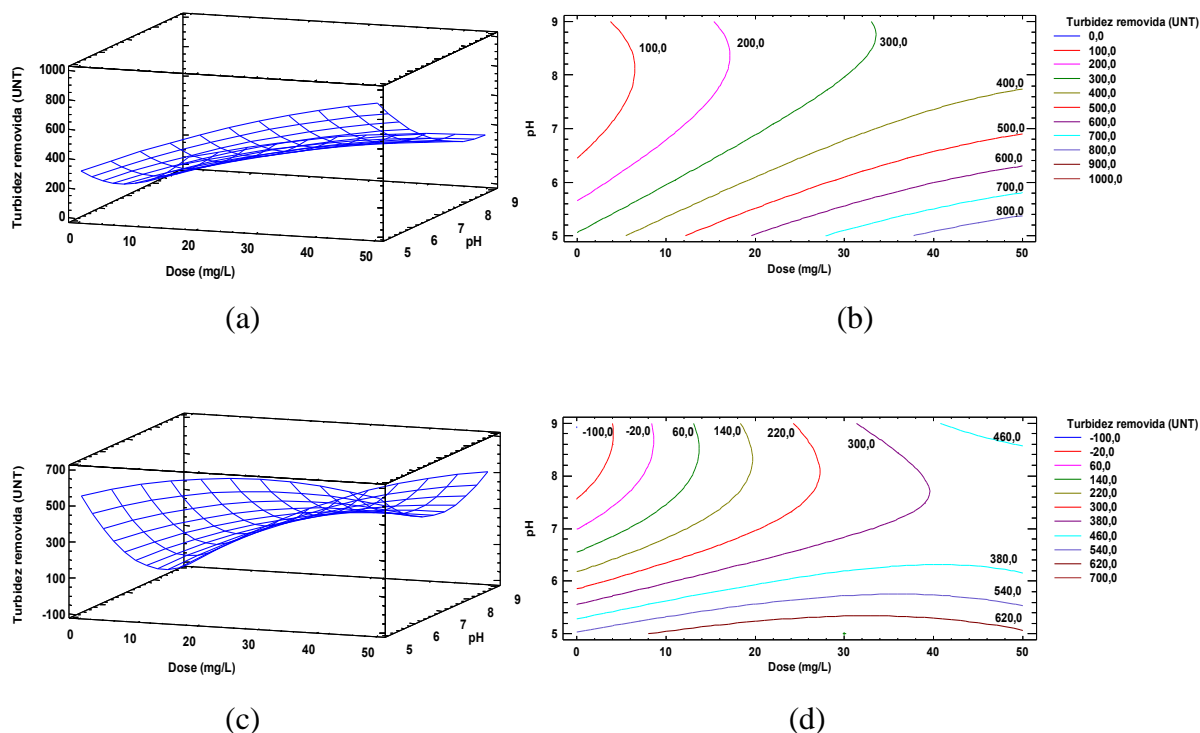


Figura 4.9. Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno (b) obtidos do planejamento DCCR e no planejamento Doehlert (c) e (d), para a remoção de turbidez com o coagulante Tanfloc.

Como pode ser observado na Figura 4.9, em ambos os planejamentos a melhor condição para a remoção da turbidez aplicando o Tanfloc foi em pH 5,00. Em se tratando da dosagem, no planejamento DCCR, verifica-se que a remoção máxima de turbidez (800,0 UNT) pode ser alcançada com dosagem de coagulante entre 40,0 e 50,0 mg L⁻¹ (Figura 4.9B). Por outro lado, o gráfico de contorno obtido no Doehlert (Figura 4.9D) mostra que, a remoção máxima de turbidez (620,0 UNT) pode ser conseguida com dose de coagulante entre 10 e 50 mg L⁻¹, desde que o pH seja mantido em 5,00.

Em concordância com os resultados encontrados neste estudo, Wolf et al. (2015) aplicando duas variedades do Tanfloc (SG e SH) no tratamento de efluentes lácteos por sedimentação observaram que os coagulantes foram capazes de remover mais de 90,0% da turbidez com 20,0 mg L⁻¹, sendo esta eficiência obtida em pH 6,00 para o Tanfloc SG em pH 5,00 para o Tanfloc SH.

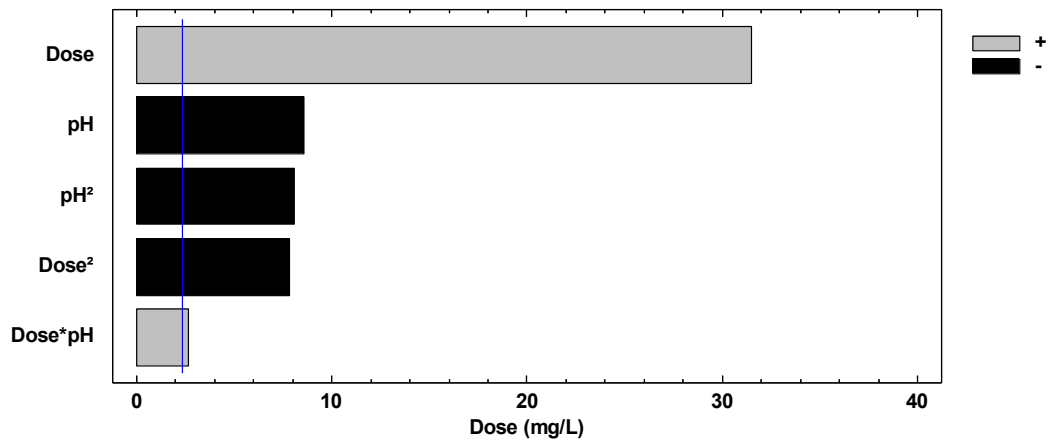
Conforme Pedroso et al. (2012), o Tanfloc é um polímero orgânico catiônico de baixo peso molecular, de origem vegetal e atua como coagulante, floculante e auxiliar de coagulação, atuando, principalmente, em sistemas de partículas coloidais, neutralizando cargas e formando pontes entre essas partículas, sendo este processo responsável pela

formação de flocos. Assim, quando o Tanfloc é adicionado na coagulação irá neutralizar as cargas superficiais das partículas presentes no efluente lácteo floculando-as, e através da sedimentação ou flotação as partículas podem ser removidas do meio.

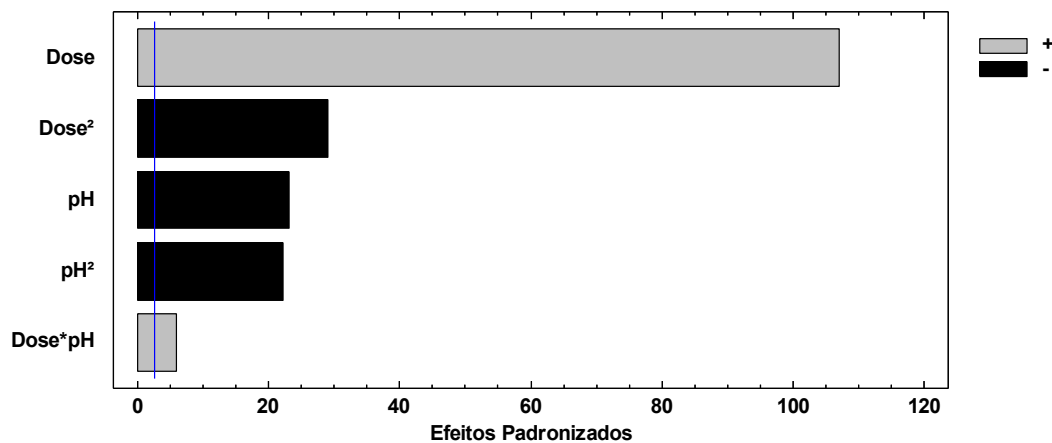
4.3.3 Análise da DQO

4.3.3.1 Efeito dos fatores

Na Figura 4.10 é mostrado o efeito dos fatores independentes na remoção da variável resposta DQO removida com a aplicação do coagulante PAM.



(a)



(b)

Figura 4.10. Efeitos de Pareto para DQO removida obtidos no DCCR (a) e no Doehlert (b), utilizando PAM como coagulante.

Conforme a Figura 4.10, os fatores cujas barras ultrapassam a linha vertical são significativos a 5% de significância. Assim, todos os fatores mostraram-se significativos na

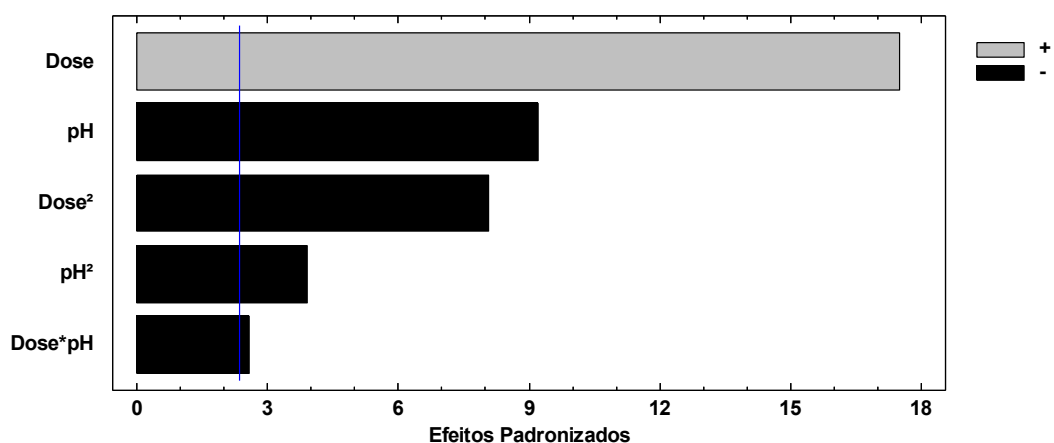
remoção da DQO em ambos os planejamentos, entretanto, alguns fatores são mais importantes que outros, expresso pelo tamanho da barra, como é o caso da dose de coagulante.

Vale ressaltar que, na remoção da DQO empregando o coagulante PAM, os resultados obtidos nos planejamentos estatísticos foram similares, isto é, no que se refere à significância, ao grau de magnitude e se os efeitos são positivos ou negativos.

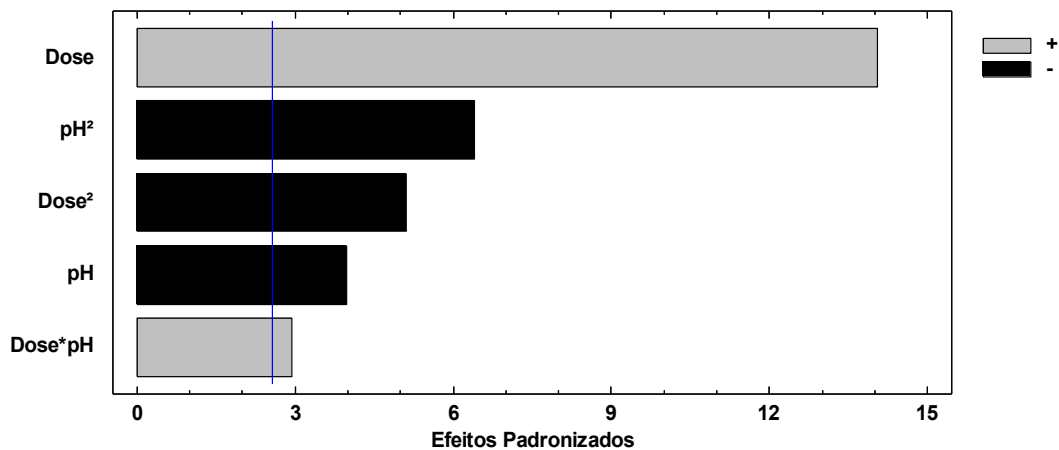
A dosagem de coagulante influencia em maior magnitude na remoção da DQO, isto é nitidamente visível em ambos os planejamentos (Figuras 4.10A e 4.10B). O aumento no nível de dosagem tende a aumentar a eficiência de remoção da DQO, expresso pelo sinal positivo na legenda da Figura. Esse mesmo efeito foi observado para a interação dos fatores, entretanto, o grau de importância da interação na remoção da DQO, embora significativa, é praticamente irrelevante quando comparada ao efeito da dosagem.

Por outro lado, em ambos os planejamentos foi constatado que o aumento dos níveis de pH, do seu efeito quadrático e do efeito quadrático da dose não contribuem para a remoção da DQO, do contrário, provocam efeito negativo na remoção desta variável.

Da mesma forma, na Figura 4.11 mostra-se o efeito dos fatores na remoção da DQO, porém utilizando o Tanfloc, no planejamento DCCR (Figura 4.11A) e no planejamento Doehlert (Figura 4.11B).



(a)



(b)

Figura 4.11. Efeitos de Pareto para DQO removida obtidos no DCCR (a) e no Doehlert (b), utilizando PAM como coagulante.

Os planejamentos estatísticos descreveram de maneira satisfatória os efeitos padronizados dos fatores na remoção da DQO utilizando o coagulante Tanfloc, entretanto, assim como foi observado na remoção da turbidez, na remoção da DQO houve divergência entre os planejamentos na ordem de importância dos fatores. No DCCR o efeito principal do pH representou maior magnitude do que o seu efeito quadrático (Figura 4.11A), já no planejamento Doehlert (Figura 4.11B), observou-se o contrário, o efeito quadrático do pH é mais influente na remoção da DQO do que o seu efeito principal.

Também foi observado que no planejamento DCCR a interação contribui de forma negativa na remoção da DQO, entretanto, no planejamento Doehlert mostra que o efeito da interação é positivo na remoção da DQO. Mas, vale ressaltar que em ambos os planejamentos o valor absoluto do efeito estimado para a interação é pouco significativo, expresso pelo tamanho de sua barra, porém, uma vez que foi estatisticamente significativo a 5% de significância esse termo foi mantido no modelo, assim como os outros.

4.3.3.2 ANOVA

A análise de variância (ANOVA) dos dados de DQO removida é apresentada nas Tabelas 4.13 e 4.14 para o coagulante PAM e para o Tanfloc, respectivamente.

Verifica-se em ambas as tabelas que os modelos quadráticos foram significativos a 5% de significância ($p\text{-valor} < 0,05$), e em ambos os planejamentos. Além disso, Bezerra et al. (2008) esclarecem que, o significado da regressão pode ser avaliado pela relação entre o quadrado médio da regressão e o quadrado médio dos resíduos e comparando estas fontes de

variação usando a distribuição de Fisher (teste F). Feito isso, observou-se que os valores de $F_{\text{calculado}}$ para os modelos foram maiores do que os valores de F_{tabelado} , ratificando a sua adequação aos dados.

Tabela 4.13. Análise de variância dos dados de DQO removida para os planejamentos DCCR e Doehlert, utilizando PAM

FV	DCCR					Doehlert				
	GL	QM	F _{calc.}	F _{tab}	p-valor	GL	QM	F _{calc.}	F _{tab}	p-valor
Modelo	5	800865	243,70*	3,97	<0,001*	5	636494	2663,15*	5,05	<0,001*
Dose	1	3350503	1019,53*	5,59	<0,001*	1	2,73x10 ⁶	11444,80*	6,61	<0,001*
pH	1	249513	75,92*	5,59	<0,001*	1	128881	539,25*	6,61	<0,001*
Dose ²	1	208864	63,56*	5,59	<0,001*	1	202503	846,58*	6,61	<0,001*
pH ²	1	220472	67,09*	5,59	<0,001*	1	118903	497,50*	6,61	<0,001*
Dose*pH	1	24492	7,45*	5,59	0,029*	1	8281	34,65*	6,61	0,002*
Resíduos	7	3286				5	239			
F. Ajuste	3	5596	3,60 ^{ns}	6,59	0,124 ^{ns}	1	308	1,39 ^{ns}	7,71	0,304 ^{ns}
Erro Puro	4	1554				4	222			
Total	12					10				

Nota: FV: Fonte de variação; GL: graus de liberdade; QM: quadrado médio; F_{calc.}: F calculado; F_{tab.}: F tabelado; F. Ajuste: falta de ajuste.

Tabela 4.14. Análise de variância dos dados de DQO removida para os planejamentos DCCR e Doehlert, utilizando Tanfloc

FV	DCCR					Doehlert				
	GL	QM	F _{calc.}	F _{tab}	p-valor	GL	QM	F _{calc.}	F _{tab}	p-valor
Modelo	5	578394	91,94	3,97	<0,001*	5	425445	57,17*	5,05	<0,001*
Dose	1	1879226	298,70	5,59	<0,001*	1	1,47x10 ⁶	197,55*	6,61	<0,001*
pH	1	521224	82,85	5,59	<0,001*	1	117306	15,76*	6,61	0,011*
Dose ²	1	399861	63,56	5,59	<0,001*	1	193778	26,04*	6,61	0,004*
pH ²	1	93809	14,91	5,59	0,006*	1	304436	40,91*	6,61	0,001*
Dose*pH	1	40703	6,47	5,59	0,038*	1	63756	8,57*	6,61	0,034*
Resíduos	7	6291				5	7441			
F. Ajuste	3	11784	5,43 ^{ns}	6,59	0,068 ^{ns}	1	4874	0,60 ^{ns}	7,71	0,481 ^{ns}
Erro Puro	4	2172				4	8083			
Total	12					10				

Nota: FV: Fonte de variação; GL: graus de liberdade; QM: quadrado médio; F_{calc.}: F calculado; F_{tab.}: F tabelado; F. Ajuste: falta de ajuste.

Barros Neto et al. (2007) citam que modelos de regressão bem ajustados apresentam a relação $F_{\text{calculado}}/F_{\text{tabelado}}$ superior ou igual à 4, relação que foi atendida pelos modelos gerados.

Com exceção da interação quando se utilizou o PAM (Tabela 4.13), observou-se que ambos os planejamentos geraram *p-valores* similares para os termos do modelo, comprovando a significância dos mesmos ($p \leq 0,05$) e a eficiência dos planejamentos.

A falta de ajuste dos modelos aos dados não foi significativa em ambos os planejamentos ($p \geq 0,05$) e para ambos os coagulantes, fato que é desejável na obtenção de um modelo de regressão. Os valores de $F_{\text{calculado}}$ para a falta de ajuste foram menores do que os valores de F_{tabelado} , tanto no DCCR quanto no Doehlert, indicando a adequação do modelo aos dados. Assim, o quadrado médio da falta de ajuste reflete apenas os erros aleatórios inerentes ao sistema, conforme explica Bezerra et al. (2008).

Os dados dos modelos ajustados de remoção de DQO em função do coagulante aplicado e do planejamento experimental são mostrados na Tabela 4.15.

Tabela 4.15. Dados dos modelos ajustados para a DQO removida

Coagulantes	Planejamento	S (mg L ⁻¹)	R ²	R ² _{ajustado}
PAM	DCCR	57,32	99,43%	99,02%
	Doehlert	15,47	99,96%	99,91%
Tanfloc	DCCR	79,31	98,50%	97,43%
	Doehlert	86,26	98,28%	96,56%

O desvio padrão dos pontos de dados em torno dos valores de DQO ajustados pelo modelo utilizando PAM foi de 57,32 mg L⁻¹ no planejamento DCCR, por outro lado, o desvio padrão observado no planejamento Doehlert na aplicação do mesmo coagulante foi de apenas 15,47 mg L⁻¹, esse resultado indica que o modelo gerado no planejamento Doehlert se ajustou melhor aos dados de DQO removida observados.

Do contrário, quando se utilizou o coagulante Tanfloc, o modelo gerado no planejamento DCCR se ajustou melhor aos dados, expresso pelo menor valor do desvio padrão (79,31 mg L⁻¹) quando comparado ao desvio observado no planejamento Doehlert (86,26 mg L⁻¹).

A eficiência geral de predição de um modelo geralmente é explicada pelo coeficiente de determinação (R²), que é a relação da soma de quadrados da regressão pela soma de quadrados total, e mede a variação total dos valores preditos da média (Nair et al., 2014). Com relação a este parâmetro, excelentes resultados foram observados, já que a porcentagem da variação que não é explicada pelo modelo foi muito baixa. Comparando os coeficientes

obtidos em cada planejamento, observou-se que os valores foram muito próximos, não havendo discrepância entre eles.

Entretanto, a eficiência de previsão do modelo não deve ser analisada apenas com base no R^2 já que o R^2 aumenta conforme aumenta o número de termos no modelo (Montgomery, 2010; Nair et al., 2014). Assim, deve-se analisar o valor de $R^2_{ajustado}$, que leva em consideração o número de fatores no modelo. Observou-se elevado valor de $R^2_{ajustado}$ para todos os modelos gerados. O alto valor de $R^2_{ajustado}$ observado na remoção da DQO, se deve ao fato de que nenhum termo foi retirado do modelo em ambos os planejamentos e para ambos os coagulantes aplicados, já que todos os termos foram significativos na explicação da resposta.

4.3.3.3 Modelos matemáticos: geração e calibração

Os modelos matemáticos que relacionam a DQO removida com a dosagem de coagulante e o pH, em unidades não codificadas, e de segunda ordem, com os seus respectivos coeficientes estatísticos, estão apresentados nas Equações 4.12 e 4.13 para o DCCR e o Doehlert, respectivamente, utilizando o coagulante PAM, já os modelos de DQO removida utilizando o Tanfloc são apresentados nas Equações 4.14 e 4.15 para o DCCR e o Doehlert, respectivamente. Estes modelos foram obtidos a partir de regressões quadráticas dos dados experimentais. Uma vez que todos os fatores foram significativos ($p \leq 0,05$) na remoção da DQO, os mesmos foram mantidos nos modelos ajustados.

$$\text{DQO removida (mg L}^{-1}\text{)} = -2368,00 + 42,42 \cdot \text{Dose}_{\text{PAM}} + 1034,00 \cdot \text{pH} - 0,5531 \cdot \text{Dose}_{\text{PAM}}^2 - 88,30 \cdot \text{pH}^2 + 3,113 \cdot \text{Dose}_{\text{PAM}} \cdot \text{pH} \quad (\text{Eq. 4.12})$$

$$\text{DQO removida (mg L}^{-1}\text{)} = -1229,68 + 55,59 \cdot \text{Dose}_{\text{PAM}} + 622,06 \cdot \text{pH} - 0,6024 \cdot \text{Dose}_{\text{PAM}}^2 - 54,09 \cdot \text{pH}^2 + 1,820 \cdot \text{Dose}_{\text{PAM}} \cdot \text{pH} \quad (\text{Eq. 4.13})$$

$$\text{DQO removida (mg L}^{-1}\text{)} = -1925,00 + 93,70 \cdot \text{Dose}_{\text{TANFLOC}} + 727,00 \cdot \text{pH} - 0,7653 \cdot \text{Dose}_{\text{TANFLOC}}^2 - 57,60 \cdot \text{pH}^2 - 4,013 \cdot \text{Dose}_{\text{TANFLOC}} \cdot \text{pH} \quad (\text{Eq. 4.14})$$

$$\text{DQO removida (mg L}^{-1}\text{)} = -2364,13 + 22,11 \cdot \text{Dose}_{\text{TANFLOC}} + 999,91 \cdot \text{pH} - 0,5893 \cdot \text{Dose}_{\text{TANFLOC}}^2 - 86,56 \cdot \text{pH}^2 + 5,050 \cdot \text{Dose}_{\text{TANFLOC}} \cdot \text{pH} \quad (\text{Eq. 4.15})$$

Na Figura 4.12 encontram-se os gráficos dos valores previstos pelas equações (4.12 a 4.15) versus os resultados experimentais correspondentes. Nota-se que os pontos foram distribuídos ao acaso próximos da linha, demonstrando excelente concordância e que o modelo não tem falta de ajuste significativa, conforme explica Grizotto et al., 2005.

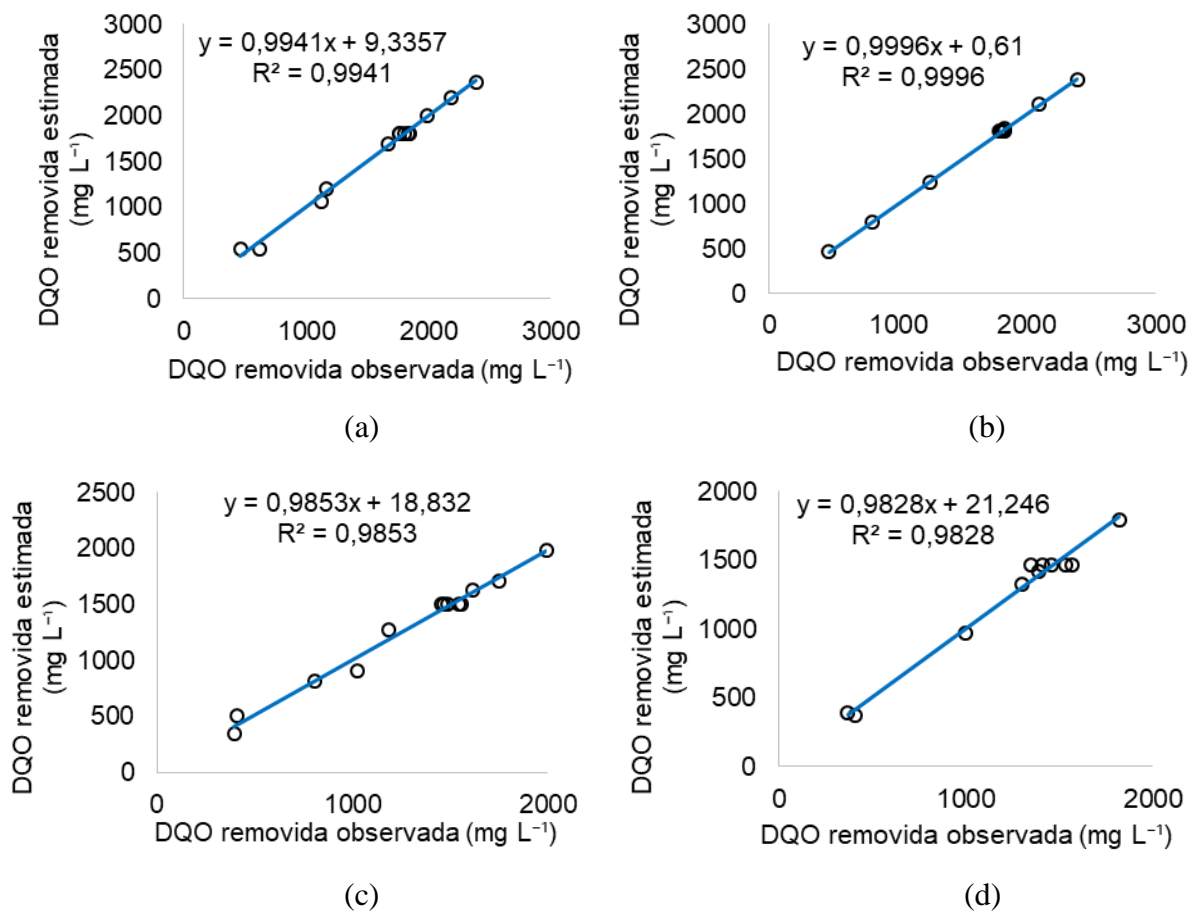
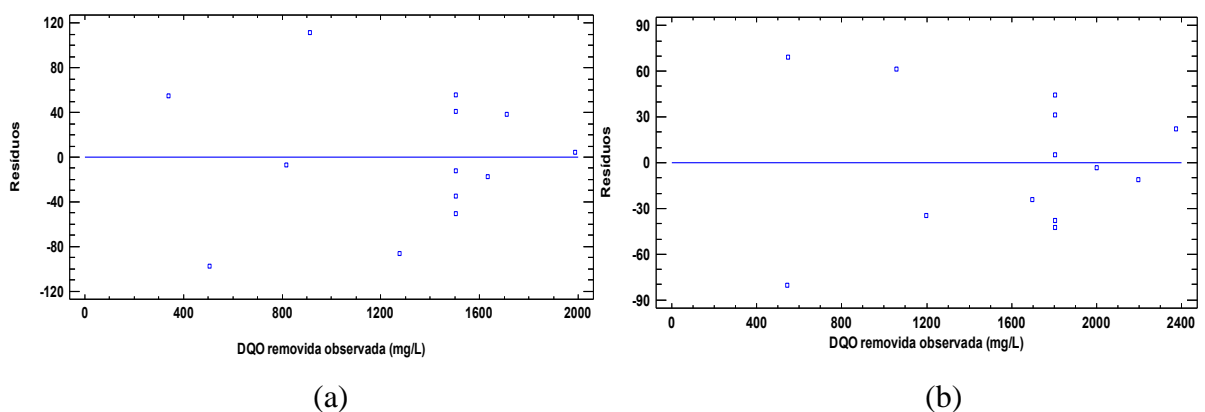


Figura 4.12. DQO removida (UNT) prevista versus valores preditos pelos modelos ajustados, obtidos com a aplicação do coagulante PAM nos planejamentos DCCR (a) e Doehlert (b) e com a aplicação do Tanfloc nos planejamentos DCCR (c) e Doehlert (d).

4.3.3.4 Análise residual

Na Figura 4.13 estão apresentados os resíduos observados em função dos valores de DQO removida previsto pelos modelos.



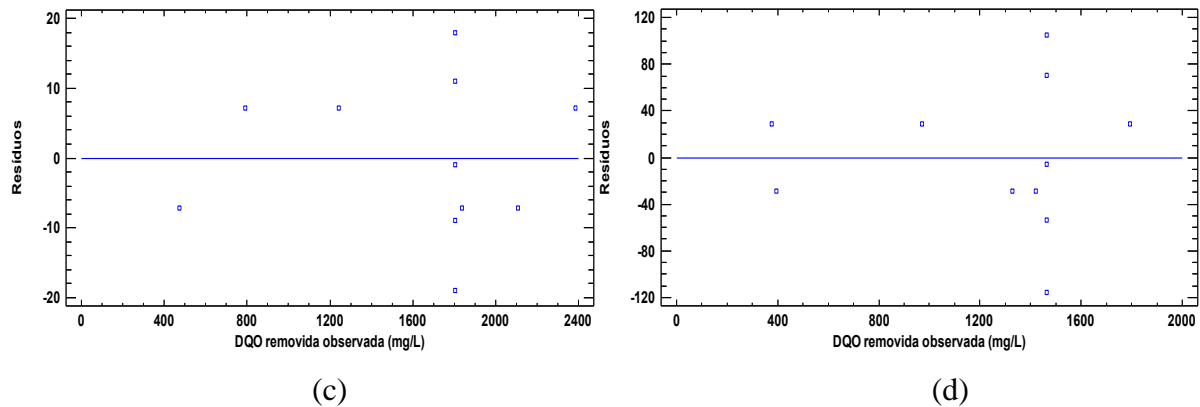


Figura 4.13. Resíduos observados em função dos valores de DQO removida previstos pelos modelos utilizando o coagulante PAM nos planejamentos DCCR (a) e Doehlert (b) e utilizando o coagulante Tanfloc nos planejamentos DCCR (c) e Doehlert (d).

Analisando os gráficos de resíduos, observa-se diferença considerada razoável em relação aos planejamentos. Na aplicação do coagulante PAM (Figura 4.13A e 4.13B) os resíduos observados em função dos valores de DQO removida previstos pelo modelo no planejamento DCCR foram quase duas vezes maiores que os resíduos observados no planejamento Doehlert. Por outro lado, quando foi utilizado o coagulante Tanfloc, observou-se que os resíduos gerados no planejamento Doehlert foram cerca de seis vezes maiores que os observados no DCCR.

A diferença observada entre os resíduos relaciona-se diretamente com o ajustamento do mesmo aos dados. Em outras palavras, modelos que apresentam resíduos maiores querem dizer que a diferença entre os valores observados experimentalmente e seus respectivos valores estimados foram maiores, entretanto, isto não diminui a capacidade de predição do modelo.

Na análise residual deve-se considerar o fato de que todos os pontos estão normalmente distribuídos, isto é, se atende à suposição de normalidade. Assim, os gráficos de resíduos seguem uma linha reta com alguma dispersão moderada, indicando que o modelo está bem ajustado (Anderson e Whitcomb, 2007), fato que é mostrado na Figura 4.13. Quanto à homocedasticidade de variâncias, verifica-se que os erros devido ao efeito dos fatores não controlados possuem variância comum, já que foram aleatoriamente distribuídos em torno de zero, sem nenhum comportamento ou tendência. Além disso, verifica-se que os erros são independentes, isto é, não há correlações entre eles.

4.3.3.5 Superfícies de resposta e gráficos de contorno

As representações gráficas das superfícies de resposta foram feitas com base nos modelos de regressão e são apresentadas nas Figuras 4.14 e 4.15. Analisando a Figura 4.14, onde foi empregado o coagulante PAM, a remoção da DQO assemelhou-se em ambos os planejamentos estatísticos estudados. A remoção de DQO máxima, dentro da condição de contorno estudada, prevista pelo modelo obtido no DCCR foi de $2100,0 \text{ mg L}^{-1}$, por outro lado, o modelo gerado no planejamento Doehlert estimou remoção máxima de DQO de $2150,0 \text{ mg L}^{-1}$ (Figuras 4.14B e 4.14D), cuja DQO inicial em ambos os planejamentos era de $3037,5 \text{ mg L}^{-1}$, portanto, pode-se dizer que a capacidade de predição de remoção da DQO assemelha-se para ambos os modelos.

A remoção máxima de DQO ocorreu com dosagem de PAM próxima à máxima estudada, ou seja, 50 mg L^{-1} e em pH 6,5. Observa-se que a eficiência de remoção diminuiu, em ambos os planejamentos, à medida que o pH do meio foi se tornando alcalino.

A adição de ácidos e bases fortes utilizados para a correção do pH do ELS provoca aumento na concentração de íons H^+ ou OH^- na solução. Esses íons reagem com radicais presentes na superfície dos colóides reduzindo a carga superficial da partícula e possibilitando a coagulação ao atingir o ponto isoelétrico em meio ácido, assim em valores de pH mais ácidos podem ser observados melhores resultados de remoção de DQO (Santos, 2006).

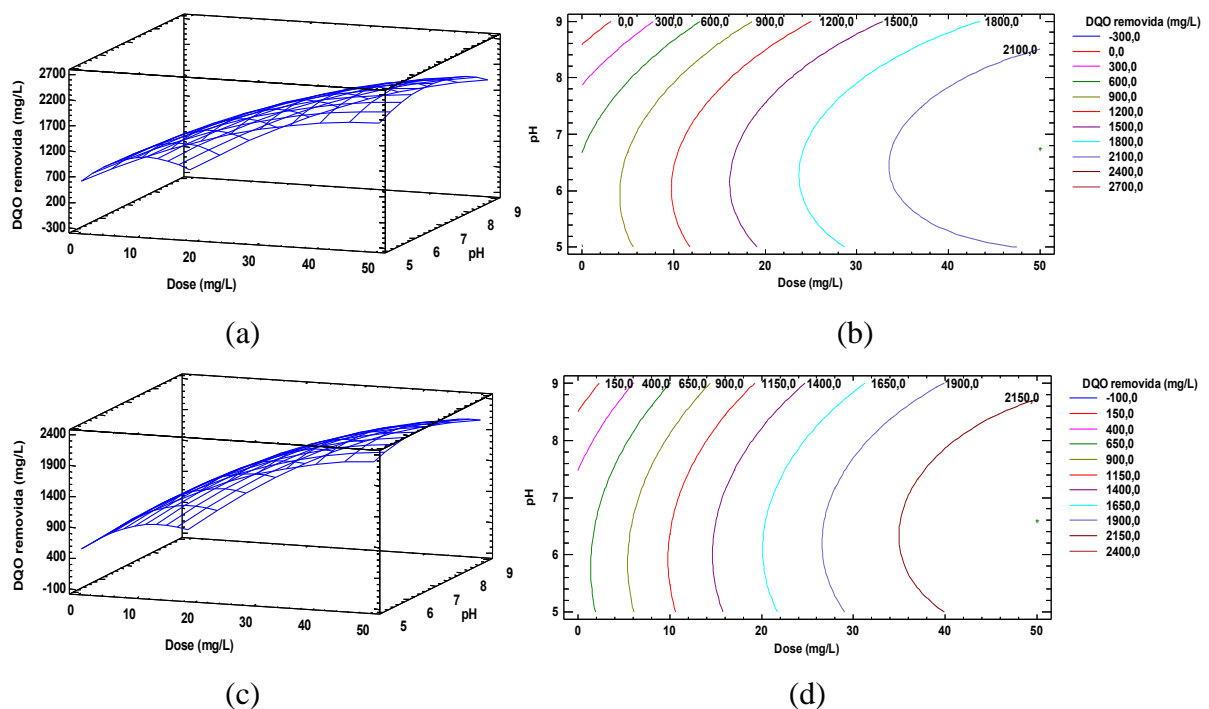


Figura 4.14. Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno (b) obtidos do planejamento DCCR e no planejamento Doehlert (c) e (d), para a remoção da DQO com o coagulante PAM.

Na Figura 4.15 são mostradas as superfícies de resposta e os gráficos de contorno gerados nos planejamentos DCCR e Doehlert com a aplicação do Tanfloc.

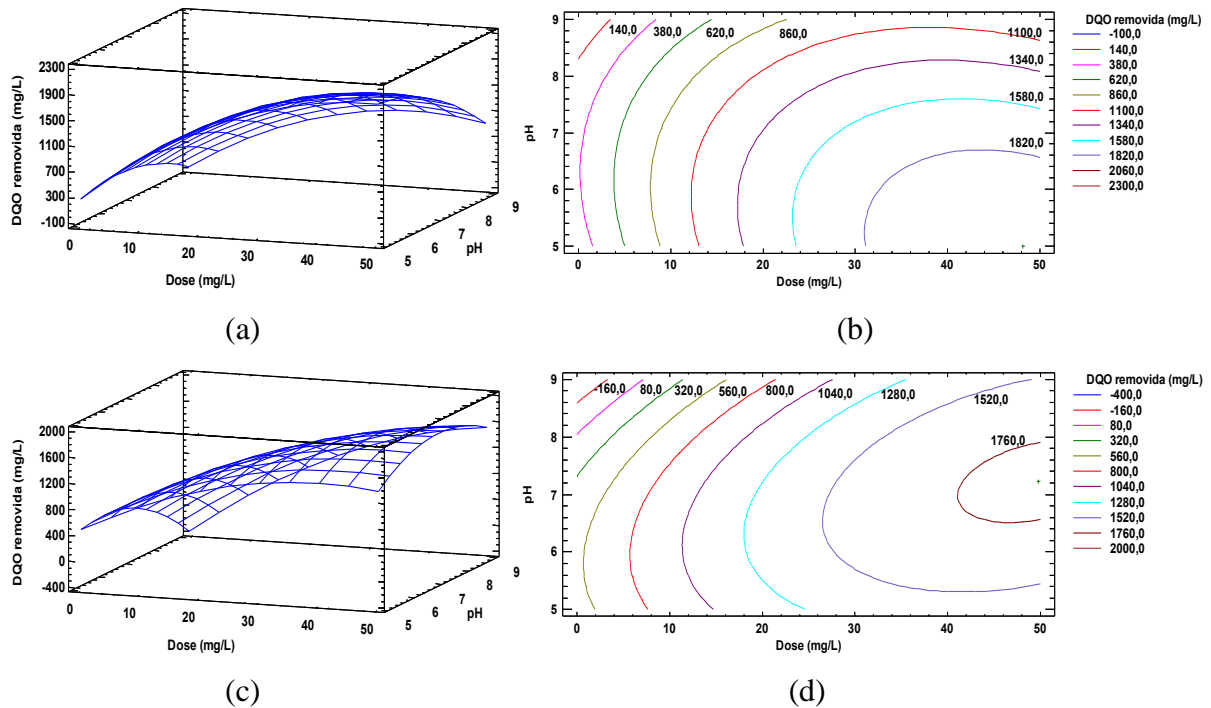


Figura 4.15. Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno (b) obtidos do planejamento DCCR e no planejamento Doehlert (c) e (d), para a remoção da DQO com o coagulante Tanfloc.

No planejamento DCCR, verifica-se na Figura 4.15B que a máxima remoção de DQO é conseguida em pH ácido e com dose de coagulante acima de 30 mg L^{-1} , onde a remoção estimada de DQO foi de $1820,0 \text{ mg L}^{-1}$. Em contrapartida, no planejamento Doehlert (Figura 4.15D), a eficiência máxima de remoção de DQO foi estimada em pH neutro e com dose de coagulante acima de 40 mg L^{-1} . Assim, caso na otimização simultânea do planejamento Doehlert, o valor de pH venha a ser ácido, a capacidade de predição do modelo para a DQO poderá ser comprometida.

Wolf et al. (2015) aplicaram duas variedades do Tanfloc (SG e SH) no tratamento de efluentes lácteos por sedimentação e observaram que os coagulantes foram capazes de

remover 77,28% da DQO com 20,0 mg L⁻¹ de Tanfloc SG em pH 6,00; já o Tanfloc SH em pH 5,00 removeu apenas 44,14% da DQO do efluente lácteo.

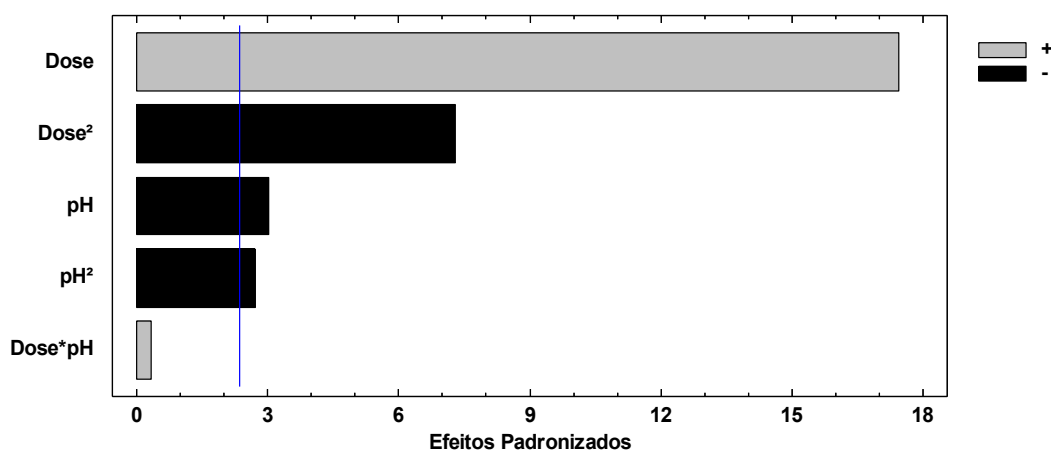
Sarkar et al. (2006) trataram efluentes de laticínios com diferentes coagulantes e observaram reduções de DQO de 57,0% com 10 mg L⁻¹ do coagulante quitosana em pH 4,00 e redução de 68,0% com o policloreto de alumínio na dosagem de 1500,0 mg L⁻¹ em pH 4,00. Beltrán-Heredia e Sánchez-Martín (2009) trataram efluente doméstico com Tanfloc e observaram redução máxima de DQO em 50,0% com 60,0 mg L⁻¹ de coagulante.

4.3.4 Análise dos Compostos UV₂₅₄

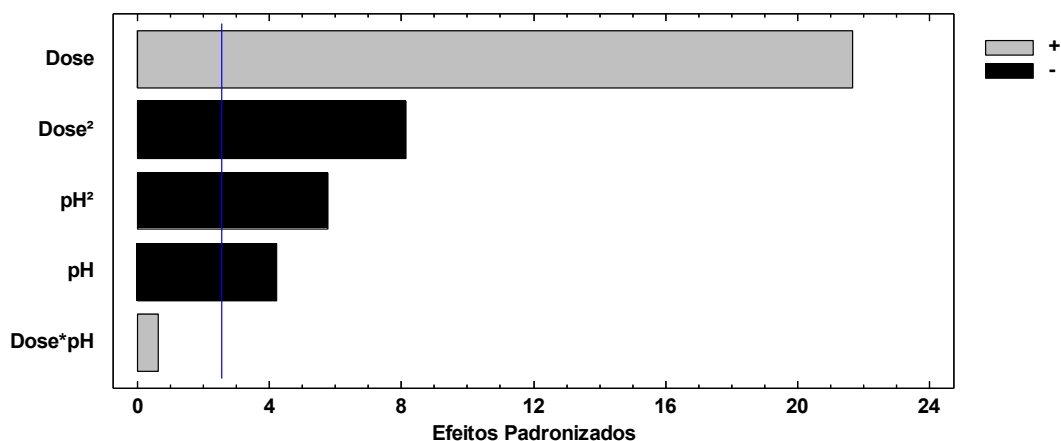
4.3.4.1 Efeito dos fatores

Os gráficos de Pareto correspondentes aos efeitos padronizados dos fatores na remoção de compostos UV₂₅₄ utilizando o coagulante PAM são mostrados na Figura 4.16. Observa-se que os planejamentos estatísticos descreveram de maneira similar os efeitos padronizados, tanto em relação à significância, no nível de 5% de probabilidade, quanto ao grau de magnitude dos efeitos.

Analisando a Figura 4.16, observa-se que o fator de maior importância na remoção de compostos UV₂₅₄ é a dosagem de coagulante, seguida pelo seu efeito quadrático e pelo pH. O fator de menor importância foi o efeito quadrático do pH, a interação, por sua vez, não tem influência significativa na remoção de compostos UV₂₅₄ ($p \geq 0,05$), sendo assim, foi retirada do modelo. Este resultado foi observado para ambos os planejamentos, estando eles em estreita concordância.



(a)

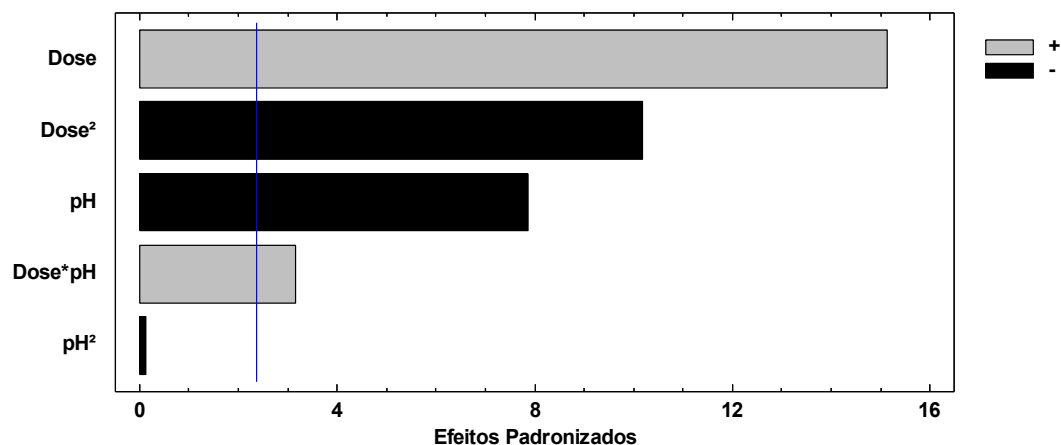


(b)

Figura 4.16. Efeitos de Pareto para compostos UV_{254} removidos obtidos no DCCR (a) e no Doehlert (b), utilizando PAM como coagulante.

Analisando os gráficos de Pareto quando se utilizou o Tanfloc (Figura 4.17), foi verificado que o efeito quadrático do pH não foi significativo ($p \geq 0,05$) na remoção de compostos UV_{254} , fato que foi observado em ambos os planejamentos. Observa-se que no planejamento DCCR o efeito quadrático do pH está representado com sinal negativo (Figura 4.17A), por outro lado, no planejamento Doehlert, o efeito quadrático do pH é positivo na remoção de compostos UV_{254} , isto é, aumentando-se os níveis do efeito quadrático do pH a eficiência de remoção de compostos UV_{254} aumenta.

Embora há uma discrepância entre os planejamentos em relação ao efeito quadrático do pH, ressalta-se que o mesmo foi retirado do modelo por não ter sido significativo na explicação da resposta, sem causar prejuízos ao ajuste, assim, a capacidade de predição dos modelos gerados não levará em consideração o efeito do pH^2 , sendo então a diferença observada, considerada irrelevante.



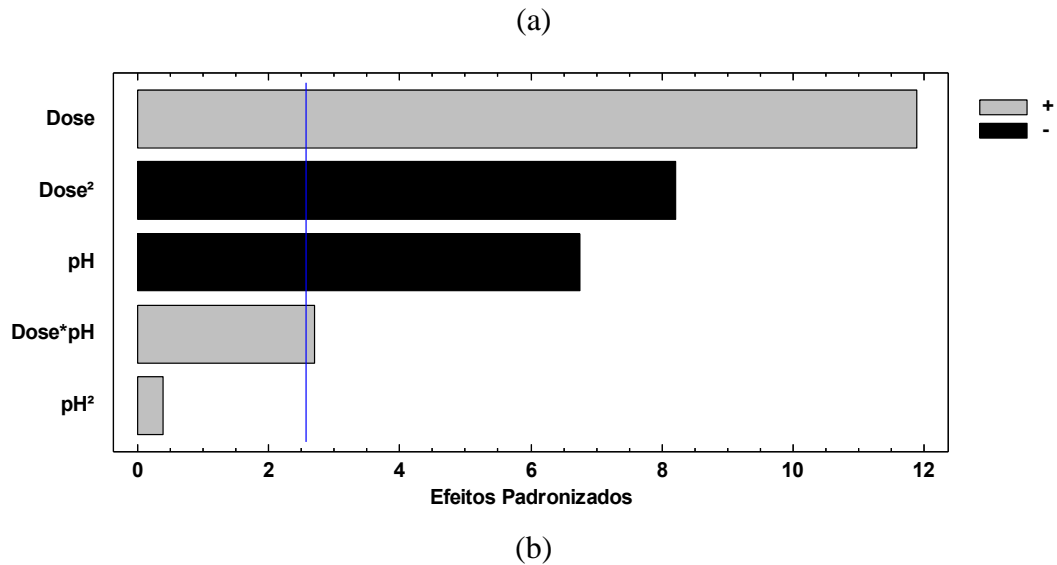


Figura 4.17. Efeitos de Pareto para compostos UV_{254} removidos obtidos no DCCR (a) e no Doehlert (b), utilizando o Tanfloc como coagulante.

