UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CÂMPUS LONDRINA – APUCARANA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

ANDRÉ CAMPOS COLARES BOTELHO

COAGULANTES ORGÂNICOS NO TRATAMENTO DA MANIPUEIRA DE FECULARIA DE MANDIOCA

DISSERTAÇÃO

Apucarana / PR
2019

ANDRÉ CAMPOS COLARES BOTELHO

COAGULANTES ORGÂNICOS NO TRATAMENTO DA MANIPUEIRA DE FECULARIA DE MANDIOCA

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Área de concentração: Saneamento Ambiental.

Orientadora: Profa. Dra. Ana Maria Ferrari Lima
Co-orientadora: Profa. Dra. Patrícia Cavani Martins de Mello

Apucarana / PR

2019

TERMO DE LICENCIAMENTO

Esta Dissertação está licenciada sob uma Licença Creative Commons *atribuição uso não-comercial/compartilhamento sob a mesma licença 4.0 Brasil*. Para ver uma cópia desta licença, visite o endereço http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/ ou envie uma carta para Creative Commons, 171 Second Street, Suite 300, San Francisco, Califórnia 94105, USA.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Biblioteca UTFPR - Câmpus Apucarana

B748c Botelho, André Campos Colares
Coagulantes orgânicos no tratamento da manipueira de fecularia de mandioca / André Campos Colares Botelho. – Apucarana: [s.n.], 2019.
95 f. : il.; 30 cm.

Orientadora: Profª. Drª. Ana Maria Ferrari Lima
Coorientadora: Profª. Drª. Patrícia Cavani Martins de Mello.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. Apucarana, 2019.
Bibliografia: f. 82-95

1. Engenharia ambiental. 2. Coagulação. 3. Coagulantes orgânicos. 4. Floculação. 5. Mandioca – Indústria – Efluente líquido. 6. Manipueira. I. Ferrari-Lima, Ana Maria, orient. II. Mello, Patrícia Cavani Martins de, coorient. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. IV. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. V. Título.

CDD: 628

Ficha catalográfica elaborada por Sueli Alves da Silva – CRB 9/1040

Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Pró-Reitora de Pesquisa e Pós-Graduação
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental
Câmpus Apucarana e Londrina

TERMO DE APROVAÇÃO

"COAGULANTES ORGÂNICOS NO TRATAMENTO DA MANIPUEIRA DE FECULARIA DE MANDIOCA"

por

ANDRÉ CAMPOS COLARES BOTELHO

Dissertação de Mestrado apresentada no dia 12 de março de 2019, como requisito parcial para a obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA AMBIENTAL pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Câmpus Apucarana e Londrina, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. O mestrando foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos membros abaixo assinados. Após avaliação da Dissertação, a Banca Examinadora considerou a Dissertação Aprovada (Aprovada ou Reprovada). O presente termo assinado ficará depositado na Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental – PPGEA.

_____
Prof(a). Dr(a). Ana Maria Ferrari Lima – Orientador(a)
(UTFPR – Câmpus Apucarana)

_____
Prof(a). Dr(a). Rubiane Ganascim Marques - Membro Titular
(UTFPR – Apucarana)

_____
Prof(a). Dr(a). Edenir Rodrigues Pereira Filho - Membro Titular
(UFSCAR – São Carlos) – (Via Skype)

_____
Prof. Dr. Alesandro Bail
Coordenador Adjunto do Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Ambiental – PPGEA

A FOLHA DE APROVAÇÃO ASSINADA ENCONTRA-SE ARQUIVADA NA SECRETARIA DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL - PPGEA

Dedico esta dissertação à minha amada esposa
Dra. Liamara Cavalcante de Assis
pelo exemplo de pessoa e pesquisadora.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus Pai, Deus Filho e ao Espírito Santo por todo amor dado a mim, pois sem isto eu nada seria e nada poderia ser.

Meu sincero agradecimento à Professora Dra. Ana Maria Ferrari Lima por toda sua dedicação, orientação, paciência, respeito e coragem em me honrar com a vossa orientação. Por meio dela, eu me reporto a toda à comunidade da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) nos câmpus de Londrina e Apucarana pela oportunidade de crescimento profissional e apoio em todos os momentos.

Gostaria de reconhecer e agradecer o apoio, coragem, incentivo, paciência e respeito a Professora Dra. Patrícia Cavani Martins de Mello pela orientação e por todo o tempo investido em me auxiliar e engrandecer ainda mais esta pesquisa em todas as suas fases.

Meus sinceros agradecimentos à Fundação Educacional do Município de Assis (FEMA) por todo apoio e amizade gratuita dada a mim e a pesquisa, nas pessoas dos seus estagiários, técnicos, funcionários, professores, diretoria e presidência.

Meu sincero agradecimento ao Professor Dr. Edenir Rodrigues Pereira Filho, da Universidade Federal de São Carlos, pela humildade e generosidade com que tratou todas as minhas demandas e dúvidas.

Meu muito obrigado à empresa Lotus Comércio e Indústria de Produtos de Mandioca Ltda por ter aberto as portas da empresa para nossa pesquisa.

Agradeço as empresas TANAC S.A. e a SETA/ACQUAQUÍMICA e SABESP de Assis/SP pela doação dos reagentes necessários para este estudo.

Meu muito obrigado às *Artemia salina* que deram a sua vida para que pudéssemos realizar este estudo.

A todos os colegas e amigos conquistados da turma de 2017 gostaria de externar minha alegria de poder conviver com vocês durante a realização deste curso de pós-graduação.

Agradeço aos pesquisadores/professores da banca examinadora pela atenção, contribuição e gentileza dedicada a este estudo.

Agradeço à CAPES pelo apoio financeiro para a realização desta pesquisa.

O meu muito obrigado a todos aqueles que direta ou indiretamente me auxiliaram a construir e realizar este meu sonho, em especial a minha grade amiga Iris Bortolotti.

Por fim gostaria de deixar registrado, o meu reconhecimento e gratidão à minha família e parentes, em especial a minha mãe, meu padrinho Tio Thadeu e minha sogra Zeza, pois sem vocês tudo o que passei seria muito mais difícil.

... pela graça de Deus, sou o que sou, e a graça que ele me deu não tem sido inútil. Ao contrário, tenho trabalhado mais do que todos eles; não eu, mas a graça de Deus que está comigo.

1 Coríntios 15, 10

RESUMO

O processamento industrial da mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) gera grandes quantidades de resíduos que causam sérios problemas. A manipueira, efluente líquido, é constituída da mistura da água captada pela indústria com o líquido de constituição da raiz de mandioca que contém altas concentrações de matéria orgânica e de ácido cianídrico. A coagulação/floculação é um procedimento de clarificação química que envolve o uso de produtos químicos para remover, por precipitação, as impurezas da água ou de efluente. Os coagulantes naturais apresentam vantagens em relação aos químicos por serem seguros, geralmente livres de substâncias tóxicas, gerarem um volume menor de lodo, de baixo custo e não serem corrosivos. Os coagulantes da linha TANFLOC® e ACQUAPOL® são de origem essencialmente vegetal, retirado de cascas da árvore *Acacia mearnsii*. Neste sentido, o objetivo deste trabalho foi propor uma alternativa de tratamento do efluente de fecularia de mandioca com relação aos processos convencionais, estudando a sua tratabilidade por meio de clarificação química como tratamento principal com os coagulantes/floculantes orgânicos da linha TANFLOC® SG e SH e os da linha ACQUAPOL® T-832 e Plus em comparação com o PAC. O efluente foi coletado em uma fecularia de mandioca que está localizada na cidade de Candido Mota (SP). Foi realizado um planejamento fatorial fracionário 2^{4-1} com ponto central para determinar se as variáveis pH, concentração de coagulante, velocidade e tempo de mistura influenciam no processo de clarificação química. A partir dos resultados obtidos delineou-se um planejamento composto central rotacional (DCCR), avaliando-se a redução da turbidez. A análise estatística do planejamento mostrou que o pH e a concentração dos coagulantes foram as variáveis de maior importância na reação. Validou-se os resultados por meio de um ensaio experimental nas condições otimizadas e compararam-se os resultados deste experimento com os resultados preditos através dos modelos determinados. Os coagulantes que deram melhor resposta ao tratamento foram ACQUAPOL® T-832 (turbidez, demanda química de oxigênio e demanda bioquímica de oxigênio), seguido do ACQUAPOL® Plus (menor ecotoxicidade à *Artemia salina*, maior redução de sólidos dissolvidos totais e alta velocidade de decantação). O TANFLOC® SG foi o coagulante mais equilibrado entre eles. O PAC foi muito eficiente na redução da demanda bioquímica de oxigênio e turbidez, mas apresentou alta ecotoxicidade à *Artemia salina* e inadequado à redução de demanda química de oxigênio, sólidos dissolvidos totais e velocidade de decantação, após tratamento do efluente bruto. Vários destes coagulantes podem ser utilizados como tratamento principal ou até mesmo preliminar de forma a reduzir ao máximo a carga orgânica a ser lançada nas demais etapas de tratamento.

Palavra-chave: coagulação; coagulantes orgânicos; fécula de mandioca; floculação; manipueira.