4.3.4.2 ANOVA

O modelo matemático encontrado após ajustar a função aos dados, muitas vezes podem não descrever satisfatoriamente os resultados observados. A maneira mais confiável de avaliar a qualidade do modelo ajustado é pela aplicação de análise de variância (ANOVA). A ideia central da ANOVA é comparar a variação devido ao tratamento (alteração na combinação de níveis variáveis) com a variação devido a erros aleatórios inerentes às respostas geradas (Vieira e Hoffman, 1987; Bezerra et al., 2008). Dessa maneira, realizou-se a ANOVA dos dados de compostos UV_{254} removidos, apresentada nas Tabelas 4.16 e 4.17 para o coagulante PAM e para o Tanfloc, respectivamente.

A análise de variância dos modelos obtidos em cada planejamento mostrou resultados semelhantes, tanto para o modelo, quanto para os termos componentes e para a falta de ajuste. Observou-se a significância do modelo em ambos os planejamentos, expresso pelo *p-valor* menor que o nível de significância testado (0,05) e pelo teste de Fischer (valores de $F_{\text{calculado}}$ para os modelos superiores ao F_{tabelado}). Além disso, a relação proposta por Barros Neto et al. (2007) de que o $F_{\text{calculado}}$ para o modelo deverá ser superior ou igual à 4 foi atendida em ambos os planejamentos.

Em relação à falta de ajuste do modelo, observou-se que, tanto para o DCCR quanto para o Doehlert, e para ambos os coagulantes, ela foi não significativa, já que o *p-valor* da

falta de ajuste foi superior ao nível de significância (5%). O teste F para a falta de ajuste também foi não significativo em todos os planejamentos testados (Tabelas 4.17 e 4.18).

Tabela 4.16. Análise de variância dos dados de compostos UV₂₅₄ para os planejamentos DCCR e Doehlert, utilizando PAM

FV	DCCR					Doehlert				
	GL	QM	F _{calc.}	F _{tab}	p-valor	GL	QM	F _{calc.}	F _{tab}	p-valor
Modelo	4	0,2471	102,96*	3,84	<0,001*	4	0,2150	162,88*	4,53	<0,001*
Dose	1	0,8132	338,83*	5,32	<0,001*	1	0,6931	525,08*	5,99	<0,001*
pH	1	0,0245	10,21*	5,32	0,013*	1	0,0262	19,85*	5,99	0,015
Dose²	1	0,1423	59,29*	5,32	<0,001*	1	0,0975	73,86*	5,99	<0,001*
pH²	1	0,0199	8,29*	5,32	0,020*	1	0,0489	37,04*	5,99	0,005
Resíduos	8	0,0024				6	0,00132			
F. Ajuste	4	0,0031	1,82 ^{ns}	6,39	0,291 ^{ns}	2	0,0005	0,29	6,94	0,742 ^{ns}
Erro Puro	4	0,0017				4	0,0017			
Total	12					10				

Nota: FV: Fonte de variação; GL: graus de liberdade; QM: quadrado médio; F_{calc.}: F calculado; F_{tab.}: F tabelado; F. Ajuste: falta de ajuste.

Tabela 4.17. Análise de variância dos dados de compostos UV₂₅₄ para os planejamentos DCCR e Doehlert, utilizando o Tanfloc

FV	DCCR					Doehlert				
	GL	QM	F _{calc.}	F _{tab}	p-valor	GL	QM	F _{calc.}	F _{tab}	p-valor
Modelo	4	0,1767	114,74*	3,84	<0,001*	4	0,1384	76,90*	4,53	<0,001*
Dose	1	0,3986	258,83*	5,32	<0,001*	1	0,2986	165,90*	5,99	<0,001*
pH	1	0,1077	69,94*	5,32	<0,001*	1	0,0964	53,55*	5,99	<0,001*
Dose²	1	0,1830	118,83*	5,32	<0,001*	1	0,1429	79,39*	5,99	<0,001*
Dose*pH	1	0,0174	11,30*	5,32	0,010*	1	0,0155	8,61*	5,99	0,026*
Resíduos	8	0,00154				6	0,0018			
F. Ajuste	4	0,00233	3,10 ^{ns}	6,39	0,149 ^{ns}	2	0,0027	1,93 ^{ns}	6,94	0,257 ^{ns}
Erro Puro	4	0,00075				4	0,0014			
Total	12					10				

Nota: FV: Fonte de variação; GL: graus de liberdade; QM: quadrado médio; F_{calc.}: F calculado; F_{tab.}: F tabelado; F. Ajuste: falta de ajuste.

Um fato que foi observado em todas as ANOVA's realizadas neste trabalho e apresentadas nas Tabelas 4.10, 4.11, 4.13, 4.14, 4.16 e 4.17 é que, quando foi utilizado o planejamento DCCR, a maior parte da variação que corresponde aos resíduos fica com a falta de ajuste e não com o erro puro, que é o erro experimental; o contrário foi observado no

planejamento Doehlert, que seria o ideal, pois, Teófilo e Ferreira (2006) explicam que, a maior parte da variação total das observações em torno da média, isto é, o somatório de quadrados total, deve ser descrita pela equação de regressão e o restante é atribuída aos resíduos, da variação atribuída aos resíduos espera-se que a maior parte fique com o erro puro, e não com a falta de ajuste, que está diretamente relacionada com o modelo, fato que foi observado apenas no planejamento Doehlert.

Os dados dos modelos de remoção de compostos UV₂₅₄ ajustados, que são de extrema relevância na avaliação dos modelos, são mostrados na Tabela 4.18.

Tabela 4.18. Dados dos modelos ajustados para compostos UV₂₅₄ removidos

Coagulantes	Planejamento	S (cm ⁻¹)	R ²	R ² _{ajustado}
PAM	DCCR	0,049	98,09%	97,14%
	Doehlert	0,036	99,08%	98,47%
Tanfloc	DCCR	0,039	98,29%	97,43%
	Doehlert	0,042	98,07%	96,79%

O desvio padrão observado nos planejamentos DCCR e Doehlert, empregando o coagulante PAM foi relativamente próximo, entretanto, no planejamento Doehlert o valor foi menor, o que é ideal, pois quanto menor o valor de S melhor o modelo descreve a resposta. Entretanto, quando o Tanfloc foi empregado, apesar de bem próximos, o desvio padrão obtido no planejamento DCCR (0,039 cm⁻¹) foi menor do que o obtido no planejamento Doehlert (0,042 cm⁻¹).

Os valores dos coeficientes de determinação (R²) indicam que apenas 1,91; 0,92; 1,71 e 1,93% da variação total não pode ser explicada pelos modelos empíricos, obtidos com o coagulante PAM no DCCR e Doehlert e com o coagulante Tanfloc nos planejamentos DCCR e Doehlert, respectivamente, o que é bom, pois, quanto mais variação é explicada pelo modelo, mais perto os pontos de dados caem da linha de regressão ajustada.

Conforme Olmez (2009) modelos com valores de R² maior que 0,80 são mais confiáveis para fins preditivos. Assim, os modelos obtidos em ambos os planejamentos poderão predizer de maneira satisfatória novas observações.

O valor do coeficiente de ajustamento (R²_{ajustado}) foi maior no planejamento Doehlert quando comparado ao DCCR quando se aplicou o PAM, assim o modelo gerado no planejamento Doehlert foi capaz de explicar maior variação na resposta. Porém, quando o

Tanfloc foi utilizado, observou-se melhor coeficiente de ajustamento para o modelo gerado no planejamento DCCR.

4.3.4.3 Modelos matemáticos: geração e calibração

Nas Equações 4.16 e 4.17 estão apresentados os modelos matemáticos quadráticos, em unidades não codificadas, que relacionam os compostos UV₂₅₄ removidos com a dosagem de PAM e o pH, utilizando os planejamentos DCCR e Doehlert, respectivamente. Já as Equações 4.18 e 4.19 apresentam os modelos obtidos, utilizando o coagulante Tanfloc, nos planejamentos DCCR e Doehlert, respectivamente. Estes modelos foram obtidos a partir de regressões quadráticas dos dados experimentais e os fatores não significativos ($p > 0,05$) foram retirados dos modelos ajustados.

$$\text{Compostos UV}_{254} \text{ removidos (cm}^{-1}\text{)} = -0,979 + 0,04084*\text{Dose}_{\text{PAM}} + 0,333*\text{pH} - 0,000457*\text{Dose}_{\text{PAM}}^2 - 0,02654*\text{pH}^2 \quad (\text{Eq. 4.16})$$

$$\text{Compostos UV}_{254} \text{ removidos (cm}^{-1}\text{)} = -1,376 + 0,04122*\text{Dose}_{\text{PAM}} + 0,446*\text{pH} - 0,000418*\text{Dose}_{\text{PAM}}^2 - 0,03473*\text{pH}^2 \quad (\text{Eq. 4.17})$$

$$\text{Compostos UV}_{254} \text{ removidos (cm}^{-1}\text{)} = 1,126 + 0,01990*\text{Dose}_{\text{TANFLOC}} - 0,147*\text{pH} - 0,000513*\text{Dose}_{\text{TANFLOC}}^2 + 0,002626*\text{Dose}_{\text{TANFLOC}}*\text{pH} \quad (\text{Eq. 4.18})$$

$$\text{Compostos UV}_{254} \text{ removidos (cm}^{-1}\text{)} = 1,083 + 0,02047*\text{Dose}_{\text{TANFLOC}} - 0,140*\text{pH} - 0,000506*\text{Dose}_{\text{TANFLOC}}^2 + 0,002490*\text{Dose}_{\text{TANFLOC}}*\text{pH} \quad (\text{Eq. 4.19})$$

A calibração dos modelos matemáticos é mostrada na Figura 4.18. Anderson e Whitcomb (2007) citam que, na calibração do modelo, os pontos devem ser distribuídos uniformemente ao longo da linha linear, sendo que, grupos de pontos acima ou abaixo da linha indicam áreas de maior ou menor predição. Conforme pode ser observado, os modelos propostos descrevem de maneira satisfatória a dinâmica do processo de remoção de compostos UV₂₅₄ no ELS.

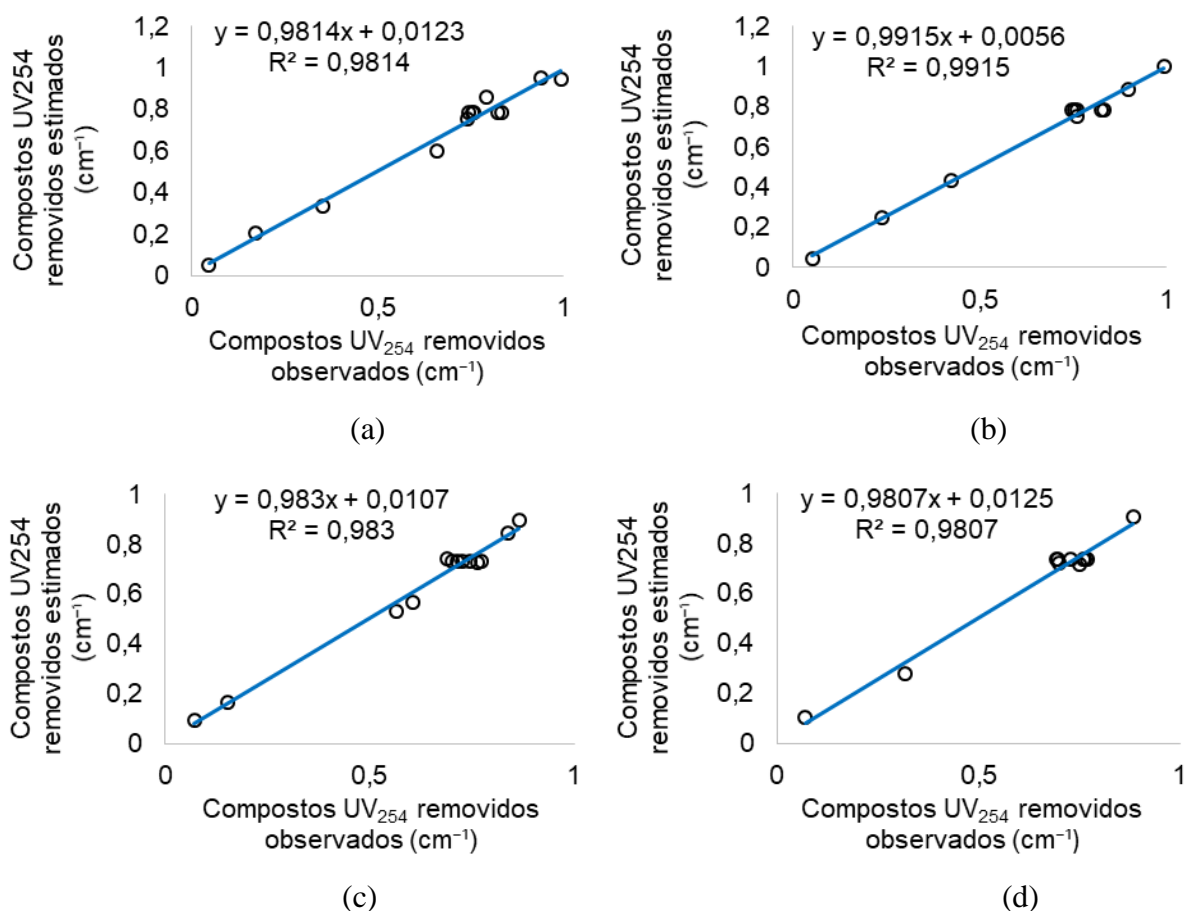


Figura 4.18. Gráficos de valores de compostos UV₂₅₄ removidos (cm⁻¹) observados versus valores preditos pelos modelos ajustados, obtidos com a aplicação do coagulante PAM nos planejamentos DCCR (a) e Doehlert (b) e na aplicação do Tanfloc nos planejamentos DCCR (c) e Doehlert (d).

4.3.4.4 Análise residual

Mesmo quando o modelo apresenta o R² elevado, deve ser verificado os gráficos de resíduos para conferir se o modelo satisfaz os pressupostos de um modelo bem ajustado. Assim, são apresentados os gráficos de resíduos referentes à remoção dos compostos UV₂₅₄ do ELS (Figura 4.19).

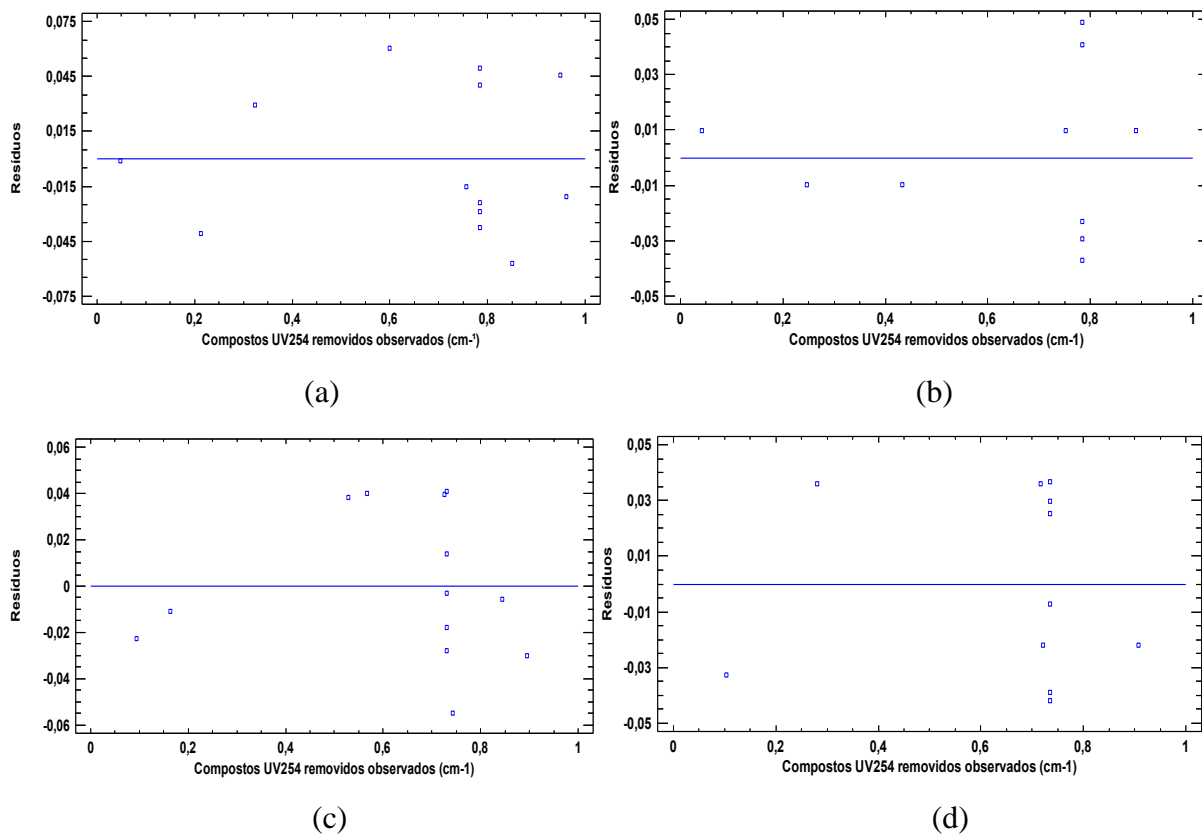


Figura 4.19. Resíduos observados em função dos valores de compostos UV₂₅₄ removidos previstos pelos modelos utilizando o coagulante PAM nos planejamentos DCCR (a) e Doehlert (b) e utilizando o coagulante Tanfloc nos planejamentos DCCR (c) e Doehlert (d).

Não houve diferença entre os planejamentos estatísticos com relação aos resíduos observados. Na Figura 4.19 é possível observar que a distribuição dos mesmos ocorreu de maneira uniforme. Observa-se também que, em ambos os planejamentos e na aplicação de ambos os coagulantes, os pontos foram aleatoriamente distribuídos em torno de zero, sem nenhum comportamento ou tendência, validando assim, a pressuposição da homocedasticidade da variância dos resíduos. Além disso, não foi observada nenhuma tendência entre os resíduos gerados em cada planejamento, o que indica que os mesmos são independentes. Ademais, a distribuição relativamente linear dos resíduos próximos da linha de tendência indica que os mesmos são normalmente distribuídos, o que confirma a aceitação dos modelos de regressão.

4.3.4.5 Superfícies de resposta e gráficos de contorno

A partir dos modelos matemáticos, foram geradas as superfícies de resposta e os gráficos de contorno a fim de avaliar o desempenho dos coagulantes PAM e Tanfloc e os efeitos da dosagem e do pH na remoção dos compostos UV₂₅₄.

Nas Figuras 4.20 e 4.21 são mostradas as superfícies de resposta e os gráficos de contorno para o coagulante PAM e Tanfloc, respectivamente, utilizando o planejamento DCCR e o Doehlert.

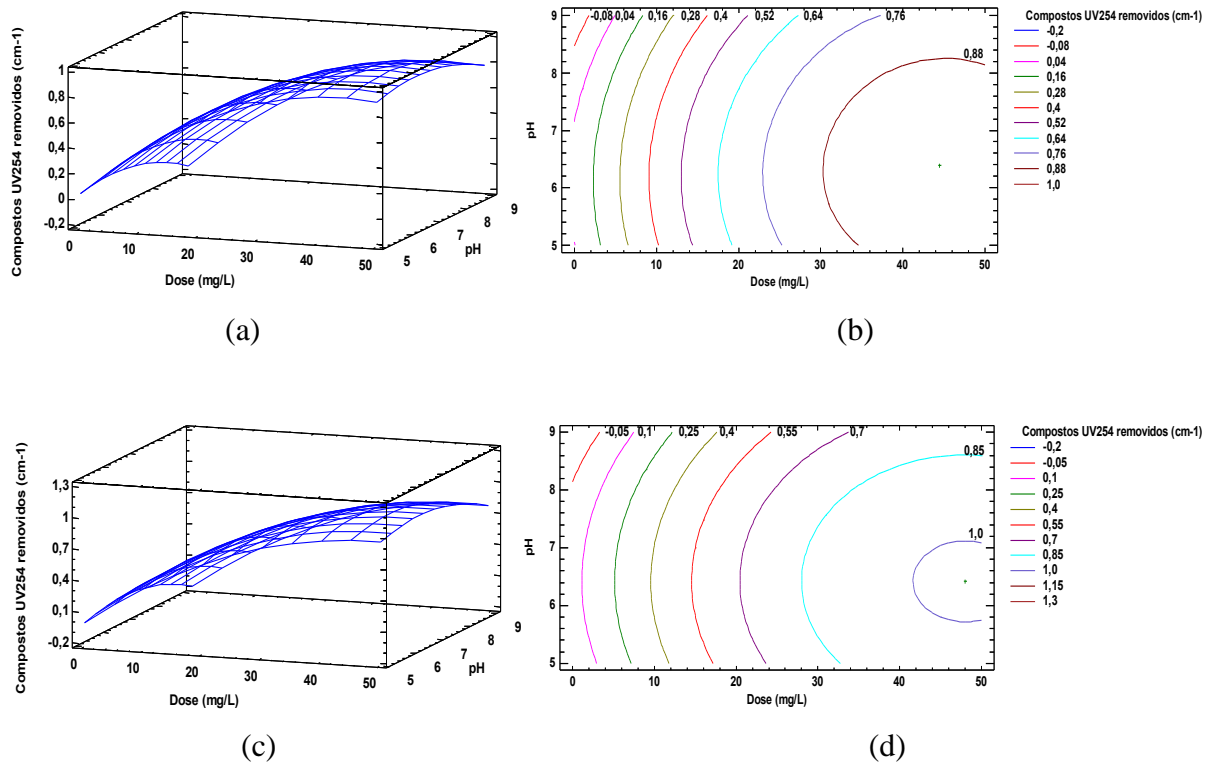


Figura 4.20. Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno (b) obtidos do planejamento DCCR e no planejamento Doehlert (c) e (d), para a remoção de composto UV₂₅₄ com o coagulante PAM.

Analisando os gráficos de superfície e as curvas de contorno observa-se que os modelos matemáticos gerados no planejamento DCCR e no Doehlert descreveram de forma semelhante a remoção de compostos UV₂₅₄ do ELS. Dessa forma, é possível verificar que o ponto ótimo de remoção de compostos UV₂₅₄, em ambos os planejamentos, situou-se na faixa de pH entre 6,00 e 7,00 e com dosagem de coagulante entre 40,0 e 50,0 mg L⁻¹. Verifica-se também, que a remoção prevista por ambos os modelos foi bastante próxima.

A remoção de compostos UV_{254} observada devido à aplicação do coagulante PAM variou conforme a dosagem de coagulante e conforme o pH do meio. As maiores remoções foram observadas com as dosagens mais elevadas estudadas e em pH próximo a 6,50. Ressalta-se que esses resultados foram observados em ambos os planejamentos experimentais.

Na Figura 4.21 apresentam-se as superfícies de resposta e as curvas de contornos que descrevem a remoção de compostos UV_{254} utilizando o coagulante Tanfloc. Pode-se observar que a remoção de compostos UV_{254} em ambos os planejamentos estatísticos comportou-se de maneira similar, assim, em meio ácido foi observada a maior eficiência de remoção com dose de coagulante próxima a $30,0 \text{ mg L}^{-1}$. Nesse ponto, a remoção estimada pelo modelo gerado no DCCR foi de $0,900 \text{ cm}^{-1}$, já no Doehlert a remoção estimada para esse ponto foi de $0,880 \text{ cm}^{-1}$.

Em pH alcalino foi observada baixa eficiência de remoção de compostos UV_{254} . Estes resultados estão em conformidade com Pedroso et al. (2012) que citam que, de acordo com o fabricante do Tanfloc, este coagulante é efetivo no tratamento de efluentes na faixa de pH de 4,50 a 8,00; o que pode explicar os melhores resultados encontrados neste trabalho em pH ácido.

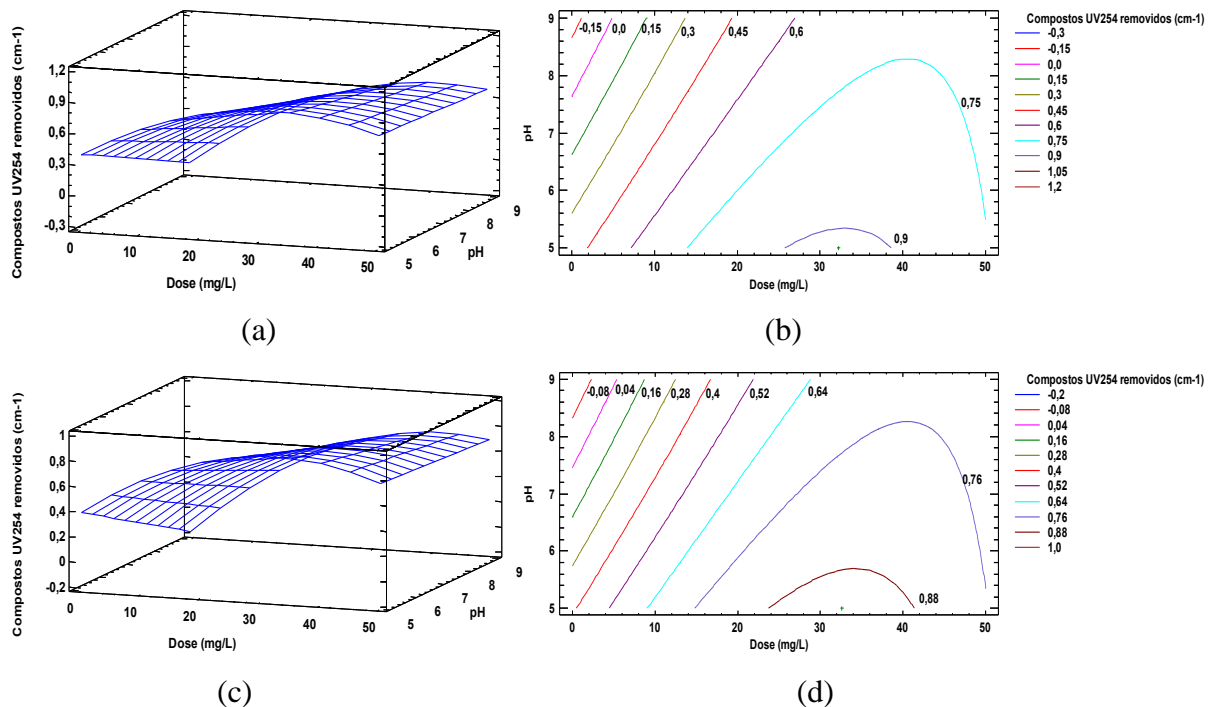


Figura 4.21. Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno (b) obtidos do planejamento DCCR e no planejamento Doehlert (c) e (d), para a remoção de composto UV_{254} com o coagulante Tanfloc.

4.3.5 Otimização

A determinação do ponto ótimo de dosagem e de pH que promoveu a maior remoção de turbidez, DQO e compostos UV_{254} foi feita com o auxílio da função *Multiple Response Optimization* e a função de desejabilidade. A desejabilidade é um método multicritério capaz de avaliar um conjunto de respostas simultaneamente, e que permite a determinação do conjunto de condições mais desejável para as propriedades estudadas (van Gyseghem et al. 2004)

O ponto de ótimo geral do sistema é aquele alcançado pela maximização da média geométrica, calculada a partir das funções de desejabilidade individuais de cada variável dependente. Assim, cada resposta individual é transformada em uma escala adimensional de desejabilidades individuais (d_i). A escala de desejabilidades individuais pode variar de 0 (para uma resposta inaceitável) a 1 (para a resposta desejada). A partir desta transformação tornou-se possível combinar os resultados obtidos para a turbidez removida, DQO removida e compostos UV_{254} removidos em diferentes ordens de grandeza. Com as desejabilidades individuais, foi possível obter a desejabilidade global (D), definida como a média geométrica das desejabilidades individuais (d_i) (Novaes et al., 2017).

4.3.5.1 Otimização da aplicação do coagulante PAM

Para o coagulante PAM, empregando o planejamento DCCR, encontrou-se o seguinte ponto como sendo o ótimo: $46,49 \text{ mg L}^{-1}$ de coagulante em pH 6,53. Nessa condição, a remoção de turbidez, DQO e compostos UV_{254} estimada pelo modelo foi de 683,3 UNT, $2340,5 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,973 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente, com uma desejabilidade de 0,982. O ponto ótimo é indicado na Figura 4.22.

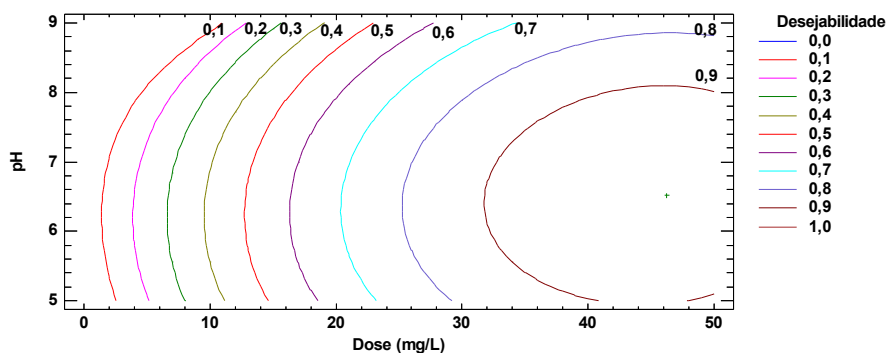


Figura 4.22. Função de desejabilidade para a remoção de turbidez, DQO e compostos UV₂₅₄ obtida no planejamento DCCR.

Já, no planejamento Doehlert o seguinte ponto foi encontrado como ótimo: 48,40 mg L⁻¹ de coagulante em pH 6,50. Nessa condição, a remoção de turbidez, DQO e compostos UV₂₅₄ estimada pelo modelo foi de 687,5 UNT, 2380,5 mg L⁻¹ e 1,017 cm⁻¹, respectivamente, com uma desejabilidade de 0,998. O ponto ótimo é indicado na Figura 4.23.

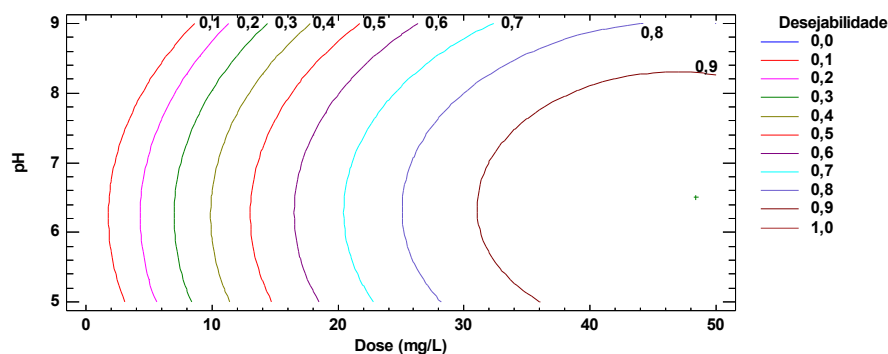


Figura 4.23. Função de desejabilidade para a remoção de turbidez, DQO e compostos UV₂₅₄ obtida no planejamento Doehlert.

Comparando os pontos ótimos encontrados em função do delineamento, verifica-se que o valor de pH ótimo foi similar em ambos os planejamentos, entretanto, o ponto ótimo de dosagem encontrado no Doehlert foi relativamente maior que o encontrado no DCCR. Porém, ressalta-se que a desejabilidade encontrada no planejamento Doehlert (0,998) foi maior que a desejabilidade do DCCR (0,982) e, conforme citado anteriormente, quanto mais próximo de 1 o valor da desejabilidade, mais o ponto se aproxima do desejado, assim, pode-se dizer que o ponto ótimo encontrado no planejamento Doehlert se aproximou mais do valor desejado.

4.3.5.2 Otimização da aplicação do Tanfloc

Aplicando o coagulante Tanfloc, no planejamento DCCR, foi encontrado como ponto ótimo: 40,42 mg L⁻¹ de coagulante em pH 5,00. Nessa condição, a remoção de turbidez, DQO e compostos UV₂₅₄ estimada pelo modelo foi de 822,5 UNT, 1996,5 mg L⁻¹ e 0,888 cm⁻¹, respectivamente, com desejabilidade igual a 1,00.

Já, no planejamento Doehlert foi encontrado como ponto ótimo 37,57 mg L⁻¹ de coagulante em pH 5,05. Nessa condição, a remoção de turbidez, DQO e compostos UV₂₅₄

estimada pelo modelo foi de 679,3 UNT, 1434,9 mg L⁻¹ e 0,903 cm⁻¹, respectivamente, com desejabilidade de 0,902.

O ponto ótimo obtido no DCCR é indicado na Figura 4.24, já o ótimo obtido no planejamento Doehlert é indicado na Figura 4.25.

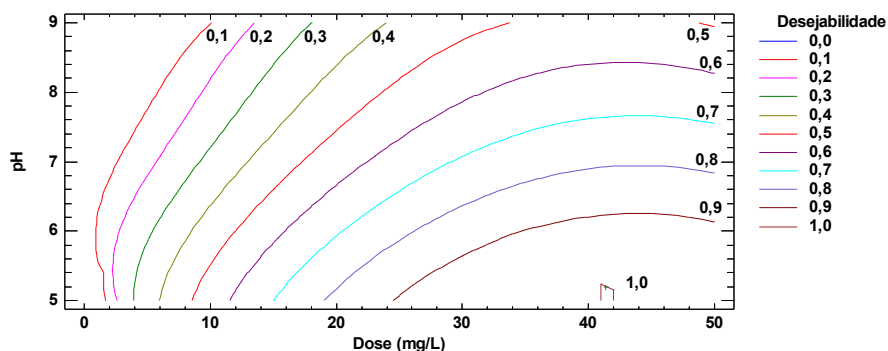


Figura 4.24. Função de desejabilidade para a remoção de turbidez, DQO e compostos UV₂₅₄ obtida no planejamento DCCR.

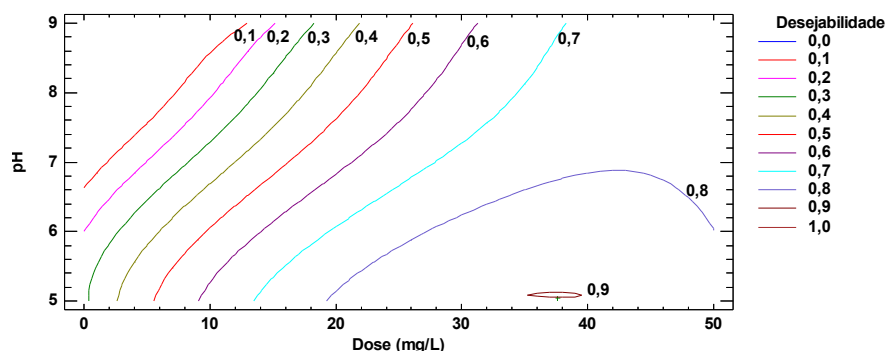


Figura 4.25. Função de desejabilidade para a remoção de turbidez, DQO e compostos UV₂₅₄ obtida no planejamento DCCR.

Comparando os pontos ótimos encontrados em cada planejamento experimental verifica-se que, assim como na aplicação do coagulante PAM, quando o Tanfloc foi aplicado o valor de pH ótimo encontrado em cada delineamento foi similar. Por outro lado, a dosagem ótima encontrada no DCCR (40,42 mg L⁻¹) foi maior do que a encontrada no Doehlert (37,57 mg L⁻¹) e com a desejabilidade ideal de 1,0.

Por mais que os valores encontrados se aproximem, vale ressaltar que, extrapolando o volume de água residuária a ser tratado para 10 m³ a diferença na quantidade de coagulante, caso se opte pelo ponto ótimo encontrado no DCCR, será de 28,5 g, entretanto, ressalta-se que, na tomada de decisão também deverá ser levado em consideração a eficiência de remoção de poluentes que é obtida em cada ponto.

Assim, na validação do modelo, testou-se a eficiência de remoção da turbidez, DQO e compostos UV₂₅₄ em cada ponto ótimo encontrado, uma vez que os valores aqui apresentados de remoção de turbidez, DQO e compostos UV₂₅₄ no ponto ótimo foram os valores estimados pelos modelos, podendo estes serem, às vezes, superestimados ou mesmo subestimados, mesmo o modelo apresentando bom ajuste.

4.3.6 Validação

Para confirmar as previsões dos modelos matemáticos foram realizados três ensaios em diferentes pontos de dosagem e de pH, dentro da condição de contorno testada. Os pontos 1 e 2 foram escolhidos por sorteio e o ponto 3 foi o ponto ótimo encontrado para cada coagulante em cada planejamento experimental.

Na Tabela 4.19 encontram-se os resultados da validação dos modelos de remoção de turbidez, DQO e compostos UV₂₅₄ obtidos no planejamento DCCR empregando o coagulante PAM.

Tabela 4.19. Resultados dos ensaios de validação do modelo de regressão obtido no planejamento DCCR com o coagulante PAM

Variável	Turbidez			DQO			Compostos UV ₂₅₄		
	Ponto 1	Ponto 2	Ponto Ótimo	Ponto 1	Ponto 2	Ponto Ótimo	Ponto 1	Ponto 2	Ponto Ótimo
Dose (mg L ⁻¹)	30,55	22,70	46,49	30,55	22,70	46,49	30,55	22,70	46,49
pH	7,80	6,20	6,53	7,80	6,20	6,53	7,80	6,20	6,53
Resultados obtidos	Turbidez removida (UNT)			DQO removida (mg L ⁻¹)			Compostos UV ₂₅₄ removidos (cm ⁻¹)		
Observado	678,0	581,0	674,0	1823,5	1778,5	2396,5	0,817	0,784	0,993
Predito	639,1	578,3	683,3	1846,5	1764,6	2340,5	0,825	0,757	0,973
Relação observado/ predito	1,06	1,00	0,99	0,99	1,01	1,02	0,99	1,03	1,02

Na Tabela 4.20 encontram-se os resultados da validação dos modelos de remoção de turbidez, DQO e compostos UV₂₅₄ obtidos no planejamento Doehlert empregando o coagulante PAM.

Tabela 4.20. Resultados dos ensaios de validação do modelo de regressão obtido no planejamento Doehlert e o coagulante PAM

Variável	Turbidez			DQO			Compostos UV ₂₅₄		
	Ponto 1	Ponto 2	Ponto Ótimo	Ponto 1	Ponto 2	Ponto Ótimo	Ponto 1	Ponto 2	Ponto Ótimo
Dose (mg L ⁻¹)	30,55	22,70	48,4	30,55	22,70	48,4	30,55	22,70	48,4
pH	7,8	6,2	6,5	7,8	6,2	6,5	7,8	6,2	6,5
Resultados obtidos	Turbidez removida (UNT)			DQO removida (mg L ⁻¹)			Compostos UV ₂₅₄ removidos (cm ⁻¹)		
Observado	623,0	601,0	684,0	1920,4	1732,0	2388,5	0,851	0,778	0,997
Predito	614,2	592,1	687,5	1901,3	1755,5	2380,5	0,859	0,774	1,017
Relação observado/ predito	1,01	1,01	0,99	1,01	0,99	1,00	0,99	1,01	0,98

Baseado nos resultados apresentados nas Tabelas 4.19 e 4.20, verifica-se que os modelos gerados para as variáveis dependentes, em ambos os planejamentos, apresentam boa capacidade de predição, uma vez que a relação entre os valores obtidos experimentalmente com os valores preditos foram todos próximos de 1,00. Assim, considera-se os modelos válidos para fins de predição.

No ponto ótimo do planejamento DCCR, a relação entre os valores obtidos pelo modelo e os obtidos experimentalmente foi de 0,99 para a turbidez e 1,02 para a DQO e compostos UV₂₅₄, onde a remoção observada de turbidez, DQO e compostos UV₂₅₄ foi de: 674,0 UNT (96,6%), 2396,5 mg L⁻¹ (78,9%) e 0,993 cm⁻¹ (88,7%), respectivamente. No ponto ótimo do planejamento Doehlert, a relação entre os valores obtidos pelo modelo e os obtidos experimentalmente foi de 0,99 para a turbidez, 1,00 para a DQO e 0,98 para os compostos UV₂₅₄, onde a remoção observada foi de 684 UNT (98,0%), 2388,5 mg L⁻¹ (78,6%) e 0,997 (89,1%) cm⁻¹, respectivamente.

Assim, observa-se que, embora a dosagem do ponto ótimo encontrada em cada planejamento fosse distinta, a eficiência de remoção de poluentes foi praticamente a mesma nos pontos ótimos de cada planejamento. Portanto, para o coagulante PAM, tanto o planejamento DCCR quanto o planejamento Doehlert são capazes de chegar em pontos ótimos bem próximos, nos quais são observadas eficiências de remoção de poluentes semelhantes, além de gerar modelos com excelente capacidade de predição.

Os resultados da validação dos modelos de remoção de turbidez, DQO e compostos UV₂₅₄ obtidos no planejamento DCCR e no Doehler empregando o coagulante Tanfloc são mostrados nas Tabelas 4.21 e 4.22, respectivamente.

Tabela 4.21. Resultados dos ensaios de validação do modelo de regressão obtido no planejamento DCCR com o coagulante Tanfloc

Variável	Turbidez			DQO			Compostos UV ₂₅₄		
	Ponto 1	Ponto 2	Ponto Ótimo	Ponto 1	Ponto 2	Ponto Ótimo	Ponto 1	Ponto 2	Ponto Ótimo
Dose (mg L ⁻¹)	30,55	22,70	40,42	30,55	22,70	40,42	30,55	22,70	40,42
pH	7,80	6,20	5,00	7,80	6,20	5,00	7,80	6,20	5,00
Resultados obtidos	Turbidez removida (UNT)			DQO removida (mg L ⁻¹)			Compostos UV ₂₅₄ removidos (cm ⁻¹)		
Observado	308,0	419,0	685,0	1422,5	1511,4	2023,5	0,732	0,777	0,927
Predito	311,7	412,6	822,5	1433,9	1536,5	1996,6	0,734	0,772	0,888
Relação observado/ predito	0,99	1,02	0,83	1,01	0,98	1,01	1,00	1,01	1,04

Tabela 4.22. Resultados dos ensaios de validação do modelo de regressão obtido no planejamento Doehler e o coagulante Tanfloc

Variável	Turbidez			DQO			Compostos UV ₂₅₄		
	Ponto 1	Ponto 2	Ponto Ótimo	Ponto 1	Ponto 2	Ponto Ótimo	Ponto 1	Ponto 2	Ponto Ótimo
Dose (mg L ⁻¹)	30,55	22,70	37,57	30,55	22,70	37,57	30,55	22,70	37,57
pH	7,8	6,2	5,05	7,8	6,2	5,05	7,8	6,2	5,05
Resultados obtidos	Turbidez removida (UNT)			DQO removida (mg L ⁻¹)			Compostos UV ₂₅₄ removidos (cm ⁻¹)		
Observado	323,0	427,0	681,0	1494,4	1401,5	2143,5	0,723	0,761	0,920
Predito	329,3	426,9	679,3	1497,7	1416,9	1434,9	0,737	0,769	0,903
Relação observado/ predito	0,98	1,00	1,00	1,00	0,99	1,49	0,98	0,99	1,02

Verifica-se nas Tabelas 2.21 e 2.22 que os modelos gerados para as variáveis em estudo, em ambos os planejamentos, apresentam boa capacidade de predição, uma vez que os

valores preditos se aproximam dos valores obtidos experimentalmente, com exceção do ponto ótimo para a turbidez no planejamento DCCR, onde a relação obtida foi de 0,83. Verifica-se que o modelo proposto de remoção de turbidez superestimou o valor de turbidez removida no ponto ótimo, o que não foi observado no ensaio experimental.

Além desse ponto, no ponto ótimo obtido no planejamento Doehlert, o modelo subestimou a remoção da DQO, fato que não foi observado nos resultados, assim a relação $DQO_{\text{observada}}/DQO_{\text{predita}}$ obtida foi de 1,49. Isso pode ser explicado devido o ponto ótimo de pH para a remoção da DQO, utilizando o Tanfloc no planejamento Doehlert, ter sido em pH 7,00 (Figura 4.15D). Assim, como na otimização simultânea atribuiu-se o mesmo peso para as variáveis e o valor de pH ideal foi 5,05 o modelo subestimou a eficiência de remoção da DQO. Ademais, os modelos predizeram os resultados de maneira satisfatória.

No ponto ótimo do planejamento DCCR, a relação entre os valores obtidos pelo modelo e os obtidos experimentalmente foi de 1,20 para a turbidez, 0,99 para a DQO e 0,96 para os compostos UV_{254} , onde a remoção observada de turbidez, DQO e compostos UV_{254} foi de 685,0 UNT (98,1%), 2023,5 $mg L^{-1}$ (66,6%) e 0,927 cm^{-1} (82,8%), respectivamente. No ponto ótimo do planejamento Doehlert, a relação entre os valores obtidos pelo modelo e os obtidos experimentalmente foi de 1,00 para a turbidez, 0,67 para a DQO e 0,98 para os compostos UV_{254} , onde a remoção observada foi de 681,0 UNT (97,6%), 2143,5 $mg L^{-1}$ (70,6%) e 0,907 (82,2%) cm^{-1} , respectivamente.

Observa-se, portanto, que a eficiência de remoção da turbidez e dos compostos UV_{254} encontrada no ponto ótimo do planejamento DCCR e no ponto ótimo do planejamento Doehlert foram muito próximas. A diferença de dosagem refletiu na remoção da DQO, uma vez que no planejamento DCCR, onde foi utilizada maior dosagem de Tanfloc, a eficiência de remoção de DQO foi cerca de 4,00% menor do que no planejamento Doehlert, diferença considerada razoável.

Ainda assim, pode-se concluir que os planejamentos estatísticos distintos utilizados descreveram de maneira similar a remoção de DQO, turbidez e compostos UV_{254} do ELS empregando o coagulante Tanfloc, obtendo pontos ótimos que se assemelham.

4.4 CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados, pode ser concluído que:

- A aplicação dos planejamentos experimentais DCCR e matriz de Doehlert na otimização das variáveis dose de coagulante e pH descreve de maneira semelhante o efeito dos fatores na remoção da turbidez, DQO e compostos UV₂₅₄ do ELS tratado via FAD.
- Os modelos matemáticos gerados nos planejamentos estatísticos DCCR e Doehlert são significativos a 5% de probabilidade, apresentam falta de ajuste não significativa ($p \geq 0,05$), ajustaram-se bem aos dados observados de remoção de turbidez, DQO e compostos UV₂₅₄, e apresentam elevada capacidade de predição, mostrada nos testes de validação.
- Embora a dosagem do ponto ótimo encontrada em cada planejamento não tenha sido igual, a eficiência de remoção de poluentes é semelhante nos pontos ótimos de cada planejamento.
- Utilizando menor número de experimentos, por meio do planejamento Doehlert chega-se em um ponto ótimo de remoção de poluentes do ELS que é muito próximo do ponto ótimo obtido no DCCR, no qual são observadas eficiências de remoção de poluentes semelhantes, empregando os coagulantes PAM e Tanfloc.

REFERÊNCIAS

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION, WATER ENVIRONMENT FOUNDATION. Standard methods for the examination of water and wastewater, 23 ed. Washington: APHA, 2017.

ANDERSON, M.; WHITCOMB, P. DOE Simplified: Practical Tools for Effective Experimentation. 2 ed. New York: Productive Press, 2007.

ARIFFIN, M.; HUI, L. S. S.; NOOR, Z. Z.; HASSAN, M. A. A. Removal of boron from industrial wastewater by Chemical precipitation Using Chitosan. Journal of Chemical and Natural Resources Engineering, v. 4, n. 1, p. 1-11, 2008.

BARROS NETO, B., SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Como fazer experimentos. 3° ed. Campinas: Editora Unicamp, 2007, 480p.

BASHIR, M. J. K.; AZIZ, H. A.; AZIZ, S. Q.; AMR, S. A. An overview of wastewater treatment processes optimization using response surface methodology (RSM). In: The 4th International Engineering Conference-Towards Engineering of 21st century. 4. 2012, Malaysia, 2012. p. 1-11.

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.; RODRÍGUEZ-SÁNCHEZ, M. T. Textile wastewater purification through natural coagulants. Applied Water Science, v. 1, n. 1-2, p.25-33, 2011.

BEZERRA, M. A.; SANTELLI, R. E.; OLIVEIRA, E. P.; VILLAR, L. S.; ESCALEIRA, L. A. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. Talanta, v. 76, n. 5, p. 965-977, 2008.

BOX, G. E. P.; WILSON, K. B. The exploration and exploitation of response surfaces: some general considerations and examples. Biometrics, v. 10, p. 16-60, 1951.

BOX, G. E. P.; DRAPER, N. R. Empirical Model-Building and Response Surfaces. New York: Wiley, 1987.

COUTO, H. J. B.; MELO, M. V.; MASSARANI, G. Treatment of milk industry effluent by dissolved air flotation. Brazilian Journal of Engineering, v. 21, n. 01, p. 83-91, 2004.

DOEHLERT, D. H. Uniform shell designs. Applied Statistics, v. 19, n. 3, p. 231-239, 1970.