ABSTRACT

The manioc (*Manihot esculenta* Crantz) industrial processing generate numerous quantities of residues that cause seriously problems. The *manipueira*, wastewater, is constituted of the blend of extracted water by the industry with the liquid of the root formation, that contains high concentration of organic material and cyanidric acid. The coagulation/flocculation is a practice of chemistry clarification that involves the usage of chemistry products to remove, by precipitation, the impurites of the water or the effluent. The naturals coagulants present advantages in relation of the chemicals for being reliable, generally free from toxic substances, generate a smaller volume of sludge, low cost and do not be corrosive. The coagulants of TANFLOC® and ACQUAPOL® line are originated essentially vegetal, removed from the tree bark *Acacia mearnsii.* In this reguard, the objective of this work was to propouse an alternayive treatmant of the effluent starch of the manioc in relation to the conventionals processes, studying its treatability by chemistry clarification like the mainly treatment with the organic coagulants/flocculants of line TANFLOC® SG and SH and the ACQUAPOL® T-832 and Plus in comparison with the PAC. The effluent was collected in a starch of manioc localizated in the city of Candido Mota (SP). A fractional factorial planning 2^{4-1} with central point was executed to determinated if the pH variables, coagulants concentration, velocity and time of the mixed affect in the process of chemistry clarification. By the obtained results, delineated a rotating central compost planning, evaluating the reducing of turbidity. The statistics analysis of the planning demonstrated that the pH and the coagulants concentration were the variables of most importance in the reaction. It validated the results by an experimental testing in the optimized conditions and it compareted the results of this experiment with the predicted results through the determinated models. The coagulants that gave the best response to the treatment were: ACQUAPOL® T-832 (turbidity, chemical oxygen demand and biochemical oxygen demand), followed by ACQUAPOL® Plus (lower *Artemia salina* ecotoxicity, higher reduction of total dissolved solids and high decantation velocity). TANFLOC® SG was the most balanced coagulant among them. The PAC was very efficient in reducing the biochemical oxygen and turbidity, but showed high *Artemia salina* ecotoxicity and inadequate reduction of chemical oxygen demand, total dissolved solids and decantation velocity after treatment of the wastewater. Several of this coagulants can be used as maily treatment or even preliminar the manner of reduce the maximum the organic load to be launched in the others treatment levels.

Keywords: coagulation; flocculation; manioc starch; *manipueira;* organic coagulants.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fluxograma da fabricação da fécula de mandioca. 22
Figura 2: Balanço de massa da industrializado da mandioca para obtenção da fécula. 23
Figura 3: Processo simplificado de coagulação de coloides via neutralização de cargas. 28
Figura 4: Processo simplificado de floculação de coloides desestabilizados. 30
Figura 5: Representação esquemática da estrutura básica dos taninos em soluções aquosas e possíveis interações moleculares que induzem a coagulação (P). 36
Figura 6: Disposição dos pontos experimentais no delineamento composto central rotacional (DCCR). 42
Figura 7: *Artemia salina* em estágio I (a) e (b) estágio II ou III de desenvolvimento . Zoom 160X. 46
Figura 8: Local de coleta do efluente bruto, manipueira, em negrito, para a realização dos ensaios. 48
Figura 9: Ponto de coleta do efluente, em destaque, após o gradeamento para retirada do resíduo sólido grosseiro. 48
Figura 10: Fluxograma do procedimento utilizado no tratamento da manipueira. 49
Figura 11: Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) em função da concentração de PAC ($mL.l^{-1}$) e pH e sem floculante para a redução de turbidez do efluente. 61
Figura 12: Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) em função da concentração de ACQUAPOL® T-832 ($mL.l^{-1}$) e pH e sem floculante para a redução de turbidez do efluente. 63
Figura 13: Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) em função da concentração de TANFLOC® SG ($mL.l^{-1}$) e pH e sem floculante para a redução de turbidez do efluente. 65
Figura 14: Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) em função da concentração de ACQUAPOL® PLUS ($mL.l^{-1}$) e pH e sem floculante para a redução de turbidez do efluente. 67
Figura 15: Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) em função da concentração de TANFLOC® SH ($mL.l^{-1}$) e pH e sem floculante para a redução de turbidez do efluente. 70
Figura 16: Evolução da toxicidade do efluente bruto e dos coagulantes considerados tóxicos. 73
Figura 17: Efluente PAC, ACQUAPOL® T-832, TANFLOC® SG, ACQUAPOL® Plus e TANFLOC® SH, respectivamente, antes da realização da reação (a) e após 30 minutos de decantação no jarro (b). 75
Figura 18: Curvas de sedimentação para cada um dos coagulantes estudados. 78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Valores propostos para o planejamento fatorial fracionado 2^{4-1}.....50
Tabela 2: DCCR para todos os coagulantes e o floculante.....50
Tabela 3: Valores limites definidos por legislações específicas para lançamento de efluente em corpo d'água e os resultados da caracterização da manipueira após a sua decantação por 60 minutos. 52
Tabela 4: Resultados comparativos de outros estudos que caracterizaram água vegetal oriunda de fecularias.....53
Tabela 5: Matriz do planejamento fatorial fracionada 2^{4-1} com ponto central e redução da turbidez para os coagulantes estudados. 54
Tabela 6: Redução de turbidez máxima e mínima e os parâmetros do planejamento experimental 54
Tabela 7: Classificação dos dados de constatação dos efeitos mais importantes para o PAC.55
Tabela 8: Classificação dos efeitos mais importantes para o ACQUAPOL® T-832 e TANFLOC® SH.....56
Tabela 9: Classificação dos efeitos mais importantes para o TANFLOC® SG e ACQUAPOL® Plus. 56
Tabela 10: Somatório dos efeitos mais importantes para os coagulantes orgânicos. 57
Tabela 11: Matriz do planejamento DCCR e os resultados para todos os coagulantes com adição do floculante POLYACQUA® A-100. 58
Tabela 12: Faixas de redução da turbidez alcançadas com os ensaios de clarificação química. 58
Tabela 13: Estimativa de efeitos para a resposta redução de turbidez do efluente com o uso do PAC. 59
Tabela 15: ANOVA para a redução de turbidez utilizando o coagulante PAC.....60
Tabela 15: Estimativa de efeitos para a resposta redução de turbidez do efluente com o uso do ACQUAPOL® T-832.....61
Tabela 16: ANOVA para a redução de turbidez utilizando o coagulante ACQUAPOL® T-832. 62
Tabela 17: Estimativa de efeitos para a resposta redução de turbidez do efluente com o uso do TANFLOC® SG.....63
Tabela 18: ANOVA para a redução de turbidez utilizando o coagulante TANFLOC® SG....64

Tabela 19: Estimativa de efeitos para a resposta redução de turbidez do efluente com o uso do ACQUAPOL® PLUS.....66
Tabela 20: ANOVA para a redução de turbidez utilizando o coagulante ACQUAPOL® PLUS.....66
Tabela 21: Estimativa de efeitos para a resposta redução de turbidez do efluente com o uso do TANFLOC® SH.....68
Tabela 22: ANOVA das variáveis estatisticamente significativas para a redução de turbidez utilizando o coagulante TANFLOC® SH. 69
Tabela 23: Validação da superfície de resposta apresentada para os coagulantes PAC e ACQUAPOL® T-832. Turbidez inicial: 1413 NTU.....72
Tabela 24: Validação da superfície de resposta apresentada para os coagulantes TANFLOC® SG, ACQUAPOL® Plus e TANFLOC® SH. Turbidez inicial: 1413 NTU 72
Tabela 25: Resultado da análise de ecotoxicidade para a manipueira e para os efluentes tratados. 73
Tabela 26: Condições operacionais calculadas pelo modelo obtido a partir do DCCR para se alcançar uma turbidez máxima de 100 NTU após o tratamento. 75
Tabela 27: Caracterização da manipueira antes e após tratamento nas condições otimizadas (PAC, ACQUAPOL® T832 e TANFLOC® SG). 76
Tabela 28: Caracterização da manipueira antes e após tratamento nas condições otimizadas (ACQUAPOL® Plus e TANFLOC® SH). 76
Tabela 29: Classificação dos coagulantes frente a capacidade de redução dos parâmetros físico-químicos. 78
Tabela 30: Volumes totais de sólidos decantados e a velocidade de decantação de cada um dos coagulantes.....79
Tabela 31: Tabela comparativa de eficiência de tratamento para cada parâmetro proposto. ..80

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
Al	Alumínio
ANOVA	Análise de Variância (*Analysis of Variance*)
APHA	*American Public Health Association* (Associação Americana de Saúde Pública)
C/F	Coagulação e floculação
CH_4	Metano
CO_2	Gás carbônico
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DCCR	Delineamento Composto Central Rotacional
$DL_{50\ 24h}$	Dose letal para 50% dos náuplios após 24h de exposição
DQO	Demanda química de oxigênio
$g.mol^{-1}$	grama por molar
$hab.dia^{-1}$	Habitantes por dia
HCN	Ácido cianídrico
kDa	quilo Dalton
kg	quilograma
m/m	massa de soluto por massa da solução
$m^3.t^{-1}$	metro cúbico por tonelada
$mg.L^{-1}$	miligrama por litro
$mgO_2.L^{-1}$	miligrama por litro de oxigênio
mol	Molar
NBR	Normas Brasileiras
NTU	*Nefelometric Turbidity Unit* (Unidade Nefelométrica de Turbidez)
OMS	Organização Mundial da Saúde
PAC	Policloreto de alumínio
PAS	Sulfato de polialumínio
p/v	gramas de soluto na solução
pH	Potencial de hidrogeniônico
R^2	Coeficiente de determinação
rpm	Rotações por minuto
SABESP	Companhia de Saneamento do Estado de São Paulo
SDT	Sólidos Dissolvidos Totais
SST	Sólidos Sedimentáveis Totais
v/v	Volume por volume
$\mu L.L^{-1}$	microlitro por litro
α	Alfa – nível de significância

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 15

1.1 Justificativa 16

1.2 Objetivos 16

1.2.1 Objetivo Geral 16

1.2.2 Objetivos Específicos 16

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA 18

2.1 Produção de fécula de mandioca 18

2.2 Efluente gerado na produção de fécula de mandioca 22

2.3 Tratamento de efluentes de fecularia 24

2.4 Clarificação química, coagulantes e floculante 27

2.4.1 Reagentes de C/F inorgânicos 31

2.4.2 Policloreto de alumínio (PAC) 32

2.4.3 Doenças relacionadas à presença de alumínio no ambiente. 33

2.4.4 Reagentes de C/F orgânicos 34

2.4.5 Tanino 35

2.4.6 TANFLOC® e ACQUAPOL® 37

2.4.7 Vantagens e desvantagens dos coagulantes inorgânicos e orgânicos 38

2.4.8 Floculante POLYACQUA® A-100 39

2.5 Análise estatística 39

2.6 Ecotoxicidade de efluentes industriais 44

3. MATERIAL E MÉTODOS 47

3.1 Materiais 47

3.2 Coleta e Caracterização do efluente da fecularia de mandioca 47

3.3 Tratamento proposto nesta pesquisa 49

3.4 Ensaios de clarificação química no equipamento *Jar test* 49

3.5 Teste de ecotoxicidade com *Artemia salina*.....51

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO 52

4.1 Caracterização da manipueira 52

4.2 Planejamento experimental com delineamento fatorial fracionário 2^{4-1} com ponto central 53

4.3 Planejamento composto central rotacional (DCCR) 57

4.3.1 DCCR da clarificação química.....57

4.5 Validação experimental.....70

4.8 Testes de ecotoxicidade no efluente bruto e tratado.....73

4.9 Tratamento completo com clarificação química.....74

5. CONCLUSÃO.....80

6. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS 82

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 83

1 INTRODUÇÃO

A mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) é uma espécie de origem latino-americana e sua produção está voltada principalmente para o consumo humano (CAMILI, 2007). Desempenham uma elevada importância social como principal fonte de carboidratos para mais de 700 milhões de pessoas, principalmente nos países em desenvolvimento (OLIVEIRA, 2008). Segundo Brasília (2019), em 2018 foram colhidos 1.367.677 hectares de plantação com uma produção de 19.392.827 toneladas da raiz no Brasil.

A mandioca pode ser classificada em dois grupos sendo a mansa doce, de mesa, aipim ou macaxeira, que são aquelas cujo teor de ácido cianídrico (HCN) por quilo de raiz não ultrapasse a 50 $mgHCN.kg^{-1}$ e são consumidas após cozidas, fritas ou assadas; e a brava, amarga ou venenosa, de uso industrial, que tem teor de HCN a partir de 100 $mg.HCN.kg^{-1}$ (OLIVEIRA, 2013).

O processamento industrial da mandioca está relacionado à fabricação de farinha e à extração de fécula, gerando diversos resíduos que exigem diferentes disposições e tratamentos de acordo com o nível tecnológico e econômico de cada empresa (CAMILI, 2007). A problemática da geração de resíduos industriais vem se agravando, principalmente pelo fato de que somente uma pequena parcela dos mesmos é tratada e descartada corretamente (SCHLLEMER, 2013). Os resíduos gerados na industrialização da mandioca são diversos, tais como casca, farelo e manipueira, que é o resíduo líquido (CAMILI, 2007).

Segundo Schllemer (2013), o termo “manipueira” não é comumente conhecido para designar esse resíduo líquido que contém açúcares, fécula, sais e outras substâncias orgânicas e inorgânicas, com composição química altamente variável.

Inúmeros processos de tratamento e/ou aproveitamento de resíduos orgânicos podem ser utilizados para minimizar os impactos ambientais de um efluente, tendo um destaque maior os processos biológicos. Também são utilizados alguns processos físicos e químicos, podendo destacar a sedimentação, flotação, filtração, coagulação, entre outros (CARDOSO, 2005). Os resíduos das diversas etapas de processamento, além de serem fontes de contaminação do meio ambiente, também podem ser considerados desperdícios de processo. A maioria das empresas que processam a mandioca desconhece o balanço de massa de seus processos produtivos, portanto, não possuem dados exatos qualitativos e quantitativos referentes às suas perdas sólidas e líquidas (AMARAL; JAIGOBIND; JAISINGH, 2007).

1.1 Justificativa

Entre os métodos disponíveis de tratamento de água e efluentes, a coagulação e floculação é considerado de baixo custo, simples, confiável e de baixo consumo de energia (OLADOJA, 2015). A sua aplicação inclui a remoção de espécies químicas dissolvidas e turbidez da água através da adição de coagulante à base substâncias químicas convencionais, tais como cloreto férrico ($FeCl_3$) e cloreto de polialumínio (PAC) (YIN, 2010). Existe, entretanto, uma forte evidência que relaciona o alumínio e alguns de seus derivados com o desenvolvimento demências (FLATEN, 2001). Desta forma é desejável substituir estes coagulantes químicos por outros naturais à base de vegetais, pois além de não terem metais em sua fórmula, alteram pouco o pH do líquido tratado e são altamente biodegradáveis (YIN, 2010).

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

Propor uma alternativa de tratamento do efluente de fecularia de mandioca com relação aos processos convencionais, estudando a sua tratabilidade por meio de clarificação química com os coagulantes/floculantes orgânicos da linha TANFLOC® SG e SH e os da linha ACQUAPOL® T-832 e Plus em comparação com o PAC.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar o efluente bruto de fecularia de mandioca de acordo com parâmetros da legislação ambiental vigente;
- Avaliar a influência das variáveis do processo (tempo e velocidade de mistura rápida/lenta, pH, dosagem de coagulante) durante a clarificação química por meio do método de planejamento fatorial fracionado;

- Obter as condições otimizadas do processo de clarificação química por meio da metodologia de planejamento DCCR (delineamento composto central rotacional);
- Avaliar o tratamento com a utilização dos coagulantes/floculantes orgânicos da linha TANFLOC® SG e SH e os da linha ACQUAPOL® T-832 e Plus em comparação policloreto de alumínio, analisando os parâmetros de pH, turbidez, demanda bioquímica de oxigênio, demanda química de oxigênio, sólidos dissolvidos totais, sólidos sedimentáveis totais e teste de ecotoxicidade com uso de *Artemia salina*.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Este capítulo aborda os seguintes itens:

- o processo industrial da produção da fécula de mandioca, a geração do efluente estudado e como é o seu tratamento nas fecularias tradicionais;
- conceituação do tratamento por clarificação química: apresentação dos coagulantes inorgânicos e orgânicos utilizados neste estudo, incluindo suas principais características;
- apresenta as análises estatísticas aplicadas aos planejamentos experimentais adotados;
- descreve o teste de ecotoxicidade com o microcrustáceo *Artemia salina*.

2.1 Produção de fécula de mandioca

Nos últimos anos, o amido advindo da mandioca vem sendo extraído industrialmente para fins comerciais e vem sofrendo avanços tecnológicos consideráveis (FÚRIO; ARIEIRA; GIMENES, 2005).

A fécula é o produto amiláceo extraído de raízes, tubérculos e rizomas. É insípida, insolúvel em água fria, embora a absorva, e quando aquecida entre 60°C e 75°C, gomifica (MATSUURA *et al.*, 2003). É o mais versátil e valorizado entre os produtos e subprodutos da mandioca (FIALHO; VIEIRA, 2013). Dela podem ser fabricados o polvilho-azedo, a tapioca, o sagu e o xarope de glicose, dentre outros (MATSUURA *et al.*, 2003). A fécula e seus derivados têm apresentado uma crescente competitividade em outros mercados, tais como de papel, embalagem, cola, mineração, têxtil e farmacêutica, indústria de fogos de artifício, fabricação de fósforos e embalagens biodegradáveis, além do aumento da participação no mercado dos amidos modificados, concorrendo com vantagens em mercados antes dominados pelo amido de milho (ALVES; VEDOVOTO, 2003).

Atualmente, o setor da fecularia tem optado por unidades fabris menores e geograficamente mais próximas da produção de raiz por dois motivos: grande volume de resíduos gerados do processo industrial, sendo que o custo de tratamento e gerenciamento aumenta com a escala da unidade e o custo de transporte da matéria-prima. Sendo este último

o fator mais importante para determinar a distância máxima de compra da mandioca *in natura* (ALVES; VEDOVOTO, 2003).