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

FIGUEIREDO, I. C.; JORDÃO, E. P.; VOLSCHAN JUNIOR, I.; DEZOTTI, M.; AZEVEDO, J. P. S. Tratamento primário quimicamente assistido (CEPT) e decantação

primária convencional: quando aplicar? In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 23., 2005, Campo Grande. Anais... Campo Grande, 2005. p. 1-5.

GRIZOTTO, R. K.; BRUNS, R. E.; AGUIERRE, J. M.; BATISTA, G. Otimização via metodologia de superfície de resposta dos parâmetros tecnológicos para produção de fruta estruturada e desidratada a partir de polpa concentrada de mamão. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 25, n. 1, p. 158-164, 2005.

HAMMAMI, S.; OUEJHANI, A.; BELLAKHAL, N.; DACHRAOUI, M. Application of Doehlert matrix to determine the optimal conditions of electrochemical treatment of tannery effluents. *Journal of Hazardous Materials*, v. 163, p. 251-258, 2009.

HAYDAR, S.; AZIZ, J. A. Characterization and treatability studies of tannery wastewater using chemically enhanced primary treatment (CEPT)—A case study of Saddiq Leather Works. *Journal of Hazardous Materials*, v. 163, p. 1076-1083, 2009.

HEALY, M. G.; RODGERS, M.; MULQUEEN, J. Performance of a stratified sand filter in removal of chemical oxygen demand, total suspended solids and ammonia nitrogen from high-strength wastewaters. *Journal of Environmental Management*, v. 83, p. 409-415, 2007.

KAKOI, B.; KALULI, J. W.; NDIBA, P.; THION'G, G. Optimization of *Maerua decumbent* bio-coagulant in paint industry wastewater treatment with response surface methodology. *Journal of Cleaner Production*. v. 164, p. 1124-1134, 2017.

LOLOEI, M.; ALIDADI, H.; NEKONAM, G.; KOR, Y. Study of the coagulation process in wastewater treatment of dairy industries. *International Journal of Environmental Health Engineering*, v. 3, n. 1, p. 17-21, 2014.

MA, J.; FU, K.; JIANG, L.; DING, L.; GUAN, Q.; ZHANG, S.; ZHANG, H.; SHI, J.; FU, X. Flocculation performance of cationic polyacrylamide with high cationic degree in humic acid synthetic water treatment and effect of kaolin particles. *Separation and Purification Technology*, v. 181, p.201-212, 2017.

MASON, R. L.; GUNST, R. F.; HESS, J. L. *Statistical Design and Analysis of Experiments: With Applications to Engineering and Science*. 2 ed. New Jersey: John Wiley e Sons, Inc. 2003.

MASSART, D. L.; VANDEGINSTE, B. G. M.; BUYDENS, L. M. C.; DE JONG, S.; LEWI, P. J.; SMEYERS-VERBEKE, J. *Handbook of chemometrics and qualimetrics: part A*. In: *Data Handling in Science and Technology*, 20A, Elsevier, The Netherlands. 2003. 867 p.

MINITAB. Suporte ao Minitab®. Disponível em: <https://support.minitab.com/pt-br/minitab/18/help-and-how-to/modeling-statistics/regression/how-to/best-subsets-regression/interpret-the-results/all-statistics/>. Acesso em: 28 nov. 2017.

MOLOSSI, J.; BRIÃO, V. B.; HEMKEMEIER, M. Pós-tratamento físico químico de efluentes de laticínio para remoção de fósforo. *Engenharia Ambiental*, v. 11, n. 2, p. 124-141, 2014.

MONTGOMERY, D. C. Design and Analysis of Experiments. 7 ed. New Delhi: Wiley India Pvt. Ltd, 2010.

MONTGOMERY, D. C. Design and analysis of experiments. John Wiley e Sons, New York, 2001.

MYERS, R. H.; MONTGOMERY, D. C. Response surface methodology. New York: Wiley: 2002.

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 & Technology*, v. 69, n. 3, p.464-478, 2014.

NAJIB, T.; SOLGI, M.; FARAZMAND, A.; HEYDARIAN, S. M.; NASERNEJAD, B. Optimization of sulfate removal by sulfate reducing bacteria using response surface methodology and heavy metal removal in sulfidogenic UASB reactor. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 5, n. 4, p. 3256-3265, 2017.

NOVAES, C. G.; YAMAKI, R. T.; PAULA, V. F.; NASCIMENTO JÚNIOR, B. B.; BARRETO, J. A. VALASQUES, G. S.; BEZERRA, M. A. Otimização de métodos analíticos usando metodologia de superfície de resposta – Parte I: Variáveis de processo. *Revista Química Virtual*, v. 9, n. 3, p. 1184-1215, 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.

OLIVEIRA, A. F. Planilhas eletrônicas para planejamento de experimentos. Disponível em: <https://www.solucaoquimica.com/download>. Acesso em: 20 dez. 2017.

OLMEZ, T. The optimization of Cr(VI) reduction and removal by electrocoagulation using response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials*, v. 162, n. 2-3, p. 1371-1378, 2009.

OUEJHANI, 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.

PEDROSO, K.; TAVARES, C. R. G.; JANEIRO, V.; SILVA, T. H.; DIAS, P. Z. Avaliação do tratamento do lixiviado do aterro sanitário de Maringá, Paraná, por processo de coagulação/floculação com Tanfloc SG®. *Revista de Engenharia e Tecnologia*, v. 4, n. 2, p. 87-98, 2012.

PEREIRA, E. L.; BORGES, A. C.; HELENO, F. F.; COSTA, T. H. H. C.; MOUNTEER, A. H. Factors influencing anaerobic biodegradation of biodiesel industry wastewater. *Water Air Soil Pollution*, v. 228, p. 213-228, 2017.

PEREIRA, M. S. Flotação por ar e ozônio dissolvidos no tratamento de efluentes de indústrias lácteas. 2017. Tese de doutorado (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG.

SANTOS, H. R. Coagulação/precipitação de efluentes de reator anaeróbio de leito expandido e de sistema de lodo ativado precedido de reator UASB, com remoção de partículas por sedimentação ou flotação. 2006. 330 f. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2006.

SARKAR, B.; CHAKRABARTI, P. P.; VIJAYKUMAR, A.; KALE, V. Wastewater treatment in dairy industries — possibility of reuse. *Desalination*, v. 195, n. 1-3, p. 141-152, 2006.

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.

TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. C. Quimiometria II: Planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. *Química Nova*, v. 29, n. 2, p. 338-350, 2006.

TRINH, T. K.; KANG, L. S. Response surface methodological approach to optimize the coagulation–flocculation process in drinking water treatment. *Chemical Engineering Research and Design*. v. 89, n. 7, p. 1126-1135, 2011.

TYAGI, M.; RANA, A.; KUMARI, S.; JAGADEVAN, S. Adsorptive removal of cyanide from coke oven wastewater onto zero-valent iron: Optimization through response surface methodology, isotherm and kinetic studies. *Journal of Cleaner Production*. No prelo. 2018.

VAN GYSEGHEM, E.; JIMIDAR, M.; SNEYERS, R.; REDLICH, D.; VERHOEVEN, E.; MASSART, D. L.; VANDER HEYDEN, Y. Selection of Reversed-Phase Liquid Chromatographic Columns with Diverse Selectivity Towards the Potential Separation of Impurities in Drugs. *Journal of Chromatography A*, v.1042, n. 1-2, p. 69-80, 2004.

VIEIRA, S.; HOFFMAN, R. *Estatística Experimental*. São Paulo: Atlas, 1989.

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 Transactions*, v. 43, p. 2041-2046, 2015.

5. ARTIGO TÉCNICO CIENTÍFICO: Uso de coagulantes naturais de origem vegetal no tratamento de efluente lácteo sintético empregando-se flotação por ar dissolvido

RESUMO: Dentre as indústrias do ramo alimentício, os laticínios são considerados os principais geradores de efluentes com alto potencial poluidor, que necessitam ser tratados antes de serem lançados em corpos hídricos receptores. O emprego do tratamento primário quimicamente assistido (TPQA), como forma de reduzir os custos de implantação dos sistemas de tratamento, tem gerado um inconveniente às estações de tratamento e às indústrias que utilizam este método, que é a produção de grandes volumes de lodo com características tóxicas devido aos coagulantes químicos utilizados. Como alternativa para substituição dos coagulantes químicos, coagulantes naturais vêm sendo estudados em diferentes métodos de aplicação. Diversos resíduos agroindustriais apresentam potencial para serem empregados como coagulantes no tratamento de água e efluentes, como o quiabo maduro (*Abelmoschus esculentus*) e as sementes de maracujá (*Passiflora edulis*). Assim sendo, este trabalho objetivou determinar, por meio do delineamento composto central rotacional (DCCR), as melhores condições de dose de coagulante e de pH para aplicação dos extratos do quiabo e de semente de maracujá no tratamento de efluente lácteo sintético (ELS), tendo como variável resposta remoção da turbidez e da demanda química de oxigênio (DQO). A coagulação-floculação foi realizada em *jar test* e a flotação em um flotateste, composto por uma câmara de saturação e uma coluna para a flotação. Modelos de regressão foram ajustados e validados, de modo que pudessem prever resultados. Conforme os resultados obtidos, os níveis ótimos para remoção de turbidez e DQO utilizando o extrato do quiabo foi em pH 9,00 com dosagem de 2,0 g L⁻¹; em se tratando do extrato de semente de maracujá, a dosagem ideal foi de 1,3 g L⁻¹ em pH 5,00. Foi observado excelente ajuste dos modelos matemáticos aos dados, bem como nos ensaios de validação. O uso do extrato do quiabo como coagulante proporcionou redução de 91,1% da turbidez e 48,3% da DQO, já o extrato de semente de maracujá reduziu 91,5% da turbidez e 50,3% da DQO do ELS. De maneira geral, o quiabo e as sementes do maracujá demonstram potencial para obtenção de extratos coagulantes para serem aplicados no TPQA tratando efluentes lácteos, podendo substituir os coagulantes químicos, atualmente utilizados.

Palavras-chave: Demanda química de oxigênio, coagulação-floculação, otimização, resíduos agroindustriais, turbidez.

Use of natural coagulants of plant origin in the treatment of synthetic dairy effluent using dissolved air flotation

ABSTRACT: Among the food industry, dairy are considered the main generators of effluents with high polluting potential that need to be treated before they are released into receiving water bodies. The use of chemically enhanced primary treatment (CEPT) has generated a drawback to treatment plants and industries that use this method, which is the production of large volumes of sludge with toxic characteristics due to the chemical coagulants used. As an alternative to substitution of chemical coagulants, natural coagulants have been studied in different application methods. Several agroindustrial residues have potential to be used as coagulants in the treatment of water and effluents, such as okra (*Abelmoschus esculentus*) and passion fruit seeds (*Passiflora edulis*). Therefore, the objective of this work was to determine the best coagulant dosage and pH conditions for application of okra and passion fruit seeds in the treatment of synthetic dairy effluent (SDE), having as response variable turbidity and chemical oxygen demand (COD) removed. The coagulation/flocculation process was performed in *jar test* and flotation in a float, consisting of a saturation camera and a flotation column. Regression models were adjusted and validated so that they could predict results. The results showed that, the optimal levels for turbidity and COD removal using okra were at pH 9,00 with dosage 2,0 g L⁻¹; in the case of passion fruit seed, the ideal dosage was 1,3 g L⁻¹ at pH 5,00. It was observed excellent adjustment of the mathematical models to the data, as well as in the validation tests. The use of okra extract as coagulant provided a reduction of 91,1% of turbidity and 48,3% of COD, while passion fruit seeds reduced 91,5% of turbidity and 50,3% of COD of SDE. In general, okra and passion fruit seeds demonstrate potential to obtain coagulant extracts to be applied in CEPT treating dairy effluents, being able to substitute the chemical coagulants currently used.

Keywords: Chemical oxygen demand, coagulation-flocculation, optimization, agroindustrial residues, turbidity.

5.1 INTRODUÇÃO

O setor hídrico tem enfrentando uma série de desafios, devido ao aumento pela demanda de água em função do crescimento populacional, períodos de estiagem prolongados, esgotamento das águas subterrâneas, poluição das águas superficiais, entre outros (Lam et al., 2016).

O uso da água se mostra mais expressivo nos setores da agricultura e da indústria que, juntos, demandam mais de 90% da água. Indústrias, em geral, demandam grandes quantidades de água para incorporação em seus produtos, lavagem dos equipamentos e instalações, como é o caso das indústrias de laticínios, que é uma das maiores consumidoras de água, dentre as indústrias alimentícias (Chen et al., 2018).

Os efluentes líquidos gerados nas indústrias de laticínios são caracterizados por altos níveis de sólidos dissolvidos, sólidos suspensos, óleos e graxas, demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO) e nutrientes, como amônia e fosfatos, assim, necessitam ser tratados antes do descarte nos corpos receptores (Sanchez et al., 2011; Hassan e Nelson, 2012).

As águas residuárias de laticínios podem ser tratadas por diferentes métodos, dentre os quais, os processos biológicos e físico-químicos são os mais utilizados. Dentre os processos físico-químicos a flotação por ar dissolvido vem sendo aplicada como tratamento primário quimicamente assistido (TPQA) e tem ganhado destaque atualmente por ser uma tecnologia que requer reduzida área, reduz custos de implantação dos sistemas de tratamento e proporciona altos níveis de eficiência de remoção de poluentes, principalmente óleos e graxas.

No TPQA um coagulante químico é adicionado à água a fim de aperfeiçoar o processo de formação de flocos, que serão removidos por sedimentação ou flotação. Diversos coagulantes químicos são utilizados neste sistema (Ayoub et al., 2017; Jang et al., 2017). Entretanto, existe uma série de desvantagens atribuídas aos coagulantes químicos: eles são fortemente dependentes do pH, consomem a alcalinidade das águas, e, no caso de sais de alumínio, seu uso é muito controverso por estar associado à doença de Alzheimer (Ali et al., 2010). Além disso, seu uso gera grandes volumes de lodo que contém substâncias tóxicas tornando-se passivo ambiental (Choy et al., 2014) e fazendo com que as empresas invistam, ainda mais, em tecnologias para o tratamento e descarte deste lodo, aumentando os custos operacionais.

Por estas e outras razões, a busca por coagulantes alternativos, que sejam, preferencialmente, de origem natural e renováveis, seguros para a saúde humana, bem como

biodegradáveis e que produzam baixa quantidade de lodo é o foco de alguns pesquisadores (Choy et al., 2014; Oladoja, 2015).

O quiabo (*Abelmoschus esculentus* L.) é um vegetal economicamente importante e cultivado em áreas tropicais e subtropicais de regiões temperadas (Roy et al., 2014; Gemedé et al., 2015) e, tem atraído grande atenção dos pesquisadores, devido às suas propriedades de coagulação/floculação, por ser barato e prontamente disponível em países tropicais durante todo o ano (Lee et al., 2015).

Trata-se de um polissacarídeo solúvel em água e capaz de desestabilizar partículas suspensas coloidais formando flocos, propriedade que o confere diversas aplicações no tratamento de águas residuárias (Ding et al., 2013; Freitas et al., 2015). Quando maduro, costuma ser rejeitado pelos consumidores, ocasionando grande desperdício deste produto, que tem alto potencial para ser utilizado como coagulante.

Outro resíduo, comumente gerado nas indústrias de processamento de polpa de frutos, são as sementes das frutas processadas, as quais devem ser devidamente tratadas ou dispostas, tornando-se, na maioria das vezes, passivo ambiental e aumentando os custos para as empresas que fazem o processamento de frutos. Segundo dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2017), o Brasil é o maior produtor e consumidor mundial de maracujá (*Passiflora edulis*), produzindo por ano um milhão de toneladas da fruta. No entanto, o fruto do maracujazeiro, por apresentar amplas funcionalidades, acarreta na produção de toneladas de resíduos que muitas vezes não têm um destino apropriado (Nascimento Filho e Franco, 2015).

Por sua vez, os resíduos de sementes de maracujá têm grande potencial para serem utilizados no tratamento de águas residuárias (Pavan et al., 2008; Reis et al., 2014), sendo esta, uma forma de agregar valor e interesse a este resíduo. Porém, pouco se sabe sobre os mecanismos e desempenho do quiabo, bem como, das sementes de maracujá, como agentes coagulantes no tratamento de água residuária de laticínios empregando-se flotação por ar dissolvido.

Neste sentido, objetivou-se nesta pesquisa avaliar o desempenho dos extratos do quiabo e da semente de maracujá na remoção da turbidez e da demanda química de oxigênio (DQO) de efluente de laticínios sintético por meio da flotação por ar dissolvido, bem como, determinar as condições ótimas para a remoção de poluentes variando os níveis de dosagem de coagulante e de pH, por meio de metodologia de superfície de resposta.

5.2 MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi conduzido no Laboratório de Instrumentação, no Centro de Referência em Recursos Hídricos do Departamento de Engenharia Agrícola da Universidade Federal de Viçosa (UFV), em Viçosa-MG.

5.2.1 Água residuária

Utilizou-se neste trabalho efluente lácteo sintético (ELS) devido à grande variabilidade das características do efluente gerado na indústria de laticínios, obtendo assim, melhor controle sobre o processo estudado e para posterior replicabilidade e comparação.

O ELS foi preparado de acordo com formulação adaptada de Healy et al. (2007). Esta formulação, proposta pelos referidos autores, caracteriza satisfatoriamente a água residuária de laticínios, que não possui em sua composição o soro proveniente da fabricação de queijo. As seguintes substâncias foram utilizadas: Leite em pó integral (28800 mg); glicose (48 mg); $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (54000 mg); NH_4Cl (11666 mg); $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (18000 mg); NaHCO_3 (31200 mg); $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (12000 mg); $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (480 mg); $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (480 mg); $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (720 mg). Essas substâncias foram dissolvidas em 20 L da água de abastecimento público possuindo concentração, aproximadamente, de $3037,5 \text{ mg L}^{-1}$ de DQO.

A composição do leite em pó integral utilizado é apresentada na Tabela 5.1.

Tabela 5.1. Caracterização do leite em pó integral utilizado na pesquisa

Substância	Quantidade para cada 100 g do leite
Carboidratos	38,1 g
Proteínas	26,2 g
Gorduras totais	26,9 g
Gorduras saturadas	15,0 g
Gorduras <i>trans</i>	Não contém
Fibra alimentar	Não contém
Sódio	365,4 mg
Cálcio	946,2 mg
Ferro	20,0 mg
Zinco	9,2 mg
Vitamina A	865,4 µg
Vitamina D	6,9 µg
Vitamina C	65,4 mg

Na Tabela 5.2 são apresentadas as características do efluente sintético utilizado no experimento.

Tabela 5.2. Características do efluente sintético utilizado

Parâmetro	Unidade	Valor
pH	adimensional	7,5 (\pm 0,1)
DQO	mg L ⁻¹	3037,5 (\pm 20)
DBO	mg L ⁻¹	1283,3 (\pm 27)
Turbidez	UNT	698,0 (\pm 9,4)
Compostos orgânicos UV ₂₅₄	cm ⁻¹	1,119 (\pm 0,2)

Nota: DQO: demanda química de oxigênio; DBO: demanda bioquímica de oxigênio.

5.2.2 Obtenção e preparo dos coagulantes

Na presente pesquisa foram utilizados coagulantes naturais tidos como resíduos oriundos de algum tipo de atividade ou processamento agroindustrial: sementes de maracujá, resultantes do processo de despolpa para produção de suco; e quiabo maduro, rejeitados pelos consumidores.

5.2.2.1 Sementes de maracujá

Os frutos de maracujá foram obtidos em mercado local no município de Viçosa-MG. Retirou-se a polpa dos frutos maduros, posteriormente, as sementes foram separadas da polpa com o auxílio de uma peneira de 0,841 mm. As sementes foram lavadas em água de abastecimento público para a retirada do excesso de polpa restante e, em seguida, foram acondicionadas em bandejas de alumínio e levadas para a estufa com circulação de ar (modelo MA 035, MARCONI) durante 4 h a 150 °C.

Quando secas, as sementes foram trituradas e peneiradas para a padronização do tamanho. As partículas com tamanho inferior a 0,841 mm foram utilizadas como coagulante. Na Figura 5.1 é possível observar as sementes de maracujá *in natura* (A), separadas da polpa (B), após secagem (C) e trituradas (D), já padronizadas pelo tamanho, as quais foram utilizadas como coagulante.



Figura 5.1. Fases do processamento das sementes de maracujá: (A) sementes *in natura*, (B) sementes separadas da polpa, (C) sementes após tratamento térmico e (D) sementes trituradas e peneiradas.

5.2.2.2 Extrato do quiabo

Na obtenção do coagulante a partir do quiabo maduro foram utilizados os frutos rejeitados pelos consumidores, encontrados em supermercados do município de Viçosa-MG. Para a obtenção do pó coagulante, utilizou-se o método adaptado de Anastasakis et al. (2009). Assim sendo, os frutos maduros foram secos em estufa com circulação de ar (modelo MA 035, MARCONI) durante 8 h a 110 °C, resfriados à temperatura ambiente, triturados e peneirados para a padronização das partículas. Utilizou-se como coagulante as partículas com tamanho entre 0,3 e 0,85 mm. As etapas de processamento do extrato do quiabo para a obtenção do coagulante são mostradas na Figura 5.2.

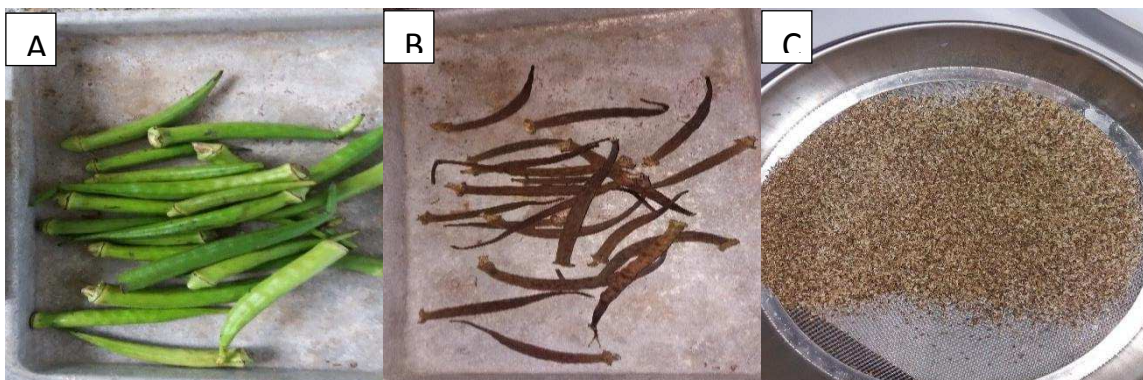


Figura 5.2. Fases de processamento do quiabo: (A) quiabo *in natura*, (B) quiabo após tratamento térmico e (C) quiabo triturado e peneirado.

5.2.3 Planejamento experimental

No planejamento experimental foi avaliado o efeito dos coagulantes na remoção da turbidez e da DQO sob o efeito de diferentes dosagens de coagulante e diferentes pH. Utilizou-se o delineamento composto central rotacional (DCCR) na otimização das variáveis.

O planejamento DCCR consistiu em um fatorial 2^2 mais quatro pontos axiais e cinco pontos centrais, totalizando treze ensaios, realizados em sequência aleatória. Os níveis altos e baixos dos fatores foram escolhidos baseados nos valores mais comumente utilizados na literatura (Sarkar et al., 2006; Lo Monaco et al., 2010; Santana et al., 2010) e após ensaios preliminares. Na Tabela 5.3 encontra-se o esquema representativo deste arranjo com as respectivas codificações, enquanto a matriz experimental é apresentada na Tabela 5.4

Tabela 5.3. Níveis codificados e reais das variáveis independentes no DCCR

Variáveis independentes	Níveis codificados e reais das variáveis independentes				
	$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
Dose (mg L^{-1})	0	293,0	1000,0	1707,0	2000,0
pH	5,00	5,58	7,00	8,42	9,00

Tabela 5.4. Matriz experimental com os valores codificados e reais das variáveis estudadas

Ensaio	Valores codificados		Valores reais	
	Dose de coagulante	pH	Dose de coagulante (mg L^{-1})	pH
1	1	1	1707,0	8,42
2	1	-1	1707,0	5,58
3	-1	1	293,0	8,42
4	-1	-1	293,0	5,58
5	0	0	1000,0	7,00
6	0	0	1000,0	7,00
7	0	0	1000,0	7,00
8	0	1,414	1000,0	9,00
9	1,414	0	2000,0	7,00
10	0	0	1000,0	7,00
11	-1,414	0	0,0	7,00
12	0	0	1000,0	7,00
13	0	-1,414	1000,0	5,00

O valor de α foi calculado em função do número de variáveis independentes ($k = 2$), através da Equação 5.1:

$$\alpha = (2^k)^{1/4} = 1,414 \quad \text{Eq. 5.1}$$

5.2.4 Ensaios de coagulação, floculação e flotação

5.2.4.1 Coagulação/floculação

As etapas de mistura rápida e mistura lenta foram realizadas em equipamento *jar test* analógico de três provas. Os tempos de mistura e velocidade de agitação utilizados foram determinados em ensaios preliminares.

Nesta etapa, 1 L de ELS, preparado anteriormente, foi adicionado em béqueres de 2 L e o sistema foi submetido a uma velocidade de mistura rápida de 200 rpm durante 1 min., nesse período adicionou-se o coagulante, dosado em uma balança analítica de alta precisão (modelo AS – 210, SCIENTECH) e ajustou-se o pH para o valor desejado, utilizando-se um peagâmetro de bancada (modelo Q – 400A, QUIMIS) com soluções de ácido clorídrico e hidróxido de sódio 1:2. As dosagens de coagulante e os valores de pH utilizados foram determinados no planejamento estatístico.

Após a coagulação, reduziu-se a agitação do sistema para 30 rpm durante 15 min. para que houvesse a formação dos flocos. Passados os 15 min. desligou-se o *jar test* e o ELS foi transferido, manualmente, do béquer para a coluna de flotação, lentamente, para que não houvesse a quebra dos flocos formados.

5.2.4.2 Flotação

Nos ensaios de flotação foi utilizado um flotateste (218 – 3 FLOW, NOVA ÉTICA) composto por um compressor, uma câmara de saturação com ar e uma coluna, adaptada por Pereira (2017), com capacidade de 2 L.

As condições operacionais do sistema de flotação estão apresentadas na Tabela 5.5. Todos os parâmetros utilizados na flotação foram baseados em estudo feito por Pereira (2017).

Tabela 5.5. Condições operacionais do sistema de flotação utilizado

Parâmetros de controle do processo	Valores
Pressão de saturação (bar)	8,0
Razão de recirculação (%)	20,0
Velocidade de flotação (cm min ⁻¹)	10,0
Tempo de flotação (min)	5,0
Tempo de saturação (min)	2,0

Na condução da flotação, a câmara de saturação foi preenchida com água de abastecimento público até completar o volume de 1 L. Em seguida, acionou-se o compressor e ar foi injetado na parte inferior da câmara de saturação, sendo dissolvido em água até atingir a pressão de 8,0 bar, ajustada pela válvula reguladora de pressão. Ao atingir a pressão, a injeção de ar foi mantida na câmara de saturação durante um período de 2 min. Após esse período, abriu-se a válvula que liga a câmara de saturação à coluna de flotação para a aplicação da água saturada, referente à razão de recirculação, neste procedimento um tempo de, aproximadamente, 30 s foi requerido.

Foi observado queda máxima da pressão de 2,5 bar durante a aplicação da água na coluna de flotação. Ao atingir a razão de recirculação, fechou-se a válvula e esperou-se 5 min. para o processo de flotação das partículas. Em seguida, uma amostra de 0,5 L foi coletada na parte inferior da coluna para análise da turbidez e DQO residual.

5.2.5 Determinações analíticas

Todas as variáveis aqui estudadas foram determinadas seguindo os procedimentos descritos em APHA (2017). A turbidez e a DQO do efluente foram medidas antes e após o TPQA para a obtenção dos respectivos valores removidos e de eficiência de remoção. As medidas de turbidez foram efetuadas utilizando-se um turbidímetro portátil (modelo A03010, THERMO), já a DQO foi determinada pelo método do refluxo fechado, efetuando-se as leituras em um espectrofotômetro (modelo 700 plus, FEMTO), no comprimento de onda 600 nm. A eficiência de remoção (ε) da DQO e da turbidez foi determinada conforme a Equação 5.2, proposta por Couto et al. (2004). Já a turbidez e a DQO removidas foram obtidas por meio da Equação 5.3.

$$\varepsilon (\%) = \left(1 - \frac{xV}{x_0V_0} \right) \times 100 \quad (\text{Eq. 5.2})$$

$$R (UNT) = X_0V_0 - XV \quad (\text{Eq. 5.3})$$

em que ε é a eficiência relativa de remoção em %; R é a turbidez removida em UNT ou DQO removida em mg L^{-1} ; X é a turbidez em UNT ou DQO em mg L^{-1} do ELS no fim do processo; V é o volume de ELS tratado obtido no final do processo considerando o volume recirculado em L; X_0 é a turbidez em UNT ou DQO em mg L^{-1} do ELS no início do processo; e V_0 é o volume de ELS a ser tratado no início do processo em L.

5.2.6 Análise estatística

Foi realizada a análise de variância (ANOVA) para estimar os parâmetros estatísticos e avaliou-se a predição do modelo. Foram obtidos os coeficientes dos fatores lineares, e quadráticos do modelo matemático para as variáveis respostas turbidez e DQO removidas.

A partir do modelo matemático escolhido que relaciona a turbidez removida, bem como a DQO removida, com a dosagem de coagulante e com o pH e, conhecendo o ponto ótimo de remoção, por meio do modelo matemático proposto e da ferramenta *Response Optimizer*, disponível no programa estatístico, fez-se a validação dos modelos por meio de três ensaios independentes. Em um foi estabelecido as mesmas condições do ensaio ótimo e, nos outros dois, níveis aleatórios de dose e pH, obtidos por meio de sorteio e diferentes das condições testadas para a obtenção do modelo.

Em seguida, experimentalmente, avaliou-se a remoção das variáveis estudadas nas mesmas condições estabelecidas para a validação e compararam-se os valores obtidos experimentalmente com os valores obtidos por meio do modelo ajustado. Foram geradas, ainda, as curvas de contorno para a turbidez e DQO removidas.

5.2.7 Caracterização do ELS na condição ótima de tratamento e cálculo do volume de lodo produzido

Na condição ótima de dosagem e de pH para remoção da turbidez e DQO o ELS foi caracterizado em relação às seguintes variáveis: pH final após tratamento, turbidez, DQO, demanda bioquímica de oxigênio (DBO), compostos UV_{254} e relação DBO/DQO. Obtiveram-se, ainda, os valores de turbidez, DBO e DQO filtradas. Para isto, a amostra foi filtrada utilizando filtros de microfibras de vidro (Whatman GF/A) de $1,00 \mu\text{m}$ e 45 mm de diâmetro.

A turbidez e DQO foram determinadas conforme a seção 5.2.5. Na determinação da DBO foi medida a leitura de oxigênio dissolvido nas amostras, realizada pelo método

eletrométrico (oxímetro, modelo HQ430d, HACH). Utilizou-se uma membrana permeável ao oxigênio sobre um sensor potenciométrico, onde o oxigênio que atravessa a membrana encontra o sensor sob tensão polarizante e reage no cátodo, fazendo fluir uma corrente elétrica que é medida num galvanômetro (Medeiros et al., 2006). A corrente gerada no sensor foi medida diretamente em termos de concentração de oxigênio.

O valor da DBO foi obtido por meio da Equação 5.4, sendo que o valor final foi corrigido por um fator de correção igual a 1,2 (correspondente à razão de recirculação = 20%), devido à diluição da amostra pela injeção de água na coluna de flotação.

$$DBO = \frac{(OD_0 - OD_5)}{P} \quad (\text{Eq. 5.4})$$

em que OD_0 é a concentração de oxigênio dissolvido na amostra, imediatamente após preparo em mg L^{-1} ; OD_5 é a concentração de oxigênio dissolvido na amostra no quinto dia em mg L^{-1} ; e P é a fração decimal volumétrica da amostra usada (volume da amostra/volume do frasco).

O pH foi determinado utilizando um peagâmetro de bancada (modelo Q – 400A, QUIMIS) devidamente calibrado com soluções tampão pH 4,01 e pH 7,00. Na determinação dos compostos UV, leu-se a absorbância no comprimento de onda 254 nm utilizando-se um espectrofotômetro (modelo 700 plus, FEMTO) e uma cubeta de quartzo de 1 cm. Para esta análise a amostra foi filtrada, utilizando filtros de microfibras de vidro de 1,00 μm e 45 mm de diâmetro (Whatman GF/A), com o objetivo de controlar as variações que podem existir relacionadas à presença de partículas em suspensão. A Equação 5.5 foi utilizada para o cálculo dos compostos UV_{254} . O valor obtido foi corrigido por um fator de correção igual a 1,2 (correspondente à razão de recirculação = 20%), devido à diluição da amostra pela injeção de água na coluna de flotação.

$$UV_{254} = \frac{A}{b} * D \quad (\text{Eq. 5.5})$$

em que UV_{254} é a absorbância UV média em cm^{-1} ; b é o caminho óptico em cm; A é a média da absorbância medida; e D é o fator de diluição.

O volume de lodo produzido na condição ótima para cada coagulante foi calculado utilizando a Equação 5.6, onde a altura (h) do lodo flotado foi calculada com o auxílio de uma régua milimetrada.

$$V = \pi r^2 * h \quad (\text{Eq. 5.6})$$

em que V é o volume de lodo flotado em m^3 ; r é o raio da coluna de flotação (0,0495 m); e h é a altura do lodo flotado na coluna em m.

Também foi calculado o volume de lodo após secagem. Para isso, o lodo flotado foi separado do efluente por meio de filtração em membrana de fibra de vidro de $1,00 \mu m$, e levado para a estufa com circulação de ar a $105 \text{ }^\circ C$ por 45 min. Em seguida, a cápsula com o lodo foi deixada esfriar no dessecador e aferiu-se seu peso em uma balança analítica. O volume de lodo foi expresso pela diferença de peso da cápsula com o lodo pelo peso da cápsula sem o lodo. Os resultados foram expressos em kg de lodo seco por m^3 de água tratada.

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3.1 Resultados obtidos no planejamento experimental

Os resultados obtidos no planejamento experimental de remoção da turbidez e da DQO, estão apresentadas na Tabela 5.6 para o extrato do quiabo e na Tabela 5.7 para o extrato da semente do maracujá.

Tabela 5.6. Remoção da turbidez e da DQO utilizando o extrato do quiabo como coagulante

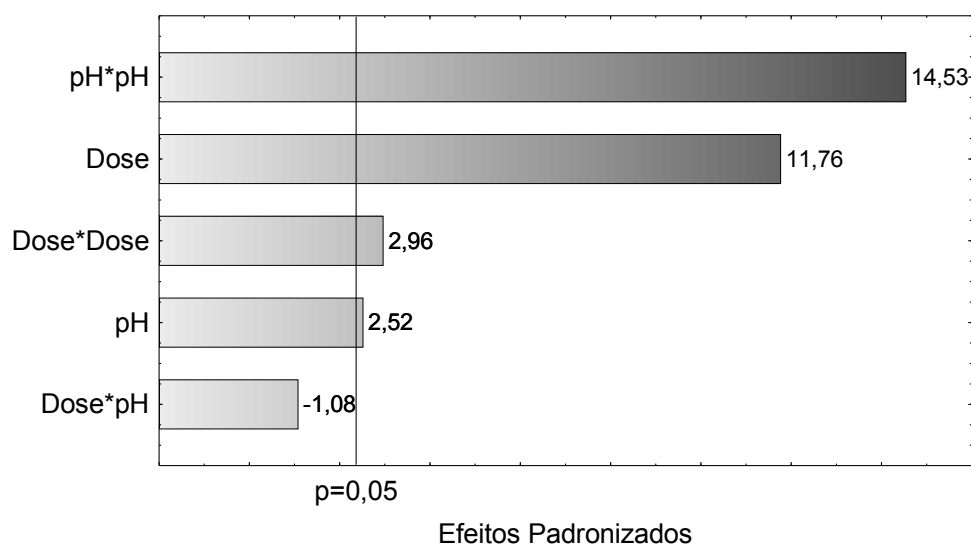
Ensaio	Dosagem de coagulante (mg L ⁻¹)	pH	Turbidez removida (UNT)	Eficiência de remoção da turbidez (%)	DQO removida (mg L ⁻¹)	Eficiência de remoção da DQO (%)
1	1707,0	8,42	640,3	91,73	1245,0	40,98
2	1707,0	5,58	622,3	89,15	1395,0	45,92
3	293,0	8,42	299,4	42,90	510,0	16,79
4	293,0	5,58	194,2	27,83	1095,0	36,05
5	1000,0	7,00	146,0	20,92	1035,0	34,07
6	1000,0	7,00	142,6	20,44	975,0	32,09
7	1000,0	7,00	118,4	16,96	1020,0	33,58
8	1000,0	9,00	625,5	89,62	1260,0	41,48
9	2000,0	7,00	417,2	59,77	1185,0	39,01
10	1000,0	7,00	139,3	19,95	1095,0	36,05
11	0,0	7,00	9,2	1,32	555,0	18,27
12	1000,0	7,00	183,2	26,25	1140,0	37,53
13	1000,0	5,00	508,9	72,91	1440,0	47,40

Tabela 5.7. Remoção da turbidez e da DQO utilizando o extrato do maracujá como coagulante.

Ensaio	Dosagem de coagulante (mg L ⁻¹)	pH	Turbidez removida (UNT)	Eficiência de remoção da turbidez (%)	DQO removida (mg L ⁻¹)	Eficiência de remoção da DQO (%)
1	1707,0	8,42	452,0	64,76	1185,0	39,01
2	1707,0	5,58	556,4	79,71	1290,0	42,47
3	293,0	8,42	232,4	33,30	660,0	21,72
4	293,0	5,58	366,8	52,55	1080,0	35,55
5	1000,0	7,00	359,6	51,52	1065,0	35,06
6	1000,0	7,00	320,0	45,85	1140,0	37,53
7	1000,0	7,00	399,2	57,19	1005,0	33,08
8	1000,0	9,00	497,6	71,29	1245,0	40,98
9	2000,0	7,00	408,8	58,57	1110,0	36,54
10	1000,0	7,00	376,4	53,93	960,0	31,60
11	0,0	7,00	28,4	4,07	540,0	17,77
12	1000,0	7,00	335,6	48,08	990,0	32,59
13	1000,0	5,00	533,6	76,45	1455,0	47,90

A utilização dos extratos do quiabo e da semente do maracujá como coagulante para remoção da turbidez e DQO do ELS resultou em níveis de eficiência diferentes, de acordo com a variação de pH e aumento da dosagem. A representatividade de cada variável na remoção da turbidez e da DQO pode ser vista no diagrama de Pareto (Figuras 5.3 e 5.4), ao nível de 5 % de significância, para ambos os coagulantes estudados.

a)



b)

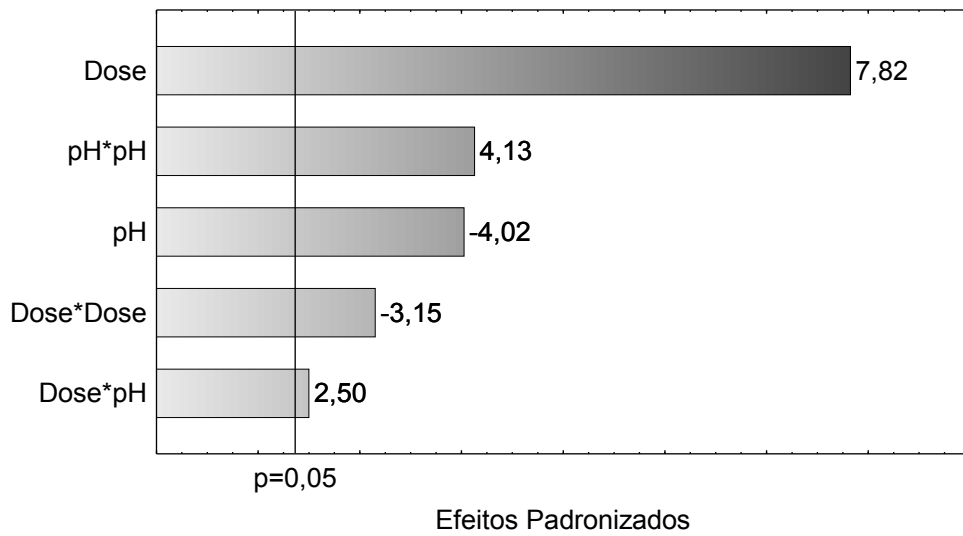
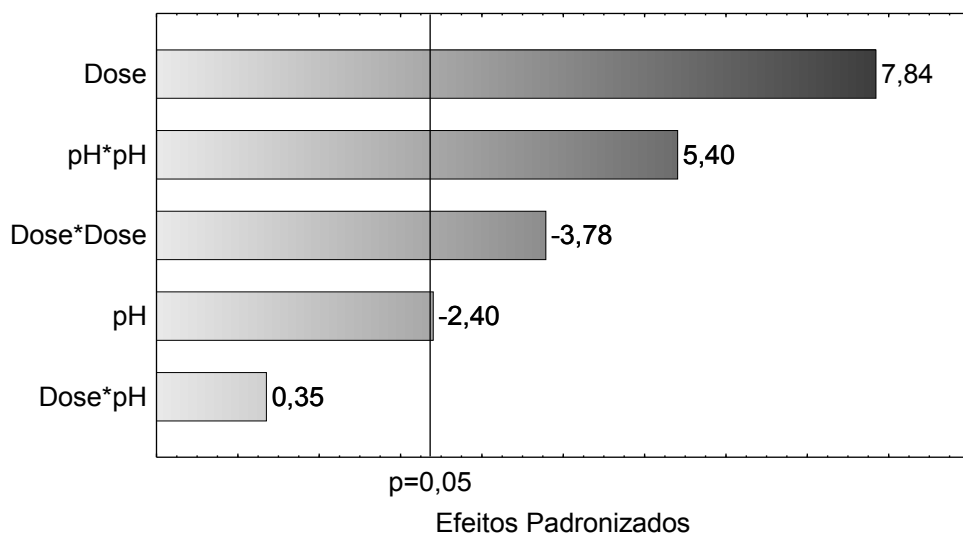


Figura 5.3. Efeito de Pareto para (a) turbidez removida (UNT) e (b) DQO removida (mg L^{-1}) utilizando o extrato do quiabo como coagulante, a nível de 5% de significância.

a)



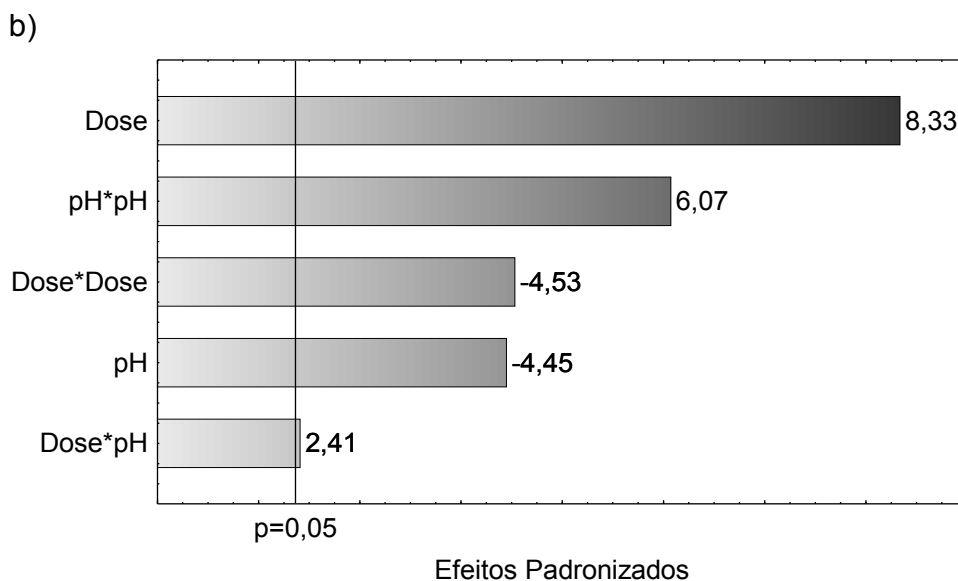


Figura 5.4. Efeito de Pareto para (a) turbidez removida (UNT) e (b) DQO removida (mg L^{-1}) utilizando o extrato do maracujá como coagulante, a nível de 5% de significância.

Além dos fatores que influenciaram a remoção da turbidez e da DQO, é possível observar nas Figuras 5.3 e 5.4 a tendência de otimização de cada fator. Valores positivos dos efeitos padronizados estimados, indicam que, dentro do intervalo estudado, aumentando a dosagem de coagulante e o efeito da interação pH*pH, acarretará no aumento da remoção da turbidez e da DQO, para ambos os coagulantes. Em se tratando da DQO, vale ressaltar que a interação entre o pH e a dosagem também tem efeito positivo na remoção da mesma. Por outro lado, valores negativos de pH e da interação dose*dose indicam que, quanto menor forem estes valores, maior será a eficiência de remoção da turbidez.

Diferentemente das Figuras 5.3B, 5.4A e 5.4B, na Figura 5.3A é possível observar que a interação dose*dose tem efeito positivo na remoção da turbidez, assim como o pH, ou seja, à medida que o pH do meio se torna alcalino maior será a remoção da turbidez. Já, a interação dose*pH apresentou efeito negativo na remoção de turbidez utilizando o quiabo, o que não foi observado quando se utilizou as sementes de maracujá.

Em conformidade com os resultados encontrados neste estudo, Matos et al. (2007) estudaram o efeito da concentração de coagulante (cloreto férrico, sulfato de alumínio, sulfato ferroso clorado e extrato de sementes de moringa) e o efeito do pH da solução na remoção de turbidez da água utilizada no processamento dos frutos do cafeeiro; neste estudo ocorreu interação significativa entre a dosagem do coagulante e o pH da solução, indicando que, as

condições de pH são de fundamental importância para se obter maiores eficiências de remoção de sólidos suspensos.

Baseado nos diagramas de Pareto optou-se por eliminar as variáveis não significativas a 5% do modelo, uma vez que estas apresentam pouca contribuição na explicação dos resultados. Assim, para os dois coagulantes empregados, a interação foi retirada dos modelos de remoção de turbidez, uma vez que não foi significativa na explicação da resposta. A retirada da interação dose*pH gerou modelos mais simples, não gerando prejuízo e nem mudanças no ajuste obtido, além de ter aumentado a precisão das preditoras.

5.3.2 Análise de Variância

A análise de variância (ANOVA) dos modelos propostos para a remoção de turbidez e DQO são apresentadas na Tabela 5.8 e na Tabela 5.9, respectivamente.

Tabela 5.8. Análise de variância (ANOVA) do modelo de regressão para a turbidez removida por extratos agroindustriais

Fonte	GL	Quiabo			Maracujá		
		Q _{med}	F _{calculado}	p-valor	Q _{med}	F _{calculado}	p-valor
Modelo	4	146073	85,35	< 0,001*	53244	32,47	< 0,001*
Linear	2	118398	69,18	< 0,001*	61316	37,40	< 0,001*
Dose	1	226418	132,29	< 0,001*	112141	68,40	< 0,001*
pH	1	10377	6,06	0,039*	10492	6,40	0,035*
Quadrado	2	173748	101,52	< 0,001*	45172	27,55	< 0,001*
Dose ²	1	14629	8,55	0,019*	25953	15,83	0,004*
pH ²	1	345500	201,87	< 0,001*	53164	32,43	< 0,001*
Erro	8	1712			1640		
Falta de ajuste	4	2873	5,22	0,069 ^{ns}	2283	2,29	0,221 ^{ns}
Erro puro	4	551	*	*	996	*	*
Total	12						
Estimadores de ajuste do modelo		R ²	R ² _{ajustado}		R ²	R ² _{ajustado}	
		0,9771	0,9657		0,9420	0,9130	

GL: graus de liberdade; Q_{med}: quadrado médio; *: significativo ao nível de 5% (p ≤ 0,05); ns: não significativo (p > 0,05); F tabelado para a regressão: 3,84; F tabelado para a falta de ajuste: 6,39.

Tabela 5.9. Análise de variância (ANOVA) do modelo de regressão para a DQO removida por extratos agroindustriais

Fonte	GL	Quiabo			Maracujá		
		Q _{med}	F _{calculado}	p-valor	Q _{med}	F _{calculado}	p-valor
Modelo	5	173409	22,89	<0,001*	137271	32,20	<0,001*
Linear	2	293033	38,68	<0,001*	190666	44,73	<0,001*
Dose	1	463663	61,20	<0,001*	296874	69,64	<0,001*
pH	1	122403	16,16	0,005*	84457	19,81	0,003*
Quadrado	2	116838	15,42	0,003*	140108	32,87	<0,001*
Dose ²	1	74790	9,87	0,016*	87165	20,45	0,003*
pH ²	1	129260	17,06	0,004*	157698	36,99	0,000*
Dose*pH	1	47306	6,24	0,041*	24806	5,82	0,047*
Erro	7	7576			4263		
Falta de ajuste	3	12067	2,87	0,168 ^{ns}	3136	0,61	0,641 ^{ns}
Erro puro	4	4207	*	*	5107	*	*
Total	12						
Estimadores de ajuste do modelo		R ²	R ² _{ajustado}		R ²	R ² _{ajustado}	
		0,9424	0,9012		0,9583	0,9286	

GL: graus de liberdade; Q_{med}: quadrado médio; *: significativo ao nível de 5% ($p \leq 0,05$); ns: não significativo ($p > 0,05$); F tabelado para a regressão: 3,97; F tabelado para a falta de ajuste: 6,59.