Segundo Fúrio, Arieira e Gimenes (2005), o processamento do amido consome uma quantidade elevada de água, estimando-se um consumo de até 10 m^3 por tonelada de raiz, ou seja, entre 24 m^3 e 40 m^3 de água por tonelada de amido. De acordo com Pinto e Cabello (2011), o processamento industrial da mandioca gera grandes quantidades de resíduos sólidos e líquidos (média de 2,6m^3 de água de lavagem de raiz e 3,6m^3 de água de extração de fécula por tonelada de mandioca processada), que se não tratados adequadamente podem causar impactos ambientais negativos.

Soares e Silva (2018) relataram que entre janeiro e outubro de 2018 o volume de fécula exportada foi de 3.919.298 quilos de amido. Os principais compradores da fécula nacional são: Estados Unidos, Espanha, Costa Rica, Alemanha, Bolívia, Portugal, Reino Unido, Colômbia, Itália, Holanda, Paraguai e Moçambique. Neste mesmo período o país importou 9.462.463 quilos, o que resulta em uma balança comercial negativa de 5.543.165 quilos. Quando necessário, o mercado brasileiro importa amido principalmente dos Estados Unidos, Nicarágua, Paraguai, Tailândia e Vietnã.

De acordo com Matsuura *et al.* (2003), para um bom rendimento industrial, o teor de amido da raiz deve ser em média de 20% a 22%. Para uma indústria, este teor é o item que mais influência no rendimento industrial e no custo de produção.

Para sairmos da mandioca *in natura* e termos a fécula de mandioca em boa qualidade em nossa mesa são necessárias 10 etapas produtivas (MATSUURA *et al.*, 2003; AMARAL; JAIGOBIND; JAISINGH, 2007):

a) **Recepção da matéria-prima**: o processo se inicia com a recepção e pesagem das cargas de raízes de mandioca. Após a identificação dos caminhões, os mesmos passam por uma vistoria onde é feito um *check-list* de recebimento e então se avalia o teor de amido. Em grande parte das fecularias utiliza-se um sistema de descarregamento por plataformas basculantes, onde o caminhão é basculado lateralmente ou longitudinalmente.
b) **Lavagem e descascamento:** as raízes são transportadas do depósito, via um sistema de rosca sem-fim, para o sistema de lavagem. Para a lavagem se gasta um elevado volume de água sob pressão reciclada do próprio processo, proveniente da centrifugação do amido. Pás raspadoras arrastam as raízes pela extensão do lavador, efetuando o descascamento através de raspagem. No processo é retirado somente o

tênue, que é a casca marrom. Esta mesma água volta para o processo de lavagem para auxiliá-la e economizar água limpa. Parte desta é destinada ao processo de tratamento de efluentes da fecularia.

c) **Trituração**: por processo de marteladas, as raízes são picadas em pedaços de até três centímetros de diâmetro, permitindo uma alimentação uniforme e desintegração mais eficiente. A mandioca triturada é conduzida através de roscas automáticas a um depósito, que controla a distribuição na quantidade de mandioca que será moída por hora e programada para as etapas seguintes ao processamento do amido.

d) **Desintegração**: realizada através do contato entre as raízes trituradas e um cilindro rotativo que funciona em alta velocidade (1200 a 1500 rpm.), conhecido por cevadeira, com lâminas dentadas ou marteletes que ralam a mandioca, causando rompimento celular e permitindo desintegração total e homogeneidade de dimensões, com consequente liberação do amido. O material ralado (massa) é bombeado para as peneiras cônicas rotativas, para a extração e peneiramento.

e) **Extração e peneiramento**: tem como finalidade separar o amido das fibras (bagaço) da mandioca. A extração é efetuada em peneiras cônicas rotativas (com peneiras de malha de 100 a 220 mesh e velocidades de 1200 a 1400 rpm). A água fornecida nesta etapa é 50% de água proveniente das centrífugas e 50% de água limpa que entra em contracorrente (esguichos) para melhor separar o amido da polpa. O amido líquido, resultante da extração, segue para a etapa seguinte, que é a concentração. E as fibras separadas do amido seguem para outras peneiras cônicas rotativas com malhas mais finas, para conseguir maior extração de amido. Finalmente, as fibras separadas pelas peneiras cônicas rotativas são armazenadas em um tanque pulmão e então destinadas para seu descarte correto.

f) **Concentração**: o amido, também chamado de “leite de amido”, obtido após a extração, é purificado com a adição de água limpa e depois centrifugado em máquinas centrífugas para a retirada dos amidos solúveis, água vegetal e partículas estranhas. Nesta etapa, devido à retirada do excesso de água, ocorre também a concentração do amido. O “leite de amido” é encaminhado então para o hidrociclone, onde ocorrerá a purificação. Para a realização deste processo utiliza-se 100% água limpa, mas após ela o seu efluente é destinado ao processo de lavagem das mandiocas. Este efluente é liberado por torneiras que deságuam em canaletas no piso que por bombeamento serão destinados à etapa b.

g) **Purificação**: nos hidrociclones ocorre a purificação do amido e clareamento, retirando-se a polpa restante que os processos anteriores não conseguiram retirar, com o uso de água limpa. Nesta etapa ocorre também uma pequena concentração do "leite de amido", devido à retirada de impurezas e de uma pequena quantidade de água. O "leite de amido" é armazenado em um tanque pulmão, seguindo para o processo de desidratação e secagem.

h) **Desidratação e secagem**: o amido concentrado é bombeado do tanque pulmão para um desidratador rotativo, conhecido por "*Peller*," dispositivo que funciona girando uma cesta de filtragem em um eixo. Devido ao princípio da força centrífuga, os sólidos (amidos) se separam dos líquidos por diferença de densidade e devido à sua alta velocidade de rotação permite que o sólido suspenso no "leite de amido" assente na superfície interna da cesta. Após esse processo, o amido suspenso é descarregado por raspagem, seguindo para a secagem.

i) **Secagem**: o amido desidratado segue por uma rosca automática que dosando-o para um secador a vapor, e a quantidade dosada é controlada pela velocidade da rosca. O produto é conduzido e seco por uma corrente de ar quente. A separação do ar e amido é feita em ciclones. Ao final do processo, o amido seco tem uma umidade de 11 a 14 % e é armazenado em silos.

j) **Embalamento**: finalmente o amido é transportado através de roscas para um classificador e posteriormente para a ensacadeira, a qual descarrega em sacos valvulados de 14, 25 ou 40 kg. O operador retira os sacos da ensacadeira e os pesa em uma balança de precisão para conferência da tara. Além disso, o amido pode ser envasado em *Big Bags* de 800 ou 1200 kg, de acordo com a ordem de produção.

A Figura 1 apresenta um fluxograma do processo de fabricação da fécula. Neste fluxograma, as linhas cheias demonstram o passo a passo do processo de fabricação e a entrada de água limpa no sistema e as linhas pontilhadas demonstram os pontos de saída de resíduos sólidos ou de efluentes, bem como o seu reuso.

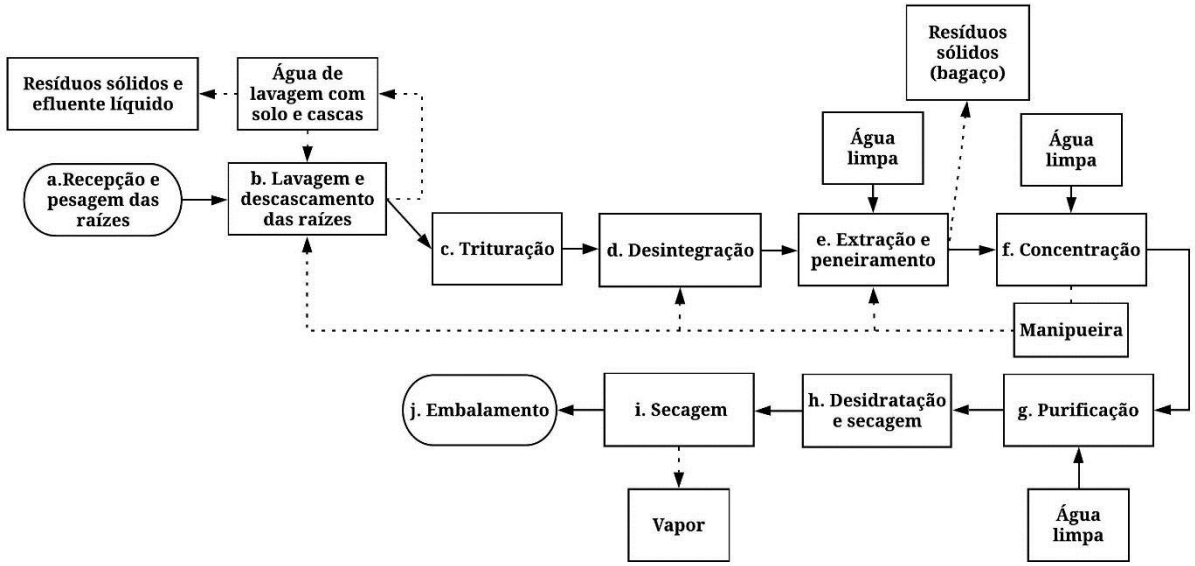


Figura 1: Fluxograma da fabricação da fécula de mandioca.
Fonte: Autoria própria

2.2 Efluente gerado na produção de fécula de mandioca

De acordo com Pinto e Cabello (2011) o processamento industrial da mandioca gera grandes quantidades de resíduos que causam sérios problemas ambientais. Por exemplo, uma fábrica de tamanho médio com capacidade nominal de processamento de raiz de aproximadamente 250 toneladas/dia (ALVES; VEDOVOTO, 2003) resulta em enormes quantidades de resíduos sólidos (cascas, fibras, bagaço e outros materiais sólidos) e líquidos (manipueira, água vegetal ou manipueira diluída) (CREMONEZ *et al.*, 2013).