Os valores de R² e R²_{ajustado} indicam bom ajuste do modelo escolhido. Segundo Barros Neto et al. (2007), quanto maior o R², ou seja, quanto mais próximo de 1,00, melhor será o modelo e menor será o erro, sendo que, modelos com valores de R² maior que 0,60 podem ser usados para fins preditivos. Ainda conforme Barros Neto et al. (2007), para que uma regressão seja não apenas significativa, mas também, útil para fins preditivos, a relação de F_{calculado}/F_{tabelado} da regressão deve ser superior a quatro, fato que ocorreu para os quatro modelos obtidos.

Além disso, segundo Sabeti et al. (2016), para que o modelo seja confiável a diferença entre R² e R²_{ajustado} deve ser inferior a 0,20; portanto, neste trabalho esta relação foi atendida, indicando excelente confiabilidade do modelo. Ademais, a falta de ajuste foi não significativa ao nível de 5% de probabilidade (F_{calculado} < F_{tabelado}), o que é desejável na obtenção de um modelo de regressão.

5.3.3 Geração, calibração e análise residual dos modelos matemáticos obtidos

Os modelos matemáticos que relacionam a turbidez e a DQO removidas utilizando o quiabo como coagulante estão apresentados nas Equações 5.4 e 5.5, respectivamente. Os

modelos obtidos para a remoção de turbidez e DQO utilizando as sementes do maracujá estão descritos nas Equações 5.6 e 5.7, respectivamente.

$$\text{Turbidez removida (UNT)} = 5238 + 0,0545 \cdot \text{Dose}_{\text{QUIABO}} - 1522 \cdot \text{pH} + 0,000092 \cdot \text{Dose}_{\text{QUIABO}}^2 + 110,52 \cdot \text{pH}^2 \quad (\text{Eq. 5.4})$$

$$\text{DQO removida (mg L}^{-1}\text{)} = 5186 - 0,003 \cdot \text{Dose}_{\text{QUIABO}} - 1142 \cdot \text{pH} - 0,000207 \cdot \text{Dose}_{\text{QUIABO}}^2 + 67,6 \cdot \text{pH}^2 + 0,1083 \cdot \text{Dose}_{\text{QUIABO}} \cdot \text{pH} \quad (\text{Eq. 5.5})$$

$$\text{Turbidez removida (UNT)} = 2371 + 0,4119 \cdot \text{Dose}_{\text{MARACUJÁ}} - 632 \cdot \text{pH} - 0,000122 \cdot \text{Dose}_{\text{MARACUJÁ}}^2 + 43,35 \cdot \text{pH}^2 \quad (\text{Eq. 5.6})$$

$$\text{DQO removida (mg L}^{-1}\text{)} = 5250 + 0,171 \cdot \text{Dose}_{\text{MARACUJÁ}} - 1196 \cdot \text{pH} - 0,000224 \cdot \text{Dose}_{\text{MARACUJÁ}}^2 + 74,7 \cdot \text{pH}^2 + 0,0784 \cdot \text{Dose}_{\text{MARACUJÁ}} \cdot \text{pH} \quad (\text{Eq. 5.7})$$

Os resultados da calibração do modelo são apresentados na Figura 5.5.

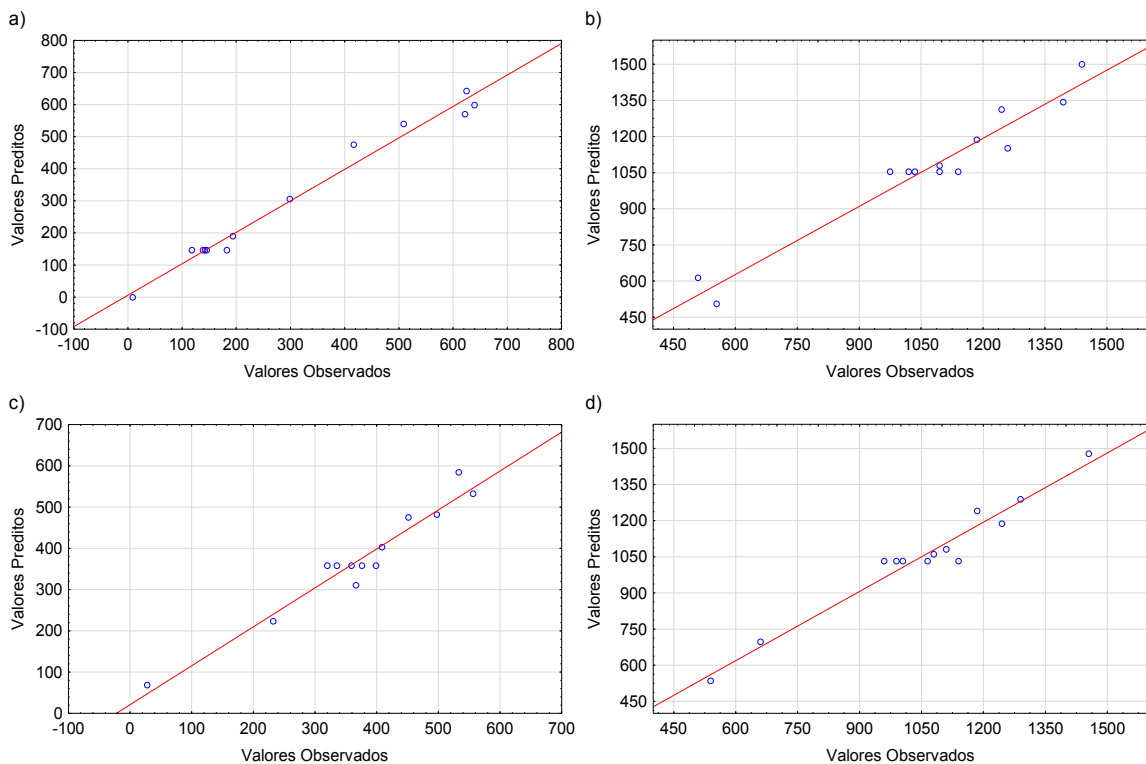


Figura 5.5. Valores obtidos experimentalmente versus valores previstos pelos modelos, utilizando o extrato do quiabo (a e b) e o do maracujá (c e d) como coagulantes na remoção de turbidez e DQO, respectivamente.

Como pode ser visto na Figura 5.5, o agrupamento dos pontos em torno da linha diagonal indicou correlação satisfatória entre os valores obtidos no experimento e os valores preditos pelo modelo, o que confirma sua robustez, como indicado por Ahmadi et al. (2016) e Najib et al. (2017).

Além da capacidade de previsão obtida por meio da calibração do modelo, é importante também verificar se os resíduos do modelo atendem as condições de normalidade, homocedasticidade e independência (Pereira et al., 2017). Foi verificado na análise de homocedasticidade da variância dos resíduos, para todas as variáveis dependentes estudadas, que todos os pontos foram aleatoriamente distribuídos em torno de zero, sem nenhum comportamento ou tendência, validando a pressuposição de que a variância dos resíduos é homoscedástica.

Nenhuma tendência foi observada entre os resíduos, indicando a independência entre os mesmos. Da mesma forma, os resíduos previstos foram distribuídos de forma relativamente linear, próximos da linha de tendência, indicando que eles estão normalmente distribuídos, o que ratifica a aceitação dos modelos de regressão obtidos.

5.3.4 Desempenho dos coagulantes empregados no tratamento e otimização

5.3.4.1 Desempenho do extrato do quiabo na remoção da turbidez e da DQO do ELS

Os gráficos de contorno obtidos para a remoção da turbidez e da DQO podem ser vistos na Figura 5.6. Analisando a Figura 5.6A, pode-se observar que a eficiência de remoção da turbidez é fortemente dependente da dosagem de coagulante e do pH do meio.

Conforme os ensaios realizados, em pH neutro, sem a adição de coagulante, apenas 28,4 UNT de turbidez é removida. Variando o pH para os valores extremos estudados a eficiência de remoção da turbidez tende a aumentar, sem a necessidade de coagulante, porém, verifica-se que dentro do intervalo de pH estudado esta remoção é de, no máximo, 400,0 UNT em pH próximo a 5,00, e de 600,0 UNT em pH próximo a 9,00. Já com a adição de coagulante, remoções semelhantes são alcançadas sem a necessidade de alteração do pH, indicando viabilidade de aplicação do TPQA.

No entanto, as melhores condições para a remoção de turbidez ocorreram quando o pH do meio foi reduzido para 5,58 ou elevado para 8,42 (89,15 e 91,73% de eficiência de remoção, respectivamente) com 1707,0 mg L⁻¹ de coagulante. Reduzindo a dosagem para 1000,0 mg L⁻¹ e elevando o pH para 9,00, a turbidez do ELS reduziu de 698,0 para 72,5 UNT

(eficiência de 89,62% de remoção), indicando que, com menor quantidade de coagulante eficiências semelhantes são conseguidas.

Em conformidade com este estudo, Freitas et al. (2015) estudaram a otimização dos processos de coagulação/floculação de efluente da indústria têxtil; observaram elevada remoção de turbidez (97,24%), utilizando 3,2 mg L⁻¹ de extrato do quiabo como auxiliar de floculação, pH entre 5,00 e 6,00 e cloreto férrico (FeCl₃·6H₂O 0,37 mol L⁻¹) como coagulante. Os autores afirmaram, ainda, que o uso do extrato quiabo como auxiliar de floculação resulta em redução de até 72,5% (de 320,0 a 88,0 mg L⁻¹) da quantidade de cloreto férrico, mostrando ter elevado potencial no tratamento de efluentes da indústria têxtil.

Embora a quantidade de extrato do quiabo utilizada por Freitas et al. (2015) seja menor do que a encontrada neste trabalho como ideal, ressalta-se que, o diferencial deste trabalho em relação ao dos autores supracitados é a substituição completa do coagulante químico pelo natural, resultando na minimização de impactos ambientais e dos custos de tratamento do lodo, que não contem produtos químicos nocivos e é biodegradável.

Em relação ao pH, Thakur e Shoubey (2014) relatam que a eficiência de remoção da turbidez de água sintética, com turbidez inicial de 500 UNT, é maior em pH entre 8,00 e 10,00, onde a eficiência de remoção é de 76,0 e 64,0%, respectivamente, o que corrobora os resultados encontrados neste trabalho.

Agarwal et al. (2003) citam que, polissacarídeos naturais apresentam comportamento variável às mudanças de pH e ao tempo de contato do coagulante com as partículas presentes no meio. Em conformidade com este trabalho, estes autores observaram que a eficiência de floculação em água residuária de curtume utilizando o extrato do quiabo como floculante foi muito boa em pH ácido (4,00) e em pH alcalino (9,20), onde a remoção máxima de sólidos em suspensão foi de 98,26 e 93,08%, após a primeira hora de contato. Já em pH 7,00, os mesmos autores relatam que a remoção máxima de sólidos suspensos é de 91,55% e observada somente após três horas de contato, o que inviabiliza o tratamento em pH neutro em função do longo tempo necessário.

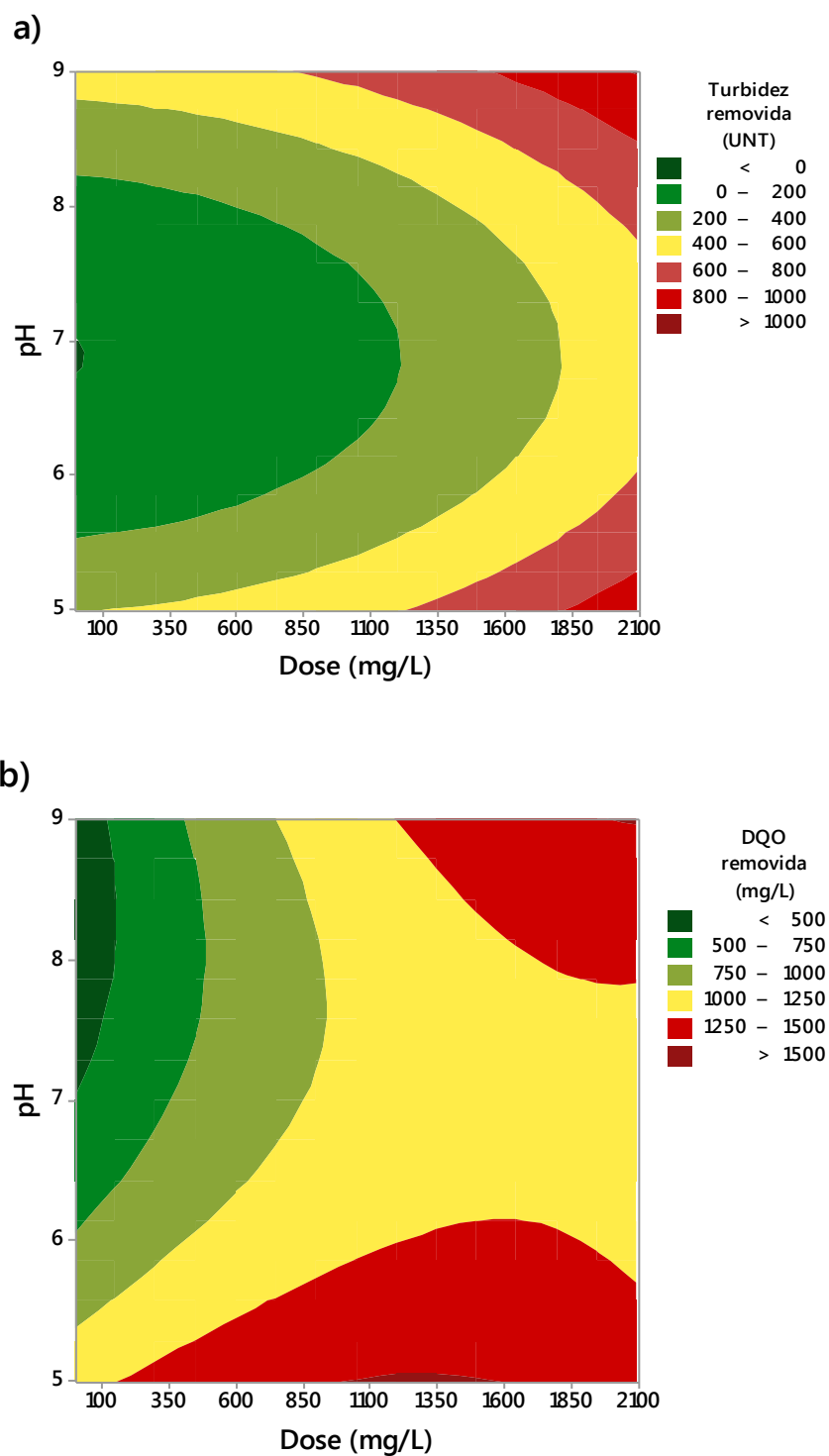


Figura 5.6. Gráfico de contorno mostrando o efeito da dose do extrato de quiabo e do pH na remoção de (a) turbidez e da (b) DQO.

No que se refere à DQO (Figura 5.6B) os fatores dosagem e pH afetaram significativamente sua remoção, bem como a interação entre estes fatores, sendo que, o pH contribuiu de maneira negativa, expressa por meio do valor negativo de seu coeficiente

(FIGURA 5.3B). Maiores remoções de DQO foram observadas com a adição de coagulante e em pH extremos. Conforme a Figura 5.6B, na ausência de coagulante, remoções entre 1000,0 e 1250,0 mg L⁻¹ de DQO podem ser obtidas em pH menor que 5,50. No entanto, em busca de melhor eficiência, como pode ser observado, a adição de coagulante resultou em remoções acima de 1500,0 mg L⁻¹ da DQO.

O aumento da concentração de coagulante para valores acima de 1500,0 mg L⁻¹ proporcionou diminuição na eficiência de remoção da DQO em pH 5,00. O melhor resultado foi encontrado com a dosagem intermediária de coagulante de 1000,0 mg L⁻¹ em pH 5,58, onde a eficiência de remoção da DQO foi de 47,4%, porém, conforme a Figura 5.6B, com esta mesma dosagem, eficiência ainda melhor pode ser obtida diminuindo o pH do meio um pouco mais, para valores próximos a 5,00.

Em consonância com este trabalho, Anastasakis et al. (2009) avaliaram o efeito do extrato do quiabo como floculante tratando efluente sintético e tratado biologicamente e observaram que, o aumento da dose de floculante ocasiona o aumento da DQO. Isto pode ser explicado devido às substâncias orgânicas naturais presentes no extrato do quiabo, que aumentam a carga orgânica da solução, resultado que foi comprovado neste trabalho quando se obteve a biodegradabilidade do efluente tratado.

Freitas et al. (2015) observaram redução máxima da DQO da água residuária da indústria têxtil de 48,33 e 52,45% em condições de pH 5,00 e 6,00, respectivamente. Estes mesmos autores também observaram que, com aumento da dosagem de coagulante, não houve redução significativa da DQO. Acima da dosagem ótima, as partículas podem se estabilizar novamente devido à reversão da carga das partículas (Freitas et al., 2015), além disso, conforme Agarwal et al. (2001), uma quantidade excessiva de floculante faz com que a partícula agregada se disperse na suspensão e também perturbe o arraste das partículas, em se tratando da flotação. Já dosagens de coagulante inferiores ao ótimo pode não ter cargas suficientes para a remoção homogênea efetiva (Eckenfelder, 1966).

Conforme Agarwal et al. (2001), os mecanismos de coagulação/floculação utilizando o extrato do quiabo podem ser explicados em função de os polímeros aniônicos formarem flocos por meio do mecanismo de ponte, como ligação secundária entre floculante e resíduos, também pode haver um envolvimento da ligação primária, como a quelação entre a matéria cristalina dos resíduos e o polímero.

Yao et al. (2005) afirmam que a atividade floculante do polímero tem dois pressupostos e pode ser devido a uma reação química ou a uma formação complexa. No

primeiro pressuposto supõem-se que esses polímeros reagem com as partículas coloidais. Isso é possível porque os polímeros em questão são proteínas, como já demonstrado por Folkard et al. (1992). No caso da segunda hipótese, pode haver interação devido à formação de complexos com as partículas coloidais, o que contribuiu para aumentar o tamanho das partículas e favorecer a floculação.

5.3.4.2 Otimização do uso do extrato do quiabo para remoção da turbidez e da DQO do ELS

A determinação do ponto ótimo para a remoção da turbidez e da DQO, dentro da condição de contorno testada, foi feita concomitantemente considerando a eficiência de remoção de ambas as variáveis, uma vez que estas se comportam de maneira diferente, conforme o tratamento aplicado. A condição otimizada foi definida utilizando-se a função “*Response Optimizer*” do software MINITAB® para maximizar a remoção da turbidez e da DQO, sendo os resultados apresentados na Figura 5.7.

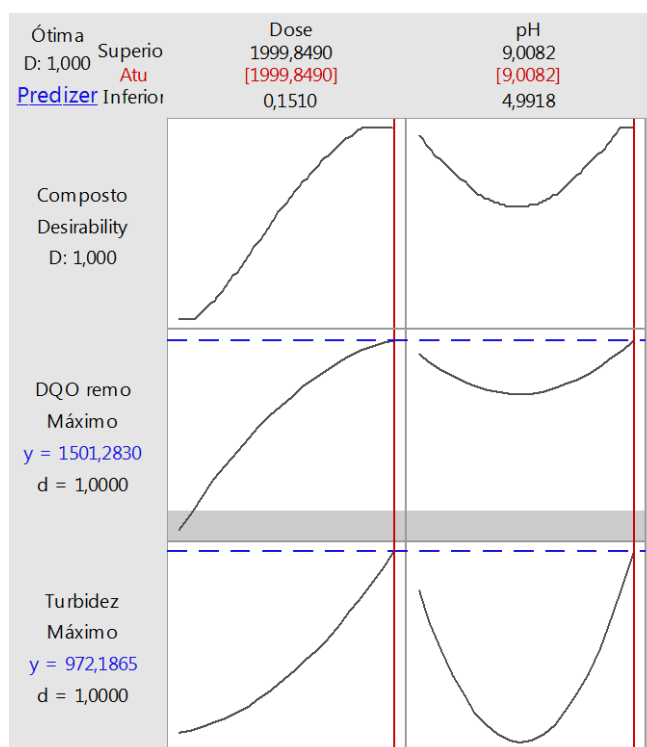


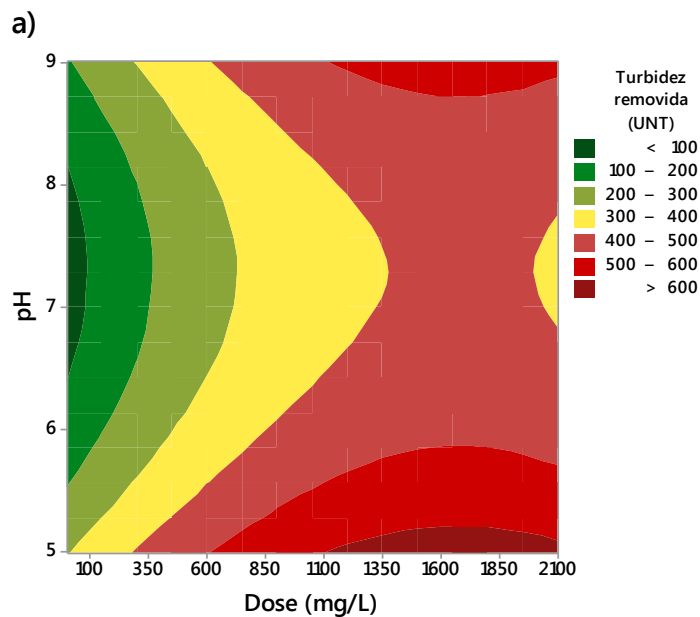
Figura 5.7. *Response Optimizer* para a remoção da turbidez e da DQO no ELS.

Como pode ser observado na Figura 5.7, foi encontrado como ponto ótimo para a remoção concomitante da turbidez e da DQO dose do extrato do quiabo igual a 1999,8 mg L⁻¹ em pH 9,00. Entretanto, ressalta-se que, em relação ao pH, embora o valor ótimo indicado foi

em pH 9,00; observa-se que, resultados semelhantes de remoção de poluentes também podem ser obtidos em pH 5,00. Assim, na prática recomenda-se verificar o pH inicial do efluente antes do tratamento, estando este alcalino, ajusta-o para 9,00; do contrário, recomenda-se o ajustamento deste para 5,00. Além disso, critérios legislativo e de custo financeiro também podem ser levados em consideração antes da tomada de decisão.

5.3.4.3 Desempenho do extrato da semente do maracujá na remoção da turbidez e da DQO do ELS

As superfícies de resposta do extrato das sementes do maracujá na remoção da turbidez e da DQO do ELS são mostradas na Figura 5.8. Em relação à remoção de turbidez, nota-se maior eficiência do coagulante em pH ácido, próximo a 5,00. Em extensa busca na literatura não foram encontrados trabalhos que utilizassem extrato da semente do maracujá como agente coagulante, o que pode limitar a discussão dos resultados.



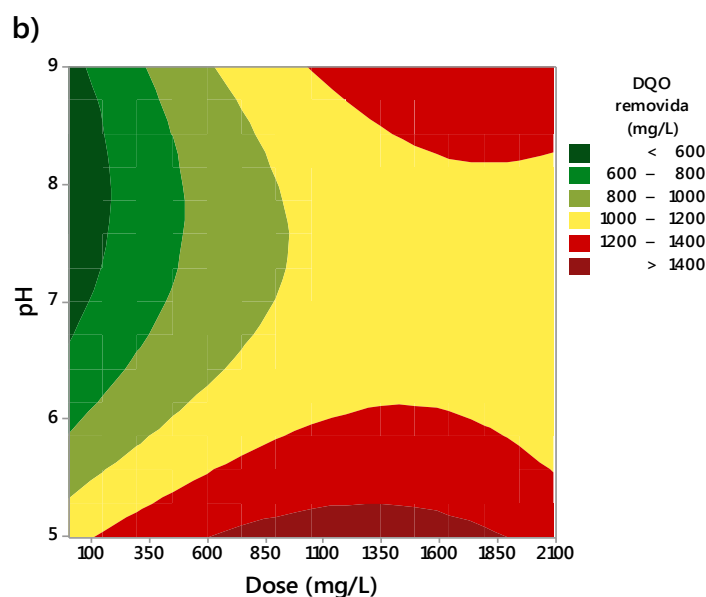


Figura 5.8. Gráfico de contorno mostrando o efeito da dose do extrato da semente do maracujá e do pH na remoção de (a) turbidez e da (b) DQO.

Sgarbieri (2005) explica que, a caseína, proteína encontrada em maior quantidade (80%) no leite, as quais se encontram subdivididas em quatro subgrupos: caseínas α , β , κ e γ , apresentam pH isoeletrico nos seguintes valores: caseína α , 4,10; caseína β , 4,50; caseína κ , 4,10; e caseína γ , 5,80. Em pH isoeletrico de 4,60 tende a precipitar pela acidificação com ácido orgânico ou mineral, obtendo a caseína isoeletrica. À medida que o pH do meio vai se tornando alcalino, a caseína isoeletrica vai sendo transformada em caseinato pela ressolubilização, o que poderá ocasionar no aumento da concentração de sólidos suspensos no meio, aumentando, assim, a turbidez em pH alcalino, dependendo da natureza química do coagulante.

Embora a coagulação da caseína possa ser conseguida baixando o pH para 4,60 sem a necessidade de adição do coagulante, neste trabalho foi verificado que no valor mínimo de pH estudado (5,00) a coagulação não foi observada com a ausência de coagulante, uma vez que foram feitos vários ensaios nessa condição (APÊNDICE I), a fim de se determinar a faixa de pH a ser estudada e que não tivesse influência da coagulação natural da caseína.

Com a adição de coagulante, foi observada eficiência de remoção da turbidez próxima a 80,0% com a dosagem de $1707,0 \text{ mg L}^{-1}$ em pH 5,58. Esse resultado demonstra a importância da adição de coagulante para que seja obtido efluente com menor concentração de poluentes. Em pH neutro foi observado que a eficiência de remoção da turbidez tende a diminuir à medida que a dose de coagulante aumenta. Isso pode ser explicado devido ao

aumento dos sólidos suspensos no meio proporcionado pelo aumento da quantidade de coagulante adicionado. Portanto, não é justificável a aplicação de dosagens acima de 2000,0 mg L⁻¹ quando o pH do meio for próximo de 7,00.

Ao optar por fazer a coagulação apenas diminuindo o pH do ELS para 4,60; deve-se levar em consideração que o mesmo deverá ser corrigido antes do descarte do efluente, por não atender à legislação, que estabelece valor de pH para disposição em corpo hídrico entre 5,00 e 9,00 (BRASIL, 2011). Assim, devem ser realizados estudos de custo financeiro em busca da melhor alternativa para o tratamento. Vale ressaltar também que, em se tratando de tratamento primário, é ideal que o pH da água não esteja severamente ácido, uma vez que, dependendo do sistema empregado, o tratamento biológico, posterior ao primário, pode ser comprometido. Além disso, a adição de coagulante permite uma significativa depuração da carga de poluentes de efluentes de laticínios numa única etapa, já que aumenta a eficiência da coagulação, floculação, e acelera a sedimentação.

A maior eficiência de remoção da DQO ocorreu com a dosagem de 1000,0 mg L⁻¹ de coagulante em pH 5,00, como pode ser visto na Figura 5.8B. A eficiência de remoção nessa condição foi de, aproximadamente, 48,0%. Nota-se diminuição da eficiência de remoção da DQO quando se utilizou dosagem superior a 1800,0 mg L⁻¹. Este fato pode ser explicado devido à natureza orgânica do coagulante. Ferrari et al. (2004) caracterizando as sementes do maracujá observaram que o óleo extraído das sementes apresentou elevado teor de ácidos graxos insaturados (87,5%); o farelo desengordurado, por sua vez, apresentou 15,6% de proteínas; 0,68% de lipídeos; 59,9% de fibras e 12,4% de carboidratos. Portanto, a composição relatada por Ferrari et al. (2004) pode ter influenciada na remoção da DQO.

Pavan et al. (2008) empregando cascas de maracujá na remoção do corante azul de metileno de efluentes aquosos, por meio da adsorção, observaram que a adsorção aumentou com o aumento do pH, sendo o valor ótimo a faixa entre 7,00 e 10,00. De acordo com os mesmos autores, isso pode ser explicado devido à atração eletrostática existente entre a superfície do adsorvente, que é carregada negativamente, principalmente a pectina, e o azul de metileno, que é um corante catiônico. Em pHs ácidos, há excesso de íons H⁺ no meio que competem com o corante pelos sítios de adsorção na superfície adsorvente da casca do maracujá. Em pH alcalino, o número de sítios carregados positivamente diminui e o número de sítios carregados negativamente aumenta, o que favorece a eliminação do corante catiônico (Pavan et al., 2008).

O mecanismo de remoção observado por Pavan et al. (2008) é diferente do observado neste trabalho, que é a coagulação, isto pode justificar o fato das maiores remoções encontradas por Pavan et al. (2008) ocorrerem em pH alcalino. Além disso, vale destacar que neste trabalho empregou-se as sementes do maracujá e não as cascas, podendo as mesmas ter características distintas que irão influenciar nos mecanismos de remoção.

5.3.4.4 Otimização do uso do extrato da semente do maracujá para remoção da turbidez e da DQO do ELS

O ponto ótimo para a remoção da DQO e turbidez é mostrado na Figura 5.9. Conforme se observa, a dosagem de 1252,5 mg L⁻¹ em pH 5,00 é a condição ideal para a máxima remoção de turbidez e da DQO do ELS, com o maracujá empregado como coagulante. Nessa condição, é possível obter remoção máxima de DQO de até 1493,0 mg L⁻¹ e remoção de turbidez de até 618,7 UNT.

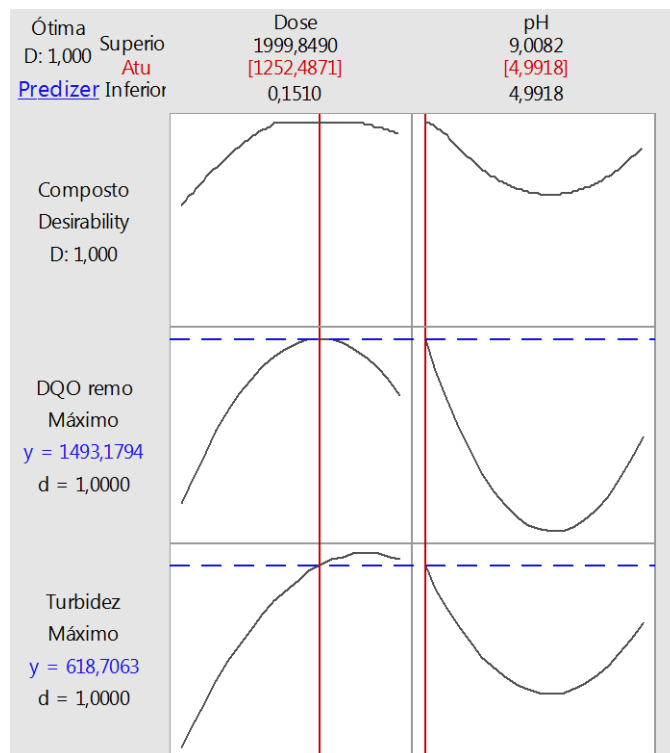


Figura 5.9. *Response Optimizer* para a remoção da turbidez e da DQO no ELS.

5.3.5 Validação dos modelos matemáticos obtidos

Para confirmar e validar a previsão dos modelos de regressão realizaram-se três ensaios independentes para cada coagulante, sendo um no ponto ótimo de remoção e os outros

dois em pontos aleatórios, dentro dos intervalos estudados. Os valores obtidos através do modelo foram comparados com os valores obtidos experimentalmente. Os resultados de validação utilizando o extrato do quiabo estão dispostos na Tabela 5.10, já para o extrato da semente do maracujá são mostrados na Tabela 5.11.

Tabela 5.10. Resultados dos ensaios de validação dos modelos de regressão obtidos para o extrato do quiabo

Variável	Turbidez			DQO		
	Ponto 1	Ponto 2	Ponto Ótimo	Ponto 1	Ponto 2	Ponto Ótimo
Dose (mg L ⁻¹)	1425,0	764,0	1999,8	1425,0	764,0	1999,8
pH	7,50	8,30	9,00	7,50	8,30	9,00
Resultados obtidos	Turbidez removida (UNT)			DQO removida (mg L⁻¹)		
Observado	301,0	322,0	635,6	1117,0	1002,3	1466,7
Predito	304,2	314,5	972,0	1156,0	969,0	1501,0
Relação observado/predito	0,99	1,02	0,65	0,97	1,03	0,98
Intervalo de confiança (95%)	262,75; 345,09	268,36; 360,86	864,24; 1072,43	1065,16; 1248,07	824,24; 1033,48	1194,84; 1802,93
Intervalo de predição (95%)	200,01; 407,82	208,59; 420,63	827,14; 1109,53	931,40; 1381,80	697,98; 1159,73	1131,73; 1866,04

Tabela 5.11. Resultados dos ensaios de validação do modelo de regressão obtido para o extrato da semente do maracujá

Variável	Turbidez			DQO		
	Ponto 1	Ponto 2	Ponto Ótimo	Ponto 1	Ponto 2	Ponto Ótimo
Dose (mg L ⁻¹)	352,0	867,0	1252,5	352,0	867,0	1252,5
pH	5,70	6,40	5,00	5,70	6,40	5,00
Resultados obtidos	Turbidez removida (UNT)			DQO removida (mg L⁻¹)		
Observado	312,4	388,0	639,2	989,6	1055,2	1526,8
Predito	304,8	364,6	618,7	1047,7	1068,4	1493,0
Relação observado/predito	1,02	1,06	1,03	0,94	0,99	1,02
IC 95%	253,36; 356,15	324,05; 405,22	543,60; 690,55	490,89; 1154,59	1000,97; 1135,74	1362,76; 1617,84
IP 95%	198,17; 411,34	262,82; 466,45	498,26; 735,89	859,99; 1235,49	899,90; 1236,81	1290,05; 1690,55

Nota: IC: intervalo de confiança; IP: intervalo de predição.

Verifica-se, conforme a Tabela 5.10, que apenas o ponto ótimo para a turbidez utilizando o quiabo denotou um ponto atípico relativo aos níveis das preditoras usados para ajustar o modelo. Em contrapartida, os outros resultados obtidos experimentalmente ficaram dentro do intervalo estimado de confiança e de probabilidade, prováveis a um coeficiente de probabilidade igual a 95%, o que valida e indica a confiabilidade dos modelos obtidos para fins de predição.

5.3.6 Caracterização do ELS na condição ótima de tratamento

Na condição ótima de dosagem e pH para remoção da turbidez e DQO o ELS foi caracterizada em relação às seguintes variáveis: pH final após tratamento, turbidez, DQO, DBO, compostos UV₂₅₄, e relação DBO/DQO, volume de lodo produzido e volume de lodo seco. Os resultados estão apresentados na Tabela 5.12.

Tabela 5.12. Características do ELS antes e após o tratamento com extrato do quiabo e da semente do maracujá na condição ótima de dose e pH

Variável	Quiabo			Maracujá		
	EST	ET	ETF	EST	ET	ETF
Turbidez (UNT)	698,0	62,4	27,3	698,0	58,8	26,0
DQO (mg L ⁻¹)	3037,5	1571,0	732,7	3037,5	1510,7	632,5
DBO (mg L ⁻¹)	1283,3	728,7	263,3	1283,3	800,7	235,3
Compostos UV ₂₅₄	1,119	0,611	0,470	1,119	0,536	0,410
DBO/DQO	0,42	0,46	0,36	0,42	0,53	0,37
pH final		5,88			5,76	
Volume de lodo (m ³ m ⁻³)		0,027			0,022	
Volume de lodo seco (kg m ⁻³)		1,563			0,835	

Nota: EST - Efluente sem tratamento; ET - Efluente tratado; ETF – Efluente tratado e filtrado.

Excelentes reduções de turbidez, DQO, DBO e compostos UV₂₅₄ foram observadas no ponto ótimo de ambos os coagulantes. Houve aumento na biodegradabilidade do efluente, mostrada pela relação DBO/DQO, já que, a adição de coagulante de origem natural, pode ter aumentado a matéria orgânica carbonácea, passível de degradação por microrganismos, o que favorece posterior tratamento secundário, caso seja necessário.

O volume de lodo produzido variou em função da dosagem de coagulante utilizado, assim, coagulantes que necessitam de maior quantidade, como o extrato do quiabo, tendem a gerar maior volume de lodo após o tratamento. Uma alternativa para a disposição final do

lodo seria aplicá-lo na agricultura como fertilizante e condicionador de solo, por ser rico em material orgânico, macro e micronutrientes para a cultura, além de não conter substâncias tóxicas para as plantas, como é o caso do alumínio, encontrado no lodo proveniente do emprego de coagulantes químicos.

A filtragem foi eficiente para a obtenção de remoções, ainda, maiores dos poluentes, isso era esperado, uma vez que os sólidos suspensos que não foram removidos durante o tratamento acabam retidos no filtro.

O aumento no valor do pH após o tratamento é explicado devido ao processo da flotação por ar dissolvido, uma vez que, aumentando a concentração de oxigênio na água, seu pH tende a aumentar, devido o oxigênio ser agente oxidante, assim, em meio ácido, com excesso de H^+ nas reações envolvendo transferências de elétrons cada um dos átomos da molécula é reduzido do estado de oxidação zero até o estado de oxidação -2, formando água (Fiorucci e Benedetti Filho, 2005), o que contribuiu para a elevação do pH do ELS, e o colocou dentro das condições padrões para descarte de efluentes com relação ao pH.

5.3.7 Legislação Ambiental

Os parâmetros físico-químicos do efluente tratado foram comparados com a legislação vigente, em nível federal (BRASIL, 2011) e em nível estadual em Minas Gerais (COPAM, 2008) e em São Paulo (CETESB, 1976), que trata dos padrões de lançamento de efluentes em corpos hídricos (Tabela 5.13).

Tabela 5.13. Comparativos do efluente com os padrões estabelecidos na legislação vigente

Variável	Quiabo			Maracujá		Legislação		
	EST	ET	ETF	ET	ETF	CONAMA ¹	COPAM ²	CETESB ³
DQO removida (mg L ⁻¹)	3037,5	1466,5	2304,8	1526,8	2405,0	-	180 mg L ⁻¹ ou 75% de remoção	-
DBO removida (mg L ⁻¹)	1283,3	554,6	1020,0	428,6	1048,0	60% de remoção	60 mg L ⁻¹ ou 85% de remoção	60 mg L ⁻¹ ou 80% de remoção
pH	7,50	5,88		5,76		5,00-9,00	6,00-9,00	5,00-9,00

Nota: EST - Efluente sem tratamento; ET - Efluente tratado; ETF – Efluente tratado e filtrado. ¹Resolução nº 430 de 2011, CONAMA; ²Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG nº 01 de 2008. ³Decreto nº 8468 de 1976 alterado pelo decreto nº 54487 de 2009, CETESB.

É possível observar que o TPQA proporcionou baixa eficiência de remoção da DQO e da DBO do ELS, e não foi suficiente para atingir os valores estabelecidos pelas legislações para disposição pois, a eficiência de remoção da DQO e da DBO foi de apenas 48,3 e 43,2%, respectivamente, utilizando o quiabo; já, utilizando o maracujá a eficiência de remoção da DQO e da DBO foi de 50,3 e 33,4%, respectivamente.

Contudo, a adição de um tratamento posterior, a filtração, foi capaz de remover 76% da DQO e 80,0% da DBO utilizando o quiabo e 80,0% da DQO e 81,7% da DBO utilizando as sementes de maracujá, o que coloca o ELS dentro das condições padrão para disposição final, segundo a legislação CONAMA (BRASIL, 2011) e CETESB (SÃO PAULO, 1976). O pH e a DBO residual no efluente somente não atendeu a legislação COPAM, que estabelece que o valor final de pH deve estar na faixa de 6,00 a 9,00 e estabelece, ainda, eficiência de remoção média anual de 85,0% para a DBO, o que não foi observado.

Os demais parâmetros, apesar da legislação vigente não estipular valores limites para o lançamento, fornecem dados importantes para a avaliação do potencial poluidor do efluente.

Favaretto et al. (2015) analisaram a técnica de tratamento de efluentes de empresa de laticínios da região de Passo Fundo/RS, que emprega a flotação por ar dissolvido na etapa de tratamento primário, auxiliado pelo coagulante policloreto de alumínio (PAC). Estes autores relatam eficiência de remoção de 68,0; 70,0 e 83,0% de DQO, DBO e sólidos suspensos, respectivamente, cujos valores médios iniciais eram de $2497 \pm 804 \text{ mg L}^{-1}$, $1136 \pm 410 \text{ mg L}^{-1}$ e $880 \pm 425 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente. Assim, conforme os autores supracitados, o laticínio em questão não atinge os níveis estabelecidos pela legislação para lançamento, necessitando de etapa posterior de tratamento, que é o tratamento biológico.

Ainda de acordo com Favaretto et al. (2015), a eficiência de remoção é diretamente dependente da dosagem de PAC, o que acarreta custos, já que a aquisição do PAC tem custo elevado. A dosagem de PAC utilizada no laticínio em questão não foi mencionada pelos autores. Ao optar por dosar menos PAC no efluente bruto e atuar no sistema biológico, em qualquer um dos casos, haverá maior geração de lodo, que é outro resíduo que deverá ser destinado adequadamente, conforme citam os autores. Do contrário, utilizando a técnica de tratamento proposta neste trabalho com os coagulantes agroindustriais, seguida de simples filtração, consegue-se efluente final com características que permitam seu lançamento e o lodo é produzido apenas em uma etapa, lodo este que não é tóxico e é biodegradável.

5.4 CONCLUSÕES

- Os extratos do quiabo e das sementes de maracujá apresentam alto potencial para serem empregados como coagulantes alternativos na remoção de poluentes de efluente lácteo sintético empregando-se a flotação por ar dissolvido, podendo substituir os coagulantes químicos, atualmente utilizados.
- A aplicação do delineamento composto central mostrou-se eficiente na modelagem das respostas do processo de tratamento do efluente e todos os modelos apresentados foram significativos a 5% de probabilidade, apresentando elevados coeficientes de regressão, o que indica boa adequação do modelo aos dados.
- Os pontos ótimos encontrados para remoção de turbidez e demanda química de oxigênio foram 2,0 g L⁻¹ de extrato de quiabo em pH 9,00 e 1,3 g L⁻¹ de semente de maracujá em pH 5,00.
- No ponto ótimo a eficiência de remoção de turbidez e DQO utilizando o extrato do quiabo como coagulante foi de 91,1 e 48,3%, respectivamente.
- A aplicação das sementes de maracujá como coagulante proporcionou eficiência de remoção de turbidez e DQO de 91,5 e 50,3%, respectivamente, no ponto ótimo.
- Embora o tratamento primário quimicamente assistido do ELS empregando-se flotação por ar dissolvido com coagulantes naturais não tenha atingido níveis de remoção de demanda química de oxigênio que permitisse a disposição do efluente em corpos hídricos, observou-se que a biodegradabilidade do efluente aumentou, o que facilita posterior tratamento biológico, além disso, após uma etapa de filtração, o efluente torna-se passível de lançamento, uma vez que atinge os padrões exigidos pela legislação vigente em nível federal.

REFERÊNCIAS

- AGARWAL, M.; SRINIVASAN, R.; MISHRA, A. Study on Flocculation Efficiency of Okra Gum in Sewage Waste Water. *Macromolecular Materials and Engineering*, v. 286, p. 560–563, 2001.
- AGARWAL, M.; RAJANI, S.; MISHRA, A.; RAI, J. S. P. Utilization of okra gum for treatment of tannery effluent. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, v. 52, n. 11-12, p. 1049-1057, 2003.
- AHMADI, R.; REZAEI, A.; ANVARI, M.; HOSSINI, H.; RASTEGAR, S. O. Optimization of Cr (VI) removal by sulfate-reducing bacteria using response surface methodology. *Desalination and Water Treatment*, v. 57, p. 11096–11102, 2016.
- ALI, S. A.; PAL, S.; SINGH, R. P. Flocculation performance of modified chitosan in an aqueous suspension. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 118, n. 5, p. 2592-2600, 2010.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION, WATER ENVIRONMENT FOUNDATION. *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 23. ed. Washington: APHA, 2017.
- ANASTASAKIS, K.; KALDERIS, D.; DIAMADOPOULOS, E. Flocculation behavior of mallow and okra mucilage in treating wastewater. *Desalination*, v. 249, n. 2, p. 786-791, 2009.
- AYOUB, M.; AFIFY, H.; ABDELFATTAH, A. Chemically enhanced primary treatment of sewage using the recovered alum from water treatment sludge in a model of hydraulic clariflocculator. *Journal of Water Process Engineering*, v. 19, p. 133-138, 2017.
- BARROS NETO, B., SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. *Como fazer experimentos*. 3^o ed. Campinas: Editora Unicamp, 2007, 480p.
- BRASIL. Resolução CONAMA Nº 430/2011 - "Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente." Publicação DOU nº 92, de 16/05/2011, pág. 89. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>. Acesso: 25 de novembro de 2017.
- CHEN, Z.; LUO, J.; HANG, X.; WAN, Y. Physicochemical characterization of tight nanofiltration membranes for dairy wastewater treatment. *Journal of Membrane Science*, v. 547, p. 51-63, 2018.
- CHOY, S. Y.; PRASAD, K. M. N.; WU, T. Y.; RAGHUNANDAN, M. E.; RAMANAN, R. N. Utilization of plant-based natural coagulants as future alternatives towards sustainable water clarification. *Journal of Environmental Sciences*, v. 26, n. 11, p. 2178-2189, 2014.
- COUTO, H. J. B.; MELO, M. V.; MASSARANI, G. Treatment of milk industry effluent by dissolved air flotation. *Brazilian Journal of Engineering*, v. 21, n. 01, p. 83-91, 2004.
- DING, Y., CHEN, J., GONG, W. Synthesis and flocculation characteristics of cationic modified corncob: a novel polymeric flocculant. *Agricultural Science*, v. 4, p. 23–28, 2013.

ECKENFELDER, W. W. JR. Industrial water pollution control. New York: McGraw-Hill, 1966. 275 p.

FAVARETTO, D. P. C.; BRIÃO, V. B.; COLLA, L. M.; HEMKEMEIER, M. Análise técnica do processo de tratamento de efluentes de empresa de laticínios da região de Passo Fundo/RS. Revista CIATEC-UPF, v. 7, n. 2, p. 18-30, 2015.

FERRARI, R. A.; COLUSSI, F.; AYUB, R. A. Caracterização de subprodutos da indústria do maracujá – aproveitamento das sementes. Revista Brasileira de Fruticultura, v. 26, n. 1, p. 101-102, 2004.

FIORUCCI, A. R.; BENEDITO FILHO, E. Oxigênio dissolvido em sistemas aquáticos. Revista Química Nova na Escola, n. 22, p. 1 – 7, 2005.

FOLKARD, G. K.; GRANT, W. P.; SUTHERLAND, J. P. Natural coagulants at pilot scale. 18 th WEDC conference proceedings, p. 55-58, 1992.

FREITAS, T. K. F. S.; OLIVEIRA, V. M.; SOUZA, M. T. F. DE.; GERALDINO, H. C. L.; ALMEIDA, V. C.; FÁVARO, S. L.; GARCIA, J. C. Optimization of coagulation-flocculation process for treatment of industrial textile wastewater using okra (*A. esculentus*) mucilage as natural coagulant. Industrial Crops and Products, v. 76, p. 538-544, 2015.

GEMEDE, H. F.; RATTA, N.; HAKI, G. D.; WOLDEGIORGIS, A. Z.; BEYENE, F. Nutritional quality and health benefits of Okra (*Abelmoschus esculentus*): A review. Food Processing and Technology, v. 6, n. 6, p.87-97, 2015.

HASSAN, A. N.; NELSON, B. K. Invited review: Anaerobic fermentation of dairy food wastewater. Journal of Dairy Science, v. 95, n. 11, p. 6188-6203, 2012.

HEALY, M. G.; RODGERS, M.; MULQUEEN, J. Performance of a stratified sand filter in removal of chemical oxygen demand, total suspended solids and ammonia nitrogen from high-strength wastewaters. Journal of Environmental Management, v. 83, p. 409-415, 2007.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Sala de Imprensa. Disponível em: <<http://saladeimprensa.ibge.gov.br>> Acesso em: 27 abr. 2017.

JANG, H. M.; SHIN, J.; CHOI, S.; SHIN, S. G.; PARK, K. Y.; CHO, J.; KIM, Y. M. Fate of antibiotic resistance genes in mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of chemically enhanced primary treatment (CEPT) sludge. Bioresource Technology, v. 244, p. 433-444, 2017.

LAM, K. L.; LANT, P. A.; O'BRIEN, K. R.; KENWAY, S. J. Comparison of water-energy trajectories of two major regions experiencing water shortage. Journal of Environmental Management, v. 181, p. 403-412, 2016.

LEE, C. S.; CHONG, M. F.; ROBINSON, J.; BINNER, E. Optimization of extraction and sludge dewatering efficiencies of bio-flocculants extracted from *Abelmoschus esculentus* (okra). Journal of Environmental Management, v. 157, p. 320-325, 2015.