Na fabricação de fécula ou amido de mandioca, a quantidade total de água utilizada é cerca de 3 a 7 $m^3.t^{-1}$ de raiz processada, dependendo da reutilização ou não dos seus efluentes (KUCZMAN, 2007; LAMAISON, 2009). A produção da água residuária de fecularia é de aproximadamente 2,5 a 5 $m^3.t^{-1}$ de raiz processada sendo que a maior parte é proveniente da prensagem e lavagem do amido, resultando na manipueira propriamente dita ou água vegetal (CEREDA, 2001; SILVA *et al.*, 2005; LAMAISON, 2009).

A Figura 2 demonstra que em média, para cada tonelada de raiz de mandioca processada, são produzidos entre 250 a 280 kg de fécula de mandioca e são produzidos de 20 a 50 kg de cascas, e entre 20 e 50 kg de bagaço, sendo que estes são destinados à alimentação de ruminantes (KUCZMAN, 2007; SANTOS, 2016). Nesta figura, as linhas cheias demonstram o passo a passo do processo de fabricação e a entrada de água limpa no sistema e

as linhas pontilhadas demonstram os pontos de saída de resíduos sólidos ou de efluentes, bem como o seu reuso.

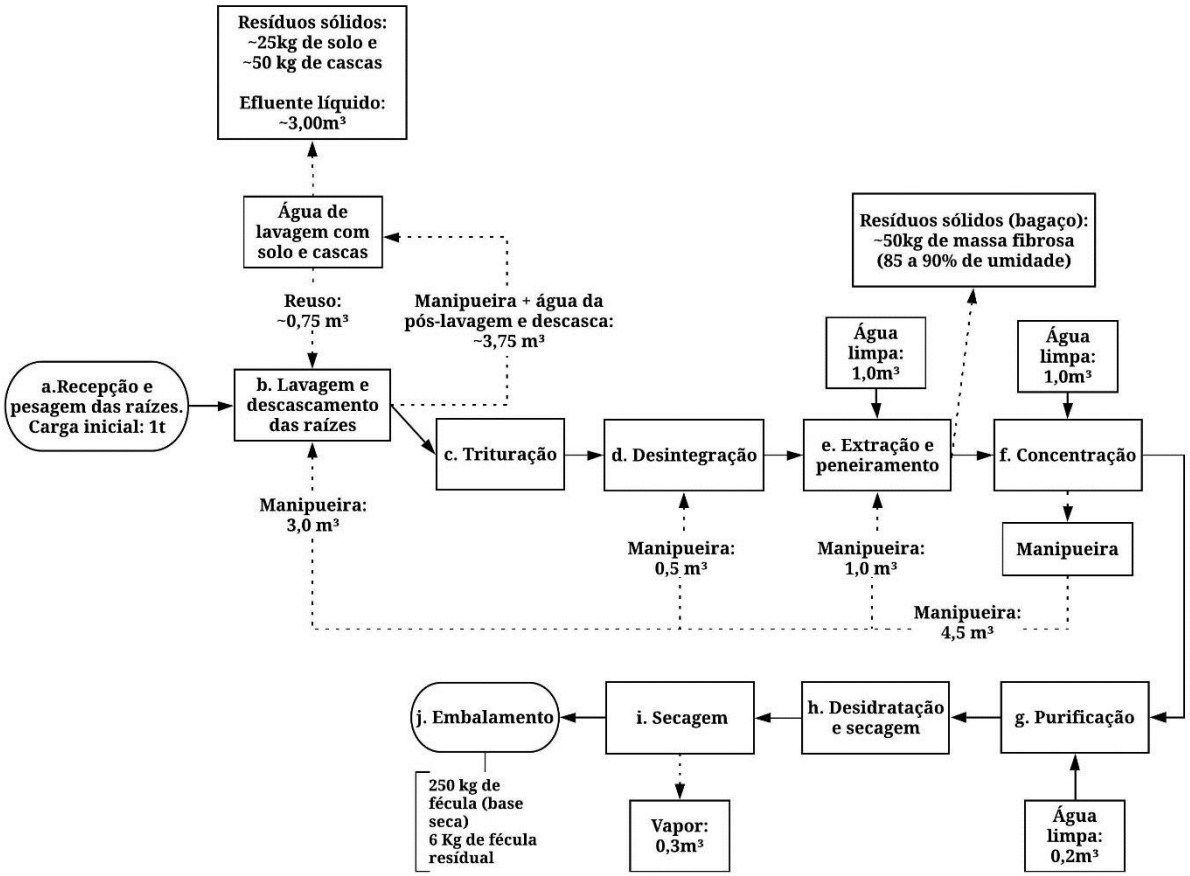


Figura 2: Balanço de massa da industrializado da mandioca para obtenção da fécula.
Fonte: Autoria própria

Cereda (2001), Cremonez *et al.* (2013) e Garcia *et al.* (2014) relataram que tanto a qualidade quanto a quantidade dos resíduos variam amplamente em função de uma série de fatores: modo de cultivo, idade da planta, tempo após a colheita, tecnologia utilizada no processamento da mandioca, etc.

A manipueira, que em tupi-guarani significa "o que brota da mandioca", é o resíduo líquido leitoso rico em açúcares, de cor amarelo-claro constituído da mistura da água captada pela indústria com o líquido de constituição da raiz de mandioca (PINTO, 2008), e mesmo sendo uma diluição, apresenta alta carga orgânica (CEREDA, 1994).

Quando o tecido vegetal da mandioca é dilacerado ou triturado para a extração do amido, o glucosídeo linamarina (β-glicosídeo de acetonacianidrina) é hidrolisado pela linamarase, resultando em glicose e hidroxinitrila. Esta, quando catalisada pela enzima liase, transforma-se em HCN e nas cetonas correspondentes (CEREDA, 2001). Mesmo que esta

reação possa não ocorrer na mandioca, enzimas presentes no trato digestivo dos animais e humanos possuem a capacidade de efetivá-la, o que pode levar a sintomas de intoxicação à morte, dependendo da quantidade ingerida (CONCEIÇÃO *et al.*, 2013), aumentando ainda mais o seu potencial poluidor (CEREDA, 2001). Devido a isto, a manipueira tem seu aproveitamento limitado (GARCIA *et al.*, 2014).

Em termos de concentração de matéria orgânica, a demanda química de oxigênio (DQO) da manipueira de fecularia, levando-se em conta a água de lavagem e a água vegetal, é em torno de 6.000 a 15.000 $mgO_2.L^{-1}$, podendo chegar a 25.000 $mgO_2.L^{-1}$, o que corresponderia, em termos comparativos, à poluição causada por 460 $hab.dia^{-1}$ (KUCZMAN, 2007). Na manipueira de farinheira, a concentração da manipueira em termos de DQO são maiores, em torno de 20.000 $mgO_2.L^{-1}$, três vezes maior do que a manipueira proveniente do processamento da mandioca a fécula em uma média geral (LAMAISON, 2009).

Além disto, ela contém nutrientes como nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio, magnésio, enxofre, zinco, manganês, ferro e sódio, com predominância do íon potássio dentre os constituintes minerais (PALMA, 2016).

Estas características químicas conferem à manipueira um potencial poluidor muito alto. Caso seja disposta no solo, ela aumentará a salinidade e diminuirá o pH, alterando o equilíbrio iônico, pois a predominância do íon potássio dentre os constituintes tem implicação direta no desequilíbrio dos cátions no solo, acarretando prejuízo à vida microbiana do solo o que ocasiona na contaminação de águas subterrâneas, o impacto ambiental negativo será ainda maior (PALMA, 2016).

De modo a evitar o descarte da manipueira *in natura* no meio ambiente de forma indiscriminada e ao mesmo tempo aproveitar suas características, ela pode ser empregada em diversos fins, como fertilizante natural, pesticida no controle de pragas e insetos, produção de vinagre e sabão para uso doméstico e comercial, fabricação de tijolos ecológicos e como substrato para a produção de biosurfactantes e biocombustíveis (CEREDA, 2001; SALVADOR *et al.*, 2012; GARCIA *et al.*, 2014).

2.3 Tratamento de efluentes de fecularia

A preocupação com a correta destinação dos resíduos industriais tem se tornado uma pauta importante quando se fala em meio ambiente e vem sendo discutida em todo o mundo.

Isto tem feito com que pesquisadores procurassem alternativas para redução e minimização do provável impacto que este material venha a causar ao meio ambiente (PRADO; PAWLOWSKY, 2003).

O agronegócio muitas vezes enxerga a pauta ambiental ainda de forma tímida ou até inexpressiva quando comparada com as relações comerciais (GUIMARÃES; TEIXEIRA; SANTOS, 2014). Como visto, os subprodutos do processamento da mandioca podem ser qualificados com grande potencial poluidor-degradador ao meio ambiente, fato este devido à grande concentração de matéria orgânica, elementos precursores do ácido cianídrico, além do grande volume de material que é descartado (COLIN *et al*., 2007; PINTO; CABELLO, 2007; CASSONI; CEREDA, 2011; CREMONEZ *et al*., 2013; GUIMARÃES; TEIXEIRA; SANTOS, 2014).

Os sistemas para tratamento de resíduos são os mais variados, tais como a bioconversão, tecnologia de membranas; digestão anaeróbica; reatores de leito fixo e muitos outros processos e tecnologias (FERNANDES JÚNIOR, 2001; PRADO; PAWLOWSKY, 2003). No caso da fécula de mandioca, pesquisas sobre tratamento indicam os processos biológicos como uma alternativa simples, econômica e eficiente (PINTO; CABELLO, 2011).

Apesar da existência de todos estes sistemas e tecnologia para tratamento de efluentes e demais resíduos, a indústria da mandioca faz parte de um setor que ainda não permite grandes investimentos em tecnologias para tratamento de efluentes, assim opta-se na grande maioria das vezes pelo uso de lagoas de estabilização que é um processo dito simples e relativamente barato, comparado a outras indústrias que adotam tecnologias mais avançadas (PRADO; PAWLOWSKY, 2003).

O sistema de tratamento tradicional de efluentes originados da mandioca é composto de um pré-tratamento realizado por um gradeamento que pode ser via peneira de separação giratória (PINTO; CABELLO, 2007), de modo a separar os materiais particulados grosseiros e não solúveis como, cascas, fibras e areia do efluente líquido e um decantador de sólidos que retirará do efluente o material mais fino como a terra advinda da lavagem das raízes, além de aumentar a vida útil dos processos de tratamento seguintes (PARIZOTTO, 2002).

Após a passagem pelo pré-tratamento, normalmente, as fecularias utilizam lagoas de estabilização em série (CAMPOS *et al*., 2006), que são utilizadas em fábricas de toda Tailândia, Brasil, Vietnã e Índia (UBALUA, 2007), pois é um processo eficiente, sobretudo reduzindo a carga orgânica, uma vez que cada lagoa apresenta características e funções distintas (NUNES, 2012). Elas podem ser classificadas como lagoas anaeróbias, facultativas, facultativa aerada, aeradas de mistura completa, decantação e maturação (NUNES, 2012). Em

vista do alto conteúdo orgânico de resíduos de mandioca, a lagoa anaeróbica é a preferida para o tratamento (UBALUA, 2007).

Em seus estudos, Motta (1985) atestou a possibilidade de tratar a manipueira por digestão anaeróbica. O processo de digestão ocorre em etapas distintas: hidrólise, acidogênese, acetogênese e finalmente a metanogênese onde forma-se o metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2) que é produzido por bactérias acetotróficas, onde o biogás é liberado (CREMONEZ *et al.*, 2013).

Para aproveitamento do biogás, algumas fecularias estão instalando uma manta sobre a lagoa criando um sistema de biodigestor (GUIMARÃES *et al.*, 2017). O biodigestor mais comum neste setor é o tipo Canadense. Trata-se de uma caixa de carga feita em alvenaria ou escavada no solo e com largura maior que a profundidade, para uma maior área de exposição ao sol, possibilitando em uma grande produção de biogás e totalmente vedado com uso de material plástico maleável, para o armazenamento do gás, além de pontos da entrada de saída dos efluentes e de saída do metano e gás carbônico (FRIGO *et al.*, 2015). De acordo com Monteiro (2015), a degradação anaeróbia é influenciada por diversos fatores que podem interferir diretamente no processo como: impermeabilidade ao ar, temperatura, pH, nutrientes e elementos de natureza tóxica vindo no efluente a ser tratado.

O uso desse sistema poderá trazer dois potenciais benefícios (GUIMARÃES; TEIXEIRA; SANTOS, 2014):

- econômico: redução na quantidade de lenha utilizada para aquecimento da caldeira;
- ambiental: queimando-se o CH_4, mitigam-se os seus impactos ambientais, pois ele é 21 vezes mais poluente que o CO_2 para efeitos de aquecimento global.

A composição do biogás gerado no processo de degradação anaeróbia varia conforme as características do resíduo a ser tratado, as condições de sua operação e do tipo de empregado (CREMONEZ *et al.*, 2013). Segundo Souza *et al.* (2010), a composição média do biogás varia entre 60% a 80% de metano (v/v), 20% a 40% de dióxido de carbono (v/v), além de outros gases em menores proporções, como sulfetos, nitrogênio, monóxido de carbono e hidrogênio.

De acordo com Jesus (2015), há duas maneiras de aproveitamento do biogás: a primeira consiste na queima direta, para obtenção de calor a ser utilizado nas caldeiras, e a segunda, a conversão de biogás em eletricidade, via termoelétricas. Leite; Ferreira; Mello (2015) relataram que as fecularias reduzem até 70% do consumo de lenha somente aproveitado o biogás gerado.

As lagoas facultativas apresentaram redução adicional de carga poluidora, contribuindo para maior eficiência total do sistema (CAMPOS *et al.*, 2006).

A legislação ambiental é muito complexa. Ao se falar de tratamento de efluentes industriais necessita-se conhecer os padrões de lançamento dos efluentes para diversas situações (GIORDANO, 2004). No Estado de São Paulo, por meio do decreto nº 8.468 de 08 de setembro de 1976, o controle é realizado utilizando-se a DBO como parâmetro, onde é exigida no artigo 18º, inciso 5, a redução de carga orgânica de 80% ou que a ela apresente concentração máxima de $60mgO_2.L^{-1}$ (SÃO PAULO, 1976). A resolução CONAMA 430, de 13 de maio de 2011, é menos restritiva e exige remoção mínima de 60% de DBO. Tanto na legislação estadual quanto na federal, o pH do efluente deve estar no intervalo de 5 a 9 para lançamento no corpo receptor. Para a redução da turbidez, a Resolução Conama nº 357, de 18 de março de 2005, exige o máximo de 100 NTU após o tratamento para todas as classes de rios, exceto classe 1, onde o limite é 40 NTU.

Estudos de Pinto e Cabello (2007) concluíram que a proposta do tratamento anaeróbio da manipueira de fecularia em biodigestores anaeróbios com separação de fase, sem correção do pH e controle da temperatura é viável para a redução de DQO, sólidos voláteis e sólidos totais, porém, devem ser avaliados outros parâmetros em comparação com a legislação, para lançamento em corpo hídrico.

Assim o lançamento das águas residuais de fecularias de mandioca em corpos hídricos sem um prévio tratamento pode ocasionar sérios problemas de poluição ambiental, alterando as propriedades físicas, químicas e biológicas das águas, a fauna ictiológica e a flora local, podendo até mesmo deixar comunidades inteiras sem água para abastecimento (LEITE; FERREIRA; MELLO, 2015).

2.4 Clarificação química, coagulantes e floculante

De acordo com Twort; Ratnayaka e Brandt (2000), a clarificação química é a união de vários processos delicados e quimicamente complexos, que ocorrem em separado, cujo objetivo é remover contaminantes da água, por meio de três estágios na seguinte ordem: (1) adição de substâncias químicas à água ou efluente e sua mistura completa, (2) coagulação e floculação, ou formação de um precipitado que se aglutina e forma um floco e, (3) sedimentação.

Devido à sua simplicidade, eficácia e baixo consumo de energia, o processo de coagulação/floculação (C/F), método físico-químico, é considerado uma das mais importantes formas de tratamento de efluentes industriais, sendo amplamente utilizada na indústria nas últimas décadas (LÓPEZ-MALDONADO *et al.*, 2014; OLADOJA, 2015; ZAHRIM *et al.*, 2017; CHOY *et al.*, 2017). De acordo com Bratby (2006), a C/F é a técnica mais usada para pré-tratar água bruta e efluente industrial. O seu principal objetivo é a redução da turbidez das águas residuais, devido principalmente à presença de partículas suspensas, chamadas coloides, cujo tamanho varia entre 0,01 e 100 µm (AL-ASHEH; AIDAN, 2017; SANTOS *et al.*, 2018; MOHAMMED; SHAKIR, 2018), assim como remover cor, cistos e oocistos, bactérias, matéria biológica, vírus e muitas outras substâncias orgânicas de origem natural e industrial (TWORT; RATNAYAKA; BRANDT, 2000; OLADOJA, 2015) através da separação sólido-líquido.

Os termos coagulação e floculação podem ser confundidos como tendo o mesmo significado, mas na verdade são dois processos diferentes. Na coagulação o reagente inorgânico, orgânico ou composto é misturado completamente em grande velocidade ao líquido (água ou efluente industrial) e são formadas várias partículas com cargas positivas que adsorvem os coloides carregados negativamente, através de um processo de neutralização de cargas que ocorre em baixas dosagens de coagulantes e em fração de segundos (OLADOJA, 2015; OLADOJA *et al.*, 2017), conforme pode ser visto o processo simplificado na Figura 3. Neste processo, quando o reagente é adicionado à água ou efluente, ocorre a hidrólise, a polimerização e a reação com a alcalinidade, formando hidróxidos comumente chamados de gel, compostos de íons positivos (ROEHRS, 2007).