LO MONACO, P. A. V.; MATOS, A. T.; RIBEIRO, I. C. A.; NASCIMENTO, F. S.; SARMENTO, A. P. Utilização de extrato de sementes de moringa como agente coagulante no

tratamento de água para abastecimento e águas residuárias. *Revista Ambiente & Água*, v. 5, n. 3, p. 222-231, 2010.

MATOS, A. T.; CABANELLAS, C. F. G.; CECOM, P. R.; BRASIL, M. S.; MUDADO, C. S. Efeito da concentração de coagulantes e do pH da solução na turbidez da água, em recirculação, utilizada no processamento dos frutos do cafeeiro. *Engenharia Agrícola*, v. 27, n. 2, p. 544-551, 2007.

MEDEIROS, M. A. C.; VENDEMIATTI, J. A. S.; SOBRINHO, G. D.; ALBUQUERQUE, A. F. Química Sanitária e Laboratório de Saneamento II. Apostila de laboratório – UNICAMP, 2006. Disponível em: <http://www.ft.unicamp.br/webdidat/matdidat.php?cod=ST405&nome=Maria+Ap.+Carvalho+de+Medeiros>. Acesso em: 23 abr. 2017.

MINAS GERAIS. Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG N.º 1, de 05 de maio de 2008. “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 Executivo*, Belo Horizonte, 2008. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/processos/EFABF603/DeliberaNormativaConjuntaCOPAM-CERHno01-2008.pdf>. Acesso em: 25 de novembro de 2017.

NAJIB, T.; SOLGI, M.; FARAZMAND, A.; HEYDARIAN, S. M.; NASERNEJAD, B. Optimization of sulfate removal by sulfate reducing bacteria using response surface methodology and heavy metal removal in sulfidogenic UASB reactor. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 5, n. 4, p. 3256-3265, 2017.

NASCIMENTO FILHO, W. B. do; FRANCO, C. R. Potential Assessment of Waste Produced Through the Agro-Industrial Processing in Brazil. *Revista Virtual de Química*, v. 7, n. 6, p.1968-1987, 2015.

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.

PAVAN, F. A.; MAZZOCATO, A. C.; GUSHIKEM, Y. Removal of methylene blue dye from aqueous solutions by adsorption using yellow passion fruit peel as adsorbent. *Bioresource Technology*, v. 99, n. 8, p. 3162-3165, 2008.

PEREIRA, M. S. Flotação por ar e ozônio dissolvidos no tratamento de efluentes de indústrias lácteas. 2017. Tese de doutorado (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG.

PEREIRA, E. L.; BORGES, A. C.; HELENO, F. F.; COSTA, T. H.H C.; MOUNTEER, A. H. Factors influencing anaerobic biodegradation of biodiesel industry wastewater. *Water Air Soil Pollution*, v. 228, p. 213-228, 2017.

REIS, E. N.; JESUS, E.; SILVA, C. F.; PAGANO, R. L.; SILVA, A. S.; PACÍFICO A. J. Flocculation aid to raise from waste of aiming fruits seeds water treatment. *Revista Gestão, Inovação e Tecnologias*, v. 4, n. 4, p. 1392-1398, 2014.

SABETI, Z.; ALIMOHAMMADI, M.; YOUSEFZADEH, S.; ASLANI, H.; GHANI, M.; NABIZADEH, R. Application of response surface methodology for modeling and

optimization of *Bacillus subtilis* spores inactivation by the UV/persulfate process. *Water Science and Technology: Water Supply*, v. 17, n. 2, p. 342-351, 2016.

SANCHEZ, M. R.; RUIZ, J. M. M.; LOPEZ, J. L. C.; PÉREZ, J. A. S. Effect of environmental regulation on the profitability of sustainable water use in the agro food industry. *Desalination*, v. 279, p. 252–257, 2011.

SANTANA, C. R.; PEREIRA, D. F.; SOUSA, S. C. S. N.; CAVALCANTI, E. B.; SILVA, G. F. Evaluation of the process of coagulation/flocculation of produced water using *Moringa oleifera* Lam. as natural coagulant. *Brazilian journal of petroleum and gas*, v. 4, n. 3, p. 111-117, 2010.

SÃO PAULO. CETESB. DECRETO N° 8.468, de 08 de setembro de 1976. Dispõe sobre a prevenção e o controle da poluição do meio ambiente. Disponível em: http://licenciamento.cetesb.sp.gov.br/legislacao/estadual/decretos/1976_Dec_Est_8468.pd. Acesso em: 25 de novembro de 2017.

SARKAR, B.; CHAKRABARTI, P. P.; VIJAYKUMAR, A.; KALE, V. Wastewater treatment in dairy industries - possibility of reuse. *Desalination*, v. 195, n. 1-3, p. 141-152, 2006.

SGARBIERI, B. C. Revisão: Propriedades Estruturais e Físico-Químicas das Proteínas do Leite. *Brazilian Journal Food Technology*, v. 8, n. 1, p. 43-56, 2005.

THAKUR, S. S.; CHOUBEY, S. Assessment of coagulation efficiency of *Moringa oleifera* and Okra for treatment of turbid water. *Archives of Applied Science Research*, v. 6, n. 2, p.24-30, 2014.

YAO, B.; ASSIDJO, E.; GUEU, S.; ADO, G. Study of the *Hibiscus esculentus* mucilage coagulation–flocculation activity. *Journal of Applied Sciences and Environmental Management*, v. 9, n. 1, p. 173 – 176, 2005.

6. ARTIGO TÉCNICO CIENTÍFICO: Aplicação de quitosana no tratamento de efluentes lácteos via flotação por ar dissolvido

RESUMO: Os efluentes gerados nos laticínios apresentam elevado potencial poluidor, assim, para que o mesmo seja descartado ou mesmo reaproveitado necessitam ser tratados de maneira adequada. Dentre os processos de tratamento de efluentes empregados nos laticínios destaca-se o Tratamento Primário Quimicamente Assistido (TPQA), no qual são utilizados coagulantes químicos a fim de aprimorar a remoção de poluentes. Entretanto, devido às desvantagens desses coagulantes, como a geração de lodo contendo substâncias químicas, passíveis de contaminação ambiental, coagulantes alternativos vêm sendo estudados por pesquisadores em busca de substitutos viáveis aos coagulantes químicos. Assim, esta pesquisa buscou extrair quitina de exoesqueletos de camarão, convertê-la em quitosana e aplicar esta no tratamento de efluente lácteo sintético (ELS), utilizando-se flotação por ar dissolvido, em busca da melhor condição para a remoção da turbidez, demanda química de oxigênio (DQO) e compostos UV₂₅₄, utilizando para isso, método de superfície de resposta para otimizar as variáveis dose de coagulante e pH. Utilizou-se a matriz de Doehlert na otimização das variáveis e para a geração de modelos que descrevessem o processo de remoção da turbidez, DQO e compostos UV₂₅₄. Os ensaios de coagulação-floculação foram realizados em equipamento *jar test* e os ensaios de flotação em um flotateste, cujas condições operacionais foram devidamente otimizadas. Verificou-se que a dosagem de quitosana e o pH do meio foram significativos ($p \leq 0,05$) no processo de remoção de poluentes. Assim, diferentes eficiências de remoção foram obtidas à medida que o pH e a dosagem de coagulante foram variados, sendo que, em pH ácido a remoção foi mais efetiva. Dentro da condição de contorno estudada, foi encontrada como condição ótima de tratamento dose de quitosana igual a 73,34 mg L⁻¹ em pH 5,00. Nessa condição, a remoção prevista de turbidez, DQO e compostos UV₂₅₄ foi de 699,4 UNT, 2458,7 mg L⁻¹ e 0,979 cm⁻¹, respectivamente, com valor desejável de 0,9895. No ponto ótimo, a eficiência de remoção da turbidez, DQO, demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e compostos UV₂₅₄ foi de 97,6; 77,5; 81,8 e 88,8%, respectivamente. O pH final após o tratamento foi de 5,78. Na condição ideal, 0,041 kg de lodo seco são gerados para tratar 1 m³ de ELS.

Palavras-chave: Carcinocultura, coagulante natural, Doehlert, laticínios, superfície de resposta.

Application of chitosan in the treatment of dairy effluents by dissolved air flotation

ABSTRACT: Effluents generated in dairy have high polluting potential, thus, for it to be discarded or reused, they need to be treated properly. Among the processes used for the dairy wastewater treatment, stands out the chemically enhanced primary treatment (CEPT), in which chemical coagulants are used to improve the removal of pollutants. However, due to the disadvantages of the chemicals coagulants, such as the generation of sludge containing chemical substances that can contaminated the environment, alternative coagulants have been studied by researchers in search of viable substitutes of the chemical coagulants. Thus, the objective this research was to extract chitin from shrimp, convert it to chitosan and apply this in the treatment of synthetic dairy effluent (SDE), by dissolved air flotation, in search of the best condition for the removal of turbidity, chemical oxygen demand (COD) and UV₂₅₄ compounds, using surface response methodology to optimize the coagulant dosage and pH. The Doehlert matrix design was used for optimization of the variables and for the generation of models that describing the process of removal of turbidity, COD and UV₂₅₄ compounds. The coagulation-flocculation assays were performed on *jar test* and flotation tests in a float test, whose operating conditions were optimized. It was verified that the chitosan dosage and pH were significant ($p \leq 0,05$) in the process of removal of pollutants. Thus, different removal efficiencies were obtained as the pH and coagulant dosage were varied, being that, at acid pH the removal was more effective. Within the contour condition studied was found as an optimal treatment condition as an optimal treatment condition, chitosan dosage equal to 73,34 mg L⁻¹ at pH 5,00. In this condition, the expected removal of turbidity, COD and UV₂₅₄ compounds was 699,4 NTU, 2458,7 mg L⁻¹ and 0,979 cm⁻¹, respectively, with desirability of 0,9895. At the optimal point, the removal efficiency of turbidity, COD, biochemical oxygen demand (BOD) and UV₂₅₄ compounds was 97,6; 77,5; 81,8 and 88,8%, respectively. The final pH after treatment was 5,78. In the ideal condition, 0,041 kg of dry sludge is generated to treat 1 m³ of SDE.

Keywords: Carcinoculture, natural coagulant, Doehlert, dairy, response surface.

6.1 INTRODUÇÃO

Com o desenvolvimento acelerado da urbanização e industrialização, várias regiões do mundo têm enfrentado diversos problemas com a crise hídrica (Chen et al., 2018). Em muitos locais, a reutilização de águas residuárias tratadas é uma alternativa para enfrentar a escassez hídrica. Indústrias lácteas produzem grandes quantidades de águas residuárias ricas em lactose, proteínas, óleos e graxas, nutrientes, sólidos, material orgânico, que necessitam ser removidos antes que a mesma seja descartada (Sánchez et al., 2011). De acordo com Chen et al. (2018), calcula-se que, 2,0% do leite total processado nessas indústrias é desperdiçado, produzindo grandes volumes de águas residuárias.

O tratamento primário de efluentes de laticínios pode ser realizado adicionando-se coagulantes químicos a fim de aprimorar a eficiência de remoção de sólidos suspensos e matéria orgânica, seguido de sedimentação ou flotação para a separação dos flocos, processo conhecido como tratamento primário quimicamente assistido (TPQA) e que vem sendo utilizado por inúmeras indústrias. Contudo, há inúmeras desvantagens associadas ao uso de coagulantes químicos, como a geração de lodo com grande quantidade de elementos tóxicos, que acarretam em passivo ambiental (Wang et al., 2017). Por conseguinte, estudos recentes têm buscado por coagulantes alternativos, preferencialmente, de origem vegetal ou animal, que sejam biodegradáveis e não tóxicos para substituir os coagulantes químicos, atualmente utilizados.

Dentre os coagulantes alternativos, a quitosana, obtida da desacetilação da quitina, tem sido empregada em diversos estudos como coagulante para o tratamento de água e efluentes. Lou et al. (2018) utilizaram a quitosana como coagulante para remoção de corantes de efluentes da indústria têxtil observaram remoções de até 99,3% e 67,0% do corante laranja CL-3R e do alaranjado de metila, respectivamente. Conforme estes autores, a floculação utilizando a quitosana é dependente do pH do meio e da concentração de coagulante.

Bertoni et al. (2018) investigaram a ação da quitosana na remoção de íons molibdato em águas subterrâneas observaram remoção de até 100% do íon em questão. Yu et al. (2017) também constataram elevada eficiência da quitosana na remoção dos corantes Sudã IV e azul de metileno. Também foi constatado pelos autores supracitados elevada dependência do pH do meio e da dose de coagulante para uma efetiva remoção dos poluentes.

Vários estudos destacam o exoesqueleto do camarão como fonte potencial para obtenção de quitina e quitosana (Gama et al., 2016; Hafsa et al., 2016; Kaya et al., 2016;

Nouri et al., 2016) pois os crustáceos são conhecidos como sendo a maior fonte de quitosana para processamento industrial (Sila et al., 2013; Hajji et al., 2015).

A indústria de processamento de crustáceos gera quantidade expressiva de subprodutos, cuja disposição tem se tornado um problema ambiental e requer custos adicionais, uma vez que essa quantidade de subprodutos pode representar cerca de 50 a 70% do material processado (Sayari et al., 2016).

No Brasil, os resíduos da pesca, como os resíduos de caranguejo e camarão são apresentados como opções promissoras para a obtenção de derivados de quitina, sendo que estes resíduos podem ser obtidos em locais onde famílias sobrevivem da atividade pesqueira, proporcionando um lucro adicional na renda dessas pessoas (Prado et al., 2004), melhorando a vida social dos pescadores brasileiros e oferecendo benefícios para aplicações em diversas áreas (Kumar, 2000).

Assim, do ponto de vista tecnológico e ambiental, é opção rentável recuperar os subprodutos gerados a partir do processamento de frutos do mar, agregando valor aos mesmos, já que o emprego da quitina gera grande impacto econômico e ambiental (Abdel-Rahman et al., 2015; Hafsa et al., 2016).

Diante do exposto, objetivou-se com este trabalho extrair a quitina de resíduos de camarão, convertê-la em quitosana para aplicação desta como coagulante no tratamento de efluentes lácteos empregando-se a flotação por ar dissolvido, fazendo o uso de método de superfície de resposta para a otimização das condições experimentais.

6.2 MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi conduzido no Laboratório de Instrumentação, no Centro de Referência em Recursos Hídricos do Departamento de Engenharia Agrícola da Universidade Federal de Viçosa (UFV), em Viçosa-MG.

6.2.1 Água residuária

Utilizou-se neste trabalho efluente lácteo sintético (ELS) devido à grande variabilidade das características do efluente gerado na indústria de laticínios, obtendo assim, melhor controle sobre o processo estudado e permitindo posterior replicabilidade e comparação.

O ELS foi preparado de acordo com formulação adaptada de Healy et al. (2007). Esta formulação, proposta pelos referidos autores, caracteriza satisfatoriamente a água residuária de laticínios, que não possui em sua composição o soro proveniente da fabricação de queijo. As seguintes substâncias foram utilizadas: Leite em pó integral (28800 mg); glicose (48 mg); $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (54000 mg); NH_4Cl (11666 mg); $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (18000 mg); NaHCO_3 (31200 mg); $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (12000 mg); $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (480 mg); $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (480 mg); $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (720 mg). Essas substâncias foram dissolvidas em 20 L da água de abastecimento público possuindo concentração, aproximadamente, de $3037,5 \text{ mg L}^{-1}$ de demanda química de oxigênio. A composição do leite em pó integral utilizado é apresentada na Tabela 6.1, enquanto a caracterização do ELS é apresentada na Tabela 6.2.

Tabela 6.1. Caracterização do leite em pó integral utilizado na pesquisa

Substância	Quantidade para cada 100 g do leite
Carboidratos	38,1 g
Proteínas	26,2 g
Gorduras totais	26,9 g
Gorduras saturadas	15,0 g
Gorduras <i>trans</i>	Não contém
Fibra alimentar	Não contém
Sódio	365,4 mg
Cálcio	946,2 mg
Ferro	20,0 mg
Zinco	9,2 mg
Vitamina A	865,4 µg
Vitamina D	6,9 µg
Vitamina C	65,4 mg

Tabela 6.2. Características do efluente sintético utilizado

Parâmetro	Unidade	Valor
pH	adimensional	7,5 (\pm 0,1)
DQO	mg L ⁻¹	3037,5 (\pm 20)
DBO	mg L ⁻¹	1283,3 (\pm 27)
Turbidez	UNT	698,0 (\pm 9,4)
Compostos orgânicos UV ₂₅₄	cm ⁻¹	1,119 (\pm 0,2)

Nota: DQO: demanda química de oxigênio; DBO: demanda bioquímica de oxigênio.

6.2.2 Processamento dos resíduos de camarão e extração da quitosana

O processamento dos resíduos de camarão e a extração da quitosana foi feita conforme metodologias adaptadas de Weska et al. (2007), Hafsa et al. (2016) e Sayari et al. (2016).

6.2.2.1 Pré-tratamento

Foram utilizados resíduos de camarão (carapaça e cefalotórax) obtidos de restaurantes da cidade de Viçosa-MG. Os resíduos foram lavados em água de abastecimento público para a retirada do excesso de carne. Em seguida, os mesmos foram acondicionados em bandejas de alumínio e levados para secagem em estufa com circulação de ar (modelo MA 035, MARCONI) durante 2 h a 100 °C.

Após secagem, os resíduos foram triturados e passados em moinho de facas com resfriamento por circulação de água (Analysenmuhle, A10, QUIMIS) para obtenção de fração ainda menor. O pó obtido foi peneirado para a padronização do tamanho das partículas em peneiras de 0,25 mm, utilizou-se a fração menor que 0,25 mm para a extração da quitina.

6.2.2.2 Desmineralização

A desmineralização foi realizada em meio HCl 1,5 mol L⁻¹, na razão 1:10 (m/v), durante 6 h à temperatura ambiente. Desse modo, o material particulado obtido do camarão foi colocado em béquer de 2 L contendo a solução ácida e deixado durante 6 h de modo que ocorresse a desmineralização, isto é, extração dos resíduos minerais, principalmente de CaCO₃. Em seguida, a amostra foi filtrada em peneira de 0,074 mm e lavada em água destilada para a retirada do excesso de ácido. A amostra foi deixada em repouso durante 12 h para secagem à temperatura ambiente.

6.2.2.3 Desproteínização

A extração de proteínas ocorreu sob agitação em meio alcalino utilizando solução de NaOH 3,0 mol L⁻¹, na razão 1:10 (m/v). A amostra foi mergulhada na solução alcalina, em béquer de 2 L, e levada para um agitador magnético (modelo 754A, FISATOM) a 1500 rpm com aquecimento (80 °C) durante 2 h. Em seguida, a amostra foi filtrada em peneira de 0,074 mm e lavada em água destilada para a retirada do excesso de álcali. A amostra foi deixada em repouso durante 12 h para secagem à temperatura ambiente.

6.2.2.3 Despigmentação

Na despigmentação, feita para retirar a astaxantina, mergulhou-se a amostra em béquer de 2 L contendo solução de hipoclorito de sódio 0,36% (v/v), o qual foi levado para o agitador magnético (modelo 754A, FISATOM) a 1500 rpm à temperatura ambiente por 3 h. Seguidamente, a amostra foi filtrada em peneira de 0,074 mm e lavada em água destilada para a retirada do excesso de hipoclorito de sódio. Secou-se a amostra em estufa com circulação de ar (modelo MA 035, MARCONI) durante 4 h a 80 °C. No final desta etapa tinha-se quitina, a qual foi convertida em quitosana após a desacetilação.

6.2.2.4 Desacetilação

A desacetilação consiste em romper as ligações de N-acetil do biopolímero quitina, formando, assim, unidades de D-glicosamina, que contém os grupos amínicos livres, principal fator de aplicações tecnológicas (Lertsutthiwong et al., 2002). A desacetilação foi feita em reator de vidro de 5 L, o qual foi colocado sob agitação e aquecimento, utilizando-se um agitador magnético com aquecimento. A amostra foi colocada dentro do reator contendo solução de NaOH 1,5 mol L⁻¹ na razão de 1:20 (m/v) sob agitação constante a 80 °C durante 4 h. O reator foi devidamente vedado mantendo apenas uma abertura na parte superior para o controle da temperatura, que foi feito por meio de termômetro.

Após a desacetilação a amostra foi lavada com água destilada e seca a 50 °C durante 12 h. O material particulado obtido, quitosana, foi utilizado como coagulante. A sequência de obtenção da quitosana pode ser vista na Figura 6.1.

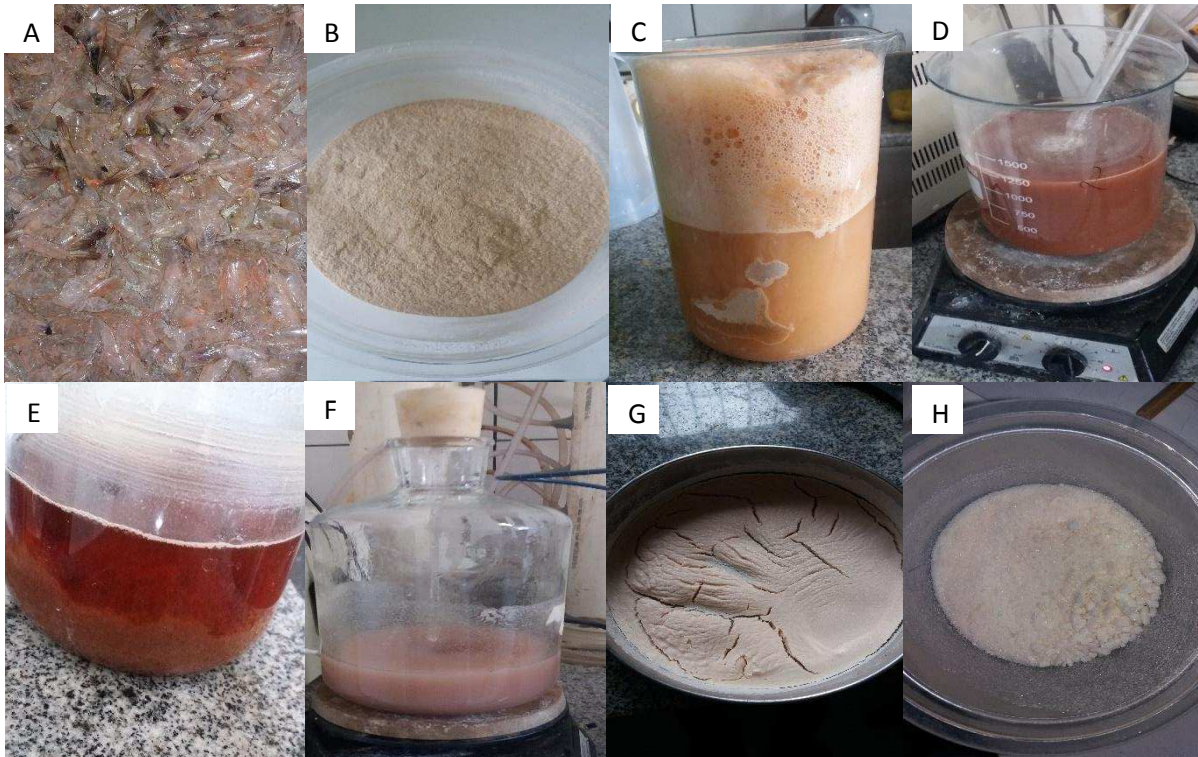


Figura 6.1. Sequência do processamento dos resíduos de camarão e obtenção da quitosana. Carapaça e cefalotórax (A), pó de camarão seco e triturado (B), desmineralização em HCl (C), desproteíntização em NaOH, sob agitação e aquecimento (D), despigmentação (E), desacetilação em reator sob agitação e aquecimento (F), quitosana desacetilada e seca (G) e coagulante obtido de quitosana (H).

6.2.3 Planejamento experimental

A otimização envolveu a seleção de variáveis experimentais que são importantes no tratamento de efluentes, assim, foram selecionados a dosagem de coagulante e o pH como variáveis independentes a serem otimizadas. Utilizaram-se como variáveis respostas a turbidez, demanda química de oxigênio (DQO) e compostos UV_{254} removidos.

A matriz de Doehlert foi utilizada para encontrar as melhores condições de remoção de poluentes do ELS. Os projetos Doehlert compreendem projetos experimentais com os quais diferentes fatores podem ser estudados em diferentes números de níveis (Semren et al., 2018). Assim, essas matrizes experimentais são indicadas para otimizar sistemas nos quais alguns fatores merecem mais atenção do que outros.

O número de experimentos necessários foi calculado conforme a Equação 6.1:

$$N = k^2 + k + c \quad (\text{Eq. 6.1})$$

em que N é o número de experimentos necessários; K é o número de variáveis a serem otimizadas; e c é o número de repetições no ponto central.

Foram realizadas cinco repetições no ponto central, a fim de validar os modelos obtidos, utilizando uma estimativa da variância experimental. Portanto, para dois fatores (dose e pH), o número total de corridas experimentais utilizando a matriz de Doehlert foi de onze.

De acordo com a metodologia de Doehlert, uma equação de resposta polinomial de segunda ordem (Equação 6.2) foi utilizada para correlacionar a resposta e as variáveis independentes:

$$Y = b_0 + \sum b_i X_i + \sum b_{ii} X_i^2 + \sum b_{ij} X_i X_j \quad (\text{Eq. 6.2})$$

em que Y é a resposta experimental; b_i é a estimativa do efeito principal do fator i para a resposta Y; b_{ii} é a estimativa do segundo efeito do fator i para a resposta Y; b_{ij} é a estimativa do efeito de interação entre o fator i e j para a resposta Y; e X são as variáveis independentes.

A matriz experimental com os valores codificados e reais é mostrada na Figura 6.2. Os valores máximos e mínimos foram escolhidos mediante ensaios preliminares.

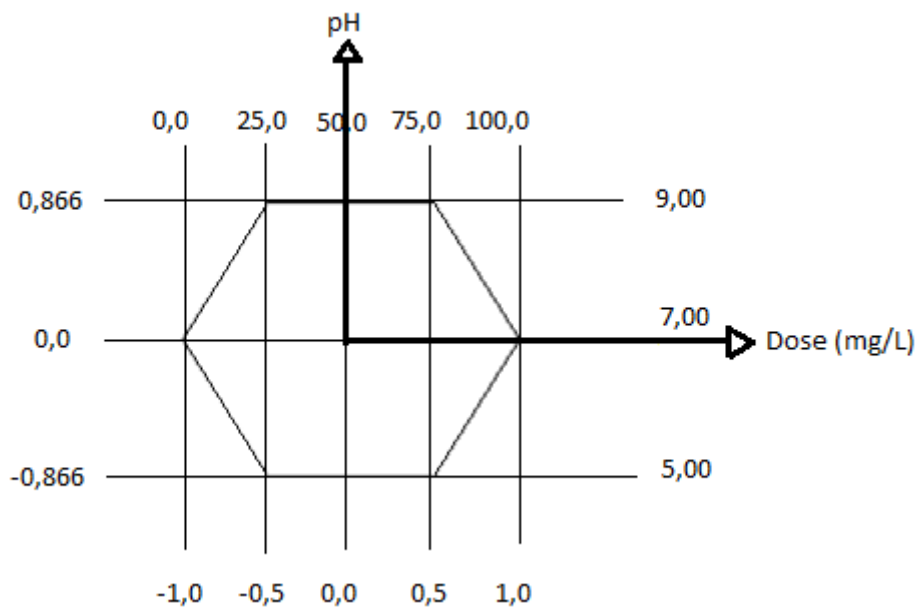


Figura 6.2. Geometria espacial dos ensaios da matriz Doehlert estudada. Em Y tem-se os valores de pH codificados (à esquerda) e reais (à direita), e em X tem-se os valores codificados (inferior) e reais (superior) de dosagem de coagulante.

6.2.4 Ensaios de coagulação, floculação e flotação

6.2.4.1 Coagulação/floculação

Utilizou-se o equipamento *jar test* analógico de três provas para efetuar os ensaios de coagulação e floculação. Os tempos de mistura e velocidade de agitação utilizados foram determinados em ensaios preliminares.

Na coagulação/floculação, 1 L de ELS, preparado anteriormente, foi adicionado em béqueres de 2 L e o sistema foi submetido a uma velocidade de mistura rápida de 200 rpm durante 1 min., nesse período adicionou-se o coagulante, dosado em uma balança analítica de alta precisão (modelo AS – 210, SCIENTECH) e ajustou-se o pH para o valor desejado, utilizando-se um peagômetro de bancada (modelo Q – 400A, QUIMIS) com soluções de ácido clorídrico e hidróxido de sódio 1:2.

Após a coagulação, reduziu-se a agitação do sistema para 30 rpm durante 15 min. para que houvesse a formação dos flocos. Passados os 15 min. desligou-se o *jar test* e o ELS foi transferido, manualmente, do béquer para a coluna de flotação, lentamente, para que não houvesse a quebra dos flocos formados.

6.2.4.2 Flotação

Nos ensaios de flotação foi utilizado um flotateste (218 – 3 FLOW, NOVA ÉTICA) composto por um compressor, uma câmara de saturação com ar e uma coluna, adaptada por Pereira (2017), com capacidade de 2 L. As condições operacionais do sistema de flotação estão apresentadas na Tabela 6.3. Todos os parâmetros utilizados na flotação foram baseados em estudo feito por Pereira (2017).

Tabela 6.3. Condições operacionais do sistema de flotação utilizado

Parâmetros de controle do processo	Valores
Pressão de saturação (bar)	8,0
Razão de recirculação (%)	20,0
Velocidade de flotação (cm min ⁻¹)	10,0
Tempo de flotação (min.)	5,0
Tempo de saturação (min.)	2,0

Durante a condução da flotação, a câmara de saturação foi preenchida com água de abastecimento público até completar 1 L. Em seguida, acionou-se o compressor e ar foi injetado na parte inferior da câmara de saturação, sendo dissolvido em água até atingir a

pressão de 8,0 bar, ajustada pela válvula reguladora de pressão. Ao atingir a pressão, a injeção de ar foi mantida na câmara de saturação durante 2 min. Após esse tempo, abriu-se a válvula que liga a câmara de saturação à coluna de flotação para a aplicação da água saturada, referente à razão de recirculação, neste procedimento um tempo de, aproximadamente, 30 s foi requerido. Foi observada queda máxima da pressão de 2,5 bar durante a aplicação da água na coluna de flotação. Ao atingir a razão de recirculação, fechou-se a válvula aguardando 5 min. para o processo de flotação das partículas. Em seguida, uma amostra de 0,5 L foi coletada na parte inferior da coluna para análise da turbidez, DQO e compostos UV₂₅₄.

6.2.5 Determinações analíticas

Todas as variáveis foram determinadas seguindo os procedimentos descritos em APHA (2017). A turbidez, a DQO e os compostos UV₂₅₄ do efluente foram medidos antes e após o tratamento para a obtenção dos respectivos valores removidos e de eficiência de remoção. As medidas de turbidez foram efetuadas utilizando-se um turbidímetro portátil (modelo A03010, THERMO), já a DQO foi determinada pelo método do refluxo fechado, efetuando-se as leituras em um espectrofotômetro (modelo 700 plus, FEMTO), no comprimento de onda 600 nm.

Para a determinação dos compostos orgânicos UV, leu-se a absorbância no comprimento de onda 254 nm, utilizou-se um espectrofotômetro (modelo 700 plus, FEMTO) e uma cubeta de quartzo de 1 cm. Nesta análise específica, a amostra foi filtrada, utilizando filtros de microfibras de vidro de 1,00 µm e 45 mm de diâmetro (Whatman GF/A), com o objetivo de controlar as variações que podem existir relacionadas à presença de partículas em suspensão. A Equação 6.3 foi utilizada para o cálculo dos compostos UV₂₅₄:

$$UV_{254} = \frac{A}{b} * D \quad (\text{Eq. 6.3})$$

em que UV₂₅₄ é a absorbância UV em cm⁻¹; b é o caminho óptico em cm; A é a média da absorbância medida; e D é o fator de diluição.

A eficiência de remoção da DQO, turbidez e compostos orgânicos UV₂₅₄ foi determinada conforme a Equação 6.4, proposta por Couto et al. (2004). Já os valores removidos foram obtidos por meio da Equação 6.5:

$$\varepsilon (\%) = \left(1 - \frac{xV}{x_0V_0}\right) x 100 \quad (\text{Eq. 6.4})$$

$$R = X_0V_0 - XV \quad (\text{Eq. 6.5})$$

em que ε é a eficiência relativa de remoção em %; R é a turbidez removida em UNT, DQO removida em mg L⁻¹ ou compostos UV₂₅₄ em cm⁻¹; X é a turbidez em UNT, DQO em mg L⁻¹ ou compostos UV₂₅₄ em cm⁻¹ do ELS no fim do processo; V é o volume do ELS tratado obtido no final do processo considerando o volume recirculado em L; X₀ é a turbidez em UNT, DQO em mg L⁻¹ ou compostos UV₂₅₄ em cm⁻¹ do ELS no início do processo; e V₀ é o volume do ELS a ser tratado no início do processo em L.

6.2.6 Análise estatística

Os dados obtidos foram submetidos à análise de variância (ANOVA) para estimar os parâmetros estatísticos e avaliou-se a predição do modelo. Utilizou-se o programa *Statgraphics Centurion XVI.II* e planilhas de Excel confeccionadas por Teófilo e Ferreira (2006) e Oliveira (2017) para o processamento dos dados e elaboração dos gráficos.

Os efeitos principais, efeito da interação e efeitos quadráticos foram avaliados e otimizados. A capacidade de predição dos modelos foi avaliada com base na significância dos modelos de regressão ($p \leq 0,05$), falta de ajuste ($p > 0,05$) e coeficiente de determinação ajustado (R^2_{ajustado}). Os valores experimentais foram comparados com os valores preditos pelos modelos. Gráficos de contorno e superfícies de resposta foram gerados para a avaliação do desempenho da quitosana na remoção da turbidez, DQO e compostos UV₂₅₄.

A otimização foi feita com auxílio da função *Multiple Response Optimization* e a função de desejabilidade. Os modelos foram validados por meio de três ensaios independentes. Em um foi estabelecido as mesmas condições do ensaio ótimo e, nos outros dois, níveis aleatórios de dose e pH, obtidos por meio de sorteio e diferentes das condições testadas para a obtenção dos modelos.

Em seguida, experimentalmente, avaliou-se a remoção das variáveis estudadas nas mesmas condições estabelecidas para a validação e compararam-se os valores obtidos experimentalmente com os valores obtidos por meio dos modelos ajustados.

6.2.7 Caracterização do ELS na condição ótima de tratamento e cálculo do volume de lodo produzido

Na condição ótima de dosagem e pH o ELS foi caracterizado em relação às seguintes variáveis: pH final após tratamento, turbidez, DQO, demanda bioquímica de oxigênio (DBO),

compostos UV₂₅₄, e relação DBO/DQO. Obteve-se, ainda, os valores de turbidez, DBO e DQO filtradas. Para isso, a amostra foi filtrada utilizando filtros de microfibras de vidro (Whatman GF/A) de 1,00 µm e 45 mm de diâmetro.

A turbidez e DQO foram determinadas conforme a seção 6.2.5. Na determinação da DBO foi medida a leitura de oxigênio dissolvido nas amostras, realizada pelo método eletrométrico (oxímetro, modelo HQ430d, HACH). Utilizou-se uma membrana permeável ao oxigênio sobre um sensor potenciométrico, onde o oxigênio que atravessa a membrana encontra o sensor sob tensão polarizante e reage no cátodo, fazendo fluir uma corrente elétrica que é medida num galvanômetro (Medeiros et al., 2006). A corrente gerada no sensor foi medida diretamente em termos de concentração de oxigênio.

O valor da DBO_{5,20} foi obtido por meio da Equação 6.6:

$$DBO = \frac{(OD_0 - OD_5)}{P} \quad (\text{Eq. 6.6})$$

em que OD₀ é a concentração de oxigênio dissolvido na amostra, imediatamente após preparo em mg L⁻¹; OD₅ é a concentração de oxigênio dissolvido na amostra no quinto dia em mg L⁻¹; e P é a fração decimal volumétrica da amostra usada (volume da amostra/volume do frasco).

O pH foi determinado utilizando um peagâmetro de bancada (modelo Q – 400A, QUIMIS) devidamente calibrado com soluções tampão pH 4,01 e pH 7,00.

O volume de lodo produzido na condição ótima para cada coagulante foi calculado utilizando a Equação 6.7, onde a altura (h) do lodo flotado foi obtida com o auxílio de uma régua milimetrada.

$$V = \pi r^2 * h \quad (\text{Eq. 6.7})$$

em que V é o volume de lodo flotado em m³; r é o raio da coluna de flotação em 0,0495 m; e h é a altura do lodo flotado na coluna em m.

Também foi calculado o volume de lodo após secagem. Para isso, o lodo flotado foi separado do efluente por meio de filtração em membrana de fibra de vidro de 1,00 µm, e levado para a estufa com circulação de ar a 105 °C por 45 min. Em seguida, esfriou-se a cápsula com o lodo no dessecador e aferiu-se o peso em balança analítica. O volume de lodo foi expresso pela diferença de peso da cápsula com o lodo pelo peso da cápsula sem o lodo. Os resultados foram expressos em kg de lodo seco por metro cúbico de água tratada.

6.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.3.1 Resultados obtidos no planejamento experimental

A matriz experimental, bem como, os resultados obtidos nos ensaios são mostrados na Tabela 6.4.

Tabela 6.4. Níveis reais e codificados dos fatores estudados e valores de turbidez, DQO e compostos UV₂₅₄ removidos, seguidos da eficiência de remoção

Ensaio	Valores codificados		Valores reais		Turbidez removida (UNT)	DQO removida (mg L ⁻¹)	Compostos UV ₂₅₄ removidos (cm ⁻¹)
	Dose	pH	Dose (mg L ⁻¹)	pH			
1	1	0	100,0	7,0	254,0 (36,4%)	1361,5 (44,8%)	0,135 (12,1%)
2	0,5	0,866	75,0	9,0	72,8 (10,4%)	1121,0 (36,9%)	0,032 (2,8%)
3	-1	0	0,0	7,0	42,8 (6,1%)	519,8 (17,1%)	0,021 (1,9%)
4	-0,5	-0,866	25,0	5,0	560,0 (80,2%)	1947,6 (64,1%)	0,675 (60,3%)
5	0,5	-0,866	75,0	5,0	688,0 (98,6%)	2458,7 (80,9%)	1,007 (90,0%)
6	-0,5	0,866	25,0	9,0	71,6 (10,3%)	835,4 (27,5%)	0,067 (6,0%)
7	0	0	50,0	7,0	222,0 (31,8%)	1226,2 (40,4%)	0,481 (42,9%)
8	0	0	50,0	7,0	234,8 (33,6%)	1241,2 (40,9%)	0,469 (41,9%)
9	0	0	50,0	7,0	259,2 (37,1%)	1256,3 (41,4%)	0,482 (43,1%)
10	0	0	50,0	7,0	250,0 (35,8%)	1271,3 (41,9%)	0,424 (37,9%)
11	0	0	50,0	7,0	224,0 (32,1%)	1256,3 (41,4%)	0,401 (35,9%)

Baseado nos resultados apresentados na Tabela 6.4, verifica-se diferentes eficiências de remoção das variáveis estudadas à medida que a dosagem e o pH variaram. Aproximadamente, 99,0% da turbidez do ELS foi removida, quando se utilizou 75,0 mg L⁻¹ de quitosana em pH 5,00. De maneira similar, cerca de 80,9% da DQO e 90,0% de compostos UV₂₅₄ foram removidos nessa condição, indicando alto potencial da quitosana extraída dos resíduos de camarão para ser aplicada no tratamento de efluentes lácteos.

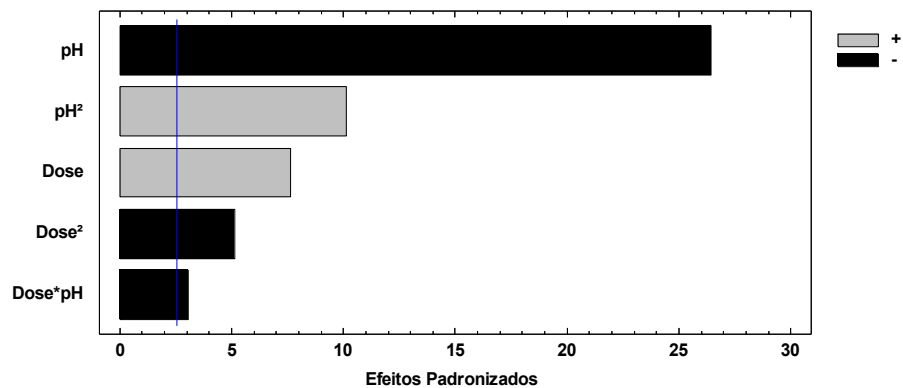
Foi verificado que, em pH alcalino, há pouca contribuição da quitosana na remoção das variáveis estudadas. Thirugnanasambandham et al. (2014) citam que, a carga superficial da quitosana varia à medida que o pH do meio é alterado. Estes mesmos autores observaram que a porcentagem de remoção de DQO (77,98%) e sólidos suspensos (75,34%) aumentou com a elevação do pH inicial de 2,5 até 4,5; acima desse valor, a solubilidade da quitosana

diminuiu na proporção que o pH se torna alcalino, levando a redução da eficiência de remoção da DQO e sólidos do efluente.

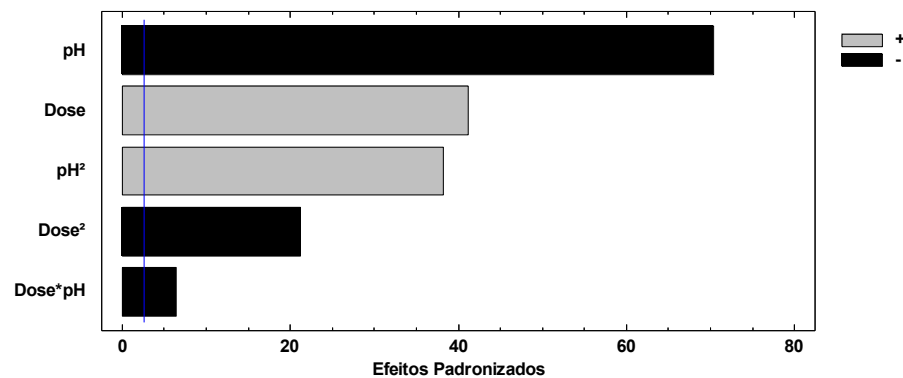
A elevada eficiência da quitosana em pH ácido é explicada, principalmente, devido à formação de íons -NH_3^+ em condições ácidas, o que lhe confere caráter catiônico, o qual induz a coagulação expressiva das partículas carregadas negativamente presentes na água residuária (Guzman et al., 2003).

6.3.2 Análise estatística

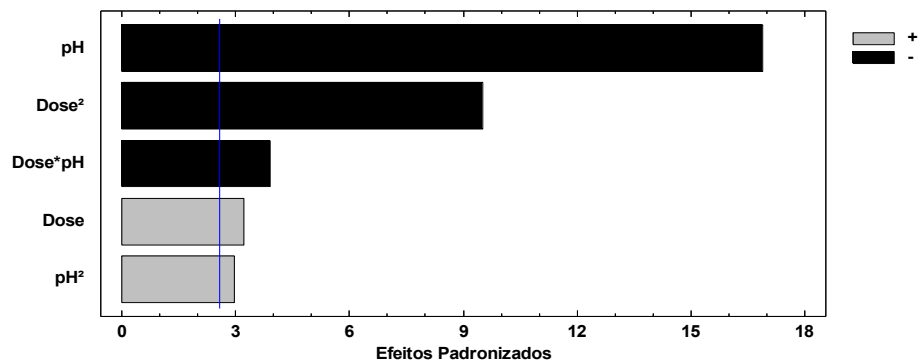
A partir da análise dos dados por regressão múltipla, foi possível calcular os coeficientes da função polinomial que descrevem a correlação entre a resposta experimental e os fatores codificados. A Figura 6.3 mostra o efeito de cada variável e de sua interação no processo de remoção de turbidez (Figura 6.3A), DQO (Figura 6.3B) e compostos UV_{254} (Figura 6.3C). Os fatores cuja barra ultrapassa a linha vertical são significativos ($p \leq 0,05$), pela medida de evidência (*p-valor*).



(a)



(b)



(c)

Figura 6.3. Efeito das variáveis independentes e de sua interação na variável resposta turbidez (a), DQO (b) e compostos UV_{254} (c).

O comprimento de cada barra é proporcional ao valor absoluto do efeito estimado para cada fator, bem como, para a interação. Esses gráficos permitem comparar a importância de cada parâmetro na remoção da turbidez, DQO e compostos UV_{254} . Pode ser observado que todos os fatores influenciam de forma significativa o processo de remoção de poluentes, sendo que, algumas variáveis ocasionam efeito de maior ou menor magnitude.

Em relação ao pH, é possível afirmar que o aumento do mesmo influencia de forma negativa a remoção de turbidez, DQO e compostos UV_{254} , expresso pelo sinal negativo de seu coeficiente, assim, para que a remoção seja efetiva é preciso fixar o pH no nível baixo estudado. De maneira similar, a interação entre dose e pH, assim como o efeito quadrático da dosagem também contribuem de forma negativa para a remoção da turbidez, DQO e compostos UV_{254} . Por outro lado, o aumento da dosagem de quitosana, bem como o efeito quadrático do pH, contribuem de maneira positiva para remoção da turbidez, DQO e compostos UV_{254} .

Embora o aumento da dosagem de coagulante tenha sido significativo na remoção de compostos UV_{254} , observa-se que, a mesma apresenta pouca contribuição, expressa pelo baixo valor do seu coeficiente. Isto pode ser explicado devido à origem orgânica do coagulante, portanto, o aumento da dosagem acarreta no aumento da carga orgânica no meio, diminuindo a eficiência de remoção, a partir de determinada dose.

A significância dos efeitos foi verificada por meio da análise de variância (ANOVA) e do nível de significância dos valores de probabilidade (*p-valor*) a 5% (Tabela 6.5). Um valor de probabilidade inferior ao nível de significância ($p \leq 0,05$) sugere que a hipótese nula é rejeitada, e também que o termo do modelo relacionado é significativamente influente na resposta (Lee e Hamid, 2015).

Tabela 6.5. Análise de variância para a turbidez, DQO e compostos UV₂₅₄ removidos

FV	GL	Turbidez			DQO			Compostos UV ₂₅₄		
		QM	F _{calc.}	<i>p</i> -valor	QM	F _{calc.}	<i>p</i> -valor	QM	F _{calc.}	<i>p</i> -valor
Modelo	5	78440,0	180,21	<0,0001*	526185,0	1737,60	<0,0001*	0,1816	82,59	<0,0001*
Resíduos	5	435,3			302,8			0,0022		
F. Ajuste	1	1120,7	4,25	0,108 ^{ns}	337,5	1,15	0,344 ^{ns}	0,0056	4,12	0,112 ^{ns}
Erro Puro	4	263,9			294,6			0,0014		
Total	10									
R ² (%)			99,45			99,94			98,80	
R ² _{ajustado} (%)			98,90			99,86			97,61	

Nota: FV: Fonte de variação; GL: graus de liberdade; QM: quadrado médio; F_{calc.}: F calculado. F tabelado para a regressão: 5,05; F tabelado para a falta de ajuste: 7,71.

A análise de variância, apresentada na Tabela 6.5, mostrou que o modelo de regressão obtido foi significativo ($p \leq 0,05$) para todas as variáveis estudadas. Porém, deve-se levar em consideração outros fatores para que o modelo seja considerado não somente significativo, mas também, útil para fins preditivos.

Bezerra et al. (2008) citam que, uma indicação de que o modelo matemático está bem ajustado aos dados experimentais é obter a relação $QM_{regressão}/QM_{resíduo}$ (F calculado), e comparar essas fontes de variação usando a distribuição de Fisher (teste *F*). Assim, um valor estatisticamente significativo para esta relação deve ser maior do que o valor tabelado para *F*, fato que foi observado nesse trabalho ($F_{tabelado} = 5,05$).

Ainda de acordo com Bezerra et al. (2008) outra maneira de avaliar o modelo é analisando sua falta de ajuste. Se o modelo matemático estiver bem ajustado aos dados experimentais, o QM da falta de ajuste deve refletir apenas os erros aleatórios inerentes ao sistema; além disso, o QM do erro puro também é uma estimativa desses erros aleatórios, e presume-se que esses dois valores não são estatisticamente diferentes (Bezerra et al., 2008). Portanto, se a relação $QM_{falta\ de\ ajuste}/QM_{erro\ puro}$ ($F_{calculado}$ para a falta de ajuste) for maior que o valor de $F_{tabelado}$, a falta de ajuste do modelo aos dados é considerada significativa, o que não foi observado neste trabalho, uma vez que o valor de $F_{tabelado}$ para a falta de ajuste (7,71) é maior que o $F_{calculado}$ (Tabela 6.5). Assim, os modelos podem ser considerados satisfatórios para predição de novas observações.

Outro fator importante na análise do modelo é o coeficiente de regressão (R^2). Os valores observados 99,45; 99,94 e 98,80%, para turbidez, DQO e compostos UV₂₅₄,

respectivamente, indicam que apenas 0,55; 0,06 e 1,20% da variação total não pode ser explicada pelo modelo empírico, o que é bom, pois quanto mais variação é explicada pelo modelo, mais perto os pontos de dados caem da linha de regressão ajustada. Além disso, Olmez (2009) aponta que, quanto maior o R^2 , melhor será o modelo e menor será o erro, sendo que, modelos com valores de R^2 maior que 80,0% são mais confiáveis para fins preditivos.