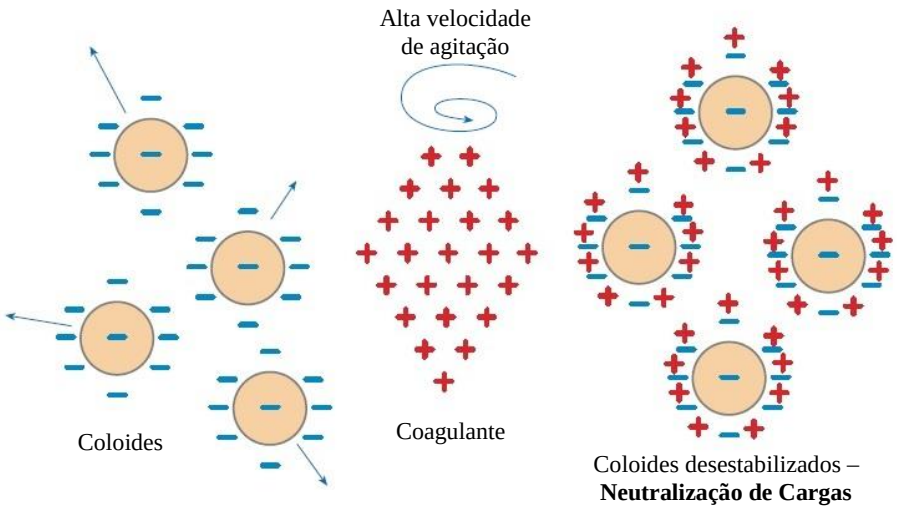


Figura 3: Processo simplificado de coagulação de coloides via neutralização de cargas.
Fonte: Modificado de DWQR (2015)

A desestabilização pode ser obtida por um ou mais dos seguintes mecanismos, após a adição de um agente coagulante: compressão da dupla camada elétrica, adsorção e neutralização de carga, adsorção e ponte interpartícula (TZOUPANOS; ZOUBOULIS, 2008; TEH *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2017).

No processo de varredura, necessita-se de um excesso de coagulante e ocorre em cerca de 1 a 7 segundos, produzindo mais lodo do que a neutralização de carga, mas a remoção de material é melhor (TWORT; RATNAYAKA; BRANDT, 2000).

Di Bernardo e Dantas (2005) e Oladoja (2015) tratam a compressão da dupla camada elétrica quando se introduzem sais mais simples e ocorre o aumento da densidade de cargas na camada difusa e a diminuição da esfera de influência das partículas. Estes mesmos autores descrevem a adsorção e neutralização com um mecanismo muito importante quando se aplica a filtração direta, pois nela não existe necessidade de produção de flocos, pois as partículas desestabilizadas serão retidas com uso de filtros. A adsorção e formação de pontes envolve o uso de polímeros de grandes cadeias moleculares que funcionam como pontes entre a superfície à qual estão aderidos e outras partículas.

De acordo com Oladoja *et al.* (2017) um coagulante deve possuir características que lhe permitam operar usando qualquer um dos mecanismos de coagulação:

- alta densidade de carga – relacionado ao modo de compressão de camada dupla ou neutralização de carga do mecanismo de coagulação, pois sem esta característica estes processos não ocorrerão;
- estrutura esquelética macromolecular – importante para que mecanismo de adsorção e ponte entre em vigor;
- formação de espécies insolúveis - necessário para que o processo de varredura tenha efeito.

A mistura rápida (ou *flash*), que varia de 75 a 700 rpm por 0,5 a 3 minutos (LEE *et al.*, 2012), é usada na coagulação para dispersar o reagente no meio líquido de forma mais uniforme possível e promover taxas de colisão subsequentes entre as partículas neutralizadas de carga de forma que o material coloidal é desestabilizado e aglomerado em flocos sedimentáveis (DEMPSEY; GANHO; OMELIA, 1984; BRATBY, 2006).

Entre muitos fatores, o tipo de coagulante, a sua dosagem, o pH do efluente, a mistura, a temperatura e o tempo de retenção podem influenciar o processo de coagulação (TWORT; RATNAYAKA; BRANDT, 2000, LEE *et al.*, 2012; SUBRAMONIAN; WU; CHAI, 2015). A diminuição da temperatura aumenta a viscosidade do coagulante, o que pode resultar em uma

fraca condição de mistura que pode levar a sua distribuição não homogênea (LEE *et al.*, 2012).

O tamanho, a força e a estrutura dos flocos formados durante a coagulação são vitais para as unidades de separação subsequentes, como sedimentação, flotação e filtração (ZHANG *et al.*, 2013).

A segunda etapa do processo (floculação) é a fase onde as partículas desestabilizadas na coagulação são ligadas por ligação de hidrogênio ou forças de *Van der Waals* para formar os flocos (TWORT; RATNAYAKA; BRANDT, 2000). Ela é geralmente obtida por um processo contínuo, mais lento que o anterior, para que possa ocorrer uma mistura suave do floco com o líquido do meio (ZHANG *et al.*, 2013).

Na floculação, o tamanho, a estrutura e a força do floco são também fatores operacionais vitais na separação de partículas (ZHANG *et al.*, 2013). Os flocos gerados por coagulantes poliméricos tendem a ser mais resistentes à quebra durante a agitação (WANG *et al.*, 2017).

A coagulação geralmente se completa em um período de tempo muito curto, enquanto a floculação ocorre durante um período maior que varia de 10 a 45 minutos (TWORT; RATNAYAKA; BRANDT, 2000; TZOUPANOS; ZOUBOULIS, 2008) de agitação lenta com velocidades entre 30 a 150 rpm (LEE *et al.*, 2012), conforme pode ser visto na Figura 4. Zhang *et al.* (2013) é enfático ao dizer que um tratamento de efluentes via C/F só trará bons resultados se a floculação for precedida de uma boa coagulação.

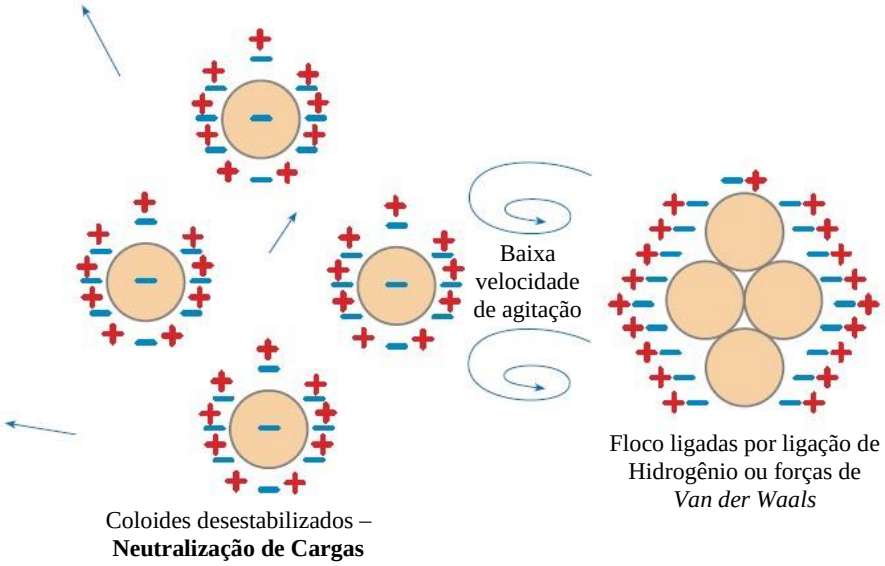


Figura 4: Processo simplificado de floculação de coloides desestabilizados.
Fonte: Modificado de DWQR (2015)

Dois tipos gerais de floculação foram identificados por Tzoupanos e Zouboulis (2008): a micro-floculação ou floculação pericinética, onde a agregação de partículas acontece pelo movimento térmico de moléculas de fluido (movimento browniano), e macro-floculação ou floculação ortocinética, na qual a formação dos flocos é provocada pela velocidade e mistura na suspensão.

Na floculação, os mesmos fatores que alteram a coagulação podem também afetá-la. Outra característica importante é a qualidade do efluente que interfere diretamente nesta fase do tratamento (SARITHA; SRINIVAS; VUPPALA, 2015).

A última fase do processo de C/F é a sedimentação que ocorre com a interrupção total dos movimentos e onde irá ocorrer a separação sólido-líquido pela ação simples da força da gravidade. Quanto mais prolongada for esta fase, melhor será a retirada dos agentes contaminantes. Sugere-se que ela tenha no mínimo 10 minutos de duração (AL-ASHEH; AIDAN, 2017).

Os produtos químicos convencionais mais utilizados no tratamento de efluentes líquidos industriais via C/F podem ser classificados em dois grandes grupos, sendo: aditivos inorgânicos minerais e sais metálicos, e materiais poliméricos orgânicos que são usados como floculantes (SANTOS *et al.*, 2018). Os coagulantes mais usados no tratamento de águas residuais são os inorgânicos, tais como os sais de alumínio e ferro trivalente. O desempenho e custo destes coagulantes já foram comprovados (WOLF *et al.*, 2015).