A porcentagem de variação na resposta que é explicada pelo modelo ajustado para o número de preditoras em relação ao número de observações foi de 98,90; 99,86 e 97,61% para a turbidez, DQO e compostos UV_{254} , respectivamente, que é o valor do coeficiente de regressão ajustado ($R^2_{ajustado}$).

6.3.3 Modelos matemáticos: geração e calibração

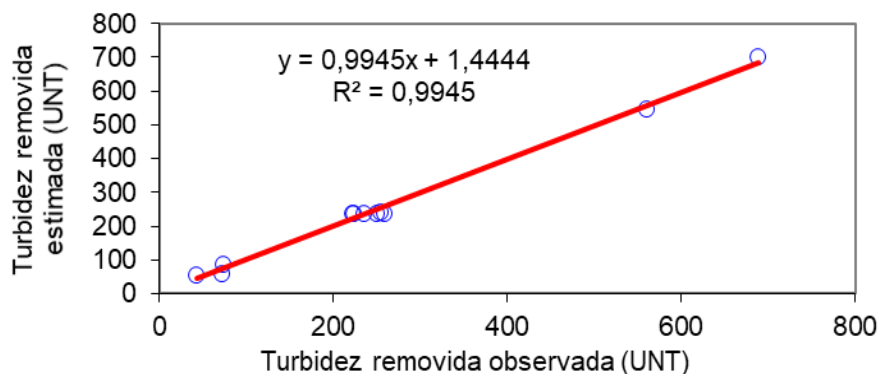
As equações obtidas dos modelos de regressão quadráticos que relacionam a turbidez removida, DQO removida e compostos UV_{254} removidos com a dosagem de quitosana e o pH são apresentadas nas Equações 6.8, 6.9 e 6.10, respectivamente.

$$\text{Turbidez removida (UNT)} = 2423,34 + 9,861 * \text{Dose}_{\text{QUITOSANA}} - 570,00 * \text{pH} - 0,036 * \text{Dose}_{\text{QUITOSANA}}^2 + 33,125 * \text{pH}^2 - 0,634 * \text{Dose}_{\text{QUITOSANA}} * \text{pH} \quad (\text{Eq. 6.8})$$

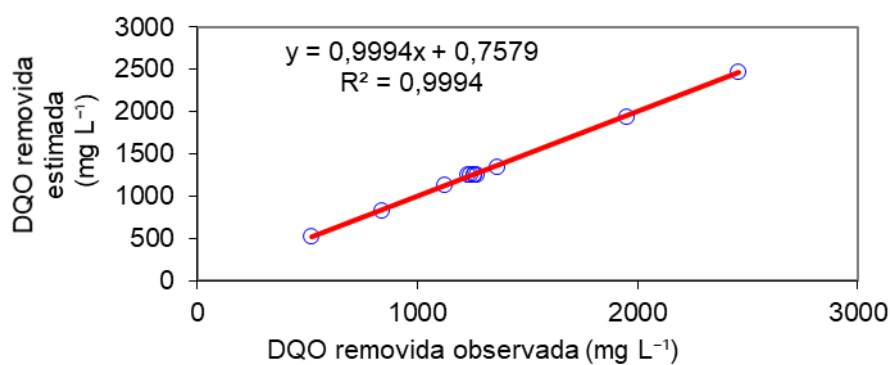
$$\text{DQO removida (mg L}^{-1}\text{)} = 7394,6 + 28,544 * \text{Dose}_{\text{QUITOSANA}} - 1712,22 * \text{pH} - 0,1238 * \text{Dose}_{\text{QUITOSANA}}^2 + 104,454 * \text{pH}^2 - 1,128 * \text{Dose}_{\text{QUITOSANA}} * \text{pH} \quad (\text{Eq. 6.9})$$

$$\text{Compostos } UV_{254} \text{ removidos (cm}^{-1}\text{)} = 1,802 + 0,0295 * \text{Dose}_{\text{QUITOSANA}} - 0,411 * \text{pH} - 0,0001494 * \text{Dose}_{\text{QUITOSANA}}^2 + 0,0218 * \text{pH}^2 - 0,001835 * \text{Dose}_{\text{QUITOSANA}} * \text{pH} \quad (\text{Eq. 6.10})$$

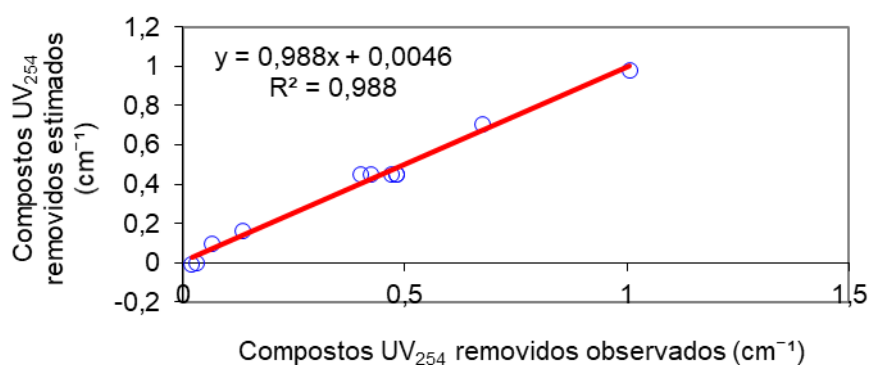
A calibração dos modelos é mostrada na Figura 6.4.



(a)



(b)

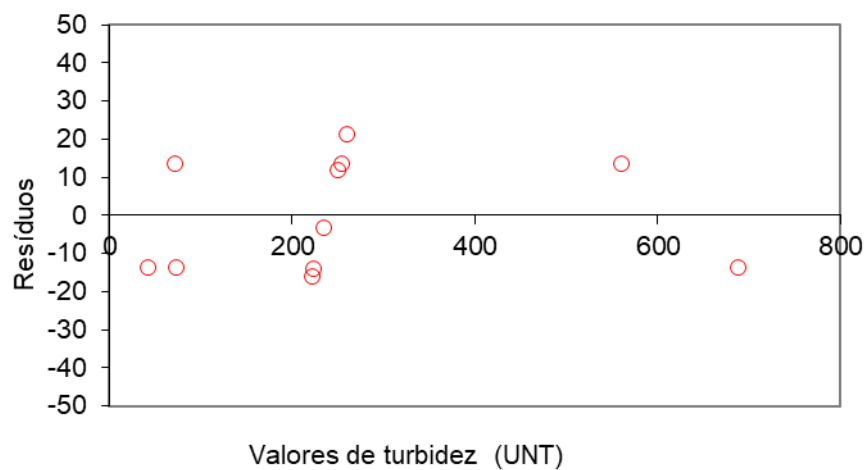


(c)

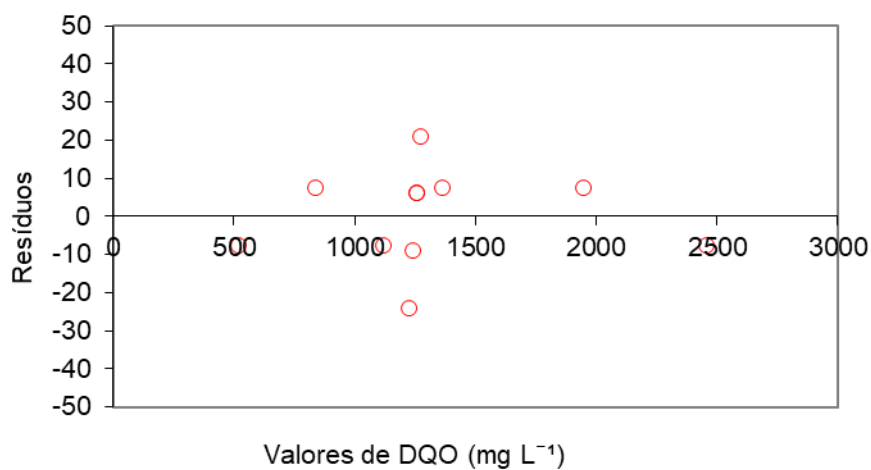
Figura 6.4. Valores observados de turbidez removida (UNT) (a), DQO removida (b) e compostos UV₂₅₄ removidos (c) versus valores preditos pelo modelo.

Conforme observado na Figura 6.4, os modelos de regressão proporcionaram predição satisfatória dos dados experimentais, expresso através do agrupamento dos pontos em torno da linha diagonal, e confirmado pelo elevado coeficiente de determinação (R^2). Autores como Liu et al. (2015), Oguz et al. (2016), Ellouze et al. (2017) e Graça et al. (2017) também observaram excelente correlação entre os dados obtidos experimentalmente e os previstos pelo modelo, utilizando a matriz de Doehlert para a geração dos mesmos.

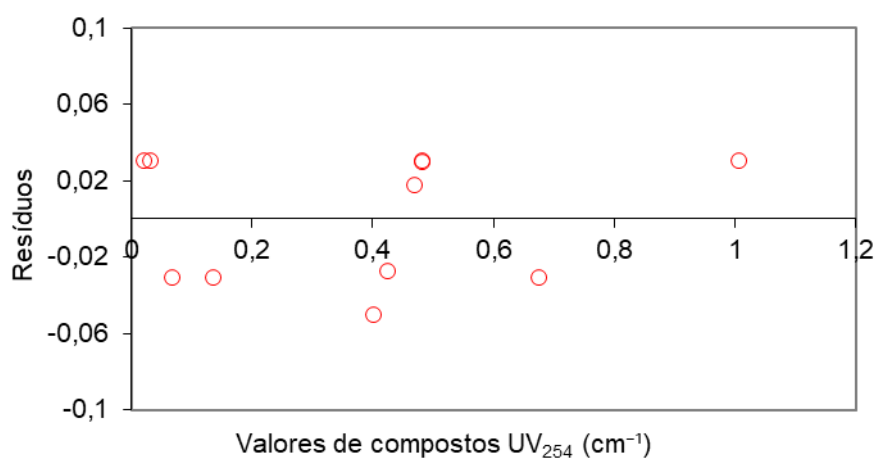
A análise dos gráficos de resíduos também pode gerar informações importantes sobre a adequação do modelo. Assim, se o modelo matemático está bem ajustado, o gráfico de resíduos apresenta comportamento que sugere distribuição normal (Bezerra et al., 2008). Ainda de acordo com os mesmos autores, se o modelo gerar resíduos maiores não é adequado fazer inferências precisas sobre o comportamento dos dados na área experimental estudada. A Figura 6.5 mostra a distribuição dos resíduos em função dos valores preditos de turbidez removida (Figura 6.5A), DQO removida (Figura 6.5B) e compostos UV₂₅₄ removidos (Figura 6.5C).



(a)



(b)



(c)

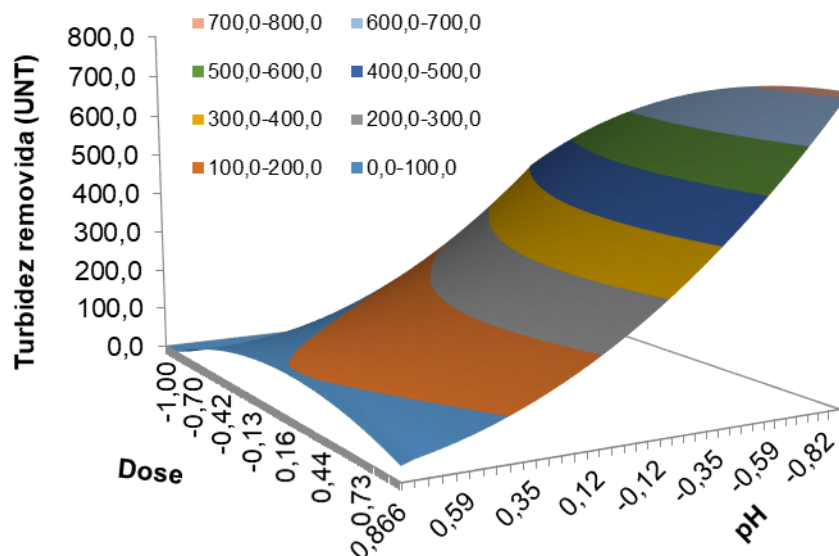
Figura 6.5. Gráfico de distribuição dos resíduos em função dos valores previstos de turbidez (a), DQO (b) e compostos UV₂₅₄ (c).

Conforme a Figura 6.5, não foi observada nenhuma tendência de distribuição dos pontos, uma vez que estes foram aleatoriamente distribuídos em torno de zero, pressupondo, assim, a homocedasticidade da variância dos resíduos. Também não foi observada nenhuma tendência entre os resíduos, o que garante que os mesmos são independentes. Por outro lado, a distribuição, relativamente, linear dos resíduos em torno da linha de tendência indica que os mesmos são normalmente distribuídos.

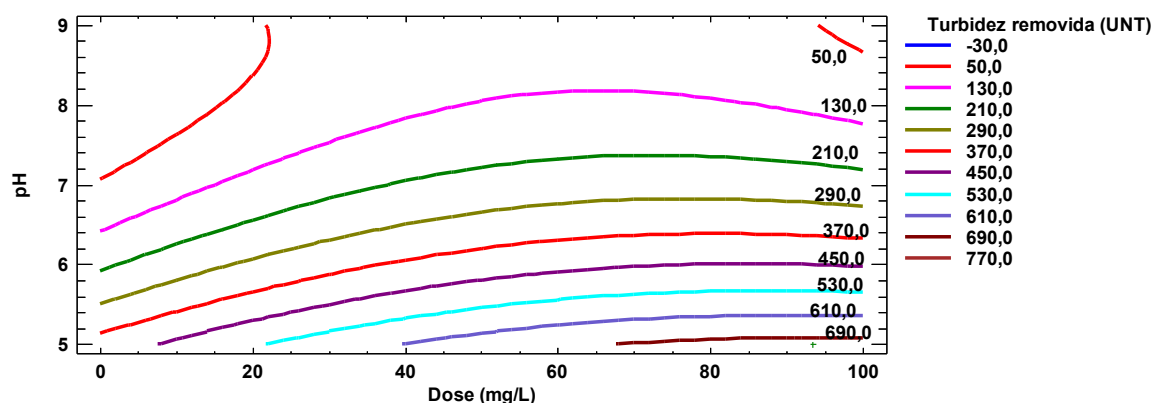
6.3.4 Superfícies de resposta

O método de superfície de resposta foi utilizado para modelar e otimizar as condições de remoção de turbidez, DQO e compostos UV₂₅₄. Os gráficos de superfície de resposta e curvas de contornos são apresentados nas Figuras 6.6, 6.7 e 6.8 para a turbidez, DQO e compostos UV₂₅₄, respectivamente.

Em relação à turbidez, nota-se que a dosagem de quitosana, embora significativa, pouco influenciou na remoção desta variável quando comparada ao pH. Este, por sua vez, exerce forte influência no processo. Baseado na Figura 6.6, é possível verificar que, diminuindo o pH para valores próximos ao ponto mínimo estudado (5,00) e mantendo a dosagem de coagulante entre 50,0 e 100,0 mg L⁻¹, remoções de turbidez acima de 700 UNT podem ser conseguidas, mediante as condições aqui estudadas. Em contrapartida, não é viável a utilização da quitosana em pHs alcalinos, já que a eficiência de coagulação observada foi muito baixa.



(a)



(b)

Figura 6.6. Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) para a turbidez removida em função do pH e dose de quitosana.

Assis (2010) explica que a quitosana é solúvel somente em pH menor que 6,30; formando um polímero catiônico pela protonação dos grupos amino. Na forma ácida, ou seja, em pH inferior a 6,50 este polímero catiônico, em solução, atrai as moléculas de proteínas com carga negativa presentes em efluentes de laticínios reduzindo o conteúdo de sólidos suspensos e, conseqüentemente, a turbidez do efluente (Krajewska, 2005), fato que também foi observado neste trabalho.

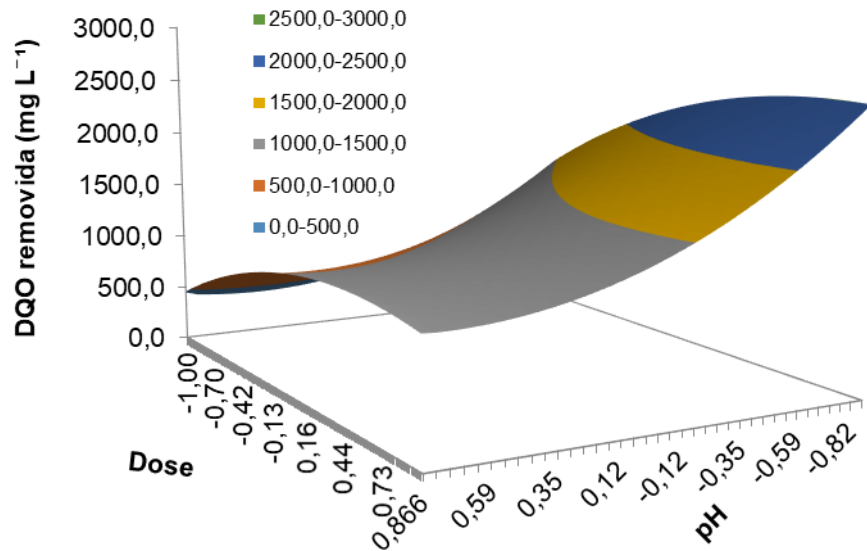
Em conformidade com os resultados encontrados, Yu et al. (2017) observaram que a solubilidade da quitosana foi menor em pH alcalino, o que diminuiu a capacidade de floculação no tratamento de águas residuárias utilizando a quitosana como coagulante. Da mesma forma, Thirugnanasambandham et al. (2014), utilizaram método de superfície de resposta para otimizar o emprego da quitosana no tratamento de águas cinzas e encontraram como ponto ótimo dose de coagulante igual a 600,0 mg L⁻¹ em pH 4,00, onde 96,0% da turbidez foi removida. A eficiência de remoção da turbidez encontrada pelos autores supracitados está abaixo da encontrada nesta pesquisa, mesmo utilizando dosagem de coagulante bem acima das utilizadas neste estudo.

Por outro lado, em pH próximo a 7,00, Renault et al. (2009) observaram eficiência de remoção de turbidez próxima a 85,0% de efluentes de fábrica de papel, utilizando 7,0 mL L⁻¹ de quitosana. Altaher et al. (2012) observaram excelente eficiência de remoção de turbidez em condições alcalinas. A eficiência de remoção de turbidez relatada por estes autores nas condições alcalinas foi de 95,0% em pH inicial de 9,9 e com 60 mg L⁻¹ de quitosana, porém,

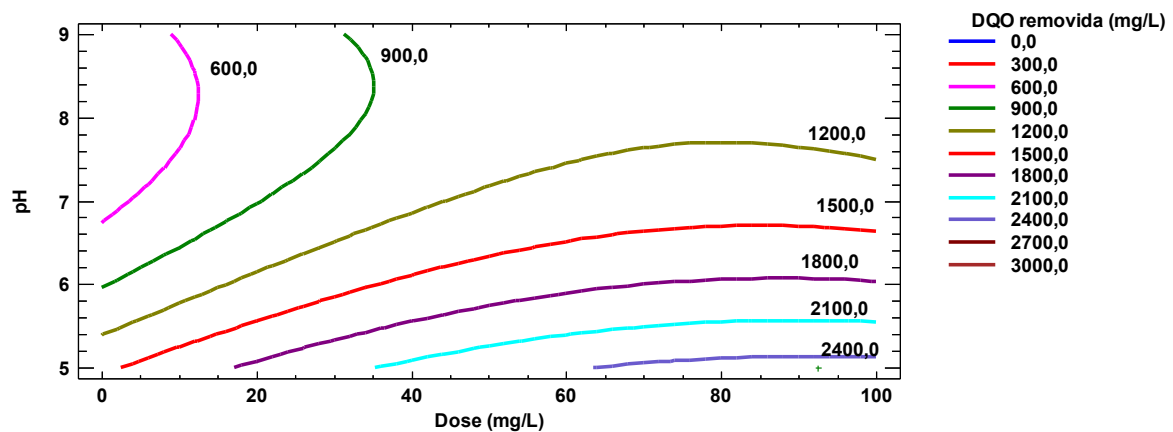
em pH de 6,40 remoção ainda maior (97,5%) da turbidez foi observada, o que reforça o potencial da quitosana em pH ácido.

A elevada eficiência encontrada por Altaher et al. (2012) em pH alcalino pode ser explicada pelo fato da quitosana ter sido utilizada dissolvida em solução ácida com pH igual a 2,7; pois, conforme Roussy et al. (2005), a quitosana dissolvida em meio ácido pode precipitar quando diluída em soluções alcalinas. Este processo de precipitação é responsável pela remoção dos sólidos suspensos no sistema, pois, durante a precipitação da quitosana os sólidos em suspensão podem ser removidos pelo mecanismo de varredura e formação de pontes, causando a diminuição da turbidez da amostra (Roussy et al., 2005).

O desempenho da quitosana na remoção da DQO, é mostrado na Figura 6.7 em função do pH e das dosagens aplicadas. De maneira semelhante à remoção da turbidez, a remoção da DQO ocorreu efetivamente em meio ácido, ou seja, com o pH mantido no ponto baixo estudado. Também foi observada baixa influência da dosagem, embora tenha sido significativa. Dosagens próximas a $75,0 \text{ mg L}^{-1}$ foram mais efetivas para a remoção da DQO. Em pH alcalino foi observada menor eficiência de coagulação, assim, a maior parte da carga orgânica ainda permaneceu no efluente, o que resultou em baixos níveis de remoção da DQO.



(a)



(b)

Figura 6.7. Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) para a DQO removida em função do pH e dose de quitosana.

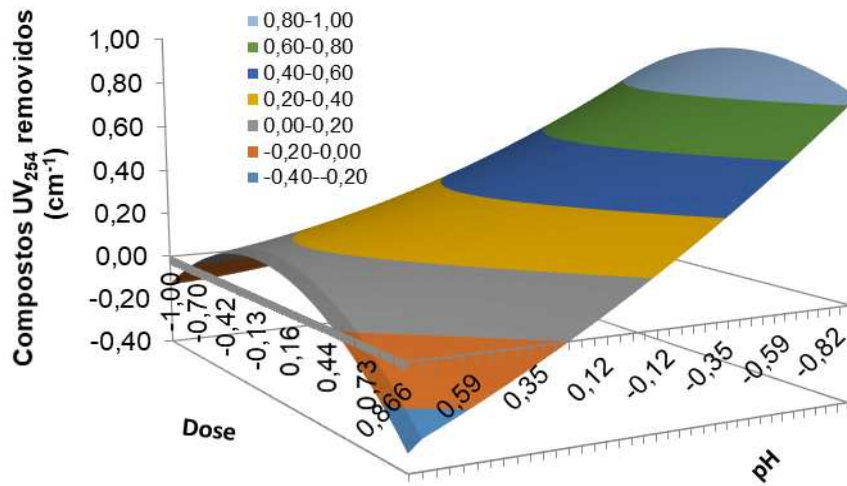
Em pH 5,00 a dose de 75,0 mg L⁻¹ de quitosana reduziu aproximadamente 2458,0 mg L⁻¹ da DQO do ELS, o equivalente a 81,0% em termos eficiência de remoção. Thirugnanasambandham et al. (2014) utilizaram quitosana no tratamento de águas residuárias cinzas e observaram que a dosagem ideal de 600,0 mg L⁻¹ em pH 4,00 removeu 91,0% da DQO. A remoção observada por estes autores, embora maior do que a encontrada neste trabalho requereu dosagem de coagulante oito vezes maior do que a encontrada neste trabalho como ideal.

Rana e Suresh (2017) ao tratarem água residuária da indústria têxtil relataram remoção de até 23,6% da DQO utilizando 4000,0 mg L⁻¹ de quitosana em pH 4,00. Os mesmos autores também observaram que a eficiência de remoção da DQO diminui à medida que o pH do meio vai se tornando alcalino. Li et al. (2013) citam que, em pH 5,00, mais de 90% dos grupos amins da quitosana são protonados, podendo neutralizar as cargas das partículas coloidais presentes no efluente. Do contrário, à medida que o pH se torna alcalino ocorre a desprotonação dos grupos amins, perdendo a capacidade de neutralização de cargas e, consequentemente, diminuindo a eficiência de remoção de poluentes do efluente.

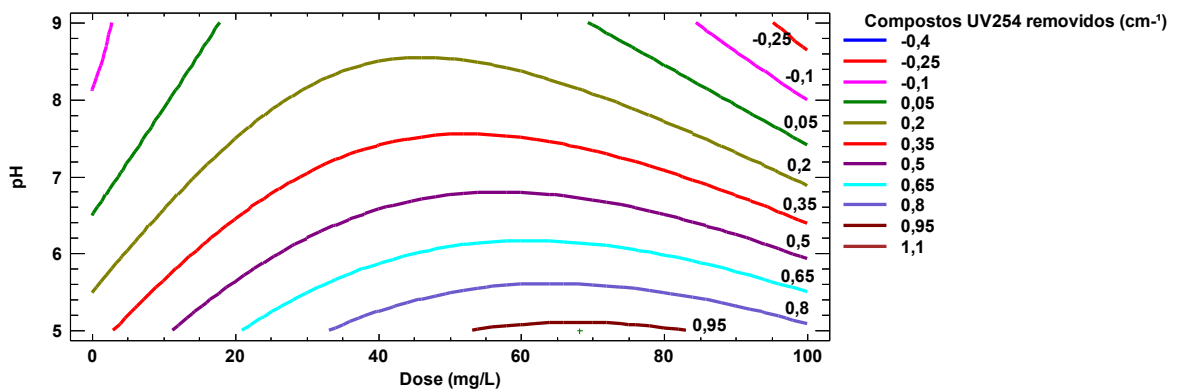
Os compostos UV₂₅₄ estão relacionados a compostos orgânicos que absorvem na região ultravioleta do espectro eletromagnético (Di Bernardo, 2002). Esta variável é utilizada na Europa para monitorar a remoção de matéria orgânica natural da água, e nos EUA como parâmetro substituto no controle do carbono orgânico, precursores de trihalometanos e compostos organohalogenados (Boneberg, 2013).

Em relação a esta variável, é possível observar elevada eficiência de remoção, também em pH 5,00 com dose de coagulante entre 60,0 e 80,0 mg L⁻¹. O aumento na dosagem de coagulante a partir de determinado ponto pode resultar no aumento de compostos orgânicos na água levando a diminuição da eficiência de remoção dos mesmos.

Em contrapartida, 75 mg L⁻¹ de coagulante foi suficiente para remover 90,0% dos compostos UV₂₅₄ em pH 5,00. É possível verificar na Figura 6.8 que valores de pH acima de 7,00 não são ideais para remoção da carga orgânica, dessa maneira, ratifica-se a importância do ajustamento do pH para valores próximos a 5,00 no tratamento de efluentes lácteos via FAD com quitosana como coagulante, para que se obtenha elevada eficiência de remoção de sólidos e matéria orgânica.



(a)



(b)

Figura 6.8. Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) da remoção de compostos UV₂₅₄ em função da dose e pH.

Bergamasco et al. (2009) utilizaram quitosana no tratamento de água e obtiveram remoção de até 70,0% de compostos UV₂₅₄ em pH 6,00. Capelete (2011) observou redução máxima de compostos UV₂₅₄ utilizando quitosana como coagulante próxima da obtida com sulfato de alumínio, 50,0% de eficiência de remoção, resultando em valores residuais de absorbâncias parecidos. Essa eficiência de 50,0% observada por Capelete (2011) foi atingida quando a quitosana foi empregada em doses maiores que 4,0 mg L⁻¹ e em pH próximo a 6,5. Conforme a autora, em valores muito baixos de pH as modificações estruturais na cadeia polimérica da quitosana reduzem sua eficiência de coagulação, fazendo com que a mesma permaneça na água na forma de matéria orgânica residual, aumentando o valor da absorbância. Entretanto, ressalta-se que, neste trabalho, em pH 5,00 não foi observado o fato mencionado pela autora, podendo o mesmo vir a ocorrer em pHs menores que 5,00.

6.3.5 Otimização

Uma vez que o pH e a dosagem foram significativas no processo de tratamento do ELS, deve-se encontrar a condição na qual estas variáveis contribuem para a maior eficiência de remoção de turbidez, DQO e compostos UV₂₅₄. Assim, com o auxílio da ferramenta *Multiple Response Optimization*, disponível no programa estatístico, e da função de desejabilidade foi encontrado como condição ótima dose de quitosana igual a 73,34 mg L⁻¹ em pH 5,00. Nestas condições, a remoção prevista de turbidez, DQO e compostos UV₂₅₄ foi de 699,39 UNT, 2458,7 mg L⁻¹ e 0,979 cm⁻¹, respectivamente, com um valor desejável de 0,9895. O ponto ótimo é mostrado na Figura 6.9, assinalado com o sinal de +, na região inferior da Figura.

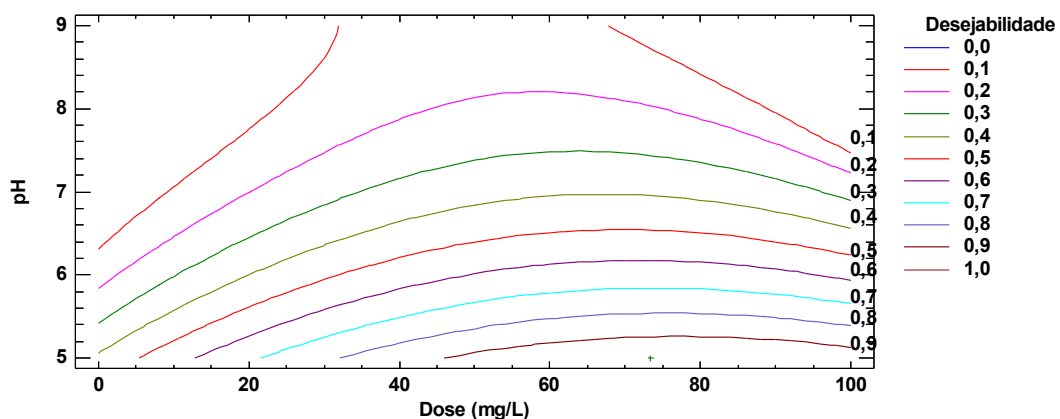


Figura 6.9. Função de desejabilidade mostrando o ponto ótimo.

6.3.6 Validação

Três ensaios independentes foram realizados a fim de confirmar e validar a previsão dos modelos de regressão, sendo um no ponto ótimo de remoção e os outros dois em pontos aleatórios, dentro dos intervalos estudados. Os valores obtidos pelo modelo foram comparados com os obtidos experimentalmente. Os resultados da validação são mostrados na Tabela 6.6.

Tabela 6.6. Resultados dos ensaios de validação dos modelos de regressão obtidos

Variável	Turbidez			DQO			Compostos UV ₂₅₄		
	Ponto 1	Ponto 2	Ponto Ótimo	Ponto 1	Ponto 2	Ponto Ótimo	Ponto 1	Ponto 2	Ponto Ótimo
Dose (mg L ⁻¹)	34,0	55,0	73,34	34,0	55,0	73,34	34,0	55,0	73,34
pH	6,70	8,30	5,00	6,70	8,30	5,00	6,70	8,30	5,00
Resultados obtidos	Turbidez removida (UNT)			DQO removida (mg L ⁻¹)			Compostos UV ₂₅₄ removidos (cm ⁻¹)		
Observado	252,0	111,0	681,2	1175,8	1044,3	2353,5	0,442	0,221	0,994
Predito	240,6	118,4	699,4	1182,2	1059,7	2458,7	0,439	0,225	0,979
Relação observado/predito	1,05	0,94	0,97	0,99	0,99	0,96	1,01	0,98	1,02

Verificou-se que os resultados obtidos experimentalmente estão em estreita concordância com os valores previstos pelos modelos matemáticos gerados. Estes resultados indicam claramente que a matriz de Doehlert é uma ferramenta matemática eficaz para otimizar e investigar o efeito de variáveis no processo de tratamento de águas residuárias, o que também foi constatado por Thirugnanasambandham et al. (2014)

6.3.7 Caracterização do ELS na condição ótima de tratamento

No ponto ótimo encontrado de dosagem e pH para remoção da turbidez, DQO e compostos UV₂₅₄ o ELS foi caracterizado em relação às seguintes variáveis: pH final após tratamento, turbidez, DQO, DBO, compostos orgânicos UV₂₅₄, relação DBO/DQO, volume de lodo produzido e volume de lodo seco. Os resultados estão apresentados na Tabela 6.7. Além disso, os parâmetros físico-químicos do efluente tratado foram comparados com a legislação vigente, em nível federal (BRASIL, 2011) e em nível estadual em Minas Gerais

(COPAM, 2008) e São Paulo (CETESB, 1976), que trata dos padrões de lançamento de efluentes em corpos hídricos (Tabela 6.7).

Tabela 6.7. Características do ELS tratado com quitosana na condição ótima de dose e pH

Variável	Efluente lácteo			Legislação		
	EST	ET	ETF	CONAMA ¹	COPAM ²	CETESB ³
Turbidez (UNT)	698,0	16,8	9,1	-	-	-
DQO (mg L ⁻¹)	3037,5	684,0	369,5	-	180 mg L ⁻¹ ou 75% de remoção	-
DBO (mg L ⁻¹)	1283,3	234,0	123,3	60% de remoção	60 mg L ⁻¹ ou 85% de remoção	60 mg L ⁻¹ ou 80% de remoção
Compostos UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)	1,119	0,125	0,084	-	-	-
DBO/DQO	0,42	0,34	0,33	-	-	-
pH final		5,78		5,00-9,00	6,00-9,00	5,00-9,00
V. lodo (m ³ m ⁻³)		0,018				
V. lodo seco (kg m ⁻³)		0,041				

Nota: EST - Efluente sem tratamento; ET - Efluente tratado; ETF – Efluente tratado e filtrado; V. lodo - volume de lodo produzido. ¹Resolução n° 430 de 2011, CONAMA; ²Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG n° 01 de 2008. ³Decreto n° 8468 de 1976 alterado pelo decreto n° 54487 de 2009, CETESB.

Nota-se que o TPQA utilizando quitosana como coagulante proporcionou excelentes reduções da carga de poluentes no ELS. No ponto ótimo, a eficiência de remoção da turbidez, DQO, DBO e compostos UV₂₅₄ foi de 97,6; 77,5; 81,8 e 88,8%, respectivamente. O pH final após o tratamento foi de 5,78; estando dentro da faixa adequada para lançamento do efluente, segundo as legislações CONAMA e CETESB.

Apesar da diminuição da biodegradabilidade do efluente, observa-se que, em relação aos parâmetros DQO e DBO o efluente encontra-se dentro das condições para lançamento em corpos hídricos, perante à legislação CONAMA e CETESB, para o estado de São Paulo, entretanto, a eficiência de remoção da DBO não foi suficiente para atender a legislação COPAM, que estabelece eficiência de remoção média anual de 85%.

A elevada eficiência de remoção de poluentes utilizando a quitosana como coagulante deve-se ao fato da mesma se comportar como um polieletrólito catiônico em meio ácido, pois esse comportamento faz com que a quitosana tenha excelente desempenho na floculação, já que atua neutralizando cargas e formando pontes de diversos contaminantes presentes no efluente, pois a maioria deles tem uma carga superficial negativa (Matilainen et al., 2010; Lee et al., 2014; Jiang, 2015). Quando as cargas superficiais dos poluentes dispersos são

neutralizadas completamente por uma dada dose de flocculante, as repulsões eletrostáticas são reduzidas ao mínimo. Nessas condições, as partículas em suspensão agregam-se para formar flocos grandes e, portanto, se estabelecem, permitindo assim sua remoção efetiva (Yang et al., 2016).

Após a filtração observou-se reduções ainda maiores da turbidez (98,7%), DQO (87,8%), DBO (90,4%) e compostos UV₂₅₄ (92,5%), o que colocou o efluente dentro das condições padrões para lançamento (CETESB, 1976; MINAS GERAIS, 2008; BRASIL, 2011). Observou-se baixo volume de lodo produzido no tratamento do ELS com a quitosana, o que está de acordo com Altaher (2012), pois, segundo este autor, uma das vantagens da quitosana em relação a outros coagulantes é a facilidade de manejo do lodo, pois além de não ser tóxico, é biodegradável e é produzido em baixas quantidades.

Kushwaha et al. (2010) trataram efluente de laticínios com coagulantes inorgânicos PAC (300,0 mg L⁻¹), FeSO₄ (800,0 mg L⁻¹) e KAl(SO₄)₂.12H₂O (500,0 mg L⁻¹) e determinaram os seguintes índices volumétrico de lodo (IVL) produzidos pelos coagulantes: 86,0; 140 e 66,0 mL g⁻¹. Na caracterização do lodo, estes mesmos autores observaram presença de 81,24; 78,26 e 78,95% de carbono; 2,54; 0,23 e 4,38% de alumínio; e 0,04; 5,21 e 0,14% de ferro por massa de PAC, FeSO₄ e KAl(SO₄)₂.12H₂O, respectivamente. Ainda de acordo com estes autores, devido ao lodo conter quantidade significativa de metais, este deve ser disposto adequadamente.

6.4 CONCLUSÕES

- A quitina foi extraída do exoesqueleto de camarões e convertida em quitosana. A quitosana obtida apresentou excelente desempenho como coagulante na remoção de poluentes do ELS, podendo substituir os coagulantes químicos.
- A matriz de Doehlert mostrou ser ferramenta útil na otimização das variáveis dose de coagulante e pH. Foram gerados modelos matemáticos para as variáveis dependentes estudadas, os quais foram devidamente calibrados e validados. Todos os modelos obtidos foram significativos a nível de 5% de probabilidade, podendo ser utilizados para fins preditivos.
- O pH e a dosagem de quitosana foram significativos ($p \leq 0,05$) na remoção da turbidez, DQO e compostos UV_{254} . Foi encontrado como condição ótima de tratamento, dentro da condição de contorno testada, dose de quitosana igual a 73,34 $mg L^{-1}$ em pH 5,00. Nessas condições, a remoção prevista de turbidez, DQO e compostos UV_{254} foi de 699,39 UNT, 2458,7 $mg L^{-1}$ e 0,979 cm^{-1} , respectivamente, com valor desejável de 0,9895.
- No ponto ótimo a eficiência de remoção da turbidez, DQO, DBO, compostos UV_{254} foi de 97,6; 77,5; 81,8 e 88,8%, respectivamente. O pH final após o tratamento foi de 5,78. Nessa condição 0,041 kg de lodo seco são gerados para tratar 1 m^3 de ELS.

REFERÊNCIAS

- ABDEL-RAHMAN, R. M.; HRDINA, R.; ABDEL-MOHSEN, A. M.; FOUHA, M. M. G.; SOLIMAN, A. Y.; MOHAMED, F. K.; MOHSIN, K.; PINTO, T. D. Chitin and chitosan from Brazilian Atlantic Coast: Isolation, characterization and antibacterial activity. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 80, p. 107-120, 2015.
- ALTAHER, H. The use of chitosan as a coagulant in the pre-treatment of turbid sea water. *Journal of Hazardous Materials*, v. 233-234, p. 97-102, 2012.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION, WATER ENVIRONMENT FOUNDATION. Standard methods for the examination of water and wastewater, 23. ed. Washington: APHA, 2017.
- ASSIS, O. B. G. Alteração do caráter hidrofílico de filmes de quitosana por tratamento de plasma de HMDS. *Química Nova*, v. 33, n. 3, p. 603-606, 2010.
- BERGAMASCO, R.; BOUCHARD, C.; SILVA, F. V.; REIS, M. H. M.; FAGUNDES-KLEN, M. R. An application of chitosan as a coagulant/floculant in a microfiltration process of natural water. *Desalination*, v. 245, p. 205-213, 2009.
- BERTONI, F. A.; GONZÁLEZ, J. C.; GARCÍA, S. I.; SALA, L. F.; BELLÚ, S. E. Application of chitosan in removal of molybdate ions from contaminated water and groundwater. *Carbohydrate Polymers*, v. 180, p. 55-62, 2018.
- 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, n. 5, p. 965-977, 2008.
- BONEBERG, D. G. Remoção de compostos orgânicos de água do Rio Uberabinha por filtração em carvão ativado reciclado. 93f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2013.
- BRASIL. Resolução CONAMA Nº 430/2011 - "Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente." Publicação DOU nº 92, de 16/05/2011, pág. 89. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>. Acesso: 25 de novembro de 2017.
- CAPELETE, B. C. Emprego da quitosana como coagulante no tratamento de água contendo *Microcystis aeruginosa* – avaliação de eficiência e formação de trihalometanos. 127f. 2011. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambientais e Recursos Hídricos) – Universidade de Brasília, Brasília, 2011.
- CHEN, Z.; LUO, J.; HANG, X.; WAN, Y. Physicochemical characterization of tight nanofiltration membranes for dairy wastewater treatment. *Journal of Membrane Science*, v. 547, p. 51-63, 2018.
- COUTO, H. J. B.; MELO, M. V.; MASSARANI, G. Treatment of milk industry effluent by dissolved air flotation. *Brazilian Journal of Engineering*, v. 21, n. 01, p. 83-91, 2004.

DI BERNARDO, L.; DI BERNARDO, A. S.; CENTURIONE FILHO, P. L. Ensaio de tratabilidade de água e dos resíduos gerados em Estações de tratamento de água. São Carlos, RiMa, p. 237, 2002.

ELLOUZE, S.; KESSEMTINI, S.; CLEMATIS, D.; CERISOLA, G.; PANIZZA, M.; ELAOUD, S. C. Application of Doehlert design to the electro-Fenton treatment of Bismark Brown Y. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 799, p. 34-39, 2017.

GAMAL, R. F.; EL-TAYEB, T. S.; RAFFAT, E. I.; IBRAHIM, H. M. M. Optimization of chitin yield from shrimp shell waste by *Bacillus subtilis* and impact of gamma irradiation on production of low molecular weight chitosan. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 91, p. 598-608, 2016.

GRAÇA, C. A. L.; VELOSA, A. C.; TEIXEIRA, A. C. S. C. Role of Fe(III)-carboxylates in AMZ photodegradation: a response surface study based on a Doehlert experimental design. *Chemosphere*, v. 184, p. 981-991, 2017.

GUZMAN, J.; SAUCEDO, I.; REVILLA, J.; NAVARRO, R.; GUIBAL, E. Copper sorption by chitosan in the presence of citrate ions: influence of metal speciation on sorption mechanism and uptake capacities. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 33, n. 1-3, p. 57-65, 2003.

HAFSA, J.; SMACH, M. A.; CHARFEDDINE, B.; LIMEM, K.; MAJDOUB, H.; ROUATBI, S. Antioxidant and antimicrobial properties of chitin and chitosan extracted from *Parapenaeus Longirostris* shrimp shell waste. *Annales Pharmaceutiques Françaises*, v. 74, n. 1, p. 27-33, 2016.

HAJJI, S.; YOUNES, I.; RINAUDO, M.; JELLOULI, K.; NASRI, M. Characterization and In Vitro Evaluation of Cytotoxicity, Antimicrobial and Antioxidant Activities of Chitosans Extracted from Three Different Marine Sources. *Applied Biochemistry Biotechnology*, v. 177, n. 1, p. 18-35, 2015.

HEALY, M. G.; RODGERS, M.; MULQUEEN, J. Performance of a stratified sand filter in removal of chemical oxygen demand, total suspended solids and ammonia nitrogen from high-strength wastewaters. *Journal of Environmental Management*, v. 83, p. 409-415, 2007.

JIANG, J. Q. The role of coagulation in water treatment. *Current Opinion In Chemical Engineering*, v. 8, p. 36-44, 2015.

KAYA, M.; SARGIN, I.; ERDONMEZ, D. Microbial biofilm activity and physicochemical characterization of biodegradable and edible cups obtained from abdominal exoskeleton of an insect. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, v. 36, p. 68-74, 2016.

KRAJEWSKA, B. Membrane-based processes performed with use of chitin/chitosan materials. *Separation and Purification Technology*, v. 41, n. 3, p. 305-312, 2005.

KUMAR, M. N. V R. A review of chitin and chitosan applications. *Reactive and Functional Polymers*, v. 46, n. 1, p. 1-27, 2000.

KUSHWAHA, J. P.; SRIVASTAVA, C.; MALL, I. D. Treatment of dairy by inorganic coagulants: Parametric and disposal studies. *Water Research*, v. 44, p. 5867-5874, 2010.

LEE, C. S.; ROBINSON, J.; CHONG, M. F. A review on application of flocculants in wastewater treatment. *Process Safety Environmental Protection*, v. 92, p. 489-508, 2014.

LEE, K.; HAMID, S. Simple response surface methodology: investigation on advance photocatalytic oxidation of 4-chlorophenoxyacetic acid using UV active ZnO Photocatalyst. *Materials*, v. 8, n. 1, p. 339–354, 2015.

LI, J.; JIAO, S.; ZHONG, L.; PAN, J.; MA, Q. Optimizing coagulation and flocculation process for kaolinite suspension with chitosan. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 428, p. 100-110, 2013.

LIU, L.; LI, B.; HE, Z.; ZHANG, C.; FU, D. Degradation of bromoamine acid by BDD technology – Use of Doehlert design for optimizing the reaction conditions. *Separation and Purification Technology*, v. 146, p. 15-23, 2015.

LOU, T.; CUI, G.; XUN, J.; WANG, X.; FENG, N.; ZHANG, J. Synthesis of a terpolymer based on chitosan and lignin as an effective flocculant for dye removal. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 537, p. 149-154, 2018.

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, n. 2, p. 189-197, 2010.

MEDEIROS, M. A. C.; VENDEMIATTI, J. A. S.; SOBRINHO, G. D.; ALBUQUERQUE, A. F. Química Sanitária e Laboratório de Saneamento II. Apostila de laboratório – UNICAMP, 2006. Disponível em:
<http://www.ft.unicamp.br/webdidat/matdidat.php?cod=ST405&nome=Maria+Ap.+Carvalho+de+Medeiros> Acesso em: 23 nov. 2017.

MINAS GERAIS. Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG N.º 1, de 05 de maio de 2008. “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 Executivo*, Belo Horizonte, 2008. Disponível em:
<http://www.mma.gov.br/port/conama/processos/EFABF603/DeliberaNormativaConjuntaCOPAM-CERHno01-2008.pdf>. Acesso em: 25 de novembro de 2017.

NOURI, M.; KHODAIYAN, F.; RAZAVI, S. H.; MOUSAVI, M. Improvement of chitosan production from Persian Gulf shrimp waste by response surface methodology. *Food Hydrocolloids*, v. 59, p. 50-58, 2016.

OGUZ, Y.; COCHRANE, C.; KONCAR, V.; MORDON, S. R. Doehlert experimental design applied to optimization of light emitting textile structures. *Optical Fiber Technology*, v. 30, p. 38-47, 2016.

OLIVEIRA, A. F. Planilhas eletrônicas para planejamento de experimentos. Disponível em:
<https://www.solucaoquimica.com/download>. Acesso em: 20 dez. 2017.

OLMEZ, T. The optimization of Cr(VI) reduction and removal by electrocoagulation using response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials*, v. 162, n. 2-3, p. 1371-1378, 2009.

PEREIRA, M. S. Flotação por ar e ozônio dissolvidos no tratamento de efluentes de indústrias lácteas. 2017. Tese de doutorado (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG.

PRADO, A. G. S.; TORRES, J. D.; FARIA, E. A.; DIAS, S. C. L. Comparative adsorption studies of indigo carmine dye on chitin and chitosan. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 277, n. 1, p. 43-47, 2004.

RANA, S.; SURESH, S. Comparison of different coagulants for reduction of COD from textile industry wastewater. *Materials Today: Proceedings*, v. 4, p. 567-574, 2017.

RENAULT, F.; SANCEY, B.; CHARLES, J.; MORIN-CRINI, N.; BADOT, P. M.; WINTERTON, P.; CRINI, G. Chitosan flocculation of cardboard-mill secondary biological wastewater. *Chemical Engineering Journal*, v. 155, n. 3, p. 775-783, 2009.

ROUSSY, J.; VOOREN, M. V.; DEMPSEY, B. A.; GUIBAL, E. Influence of chitosan characteristics on the coagulation and the flocculation of bentonite suspensions. *Water Research*, v. 39, n. 14, p. 3247-3258, 2005.

SÁNCHEZ, I. M. R.; RUIZ, J. M. M.; LÓPEZ, J. L. C.; PÉREZ, J. A. S. Effect of environmental regulation on the profitability of sustainable water use in the agro-food industry. *Desalination*, v. 279, n. 1-3, p. 252-257, 2011.

SÃO PAULO. CETESB. DECRETO Nº 8.468, de 08 de setembro de 1976. Dispõe sobre a prevenção e o controle da poluição do meio ambiente. Disponível em: http://licenciamento.cetesb.sp.gov.br/legislacao/estadual/decretos/1976_Dec_Est_8468.pdf. Acesso em: 25 de novembro de 2017.

SAYARI, N.; SILA, A.; ABDELMALEK, B. E.; ABDALLAH, R. B.; ELLOUZ-CHAABOUNI, S.; BOUGATEF, A.; BALTI, R. Chitin and chitosan from the Norway lobster by-products: Antimicrobial and anti-proliferative activities. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 87, p. 163-171, 2016.

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.

SILA, A.; MLAIK, N.; SAYARI, N.; BALTI, R.; BOUGATEF, A. J. Chitin and Chitosan Extracted from Shrimp Waste Using Fish Proteases Aided Process: Efficiency of Chitosan in the Treatment of Unhairing Effluents. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 22, n. 1, p. 78-87, 2013.

TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. C. Quimiometria II: Planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. *Química Nova*, v. 29, n. 2, p. 338-350, 2006.

THIRUGNANASAMBANDHAM, K. SIVAKUMAR, V.; MARAN, J. P.; KANDASAMY, S. Chitosan based grey wastewater treatment – A statistical design approach. *Carbohydrate Polymers*, v. 99, p. 593-600, 2014.

WANG, W.; YUE, Q.; LI, R.; SONG, W.; GAO, B.; SHEN, X. Investigating coagulation behavior of chitosan with different Al species dual-coagulants in dye wastewater treatment. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 78, p. 423-430, 2017.

WESKA, R. F.; MOURA, J. M.; BATISTA, L. M.; RIZZI, J; PINTO, L. A. A. Optimization of deacetylation in the production of chitosan from shrimp wastes: Use of response surface methodology. *Journal of Food Engineering*, v. 80, n. 3, p. 749-753, 2007.

YANG, R.; LI, H.; HUANG, M.; YANG, H.; LI, A. A review on chitosan-based flocculants and their applications in water treatment. *Water Research*, v. 95, p. 59-89, 2016.

YU, Y.; ZHAO, C.; LIU, X.; SUI, M.; MENG, Y. Selective flocculation of pollutants in wastewater using pH responsive HM-alginate/chitosan complexes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 5, n. 6, p. 5406-5410, 2017.

7. ARTIGO TÉCNICO CIENTÍFICO: Aplicação de *Guazuma ulmifolia* no tratamento de efluente lácteo sintético via flotação por ar dissolvido

RESUMO: As indústrias lácteas geram quantidades significativas de águas residuárias que necessitam ser tratadas antes de serem lançadas nos corpos receptores. Com o intuito de minimizar a carga de poluentes dos efluentes, inúmeras indústrias vêm aplicando o tratamento primário quimicamente assistido (TPQA) de modo a obter um efluente menos nocivo ao meio ambiente. No TPQA, um coagulante químico é adicionado ao processo a fim de maximizar a formação de flocos para posterior remoção por flotação ou sedimentação. Entretanto, devido às inúmeras desvantagens associadas aos coagulantes químicos, pesquisas atuais têm buscado por coagulantes naturais que possam substituir os coagulantes químicos, atualmente, empregados. O objetivo deste estudo foi avaliar o potencial de um coagulante alternativo, de origem natural, *G. ulmifolia*, no tratamento de efluente lácteo sintético (ELS), via flotação por ar dissolvido, utilizando-se método de superfície de resposta para otimizar as condições de dosagem e pH. Utilizou-se a matriz de Doehlert na otimização das variáveis e para a geração de modelos que descrevessem o processo de remoção da turbidez, demanda química de oxigênio (DQO) e compostos UV₂₅₄. Os ensaios de coagulação e floculação foram realizados em um equipamento *jar test* e os ensaios de flotação em um flotateste, cujas condições operacionais foram devidamente otimizadas. Conforme os resultados obtidos a dosagem de *G. ulmifolia* e o pH do ELS são significativos ($p \leq 0,05$) na remoção da turbidez, DQO e compostos UV₂₅₄. Baixa eficiência de remoção foi observada em pH alcalino; do contrário, em pH ácido a remoção foi mais efetiva, proporcionando excelentes níveis de remoção das variáveis estudadas. Dentro da condição de contorno estudada, foi encontrada como condição ótima para o tratamento do ELS dose de *G. ulmifolia* igual a 775,8 mg L⁻¹ em pH 5,00. Nessa condição, a remoção da turbidez, DQO e compostos UV₂₅₄ prevista pelos modelos foi de 680,9 UNT, 2294,1 mg L⁻¹ e 0,960 cm⁻¹, respectivamente, com um valor desejável de 0,9965. No ponto ótimo, a eficiência de remoção da turbidez, DQO, demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e compostos UV₂₅₄ foi de 95,8; 76,0; 81,2 e 85,6%, respectivamente. Nessa condição 0,492 kg de lodo seco são gerados para tratar 1 m³ de ELS.

Palavras-chave: Água residuária de laticínios, coagulante natural, Doehlert, mutamba, otimização, superfície de resposta.

Application of *Guazuma ulmifolia* in the treatment of synthetic dairy effluent by dissolved air flotation

ABSTRACT: The dairy industry generate significant quantities of wastewater that needs to be treated before being released in receiver hydric bodies. In order to minimize the pollutant load of the effluents, many industries have applied the chemically enhanced primary treatment (CEPT) in order to obtain effluent less harmful to the environment. In TPQA, a chemical coagulant is added to the process in order to maximize the formation of flakes for subsequent removal by flotation or sedimentation. However, due to the numerous disadvantages associated with chemical coagulants, researchers has sought natural coagulants that can replace the chemical coagulants currently employed. The objective of this study was to evaluate the potential of an alternative coagulant of natural origin, *G. ulmifolia*, in treatment of synthetic dairy effluent (SDE), by flotation air dissolved, using response surface methodology to optimize the coagulant dosage and pH of the SDE. The Doehlert matrix design was used for optimization of the variables and for the generation of models that describing the process of removal of turbidity, COD and UV₂₅₄ compounds. The coagulation-flocculation assays were performed on *jar test* and flotation tests in a float test, whose operating conditions were optimized. According to the results, the dosage of *G. ulmifolia* and the pH of the SDE are significant ($p \leq 0,05$) in the removal of turbidity, COD and UV₂₅₄ compounds. Low removal efficiency was observed at alkaline pH; otherwise, in acid pH the removal was more effective, providing excellent levels of removal of the variables studied. Within the contour condition studied, it was found as optimal condition for treatment of the SDE dosage of *G. ulmifolia* equal to 775,8 mg L⁻¹ at pH 5,00. In this condition, the removal of turbidity, COD and UV₂₅₄ compounds predicted by the models was 680,9 NTU, 2294,1 mg L⁻¹ and 0,960 cm⁻¹, respectively, with desirability of 0,9965. At the optimum point, the removal efficiency of turbidity, COD, biochemical oxygen demand (BOD) and UV₂₅₄ compounds was 95,8; 76,0; 81,2 and 85,6%, respectively. In this condition 0,492 kg of dry sludge is generated to treat 1 m³ of SDE.

Keywords: Dairy wastewater, natural coagulant, Doehlert, mutamba, optimization, surface response.

7.1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a escassez hídrica e o descarte inadequado de águas residuárias domésticas e industriais tem sido um dos maiores problemas ambientais em todo o mundo (Kumar et al., 2016). No setor agroindustrial, indústrias de diferentes segmentos geram quantidades significativas de águas residuárias com diferentes características e contendo cargas elevadas de poluentes que precisam ser removidos antes que a mesma seja descartada.

A indústria láctea um dos principais empreendimentos com importância econômica no setor agrícola e, o aumento constante da demanda de leite e produtos lácteos em muitos países levou à expansão das indústrias de laticínios no mundo (Chokshi et al. 2016). Ainda de acordo com Chokshi et al. (2016), nos laticínios, a água é fundamental no processo produtivo para incorporação nos produtos, além de ser utilizada para limpeza, higienização, aquecimento, resfriamento e lavagem do piso, portanto, a quantidade de águas residuárias geradas nos laticínios é maior do que em qualquer outra indústria do setor agrícola.

Os laticínios produzem em média 2,5 L de águas residuárias para o processamento de 1 L de leite, essas águas contêm alto teor de lactose, sólidos dissolvidos e suspensos, nutrientes na forma de amônia e fosfatos, elevada demanda química e bioquímica de oxigênio, detergentes e produtos químicos utilizados para limpeza e desinfecção (Al-Shammari et al. 2015; Kumar et al., 2016).

Em geral, os métodos de tratamento de efluentes lácteos são baseados em sistemas biológicos ou físico-químicos (Amini et al., 2013). Dentre os métodos físico-químicos a flotação por ar dissolvido (FAD) é amplamente aplicada ao tratamento de efluentes industriais (Al-Zoubi et al., 2015). A FAD é capaz de remover cerca de 80 a 99% dos sólidos em suspensão presentes no efluente, entretanto, a baixa eficiência de remoção de matéria orgânica é conseguida, já que a maior parte da DQO contida no efluente está na forma dissolvida (Basta et al. 2004; Miranda et al., 2009; Miranda et al., 2013).

A fim de melhorar a eficiência de remoção da DQO, coagulantes químicos são adicionados ao processo de modo a desestabilizar a carga superficial das partículas presentes no efluente, formando flocos com tamanho maior para posterior separação por sedimentação ou flotação, processo este que é conhecido como Tratamento Primário Quimicamente Assistido (TPQA).

Diferentes coagulantes inorgânicos como os sais de ferro e de alumínio são utilizados há décadas, porém existe uma série de desvantagens associadas ao uso desses coagulantes: são fortemente dependentes do pH, consomem a alcalinidade das águas, são necessárias doses

elevadas de coagulantes, e produzem grandes quantidades de lodo altamente tóxico (Ali et al., 2010). Frente a esse problema, demanda-se estudos que busquem por coagulantes alternativos, preferencialmente, de origem natural, biodegradáveis e não tóxicos, que possam ser aplicados no TPQA em substituição aos coagulantes químicos.

Atualmente, já é possível encontrar coagulantes orgânicos à base de tanino disponíveis comercialmente para aplicação no tratamento de água e efluentes. A nível científico, Beltrán-Heredia e Sánchez-Martín (2009) e Sánchez-Martín et al. (2010) comprovaram a eficácia da aplicação de um coagulante natural modificado à base de tanino, o Tanfloc-TANAC, no tratamento de águas e efluentes.

Os taninos foram utilizados durante décadas na indústria do couro no curtimento de peles de animais (Beltrán-Heredia et al., 2010). Sua origem natural é como metabólitos secundários das plantas, ocorrendo na casca, frutas e folhas, sendo que as cascas de diversas árvores tropicais são ricas em taninos (Schofield et al., 2001; Beltrán-Heredia et al., 2010).

A *Guazuma ulmifolia* Lamarck, conhecida como mutambeira, guaxima-macho, cabeça-de-negro, periquiteira, chico-magro, envieira, pau-de-bicho, entre outros, é uma árvore da família Sterculiaceae, de ocorrência natural na América Central e América do Sul, com ampla dispersão na América Tropical e nas Antilhas (EMBRAPA, 2007; Paiva Sobrinho e Siqueira, 2008). Caracteriza-se por ser perenifólica, podendo atingir até 30 m de altura, possui tronco reto a levemente tortuoso, curto com até 12 m de comprimento; a superfície da casca externa é grisácea a café-escuro, acanalada, áspera com espessura de até 12 mm que se desprende facilmente em placas retangulares ou em tiras e é altamente tanífera (EMBRAPA, 2007). Tolerância a clima com precipitação pluvial média anual de 800 a 2500 mm, não é exigente quanto a solos e habita locais secos e úmidos, e principalmente de textura arenosa, sendo indicadora de solos mesotróficos (Carvalho et al., 1999; EMBRAPA, 2007).

Embora *G. ulmifolia* apresente potencial como fonte de taninos para emprego no tratamento de água e efluentes, na literatura ainda são escassos estudos científicos que permitam avaliar o potencial de *G. ulmifolia* como coagulante no tratamento de efluentes, visando a implementação de novas tecnologias, de modo a otimizar as técnicas de tratamento de água e efluentes, além de minimizar os impactos ambientais provocados pelo uso de produtos químicos.

Métodos de superfície de resposta são empregados por diferentes pesquisadores na otimização das condições de tratamento de água e efluentes (Hammami et al., 2009; Tak et al., 2015; Sabeti et al., 2016; Bora et al. 2017; Graça et al., 2017; Nam et al., 2018). Dentre

elas, a Matriz de Doehlert é pouco estudada e relatada na literatura quando comparada com o delineamento composto central. A matriz de Doehlert compreendem projetos experimentais nos quais diferentes fatores podem ser estudados em diferentes números de níveis. Sendo assim, essas matrizes são indicadas para otimizar sistemas nos quais alguns fatores merecem mais atenção do que outros (Semren et al., 2018).

Em sistemas de tratamento de águas residuárias, o pH e a dosagem de coagulante exercem forte influência na remoção de poluentes. Portanto, são variáveis de fundamental importância a serem otimizadas em estudos de coagulação/floculação, principalmente envolvendo coagulantes pouco relatados na literatura, como é o caso da *G. ulmifolia*.

A otimização do uso de coagulantes naturais tratando água e efluentes foi relatada por diferentes pesquisadores e em diferentes condições. Paula et al. (2017) otimizaram a dosagem de sementes de moringa no tratamento de águas residuárias de usinas de concreto, empregaram o método de superfície de resposta e encontraram como dosagem ideal 9,4 ml L⁻¹ de coagulante, que foi capaz de remover 99,9% da turbidez.

Kakoi et al. (2016), utilizaram cascas de banana como coagulante natural no tratamento de água superficial e observaram que a eficiência de remoção de poluentes é altamente dependente da dosagem de coagulante e do pH, sendo que, em pH 4,00 e com 100 mg L⁻¹ de coagulante, cerca de 98,50; 54,30 e 96,03% da turbidez, DQO e sólidos suspensos foram removidos, respectivamente. Rasool et al. (2016) utilizaram método de superfície de resposta para otimizar o emprego de *Ocimum basilicum* como coagulante natural, em conjunto com alúmen e observaram que, na condição ideal de tempo de contato, pH e razão alúmen-*O. basilicum*, 64,4% da DQO e 77,8% da cor do lixiviado de aterro foram removidos.

Nesse sentido, este estudo buscou avaliar o potencial de utilização da *G. ulmifolia* como coagulante natural no tratamento de efluente lácteo sintético, via flotação por ar dissolvido, fazendo uso de método de superfície de resposta para otimizar as condições de dosagem e pH.

7.2 MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi conduzido no Laboratório de Instrumentação, no Centro de Referência em Recursos Hídricos do Departamento de Engenharia Agrícola da Universidade Federal de Viçosa (UFV), em Viçosa-MG.

7.2.1 Água residuária

Devido à grande variabilidade das características do efluente gerado na indústria de laticínios, optou-se por utilizar efluente lácteo sintético (ELS), obtendo assim, melhor controle sobre o processo estudado e permitindo posterior replicabilidade e comparação.

O ELS foi preparado de acordo com formulação adaptada de Healy et al. (2007). Esta formulação, proposta pelos referidos autores, caracteriza satisfatoriamente o efluente lácteo, que não possui em sua composição o soro proveniente da fabricação de queijo. As seguintes substâncias foram utilizadas: Leite em pó integral (28800 mg); glicose (48 mg); $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (54000 mg); NH_4Cl (11666 mg); $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (18000 mg); NaHCO_3 (31200 mg); $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (12000 mg); $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (480 mg); $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (480 mg); $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (720 mg). Essas substâncias foram dissolvidas em 20 L da água de abastecimento público possuindo concentração, aproximadamente, de $3037,5 \text{ mg L}^{-1}$ de DQO.

A composição do leite em pó integral utilizado é apresentada na Tabela 7.1.

Tabela 7.1. Caracterização do leite em pó integral utilizado na pesquisa

Substância	Quantidade para cada 100 g do leite
Carboidratos	38,1 g
Proteínas	26,2 g
Gorduras totais	26,9 g
Gorduras saturadas	15,0 g
Gorduras <i>trans</i>	Não contém
Fibra alimentar	Não contém
Sódio	365,4 mg
Cálcio	946,2 mg
Ferro	20,0 mg
Zinco	9,2 mg
Vitamina A	865,4 µg
Vitamina D	6,9 µg
Vitamina C	65,4 mg

Na Tabela 7.2 é apresentada a composição do efluente sintético utilizado no experimento.

Tabela 7.2. Características do efluente sintético utilizado

Parâmetro	Unidade	Valor
pH	adimensional	7,5 (\pm 0,1)
DQO	mg L ⁻¹	3037,5 (\pm 20)
DBO	mg L ⁻¹	1283,3 (\pm 27)
Turbidez	UNT	698,0 (\pm 9,4)
Compostos orgânicos UV ₂₅₄	cm ⁻¹	1,119 (\pm 0,2)

Nota: DQO: demanda química de oxigênio; DBO: demanda bioquímica de oxigênio.

7.2.2 Obtenção do coagulante

As cascas de *G. ulmifolia* foram coletadas de árvores nativas, localizadas no município de São João da Lagoa, região Norte de Minas Gerais. No preparo do coagulante, as cascas foram secas em estufa com circulação de ar (modelo MA 035, MARCONI) durante 12 h a 50 °C, resfriadas à temperatura ambiente, trituradas em liquidificador doméstico e peneiradas para a padronização das partículas. As partículas menores que 0,3 mm foram utilizadas como coagulante. A Figura 7.1 mostra as cascas de *G. ulmifolia* antes e após o processamento.



Figura 7.1. Cascas de *G. ulmifolia* in natura (a) e após secagem e peneiramento (b).

7.2.3 Planejamento experimental

Foram selecionadas como variáveis experimentais a serem otimizadas a dosagem de *G. ulmifolia* e o pH. Utilizou-se como variáveis respostas a turbidez removida, DQO removida e compostos UV₂₅₄ removidos

O método de superfície de resposta empregado para encontrar as melhores condições de remoção de poluentes do ELS foi a matriz de Doehlert, cujo número de experimentos necessários foi calculado conforme a Equação 7.1:

$$N = k^2 + k + c \quad (\text{Eq. 7.1})$$

em que N é o número de experimentos necessários; K é o número de variáveis a serem otimizadas; e c é o número de repetições no ponto central. Foram realizadas cinco repetições no ponto central, assim, para dois fatores (dose e pH), o número total de corridas experimentais utilizando a matriz de Doehlert foi de onze.

A equação de resposta polinomial de segunda ordem (Equação 7.2) foi utilizada para correlacionar a resposta e as variáveis independentes:

$$Y = b_0 + \sum b_i X_i + \sum b_{ii} X_i^2 + \sum b_{ij} X_i X_j \quad (\text{Eq. 7.2})$$

em que Y é a resposta experimental; b_i é a estimativa do efeito principal do fator i para a resposta Y ; b_{ii} é a estimativa do segundo efeito do fator i para a resposta Y ; b_{ij} é a estimativa do efeito de interação entre o fator i e j para a resposta Y; e X são as variáveis independentes.

A matriz experimental com os valores codificados e reais é mostrada na Figura 7.2. Os valores máximos e mínimos foram escolhidos de acordo com ensaios preliminares.

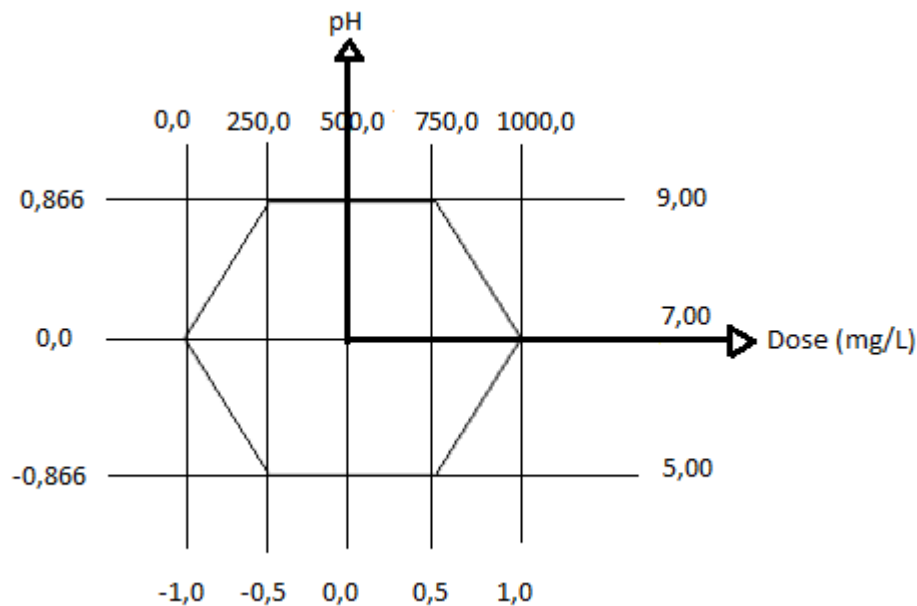


Figura 7.2. Geometria espacial dos ensaios da matriz Doehlert estudada. Em Y tem-se os valores de pH codificados (à esquerda) e reais (à direita), e em X tem-se os valores codificados (inferior) e reais (superior) de dosagem de coagulante.

7.2.4 Ensaios de coagulação, floculação e flotação

7.2.4.1 Coagulação/floculação

Nos ensaios de coagulação/floculação, realizados em equipamento *jar test* analógico de três provas, 1 L de ELS foi adicionado em béqueres de 2 L, os quais foram submetidos a uma velocidade de mistura rápida de 200 rpm durante 1 min., nesse período adicionou-se o coagulante, dosado em uma balança analítica de alta precisão (modelo AS – 210, SCIENTECH) e ajustou-se o pH para o valor desejado, utilizando-se peagâmetro de bancada (modelo Q – 400A, QUIMIS) com soluções de ácido clorídrico e hidróxido de sódio 1:2.

Após a coagulação, a agitação do sistema foi reduzida para 30 rpm durante 15 min. para que houvesse a formação dos flocos. Passados os 15 min. desligou-se o *jar test* e o ELS foi transferido, manualmente, do béquer para a coluna de flotação, lentamente, para que não houvesse a quebra dos flocos formados.

7.2.4.2 Flotação

Os ensaios de flotação foram realizados em um flotateste (218 – 3 FLOW, NOVA ÉTICA) composto por um compressor, uma câmara de saturação de ar e uma coluna, adaptada por Pereira (2017), com capacidade de 2 L.

As condições operacionais do sistema de flotação estão apresentadas na Tabela 7.3. Todos os parâmetros utilizados na flotação foram baseados em estudo feito por Pereira (2017).

Tabela 7.3. Condições operacionais do sistema de flotação utilizado

Parâmetros de controle do processo	Valores
Pressão de saturação (bar)	8,0
Razão de recirculação (%)	20,0
Velocidade de flotação (cm min ⁻¹)	10,0
Tempo de flotação (min.)	5,0
Tempo de saturação (min.)	2,0

Na condução da flotação, a câmara de saturação foi preenchida com água de torneira até completar 1 litro. Em seguida, ligou-se o compressor e ar foi injetado na parte inferior da câmara de saturação e dissolvido em água até atingir a pressão de 8,0 bar, ajustada pela válvula reguladora de pressão. Ao atingir a pressão, a injeção de ar foi mantida na câmara de

saturação durante um período de 2 min. Após esse período, abriu-se a válvula que liga a câmara de saturação à coluna de flotação para a aplicação da água saturada, referente à razão de recirculação, neste procedimento um tempo de, aproximadamente, 30 s foi requerido.

Foi observada queda máxima da pressão de 2,5 bar durante a aplicação da água na coluna de flotação. Ao atingir a razão de recirculação, fechou-se a válvula e esperou-se 5 min. para o processo de flotação das partículas. Em seguida, uma amostra de 0,5 L foi coletada na parte inferior da coluna para análise da turbidez, DQO e compostos UV₂₅₄.

7.2.5 Determinações analíticas

Todas as variáveis foram determinadas seguindo os procedimentos descritos em APHA (2017). A turbidez, a DQO e os compostos UV₂₅₄ do efluente foram medidos antes e após o tratamento para a obtenção dos respectivos valores removidos e de eficiência de remoção. As medidas de turbidez foram efetuadas utilizando-se um turbidímetro portátil (modelo A03010, THERMO), já a DQO foi determinada pelo método do refluxo fechado, efetuando-se as leituras em um espectrofotômetro (modelo 700 plus, FEMTO), no comprimento de onda 600 nm.

Para a determinação dos compostos orgânicos UV leu-se a absorbância no comprimento de onda 254 nm utilizando um espectrofotômetro (modelo 700 plus, FEMTO) e uma cubeta de quartzo de 1 cm. A amostra foi filtrada, utilizando filtros de microfibras de vidro de 1,00 µm e 45 mm de diâmetro (Whatman GF/A), com o objetivo de controlar as variações que podem existir relacionadas à presença de partículas em suspensão. Assim, o resultado é relacionado com o carbono orgânico dissolvido (COD). A Equação 7.3 foi utilizada para o cálculo da absorbância 254 nm:

$$UV_{254} = \frac{A}{b} * D \quad (\text{Eq. 7.3})$$

em que UV₂₅₄ é a absorbância UV em cm⁻¹; b é o caminho óptico em cm; A é a média da absorbância medida; e D é o fator de diluição.

A eficiência de remoção da DQO, turbidez e compostos orgânicos UV₂₅₄ foi determinada conforme a Equação 7.4, proposta por Couto et al. (2004). Já os valores removidos foram obtidos por meio da Equação 7.5:

$$\varepsilon (\%) = \left(1 - \frac{XV}{X_0V_0}\right) \times 100 \quad (\text{Eq. 7.4})$$

$$R = X_0V_0 - XV \quad (\text{Eq. 7.5})$$

em que ε é a eficiência relativa de remoção em %; R é a turbidez removida em UNT, DQO removida em mg L^{-1} ou compostos UV_{254} removidos em cm^{-1} ; X é a turbidez em UNT, DQO em mg L^{-1} ou compostos UV_{254} em cm^{-1} do ELS no fim do processo; V é o volume de água residuária tratada obtido no final do processo considerando o volume recirculado em L; X_0 é a turbidez (UNT), DQO (mg L^{-1}) ou compostos UV_{254} (cm^{-1}) do ELS no início do processo; e V_0 é o volume de água residuária a ser tratada no início do processo em L.

7.2.6 Análise estatística

A fim de se estimar os parâmetros estatísticos e avaliar a predição ou não dos modelos matemáticos, realizou-se a análise de variância dos dados (ANOVA) com auxílio do programa *Statgraphics Centurion XVI.II* e planilhas do Excel confeccionadas por Teófilo e Ferreira (2006) e Oliveira (2017).

Os efeitos dos fatores foram avaliados e otimizados. A capacidade de predição dos modelos foi avaliada com base na significância dos modelos de regressão ($p \leq 0,05$), falta de ajuste ($p > 0,05$), coeficiente de regressão (R^2), coeficiente de regressão ajustado (R^2 ajustado) e análise residual. Os valores experimentais foram comparados com os valores preditos pelo modelo. Gráficos de contorno e superfícies de resposta foram gerados para a avaliação do desempenho das cascas de *G. ulmifolia* na remoção da turbidez, DQO e compostos UV_{254} .

A otimização foi feita com auxílio da função *Multiple Response Optimization* e da função de desejabilidade. O modelo foi validado por meio de três ensaios independentes. Em um foi estabelecido as mesmas condições do ensaio ótimo e, nos outros dois, níveis aleatórios de dose e pH, obtidos por meio de sorteio e diferentes das condições testadas para a obtenção do modelo.

Em seguida, experimentalmente, avaliou-se a remoção das variáveis estudadas nas mesmas condições estabelecidas para a validação e comparou-se os valores obtidos experimentalmente com os valores obtidos por meio do modelo ajustado.

7.2.7 Caracterização do ELS na condição ótima de tratamento e cálculo do volume de lodo produzido

Na condição ótima de dosagem e pH, o ELS foi caracterizado em relação às seguintes variáveis: pH final após tratamento, turbidez, DQO, demanda bioquímica de oxigênio (DBO), compostos UV₂₅₄ e relação DBO/DQO. Obteve-se, ainda, os valores de turbidez, DBO e DQO após o efluente ser tratado e filtrado. Para isso, a amostra foi filtrada utilizando filtros de microfibras de vidro (Whatman GF/A) de 1,00 µm e 45 mm de diâmetro.

A turbidez e a DQO foram determinadas conforme a seção 7.2.5. Na determinação da DBO foi medida a leitura de oxigênio dissolvido nas amostras, realizada pelo método eletrométrico (oxímetro, modelo HQ430d, HACH).

O valor da DBO_{5,20} foi obtido por meio da Equação 7.6:

$$DBO = \frac{(OD_0 - OD_5)}{P} \quad (\text{Eq. 7.6})$$

em que OD₀ é a concentração de oxigênio dissolvido na amostra, imediatamente após preparo em mg L⁻¹; OD₅ é a concentração de oxigênio dissolvido na amostra no quinto dia em mg L⁻¹; e P é a fração decimal volumétrica da amostra usada (volume da amostra/volume do frasco).

O pH foi determinado utilizando um pHmetro de bancada (modelo Q – 400A, QUIMIS) devidamente calibrado com soluções tampão pH 4,01 e pH 7,00.

O volume de lodo produzido na condição ótima para cada coagulante foi calculado utilizando a Equação 7.7, onde a altura (h) do lodo flotado foi obtida com o auxílio de uma régua milimetrada.

$$V = \pi r^2 * h \quad (\text{Eq. 7.7})$$

em que V é o volume de lodo flotado em m³; r é o raio da coluna de flotação (0,0495 m); e h é a altura do lodo flotado na coluna em m.

Também foi calculado o volume de lodo após secagem. Para isso, o lodo flotado foi separado do efluente através de filtração em membrana de fibra de vidro de 1,00 µm, e levado para a estufa com circulação de ar a 105 °C por 45 min. Em seguida, a cápsula com o lodo foi deixada esfriar no dessecador e aferiu-se seu peso em uma balança analítica. O volume de lodo foi expresso pela diferença de peso da cápsula com o lodo pelo peso da cápsula sem o lodo. Os resultados foram expressos em kg de lodo seco por metro cúbico de água tratada.

7.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.3.1 Resultados obtidos no planejamento experimental

Na Tabela 7.4 é apresentada a matriz experimental do planejamento Doehlert, bem como, os resultados obtidos nos ensaios.

Tabela 7.4. Níveis reais e codificados dos fatores estudados e valores de turbidez, DQO e compostos UV₂₅₄ removidos, seguidos da eficiência de remoção

Ensaio	Valores codificados		Valores reais		Turbidez removida (UNT)	DQO removida (mg L ⁻¹)	Compostos UV ₂₅₄ removidos (cm ⁻¹)
	Dose	pH	Dose	pH			
			(mg L ⁻¹)				
1	1	0	1000,0	7,0	216,0 (30,9%)	1364,8 (44,9%)	0,040 (3,6%)
2	0,5	0,866	750,0	9,0	132,0 (18,9%)	959,6 (31,5%)	0,025 (2,2%)
3	-1	0	0,0	7,0	42,8 (6,1%)	464,8 (15,3%)	0,071 (6,4%)
4	-0,5	-0,866	250,0	5,0	540,0 (77,4%)	1934,8 (63,7%)	0,910 (81,3%)
5	0,5	-0,866	750,0	5,0	662,0 (94,8%)	2294,9 (75,6%)	0,961 (85,8%)
6	-0,5	0,866	250,0	9,0	191,6 (27,4%)	299,2 (9,8%)	0,105 (9,4%)
7	0	0	500,0	7,0	290,0 (41,5%)	824,7 (27,2%)	0,125 (11,2%)
8	0	0	500,0	7,0	306,0 (43,8%)	839,8 (27,7%)	0,118 (10,6%)
9	0	0	500,0	7,0	240,0 (34,4%)	854,7 (28,1%)	0,121 (10,8%)
10	0	0	500,0	7,0	250,4 (35,9%)	840,0 (27,7%)	0,134 (12,0%)
11	0	0	500,0	7,0	242,0 (34,7%)	884,8 (29,1%)	0,129 (11,5%)

Preliminarmente, observa-se que o melhor resultado para a remoção da turbidez, DQO e compostos UV₂₅₄ foi obtido no ensaio 5, onde foi empregada dosagem de 750,0 mg L⁻¹ de coagulante em pH 5,00; nessa condição, cerca de 94,8; 75,6 e 85,8% da turbidez, DQO e compostos UV₂₅₄ foram removidos, respectivamente.

Entretanto, ressalta-se que, com dosagem de coagulante três vezes menor que a empregada no ensaio 5, isto é, 250 mg L⁻¹, em pH 5,00 elevada eficiência de remoção de poluentes também foi observada (ensaio 4). Além disso, verifica-se que a eficiência de remoção alcançada com a dosagem de 750 mg L⁻¹ foi apenas 12,0% a mais do que a obtida com 250 mg L⁻¹. Assim, a escolha do tratamento com maior viabilidade de aplicação poderá ser feita mediante aspectos legislativos e de custos financeiros.

A menor eficiência foi observada na ausência de coagulante em pH 7,00; o que confirma o potencial da *G. ulmifolia* na desestabilização das cargas superficial das partículas e formação de flocos.

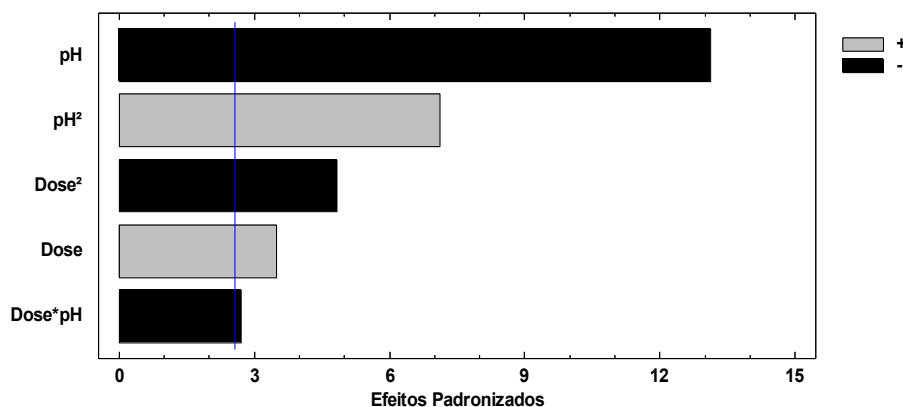
Em pH alcalino foi observado que o aumento da dosagem de coagulante de 250,0 para 750,0 mg L⁻¹ contribuiu para diminuição na eficiência de remoção da turbidez e de compostos UV₂₅₄, o que não foi observado para a DQO. Em pH 7,00 o aumento da dosagem de 500,0 para 1000,0 mg L⁻¹ também diminuiu a eficiência de remoção da turbidez e compostos UV₂₅₄.

Hameed et al. (2016) utilizaram coagulante à base de tanino (Tanfloc) no tratamento de águas residuárias municipais e observaram que o aumento na dosagem de coagulante, a partir de 35 mg L⁻¹ não tem efeito significativo na remoção da turbidez da água, fato que foi observado neste estudo em pH alcalino. Conforme Ma et al. (2017), excesso de dosagem de coagulante pode impedir a formação de flocos e, conseqüentemente, remoção por sedimentação ou flotação.

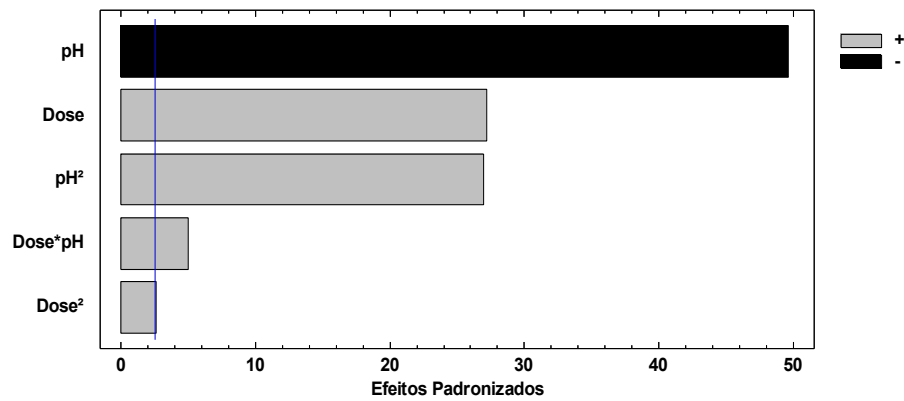
Do contrário, em pH 5,00 a eficiência de remoção aumentou com o aumento da dosagem de *G. ulmifolia*, porém, verifica-se que a menor dosagem estudada em meio ácido, 250 mg L⁻¹ também proporcionou bons níveis de remoção da turbidez, DQO e compostos UV₂₅₄.

7.3.2 Análise estatística

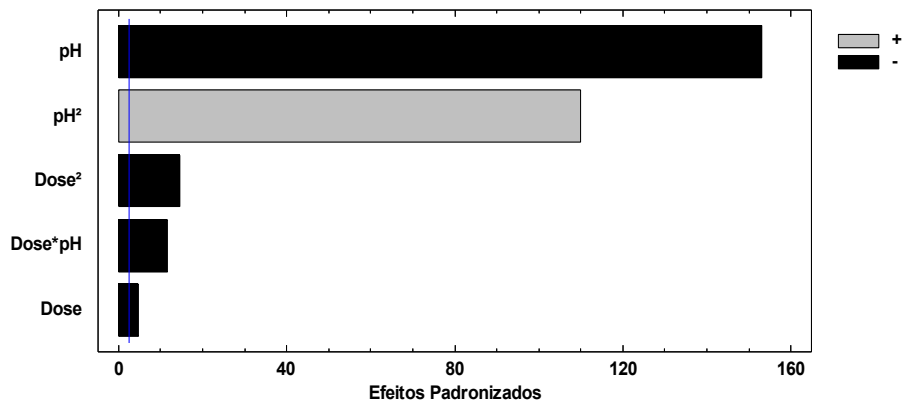
Na Figura 7.3 está representado o gráfico de Pareto correspondente à regressão realizada, onde o efeito estatístico de cada termo na remoção da turbidez, DQO e compostos UV₂₅₄ é mostrado. Os termos cujas barras ultrapassam a linha vertical são significativos a 5% de probabilidade.



(a)



(b)



(c)

Figura 7.3. Efeitos de Pareto correspondente à regressão realizada para a remoção de turbidez (a), DQO (b) e compostos UV₂₅₄ (c).

Por meio dos gráficos de Pareto, pode-se comparar a importância estatística de cada termo na remoção das variáveis estudadas. Os efeitos positivos ou negativos de cada termo da regressão, à medida que o seu nível aumenta, são mostrados por meio da cor da barra, assim, barras de cor preta significam que o aumento do termo representa efeito negativo na remoção das variáveis estudadas; do contrário, termos cuja barra apresenta coloração cinza significa que, aumentando o nível do termo, efeito positivo no processo de tratamento do ELS é observado.

Na remoção da turbidez foi verificado que o aumento do pH, do efeito quadrático da dose e da interação contribuem de forma negativa na remoção da turbidez. Portanto, para uma efetiva remoção, necessita-se baixar o pH do meio para o ponto mínimo estudado (5,00). Por

outro lado, o aumento da dosagem contribui para aumentar a eficiência de remoção da turbidez.

Em se tratando da DQO, verificou-se que apenas o pH tem contribuição negativa na remoção desta variável quando seu nível aumenta (Figura 7.3B). Por outro lado, a remoção de compostos UV₂₅₄ é mais eficiente quando aumenta apenas o efeito quadrático do pH. Embora a dosagem de coagulante tenha sido significativa, verifica-se que seu efeito é pouco relevante quando comparada ao efeito do pH na remoção de compostos UV₂₅₄, fato que se justifica em função do coagulante ser de origem natural, o que contribui para o aumento de compostos orgânicos no meio, a partir de determinada dosagem.

A análise de variância (ANOVA) dos dados é apresentada na Tabela 7.5, bem como os coeficientes indicadores de ajuste do modelo (R^2 e $R^2_{ajustado}$).

Tabela 7.5. Análise de variância para a turbidez, DQO e compostos UV₂₅₄ removidos

FV	GL	Turbidez			DQO			Compostos UV ₂₅₄		
		QM	F _{calc.}	p-valor	QM	F _{calc.}	p-valor	QM	F _{calc.}	p-valor
Modelo	5	60281	53,91	0,0002*	709210,0	789,75	<0,0001*	0,2333	7206,7	<0,0001*
Resíduos	5	1118,2			898,02			3x10 ⁻⁵		
F. Ajuste	1	1958,4	2,16	0,216 ^{ns}	2420,00	4,68	0,097 ^{ns}	7x10 ⁻⁷	0,0165	0,904 ^{ns}
Erro Puro	4	908,2			517,51			4x10 ⁻⁵		
Total	10									
R ² (%)			98,18			99,87			99,99	
R ² ajustado (%)			96,36			99,74			99,97	

Nota: FV: Fonte de variação; GL: graus de liberdade; QM: quadrado médio; F_{calc.}: F calculado; F. Ajuste: falta de ajuste. F tabelado para a regressão: 5,05; F tabelado para a falta de ajuste: 7,71.

Nota-se na Tabela 7.5 que o modelo de regressão quadrática foi significativo ($p \leq 0,05$) para todas as variáveis dependentes estudadas. Os valores de F_{calculado} também foram maiores do que os valores de F_{tabelado} para o modelo (5,05), o que comprova que os modelos são estatisticamente significativos e úteis para fins preditivos (Bezerra et al., 2008). Barros neto et al. (2007) citam que um modelo de regressão bem ajustado deve apresentar uma relação F_{calculado}/F_{tabelado} superior a quatro, assim sendo, a relação proposta por Barros Neto et al. (2007) foi atendida para os três modelos de regressão gerados.

Além do teste de F, outra maneira de avaliar a qualidade do modelo é analisando sua falta de ajuste. Percebe-se pela Tabela 7.5 que a falta de ajuste foi não significativa ($p > 0,05$) para todos os modelos obtidos, além disso, os valores de F_{calculado} para a falta de ajuste foram

menores que o F_{tabelado} (7,71), assim, pode-se inferir que os modelos obtidos se ajustaram bem aos dados observados, não apresentando falta de ajuste significativa.

A porcentagem de variação na resposta que é explicada pelo modelo foi de 98,18; 99,87 e 99,99% para a turbidez, DQO e compostos UV_{254} , respectivamente, que são os valores dos coeficientes de regressão (R^2). Portanto, bons resultados foram observados pois, quanto mais variação é explicada pelo modelo, mais perto os pontos de dados caem da linha de regressão ajustada.

Os valores dos coeficientes de regressão ajustados (R^2_{ajustado}) foram 96,36; 99,74 e 99,97% para a turbidez, DQO e compostos UV_{254} , respectivamente, esse valor reflete a porcentagem de variação na resposta que é explicada pelo modelo ajustado para o número de preditoras em relação ao número de observações, e é utilizado para comparar modelos com diferentes números de variáveis independentes. De acordo com Sabeti et al. (2016) é ideal que a diferença entre R^2 e R^2_{ajustado} seja menor que 20% para que o modelo seja confiável para prever novos resultados, o que condiz com os resultados aqui encontrados.

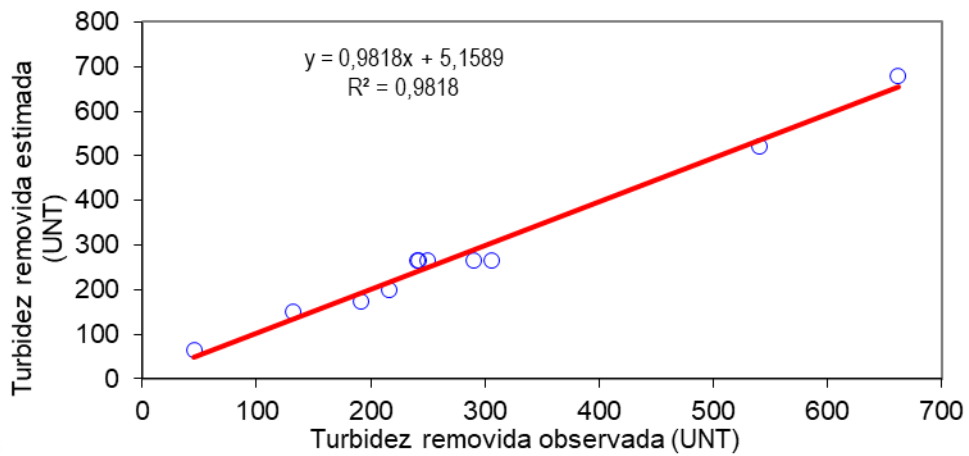
7.3.3 Modelos matemáticos: geração e calibração

As equações geradas que relacionam a turbidez removida, DQO removida e compostos UV_{254} removidos com a dosagem de *G. ulmifolia* e o pH são apresentadas nas Equações 7.8, 7.9 e 7.10, respectivamente. Já os resultados da calibração dos modelos são mostrados na Figura 7.4, onde os valores preditos pelos modelos são comparados com os valores reais obtidos no experimento.

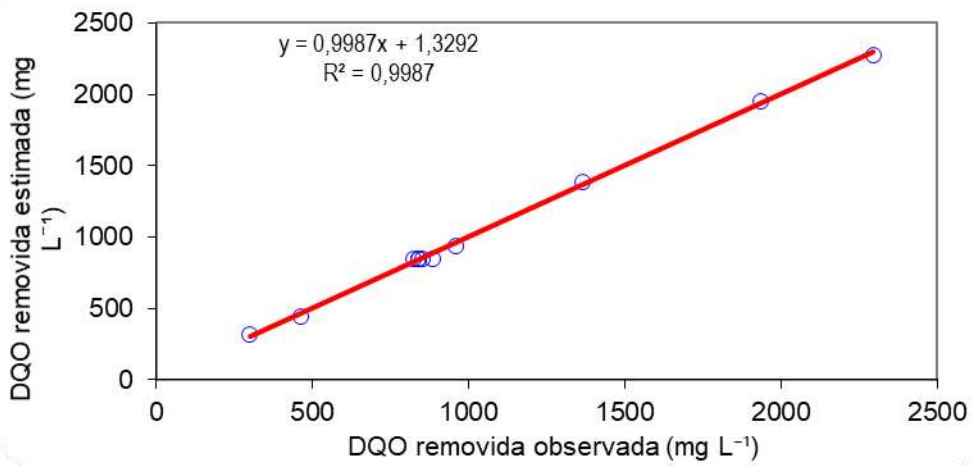
$$\begin{aligned} \text{Turbidez removida (UNT)} = & 2344,22 + 1,3111 * \text{Dose}_{G. ulmifolia} - 587,30 * \text{pH} - 0,0005408 * \text{Dose}_{G. ulmifolia}^2 \\ & + 33,35 * \text{pH}^2 - 0,0908 * \text{Dose}_{G. ulmifolia} * \text{pH} \end{aligned} \quad (\text{Eq. 7.8})$$

$$\begin{aligned} \text{DQO removida (mg L}^{-1}\text{)} = & 9778,39 - 0,374883 * \text{Dose}_{G. ulmifolia} - 2220,33 * \text{pH} + 0,000264 * \text{Dose}_{G. ulmifolia}^2 \\ & + 126,706 * \text{pH}^2 - 0,15015 * \text{Dose}_{G. ulmifolia} * \text{pH} \end{aligned} \quad (\text{Eq. 7.9})$$

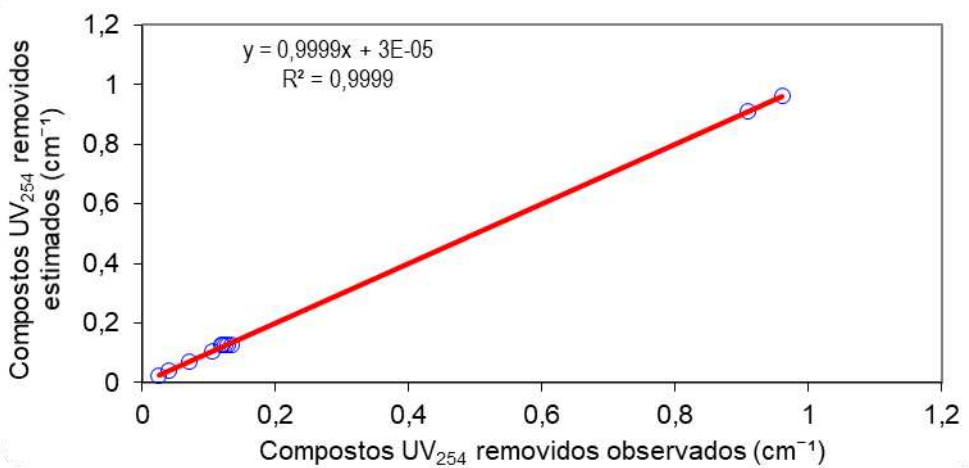
$$\begin{aligned} \text{Compostos } UV_{254} \text{ removidos (cm}^{-1}\text{)} = & 6,1707 + 0,000708 * \text{Dose}_{G. ulmifolia} - 1,55801 * \text{pH} - \\ & 2,79 * 10^{-7} * \text{Dose}_{G. ulmifolia}^2 + 0,09808 * \text{pH}^2 - 6,55 * 10^{-5} * \text{Dose}_{G. ulmifolia} * \text{pH} \end{aligned} \quad (\text{Eq. 7.10})$$



(a)



(b)

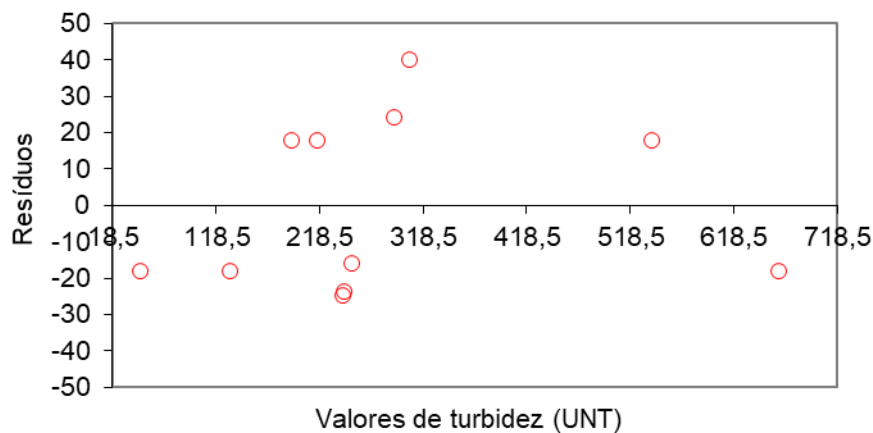


(c)

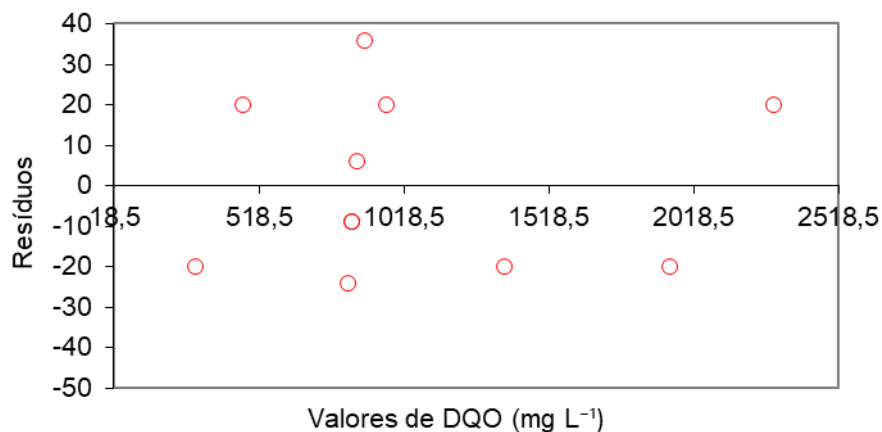
Figura 7.4. Gráficos de calibração dos modelos matemáticos mostrando os valores preditos versus os valores observados para a turbidez removida (UNT) (a), DQO removida (b) e compostos UV_{254} removidos (c).

Analisando a Figura 7.4 pode-se confirmar a robustez dos modelos, expressa por meio do agrupamento dos pontos próximos à linha diagonal, o que mostra uma excelente correlação dos valores observados com os valores preditos, indicando que a equação se ajustou satisfatoriamente aos dados. Becerra-Herrera et al. (2017), Ellouze et al. (2017) e Graça et al. (2017) também observaram excelente correlação dos valores observados com os preditos pelos modelos gerados pela matriz de Doehlert.

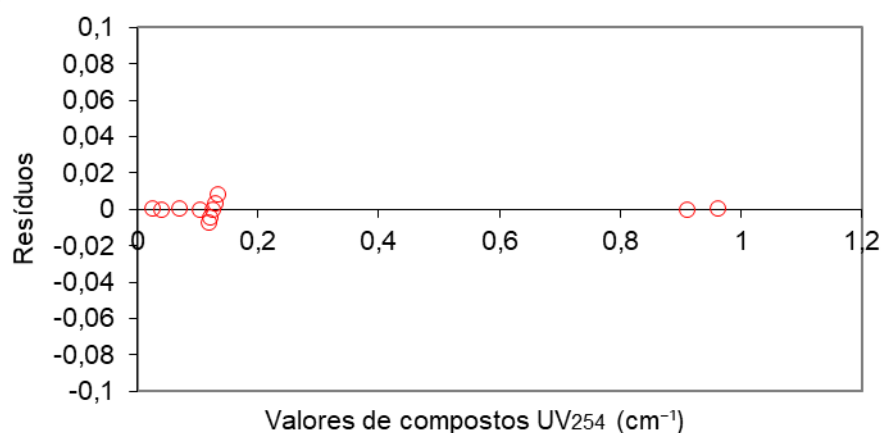
Na Figura 7.5 pode-se observar a distribuição dos resíduos em função dos valores preditos. A distribuição dos pontos em torno de zero indica a homocedasticidade da variância dos resíduos, que é fundamental para validação do modelo. A distribuição linear dos resíduos em torno da linha de tendência indica que os mesmos são normalmente distribuídos, e que o modelo está bem ajustado aos dados. Além disso, não foi observada nenhuma tendência entre os resíduos, o que garante que os mesmos são independentes. Portanto, conforme Bezerra et al. (2008), pode ser adequado fazer inferências precisas sobre o comportamento dos dados na área experimental estudada.



(a)



(b)



(c)

Figura 7.5. Distribuição dos resíduos em função dos valores preditos de turbidez (a), DQO (b) e compostos UV₂₅₄ (c).

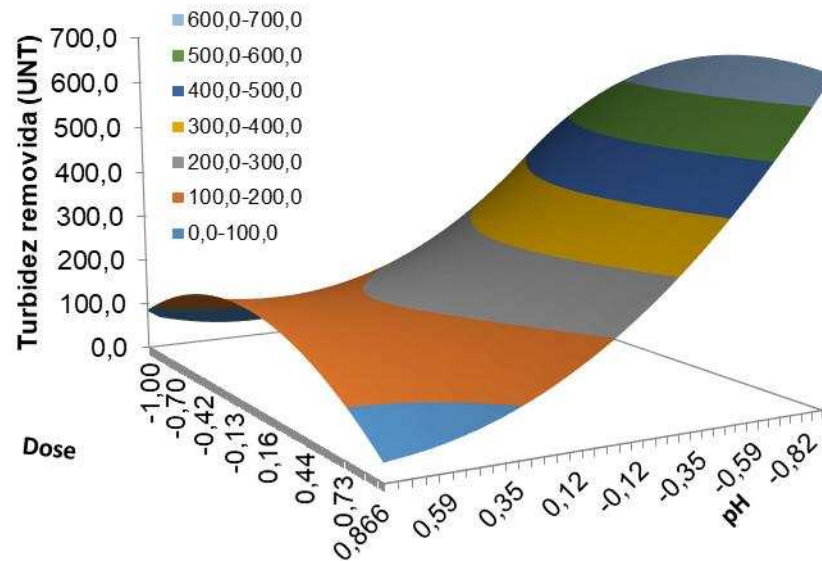
7.3.4 Superfície de resposta

Os gráficos de superfície de resposta e curvas de contorno gerados são apresentados nas Figuras 7.6, 7.7 e 7.8 para a turbidez, DQO e compostos UV₂₅₄, respectivamente.

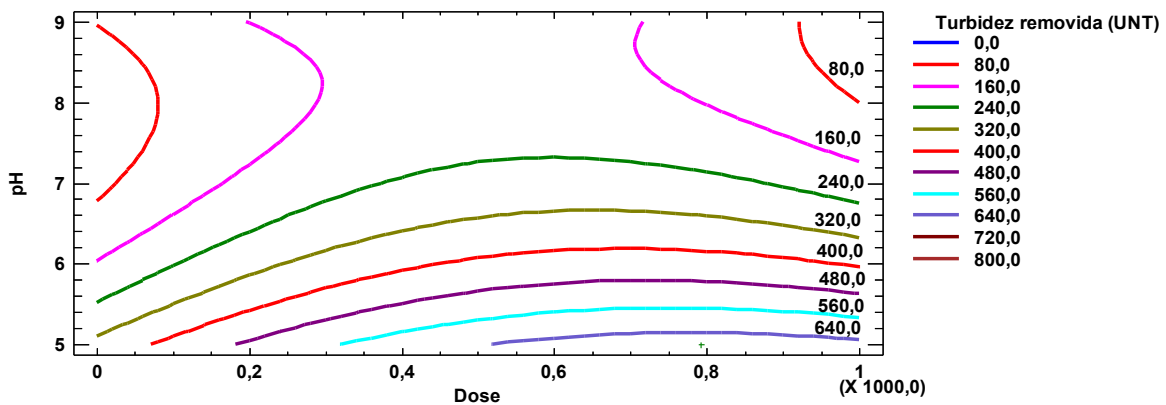
Analisando a Figura 7.6, observa-se que a remoção da turbidez é influenciada tanto pela dosagem de coagulante, quanto pelo pH do meio, sendo a influência deste, maior que daquele, o que também foi constatado na Figura 7.3A. O aumento da dosagem de coagulante contribuiu para o aumento da eficiência de remoção da turbidez, entretanto, as maiores remoções não foram observadas quando se aplicou a dosagem máxima estudada, o que implica que o aumento da dosagem é viável até determinado valor, acima deste valor o excesso de coagulante acarreta no aumento da concentração de sólidos suspensos no meio, e consequente aumento da turbidez. Portanto, conforme a Figura 7.6B, a dosagem ideal de coagulante seria entre 750,0 e 800,0 mg L⁻¹ que, mediante as condições aqui estudadas, irá proporcionar remoção de turbidez acima de 640,0 UNT em pH 5,00.

Analisando a influência do pH, verifica-se que o ajustamento do mesmo é de fundamental importância para que se consiga alta eficiência de remoção da turbidez. Em meio alcalino não foi verificada a formação de flocos, assim, a concentração de sólidos suspensos no ELS permanece praticamente constante, mantendo elevado o valor da turbidez do meio. Por outro lado, em pH 5,00 verificou-se que a condição ácida foi favorável à desestabilização das partículas coloidais e consequente neutralização de cargas, formando flocos que foram removidos via FAD.

De acordo com Hameed et al. (2016), os coagulantes a base de tanino são compostos polifenólicos, com alta solubilidade em água e peso molecular variando de 500 a alguns milhares de Daltons, cujas moléculas possuem caráter catiônico. Estas características conferem aos taninos inúmeras aplicações no processo de coagulação, através da neutralização de carga.



(a)



(b)

Figura 7.6. Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) para a turbidez removida em função do pH e dose de *G. ulmifolia*.

Fería-Díaz et al. (2016) aplicaram coagulante extraído de *G. ulmifolia* para remoção da turbidez de água bruta superficial, com turbidez inicial variando de 56,0 a 301,0 UNT, e

observaram eficiência de remoção entre 50,0 e 70,0%, com a dosagem de coagulante variando de 20,0 a 60,0 mg L⁻¹ e pH próximo ao neutro. Ainda de acordo com estes autores, o pH e a alcalinidade da água permanecem praticamente inalterados após a aplicação do extrato coagulante.

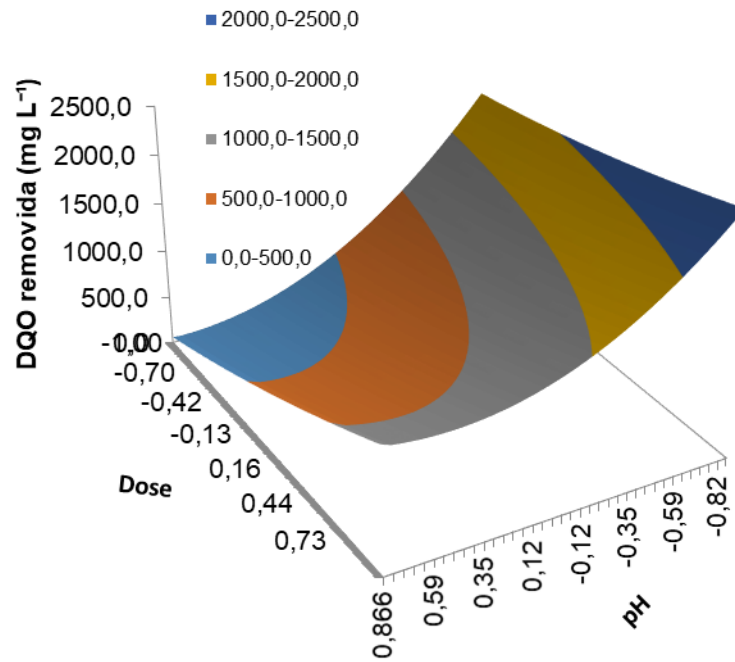
Rodinõ-Arguello et al. (2015) caracterizaram o extrato da casca de *G. ulmifolia* e determinaram como conteúdo de proteína e carboidratos totais 0,13 e 61,0 mg L⁻¹, respectivamente, sendo que a concentração dessas substâncias irá influenciar o processo de coagulação. Ao tratarem água bruta superficial com *G. ulmifolia*, os autores supracitados observaram que, para as águas com turbidez inicial superior a 200,0 UNT, a eficiência de remoção foi entre 70,0 e 80,0%, já nas amostras com turbidez inferior a 100,0 UNT, a eficiência da atividade coagulante foi inferior a 50,0%, independente da dose de coagulante aplicada. Ainda de acordo com Rodinõ-Arguello et al. (2015), a eficiência de remoção da turbidez utilizando *G. ulmifolia* está relacionada com a presença de taninos (fenóis) e outros compostos presentes na casca, carboidratos e proteínas, que possuem grupos OH⁻ livres para possíveis interações moleculares com partículas coloidais presentes no meio.

A utilização de *G. ulmifolia* na remoção de impurezas também foi relatada por Delgado et al. (2016). Conforme os autores, é prática comum entre os rapadureiros adicionarem tiras da casca dos galhos de *G. ulmifolia* no tacho junto com o caldo de cana durante seu cozimento, uma vez que as cascas ajudam na remoção de impurezas do caldo durante a fervura.

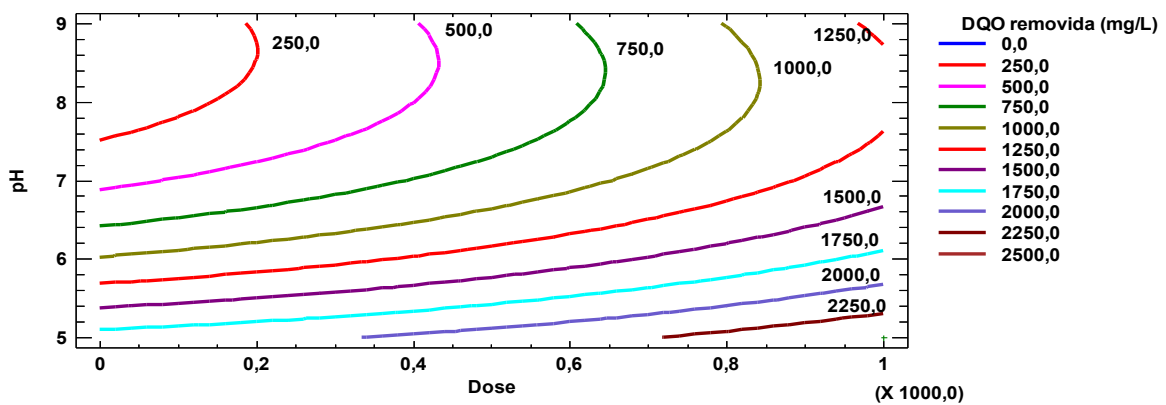
Em relação à DQO, nota-se que o aumento da dosagem de *G. ulmifolia* foi favorável à sua remoção. Conforme a Figura 7.7, as maiores remoções da DQO são alcançadas com dosagem de coagulante superior a 750,0 mg L⁻¹. Em contrapartida, o aumento do pH não contribuiu para a remoção de matéria orgânica. Já em pH 5,00 é possível notar que, mesmo na ausência de coagulante, pode ser conseguida remoção de DQO acima 1750,0 mg L⁻¹. Este resultado, provavelmente, está relacionado à coagulação natural da caseína, pois no ajustamento do pH para 5,00 pode ter ocorrido a coagulação parcial da caseína, uma vez que seu ponto isoelétrico no efluente estudado foi em pH 4,60.

Entretanto, essa remoção não é suficiente para atingir os valores estipulados pela legislação vigente (BRASIL, 2011), caso o efluente venha a ser disposto em corpo hídrico. Assim, com a adição de coagulante é possível obter remoção acima de 2250,0 mg L⁻¹, o equivalente a 75,0% em termos de eficiência de remoção, o que coloca o efluente dentro das condições exigidas para lançamento em corpo hídrico.

Vilar (2009) explica que a adição de flocculantes como reagentes no processo de flotação afeta a distribuição de tamanho das bolhas devido às mudanças na tensão superficial do líquido. A autora supracitada observou que a adição de flocculante aumentou a remoção de DQO em 76,0% de efluente lácteo sintético tratado via FAD.



(a)



(b)

Figura 7.7. Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) para a DQO removida em função do pH e dose de *G. ulmifolia*.

Hameed et al. (2016) utilizaram coagulante à base de tanino (Tanfloc) no tratamento de águas residuárias municipais e constataram haver redução de até 60,0% da DQO com 35,0 mg L⁻¹ de coagulante. Beltrán-Heredia e Sánchez-Martín (2009) trataram efluente doméstico com Tanfloc e observaram redução máxima de DQO em 50,0% com 60,0 mg L⁻¹ de coagulante.

Embora a eficiência de remoção encontrada por ambos os autores citados, com dosagem relativamente menor de coagulante, esteja próxima da encontrada nesta pesquisa, ressalta-se que o Tanfloc é um composto à base de tanino que sofreu modificações físicas e químicas, assim, essas modificações conferem caráter catiônico à matriz do tanino orgânico, de modo que as características principais (como solubilidade, estabilidade em diferentes níveis de pH ou atividade quelante de metais pesados) são mantidas, enquanto outras são adicionadas. Essas novas características conferem ao Tanfloc alto potencial de coagulação com baixas dosagens, uma vez que agentes carregados positivamente podem desestabilizar coloides aniônicos em solução aquosa (Beltrán-Heredia et al. 2010).

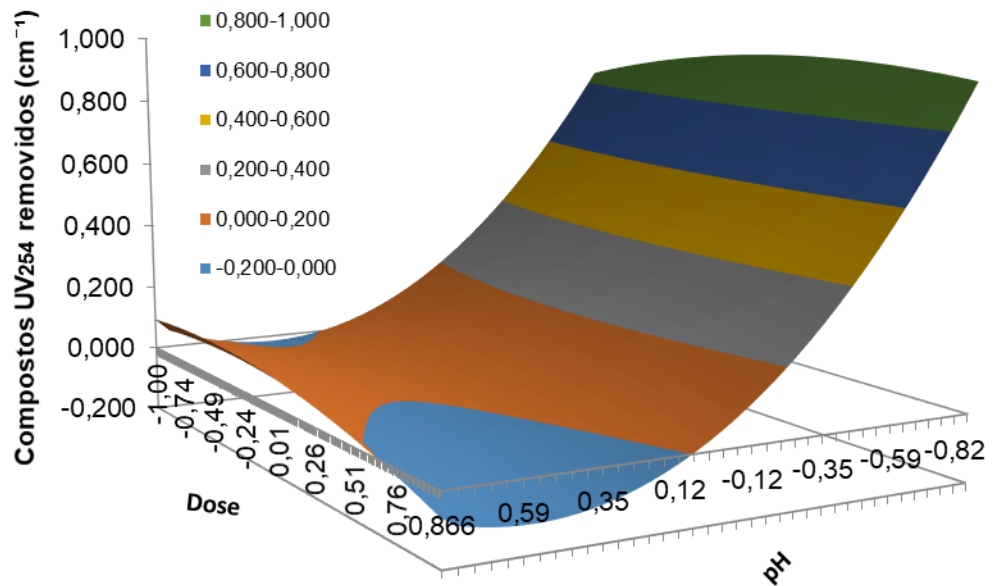
A modificação de um composto natural, como é o caso do Tanfloc, acarreta na incorporação de produtos químicos, que podem conferir toxidez ao lodo gerado durante o tratamento, podendo ainda, comprometer a biodegradabilidade do efluente.

A remoção de compostos UV₂₅₄ foi pouco influenciada pela dosagem de coagulante, quando comparada ao efeito do pH, como pode ser visto na Figura 7.8. É possível observar que, em pH alcalino, o aumento da dosagem de *G. ulmifolia* para o valor máximo estudado, 1000,0 mg L⁻¹, acarreta em eficiência negativa de remoção, isto é, a concentração de compostos UV₂₅₄ tende a aumentar com o aumento da dosagem de coagulante em pH 9,00. Do contrário, elevada eficiência de remoção de compostos UV₂₅₄ foi observada em pH 5,00. Conforme a Figura 7.8, em pH 5,00 e com dose de coagulante entre 200,0 e 1000,0 mg L⁻¹ é possível obter remoção de até 0,880 cm⁻¹ de compostos UV₂₅₄.

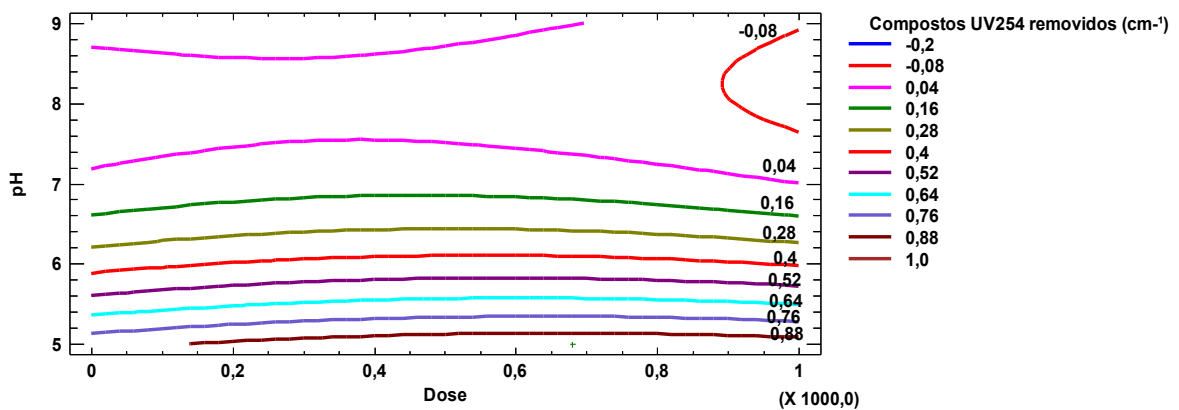
Pedroso et al. (2012), aplicaram o Tanfloc no tratamento de lixiviados de aterro sanitário com diferentes níveis iniciais de poluentes e observaram os seguintes resultados em relação à remoção de compostos UV₂₅₄: para amostra com baixa concentração de poluentes, a dosagem de 1500,0 mg L⁻¹ de coagulante em pH 9,00 removeu 24,0% dos compostos UV₂₅₄; já para a amostra com alta concentração de poluentes a remoção foi menor, nessa mesma condição de dose e pH apenas 19,7% de compostos UV₂₅₄ foram removidos do efluente.

As eficiências de remoção encontradas por Pedroso et al. (2012) são menores do que as encontradas nesta pesquisa. Destaca-se ainda que os melhores resultados encontrados pelos

referidos autores foram em pH alcalino, diferente dos resultados aqui encontrados, entretanto, Pedroso et al. (2012) citam que a empresa fornecedora do coagulante Tanfloc SG® indica a utilização do mesmo na faixa de pH de 4,5 a 8,00.



(a)



(b)

Figura 7.8. Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) da remoção de compostos UV₂₅₄ em função da dose e pH.

O mecanismo de coagulação envolvendo *G. ulmifolia* assemelha-se ao do Tanfloc. Em testes realizados com o Tanfloc e *G. ulmifolia*, separados, ao adicionar ambos os coagulantes no meio, a modificação visual de cor foi a mesma, ao baixar o pH do meio, na presença dos

coagulantes, a coloração do ELS aumentou e a formação de flocos logo se iniciou ao reduzir a velocidade de agitação. Assim, poluentes com cargas negativas são desestabilizados através da neutralização de suas cargas, onde a redução do seu potencial zeta permite que as mesmas se aglomerem, e em seguida, na floculação, as partículas se aglomeram formando flocos com densidade maior, assim se sedimentam ou flutam.

7.3.5 Otimização

A determinação da melhor condição de dosagem de *G. ulmifolia* e de pH para remoção da turbidez, DQO e compostos UV₂₅₄ foi feita utilizando a ferramenta *Multiple Response Optimization* e a função de desejabilidade. O seguinte ponto foi determinado como ótimo: dose de coagulante igual a 775,8 mg L⁻¹ em pH 5,00. Nessa condição, a remoção prevista de turbidez, DQO e compostos UV₂₅₄ foi de 680,9 UNT, 2294,5 mg L⁻¹ e 0,960 cm⁻¹, respectivamente, com um valor desejável de 0,9965. O ponto ótimo é mostrado na Figura 7.9, assinalado com o sinal de +, na região inferior da Figura.

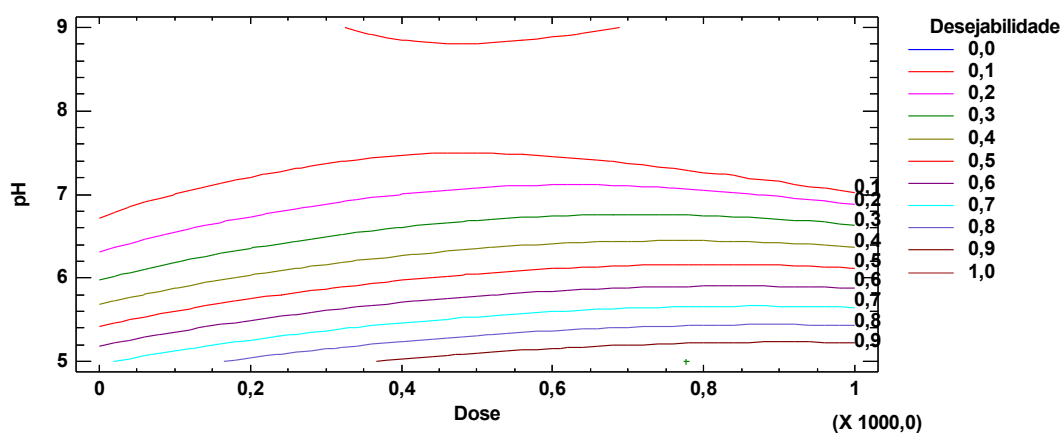


Figura 7.9. Otimização da condição ideal de pH e dose de coagulante (valores codificados) para remoção da turbidez, DQO e compostos UV₂₅₄.

7.3.6 Validação

Os modelos de regressão foram validados por meio de três ensaios efetuados em diferentes condições de dose de coagulante e pH, dentro da condição de contorno testada. Dois ensaios foram realizados em pontos aleatórios, escolhidos através de sorteio, e um ensaio

efetuado no ponto ótimo. Os valores obtidos pelo modelo foram comparados com os obtidos experimentalmente e os resultados são mostrados na Tabela 7.6.

Tabela 7.6. Resultados dos ensaios de validação do modelo de regressão obtido

Variável	Turbidez			DQO			Compostos UV ₂₅₄		
	Ponto 1	Ponto 2	Ponto Ótimo	Ponto 1	Ponto 2	Ponto Ótimo	Ponto 1	Ponto 2	Ponto Ótimo
Dose (mg L ⁻¹)	639,0	372,0	774,8	639,0	372,0	774,8	639,0	372,0	774,8
pH	6,50	5,80	5,00	6,50	5,80	5,00	6,50	5,80	5,00
Resultados obtidos	Turbidez removida (UNT)			DQO removida (mg L⁻¹)			Compostos UV₂₅₄ removidos (cm⁻¹)		
Observado	334,0	418,0	669,0	1185,4	1392,0	2309,8	0,262	0,528	0,958
Predito	344,6	411,3	680,9	1191,5	1383,9	2294,1	0,254	0,517	0,960
Relação observado/predito	0,97	1,02	0,98	1,00	1,01	1,00	1,03	1,02	1,00

Conforme os resultados apresentados na Tabela 7.6, nota-se que os modelos matemáticos foram capazes de prever de maneira satisfatória a remoção de turbidez, DQO e compostos UV₂₅₄ do ELS, uma vez que a relação obtida dos valores previstos pelos modelos com os valores obtidos no experimento foi próxima a 1,00 em todos os pontos testados. Dessa maneira, considera-se válida a utilização dos modelos para fins preditivos.

7.3.7 Caracterização do ELS na condição ótima de tratamento

Na condição ideal otimizada de dosagem e pH, o ELS foi caracterizado em relação às seguintes variáveis: pH final após tratamento, turbidez, DQO, DBO, compostos orgânicos UV₂₅₄, relação DBO/DQO, volume de lodo produzido e volume de lodo seco. Os resultados estão apresentados na Tabela 7.7. Além disso, os parâmetros físico-químicos do efluente tratado foram comparados com a legislação vigente, em nível federal (BRASIL, 2011) e em nível estadual em Minas Gerais (COPAM, 2008) e São Paulo (CETESB, 1976), que trata dos padrões de lançamento de efluentes em corpos hídricos receptores (Tabela 7.7).

Tabela 7.7. Características do ELS tratado com *G. ulmifolia* na condição ótima de dose e pH

Variável	Efluente lácteo			Legislação		
	EST	ET	ETF	CONAMA ¹	COPAM ²	CETESB ³
Turbidez (UNT)	698,0	29,0	10,3	-	-	-
DQO (mg L ⁻¹)	3037,5	727,7	481,3	-	180 mg L ⁻¹ ou 75% de remoção	-
DBO (mg L ⁻¹)	1283,3	241,0	178,4	60% de remoção	60 mg L ⁻¹ ou 85% de remoção	60 mg L ⁻¹ ou 80% de remoção
Compostos UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)	1,119	0,161	0,102	-	-	-
DBO/DQO	0,42	0,33	0,37	-	-	-
pH final		5,74		5,00-9,00	6,00-9,00	5,00-9,00
V. de lodo (m ³ m ⁻³)		0,020				
V. de lodo seco (kg m ⁻³)		0,492				

Nota: ST - Efluente sem tratamento; T - Efluente tratado; TF – Efluente tratado e filtrado; V. lodo - volume de lodo produzido. ¹Resolução nº 430 de 2011, CONAMA; ²Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG nº 01 de 2008. ³Decreto nº 8468 de 1976, CETESB.

Conforme os resultados apresentados na Tabela 7.7, verifica-se que o coagulante obtido de *G. ulmifolia* proporcionou bons níveis de remoção de poluentes no ponto ótimo de dose e pH. A eficiência de remoção da turbidez, DQO, DBO e compostos UV₂₅₄ foi de 95,8; 76,0; 81,2 e 85,6%, respectivamente. A injeção de ar dissolvido no efluente durante a flotação proporcionou aumento no pH de 5,00 para 5,74; ficando o efluente dentro dos limites estabelecidos pela resolução CONAMA/2011 para lançamento do efluente em corpos d'água receptores.

Os valores finais de DQO e DBO indicaram que a eficiência de remoção dessas variáveis está dentro da faixa especificada pelas legislações CETESB/1976 e CONAMA/2011 para lançamento em corpos receptores. Entretanto, a eficiência de remoção da DBO ficou abaixo da estabelecida pela COPAM/2008, que é de 85% para lançamento do efluente. Após filtração essa eficiência foi atingida, já que a eficiência de remoção da turbidez, DQO, DBO e de compostos UV₂₅₄ foi de 98,5; 84,1; 86,1 e 91,0%, respectivamente.

A elevada eficiência de coagulação e, conseqüente, remoção de poluentes em pH 5,00 do efluente lácteo sintético poderia estar relacionada ao ponto isoelétrico do efluente. Conforme Vilar (2009), o ponto isoelétrico é o valor de pH onde as moléculas contidas na amostra, como aminoácidos e proteínas apresentam carga líquida igual a zero, assim, nesse ponto há o equilíbrio entre as cargas negativas e positivas dos grupamentos iônicos.

Entretanto, em testes efetuados em pH 5,00 na ausência de coagulante não foi observada coagulação, apenas em pH 4,60 foi observada coagulação natural do ELS, assim, este seria o ponto isoelétrico do ELS utilizada neste estudo. Estes resultados são mostrados no apêndice I. Por sua vez, Vilar (2009) observou ponto isoelétrico do efluente lácteo sintético em pH próximo a 4,00.

O potencial coagulante de *G. ulmifolia* faz com que essa espécie seja promissora para o tratamento de água e efluentes, por estar presente em grande parte do território, ser facilmente acessível e propiciar a obtenção de um coagulante a baixo custo. Assim, minimiza-se o uso de produtos químicos, que são prejudiciais ao meio ambiente e à saúde das pessoas.

7.4 CONCLUSÕES

- A aplicação de *G. ulmifolia* proporcionou bons níveis de remoção de poluentes no ELS. A eficiência de remoção foi fortemente dependente do pH do meio, sendo que, em pH alcalino foi observada baixa eficiência de remoção das variáveis estudadas.
- A utilização do planejamento de Doehlert para a otimização das variáveis dosagem de *G. ulmifolia* e pH mostrou ser ferramenta útil, capaz de otimizar as condições operacionais e gerar modelos com elevada capacidade de predição.
- Os modelos matemáticos obtidos se ajustaram de forma satisfatória aos dados obtidos, bem como nos ensaios de validação, apresentando coeficientes de regressão iguais a 98,18; 99,87 e 99,98% para os modelos de turbidez removida, DQO removida e compostos UV₂₅₄ removidos, respectivamente.
- O pH e a dosagem de *G. ulmifolia* foram significativos ($p \leq 0,05$) na remoção da turbidez, DQO e compostos UV₂₅₄. Após a otimização, dentro da condição de contorno estudada, foi determinado como ponto ótimo de tratamento, dose de *G. ulmifolia* igual a 775,8 mg L⁻¹ em pH 5,00. Nessa condição, a remoção prevista de turbidez, DQO e compostos UV₂₅₄ foi de 680,9 UNT, 2294,1 mg L⁻¹ e 0,960 cm⁻¹, respectivamente, com valor desejável de 0,9965.
- No ponto ótimo, a eficiência de remoção da turbidez, DQO, DBO, compostos UV₂₅₄ foi de 95,8; 76,0; 81,2 e 85,6%, respectivamente. O pH final após o tratamento foi de 5,74. Nessa condição, 0,492 kg de lodo seco são gerados para tratar 1 m³ de ELS.

REFERÊNCIAS

ALI, S. A.; PAL, S.; SINGH, R. P. Flocculation performance of modified chitosan in an aqueous suspension. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 118, n. 5, p. 2592-2600, 2010.

AL-SHAMMARI, S. B.; BOU-HAMAD, S.; AL-SAFFAR, A.; SALMAN, M.; AL-SAIRAFI, A. Treatment of dairy processing wastewater using integrated submerged membrane microfiltration system. *Journal of Environmental & Analytical Toxicology*, v. 5, n. 4, p. 1-6, 2015.

AL-ZOUBI, H.; IBRAHIM, K. A.; ABU-SBEIH, K. A. Removal of heavy metals from wastewater by economical polymeric collectors using dissolved air flotation process. *Journal of Water Process Engineering*, v. 8, p. 19-27, 2015.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION, WATER ENVIRONMENT FOUNDATION. Standard methods for the examination of water and wastewater, 23. ed. Washington: APHA, 2017.

AMINI, M.; YOUNESI, H.; LORESTANI, A. A. Z.; NAJAFPOUR, G. Determination of conditions for dairy wastewater treatment in UAASB reactor for removal of nutrients. *Bioresource Technology*, v. 145, p. 71-79, 2013.

BASTA, A.H.; ZHAN, H.; HE, B.; WANG, X.; ZAO, G.; CHEN, J. Cleaning efficiency of process water in newsprint mill, *Progress in Paper. Recycling*, v. 13, p. 13-22, 2004.

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.; GÓMEZ-MUÑOZ, M. C. New coagulant agents from tannin extracts: Preliminary optimization studies. *Chemical Engineering Journal*, v. 162, p. 1019-1025, 2010.

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, n. 5, p. 965-977, 2008.

BORA, A. J.; MOHAN, R.; DUTTA, R. K. Simultaneous removal of arsenic, iron and manganese from groundwater by oxidation-coagulation-adsorption at optimize pH. *Water Science & Technology: Water Supply*, v. 17, n. 6, 2017.

BRASIL. Resolução CONAMA Nº 430/2011 - "Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente." Publicação DOU nº 92, de 16/05/2011, pág. 89. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>. Acesso: 25 de novembro de 2017.

CARVALHO, D. A.; OLIVEIRA FILHO, A. T.; VILELA, E. A. Florística e fitossociologia da vegetação arbóreo-arbustiva de floresta ripária decídua do Baixo Paranaíba (Santa Vitória, Minas Gerais). *Revista Árvore*, v.23, n.3, p. 311-320, 1999.

CHOKSHI, K.; PANCHI, I.; GHOSH, A.; MISHRA, S.; Microalgal biomass generation by phycoremediation of dairy industry wastewater: An integrated approach towards sustainable biofuel production. *Bioresource Technology*, v. 221, p. 455-460, 2016.

COUTO, H. J. B.; MELO, M. V.; MASSARANI, G. Treatment of milk industry effluent by dissolved air flotation. *Brazilian Journal of Engineering*, v. 21, n. 01, p. 83-91, 2004.

DELGADO, L. C.; BORGES, G. N.; VALENTINI, C. M. A.; FARIA, R. A. P. G. Aspectos culturais e ambientais no processo de produção de rapadura na comunidade de Bonsucesso em Várzea Grande-MT. *Biodiversidade*, v. 15, n. 12, p. 21-39, 2016.

ELLOUZE, S.; KESSEMTINI, S.; CLEMATIS, D.; CERISOLA, G.; PANIZZA, M.; ELAOU, S. C. Application of Doehlert design to the electro-Fenton treatment of Bismark Brown Y. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 799, p. 34-39, 2017.

EMBRAPA – carvalho, P. E. R. Mutamba – Guazuma ulmifolia. *Circular Técnica*, 141, p. 1-13, 2007.

FERIA-DÍAZ, J. J.; RODIÑO-ARGUELLO, J. P.; GUTIÉRREZ-RIBON, G. E. Behavior of turbidity, pH, alkalinity and color in Sinú River raw water treated by natural coagulants. *Revista Facultad de Ingeniería*, n. 78, p. 119-128, 2016.

GRAÇA, C. A. L.; VELOSA, A. C.; TEIXEIRA, A. C. S. C. Role of Fe(III)-carboxylates in AMZ photodegradation: a response surface study based on a Doehlert experimental design. *Chemosphere*, v. 184, p. 981-991, 2017.

HAMEED, Y. T.; IDRIS, A.; HUSSAIN, S. A.; ABDULLAH, N. A tannin-based agent for coagulation and flocculation of municipal wastewater: Chemical composition, performance assessment compared to Polyaluminum chloride, and application in a pilot plant. *Journal of Environmental Management*, v. 184, p. 494-503, 2016.

HAMMAMI, S.; OUEJHANI, A.; BELLAKHAL, N.; DACHRAOUNI, M. Application of Doehlert matrix to determine the optimal conditions of electrochemical treatment of tannery effluents. *Journal of Hazardous Materials*, v. 163, p. 251-258, 2009.

HEALY, M. G.; RODGERS, M.; MULQUEEN, J. Performance of a stratified sand filter in removal of chemical oxygen demand, total suspended solids and ammonia nitrogen from high-strength wastewaters. *Journal of Environmental Management*, v. 83, p. 409-415, 2007.

KAKOI, B.; KALULI, J. W.; NDIBA, P.; THIONG'O. Banana pith as a natural coagulant for polluted river water. *Ecological Engineering*, v. 95, p. 699-705, 2016.

KUMAR, R. V.; GOSWAMI, L.; PAKSHIRAJAN, K.; PUGAZHENTHI, G. Dairy wastewater treatment using a novel low cost tubular ceramic membrane and membrane fouling mechanism using pore blocking models. *Journal of Water Process Engineering*, v. 13, p. 168-175, 2016.

MA, J.; FU, K.; JIANG, L.; DING, L.; GUAN, Q.; ZHANG, S.; ZHANG, H.; SHI, J.; FU, X. Flocculation performance of cationic polyacrylamide with high cationic degree in humic acid synthetic water treatment and effect of kaolin particles. *Separation and Purification Technology*, v. 181, p. 201-212, 2017.

MINAS GERAIS. Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG N.º 1, de 05 de maio de 2008. “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 Executivo, Belo Horizonte, 2008. Disponível em: http://www.mma.gov.br/port/conama/processos/EFABF603/DeliberaNormativaCon_junta_COPAM-CERHno01-2008.pdf. Acesso em: 25 de novembro de 2017.

MIRANDA, R.; NEGRO, C.; BLANCO, A. Internal treatment of process waters in paper production by dissolved air flotation with newly developed chemicals. 1. Laboratory tests. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 48, p. 2199–2205, 2009.

MIRANDA, R.; NICU, R.; LATOUR, I.; LUPEI, M.; BOBU, E.; BLANCO, A. Efficiency of chitosans for the treatment of papermaking process water by dissolved air flotation. *Chemical Engineering Journal*, v. 231, p. 304-313, 2013.

NAM, S.; CHO, H.; HAN, J.; HER, N.; YOON, J. Photocatalytic degradation of acesulfame K: Optimization using the Box-Behnken design (BBD). *Process Safety and Environmental Protection*, v. 113, p. 10-21, 2018.

OLIVEIRA, A. F. Planilhas eletrônicas para planejamento de experimentos. Disponível em: <https://www.solucaoquimica.com/download>. Acesso em: 20 dez. 2017.

PAIVA SOBRINHO, SIQUEIRA, A. G. Caracterização morfológica de frutos, sementes, plântulas e plantas jovens de mutamba (*Guazuma ulmifolia* Lam. – Sterculiaceae). *Revista Brasileira de Sementes*, v. 30, n. 1, p. 114-120, 2008.

PAULA, H. M.; ILHA, M. S. O.; SARMENTO, A. P.; ANDRADE, L. S. Dosage optimization of Moringa oleífera seed and traditional chemical coagulants solutions for concrete plant wastewater treatment. *Journal of Cleaner Production*, v. 174, p. 123-132, 2017.

PEDROSO, K.; TAVARES, C. R. G.; JANEIRO, V.; SILVA, T. H.; DIAS, P. Z. Avaliação do tratamento do lixiviado do aterro sanitário de Maringá, Paraná, por processo de coagulação/floculação com Tanfloc SG®. *Revista de Engenharia e Tecnologia*, v. 4, n. 2, p. 87-98, 2012.

PEREIRA, M. S. Flotação por ar e ozônio dissolvidos no tratamento de efluentes de indústrias lácteas. 2017. Tese de doutorado (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG.

RASOOL, M. A.; TAVAKOLI, B.; CHAIBAKHSH, N.; PENDASHTEH, A. R.; MIRROSHANDEL, A. S. Use of plant-based coagulant in coagulation-ozonation combined treatment of leachate from a waste dumping site. *Ecological Engineering*, v. 90, p. 431-437, 2016.

RODIÑO-ARGUELLO, J. P.; FERIA-DÍAZ, J. J.; PATERNINA-URIBE, R. J.; MARRUGO-NEGRETE, J. L. Sinú River raw water treatment by natural coagulants. *Revista Facultad de Ingeniería*, n. 76, p. 90-98, 2015.

SABETI, Z.; ALIMOHAMMADI, M.; YOUSEFZADEH, S.; ASLANI, H.; GHANI, M.; NABIZADEH, R. Application of response surface methodology for modeling and

optimization of *Bacillus subtilis* spores inactivation by the UV/persulfate process. *Water Science and Technology: Water Supply*, v. 17, n. 2, p. 342-351, 2016.

SÁNCHEZ-MARTÍN, J.; BELTRÁN-HEREDIA, J.; SOLERA-HERNÁNDEZ, C. Surface water and wastewater treatment using a new tannin-based coagulant. Pilot plant trials. *Journal of Environmental Management*, v. 91, p. 2051-2058, 2010.

SÃO PAULO. CETESB. DECRETO Nº 8.468, de 08 de setembro de 1976. Dispõe sobre a prevenção e o controle da poluição do meio ambiente. Disponível em: http://licenciamento.cetesb.sp.gov.br/legislacao/estadual/decretos/1976_Dec_Est_8468.pd. Acesso em: 25 de novembro de 2017.

SCHOFIELD, P.; MBUGUA, D.; PELL, A. Analysis of condensed tannins: a review. *Animal Feed Science and Technology*, v. 91, n.1, p. 21-40, 2001.

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.

TAK, B.; TAK, B.; KIM, Y.; PARK, Y.; YOON, Y. optimization for color and COD removal from livestock wastewater by electrocoagulation process: Application of Box-Behnken design (BBD). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 28, p. 307-3015, 2015.

TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. C. Quimiometria II: Planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. *Química Nova*, v. 29, n. 2, p. 338-350, 2006.

VILAR, A. C. Utilização da flotação em coluna para o tratamento de efluente da indústria láctea. 2009. 75f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento de Processos Ambientais) – Universidade Católica de Pernambuco, Recife, 2009.

8 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base nos objetivos estabelecidos, nas hipóteses levantadas e nos resultados obtidos, as seguintes considerações podem ser estabelecidas:

- Por meio dos planejamentos experimentais DCCR e matriz de Doehlert fez-se a otimização das variáveis dosagem de coagulante e pH no tratamento do ELS, utilizando dois coagulantes orgânicos, dentro da mesma condição de contorno para ambos os coagulantes e ambos os planejamentos. Ambos os planejamentos descreveram de maneira semelhante os efeitos dos fatores na remoção da turbidez, DQO e compostos UV_{254} . Os modelos obtidos ajustaram-se bem aos dados observados, foram significativos a 5% de probabilidade, apresentaram falta de ajuste não significativa ($p > 0,05$), além de elevada capacidade de predição considerada satisfatória e confirmada nos testes de validação.
- Foi verificado que, tanto o planejamento DCCR quanto o planejamento Doehlert são capazes de chegar em pontos ótimos bem próximos, nos quais as eficiências de remoção de poluentes observada assemelham-se. Este fato releva o emprego da matriz de Doehlert na otimização de experimentos, uma vez que o mesmo resultado pode ser obtido com menor número de experimentos.
- O *Abelmoschus esculentus* (quiabo) e as sementes de *Passiflora edulis* (maracujá) foram eficientes na remoção da turbidez do ELS tratado utilizando-se flotação por ar dissolvido. Entretanto, em relação à remoção da DQO, a eficiência de remoção observada para ambos os coagulantes não foi suficiente para atingir os níveis estabelecidos pela legislação vigente, caso o ELS venha a ser disposta em corpo hídrico receptor. Utilizando o DCCR a melhor condição encontrada para remoção de poluentes dentro da condição de contorno de testada foi de $2,0 \text{ g L}^{-1}$ para o extrato do quiabo em pH 9,00 e $1,3 \text{ g L}^{-1}$ para o extrato de semente de maracujá em pH 5,00.
- Extraíu-se a quitina dos resíduos de camarão, a qual foi convertida em quitosana. Esta, por sua vez, apresentou excelente desempenho no tratamento do ELS empregando-se flotação por ar dissolvido. A matriz de Doehlert foi utilizada para otimizar a dosagem de quitosana e o pH na remoção da turbidez, DQO e compostos UV_{254} do ELS. Foi encontrada como condição ótima de tratamento, dentro da condição de contorno testada, dose de quitosana igual a $73,34 \text{ mg L}^{-1}$ em pH 5,00. Nessa condição a

eficiência de remoção da turbidez, DQO e compostos UV₂₅₄ foi de 97,6; 77,5; e 88,8%, respectivamente.

- A aplicação de *G. ulmifolia* como coagulante no tratamento de ELS por meio da flotação por ar dissolvido mostrou-se satisfatória em relação aos resultados obtidos de remoção de poluentes. Utilizando a matriz de Doehlert, após a otimização dentro da condição de contorno estudada, foi determinado como ponto ótimo dose de *G. ulmifolia* igual a 775,8 mg L⁻¹ em pH 5,00. Nessa condição a eficiência de remoção da turbidez, DQO e compostos UV₂₅₄ foi de 95,8; 76,0 e 85,6%, respectivamente.

De maneira geral, foi verificado que os coagulantes naturais testados, obtidos de resíduos agroindustriais, são promissores no tratamento efluentes lácteos, uma vez que proporcionam resultados satisfatórios em relação à remoção de poluentes. Além disso, estão presentes em grande parte do território brasileiro, são facilmente obtidos e a baixo custo, gera baixo volume de lodo e com características não tóxicas, além de ser biodegradável. Assim, pode-se minimizar o uso de produtos químicos, que são prejudiciais ao meio ambiente e à saúde das pessoas, além de agregar valor aos resíduos agroindustriais, minimizando o passivo ambiental gerado pelos mesmos.

9 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Aumentar o número de fatores a serem otimizados nos planejamentos experimentais e, assim, comparar também o planejamento de Box-Behnken;
- Determinar o potencial zeta, a fim de identificar a natureza catiônica ou aniônica dos coagulantes utilizados.
- Realizar testes de toxicidade do lodo flotado, a fim de avaliar suas características para aplicá-lo na agricultura.
- Avaliar outras dosagens de *A. esculentus* e *P. edulis* e faixas de pH a fim de aumentar a remoção da DQO para estes coagulantes.
- Determinar o grau de desacetilação da quitosana extraída dos resíduos de camarão.
- Caracterizar quimicamente os coagulantes obtidos.
- Testar granulometrias menores para *G. ulmifolia*, uma vez que a fração que não dissolveu permaneceu no meio minimizando a eficiência de remoção da turbidez e matéria orgânica.
- Aplicar os melhores tratamentos em água residuária de laticínio real.
- Analisar a viabilidade econômica da substituição dos coagulantes químicos pelos naturais.

APÊNDICE I

Análise do efeito do pH na coagulação da caseína com ausência de coagulante

pH	Médias de turbidez removida (UNT)	Médias de DQO removida (mg L⁻¹)	Médias de compostos UV₂₅₄ removidos (cm⁻¹)
4,60	581,0 ^a	1828,0 ^a	0,825 ^a
5,00	62,6 ^{cd}	464,0 ^c	0,057 ^b
6,00	50,1 ^d	437,0 ^e	0,049 ^c
7,00	55,1 ^d	449,0 ^d	0,052 ^c
8,00	66,3 ^c	470,0 ^c	0,061 ^b
9,00	79,8 ^b	481,0 ^b	0,058 ^b
d.m.s.	9,98	8,38	0,0053

Nota: dms: diferença mínima significativa. Médias seguidas pela mesma letra não se diferem a 5% de significância pelo teste de Tukey.