As principais desvantagens do uso de coagulantes ocorre quando este tipo de tratamento é proposto para unidades fabris mais simples, pois o custo pode ser mais alto que outros tipos de tratamento e além do que a necessidade de dosagem precisa e o seu monitoramento frequente (DWQR, 2015). Isto é necessário, pois os coagulantes precisam de equipamentos de dosagem precisos para funcionem eficientemente e a dose necessária depende da qualidade do efluente que pode variar rapidamente.

2.4.1 Reagentes de C/F inorgânicos

Os sais de alumínio são amplamente utilizados no tratamento de águas superficiais como coagulantes para reduzir os níveis de matéria orgânica, cor, turbidez e micro-organismos (WHO, 2011). A China foi o primeiro consumidor de alumínio do mundo para o tratamento da água. Mundialmente, os coagulantes metálicos (sais férricos) têm sido utilizados no tratamento das águas desde 1880 (CHOY *et al.*, 2014).

Apesar da grande vantagem do uso deste tipo de coagulantes, eles têm um grande entrave que seria a possibilidade de liberar alumínio no efluente tratado. Para Kimura *et al.* (2013), a concentração residual de alumínio remanescente em água tratada com coagulantes a base deste metal é influenciada por muitos fatores, sendo que o controle do pH é fundamental para minimizar esta situação. Para estes autores, o pH da reação em torno de 6,5 é uma boa estratégia para minimizar as concentrações residuais de alumínio. Focar apenas neste fato não é uma prática muito boa, pois pH ácido tende a corroer as redes de distribuição e nem todas as plantas de tratamento tem condição de corrigi-lo constantemente.

De acordo com Teh *et al.* (2016), os coagulantes à base de alumínio pré-oxigenados, como o policloreto de alumínio (PAC) e o sulfato de polialumínio (PAS), têm sido amplamente utilizados nas últimas duas décadas, pois eles são capazes de funcionar em uma ampla faixa de pH e temperatura.

Apesar da eficácia desses produtos já ser reconhecida, existem, no entanto, desvantagens associadas ao uso destes como coagulantes, tais como: ineficácia em baixa temperatura, custos de aquisição relativamente altos, produção de grandes volumes de lodo e o fato de que eles afetam significativamente o pH da água tratada, além de fortes evidências que ligam os coagulantes à base de alumínio ao desenvolvimento de doenças neurológicas (YIN, 2010).

2.4.2 Policloreto de alumínio (PAC)

Devido ao baixo desempenho de alguns coagulantes químicos em baixas temperaturas, o policloreto de alumínio (PAC) conquistou um mercado crescente devido à sua maior eficiência e menor consumo de alcalinidade (TWORT; RATNAYAKA; BRANDT, 2000; CHOY *et al.*, 2014).

De acordo com Constantino e Yamamura (2009), este reagente é um complexo poli-nuclear de íons de alumínio polimerizados, geralmente formulado como: $Al_n(OH)_mCl_{3\ n-m}$, combinado com pequenas quantidades de outros compostos. Como dito, ele tem como característica um consumo menor de basicidade frente a outros reagentes comuns como o cloreto de alumínio, e outros coagulantes tradicionais como o sulfato de alumínio, cloreto férrico e sulfato ferroso, causando assim uma menor variação do pH. Constantino e Yamamura (2009) e Zhang *et al.* (2013) relatam que o PAC nos processos de C/F apresenta as vantagens de taxas de coagulação mais eficientes em comparação com outros reagentes

inorgânicos por formarem flocos mais rapidamente, em tamanhos maiores e uniformes, resultando em uma sedimentação mais rápida com o uso de um volume menor de reagente em relação ao sulfato de alumínio.

O PAC realiza a C/F por meio da neutralização de cargas quando o pH do meio for menor do que 7,0 e por varredura nos valores finais de pH de 7,0 a 10,0 (TANG; XIAO; WANG, 2015; WEI *et al.*, 2015).

2.4.3 Doenças relacionadas à presença de alumínio no ambiente.

O alumínio (Al) é terceiro elemento mais abundante na crosta da Terra e tem Z = 13 com massa atômica 26,98 $g.mol^{-1}$ (ALMEIDA NETO; MACENA; OLIVEIRA, 2015).

Recentemente, vários fatores de origem natural ou antrópica, como chuvas ácidas e depósitos atmosféricos, passaram por uma diminuição no seu pH habitual e foram identificados como responsáveis pela grande quantidade de alumínio em águas naturais devido à sua dissolução, o que pode aumentar a concentração deste no ambiente (YANG *et al.*, 2011).

Estes mesmos autores alertam que o uso de coagulantes à base de alumínio pode levar ao aumento da concentração do metal na água tratada, ocasionando problemas relacionados à qualidade e suprimento da água potável para consumo humano e outros fins.

Nenhum organismo vivo tem necessidade fisiológica de alumínio para realizar o seu metabolismo, embora ele seja encontrado na água, nas plantas e no solo ou até mesmo nas embalagens de bebidas, pois até nelas pequenas quantidades do metal podem ser adsorvidas. Os humanos, devido à mudança no estilo de vida, estão expostos cada vez mais a muitas fontes de alumínio (ÇABUŞ *et al.*, 2014). Apesar disto, há pouca indicação de que o alumínio ingerido oralmente seja altamente tóxico para a nossa espécie, mesmo ocorrendo nos alimentos, na água potável e em muitos antiácidos (WHO, 2011).

Desde sua descrição original pelo médico neuropatologista alemão Alois Alzheimer em 1907, a doença ou mal de Alzheimer continua sendo um transtorno neurodegenerativo complexo, devastador e enigmático. (POGUE; LUKIW, 2016). Estes autores tratam que um conjunto de fatores genéticos, ambientais e uma série de mecanismos patogênicos altamente inter-relacionados tornou esta enfermidade em uma pandemia. Ela é a causa de mais de 60% dos casos de demência e é a quarta causa de mortalidade em idosos (GAUTHIER *et al.*,

2000). Sua pré-disposição é herdada como um distúrbio autossômico dominante (MCLACHLAN, 1995).

Çabuş *et al.* (2014) relata que o alumínio (alumínio sulfatado) na água da torneira causou alterações degenerativas nos neurônios de ratos, incluindo picnose, vacuolização, condensação da cromatina e diminuição do número de neurônios, além de aumentar o estresse oxidativo em várias áreas do cérebro destes animais.

Walton (2013) diz que a principal razão para a deposição de alumínio em regiões do cérebro, afetadas pelo mal de Alzheimer, ocorre em regiões cerebrais com neurônios de alta atividade metabólica e altos requerimentos de ferro, pois o alumínio é semelhante em tamanho e carga elétrica, onde células endoteliais da barreira hemato-encefálica são incapazes de distinguí-los. O alumínio participa da formação de emaranhados neurofibrilares, que são formados por filamentos torcidos de outra proteína, em neurônios afetados pelo mal de Alzheimer em diversas regiões cerebrais.

Estudos de GAUTHIER *et al.*(2000) sugerem a possível presença de uma associação entre a exposição ao alumínio monométrico orgânico e o desenvolvimento do mal de Alzheimer.

Diversos outros estudos relatam a ligação entre o alumínio e o mal de Alzheimer: Rondeau *et al.* (2000), Flaten (2001) e Banks *et al.* (2006). Desta forma, para evitar o acúmulo de alumínio, o uso reduzido deste metal é de importância crucial, sendo assim o único fator na prevenção da sua toxicidade (NAYAK, 2002).

2.4.4 Reagentes de C/F orgânicos

A tecnologia verde, assim chamada por Oladoja (2015), é uma proposta ecologicamente correta que envolve eficiência energética, reciclagem, segurança e saúde, utilização sustentável de recursos renováveis. Assim, coagulantes de base biológica são vistos como uma tecnologia verde por apresentarem alta biodegradabilidade, não toxicidade e natureza não corrosiva (YIN, 2010; KONRADT-MORAES *et al.*, 2010; CHOY *et al.*, 2017)

Desta forma, a crescente conscientização sobre a toxicidade dos coagulantes inorgânicos tem incentivado a substituição dos mesmos por reagentes biodegradáveis (ANTOV, ŠĆIBAN; PRODANOVIĆ, 2012; SANTOS *et al.*, 2018). Neste contexto, os coagulantes orgânicos derivados de certos tipos de plantas (extrato de semente de mostarda e moringa, feijão, mandioca, arroz, goma de guar, compostos de cascas de árvores, por

exemplo) e animais (quitosana), são alternativas viáveis aos coagulantes inorgânicos (WOLF *et al.*, 2015).

Os coagulantes orgânicos são polímeros originados de polissacarídeos ou proteínas, e podem ser catiônicos, aniônicos, não iônicos ou mistos, e são frequentemente utilizados como auxiliares de floculação e agentes para desidratação de lodo. Seu uso como coagulante data de 2000 anos na Índia, África e China (NIQUETTE *et al.*, 2004).

A agregação de partículas pode ocorrer da mesma forma que nos reagentes inorgânicos, sendo que geralmente estão associados aos mecanismos de adsorção, neutralização de carga e adsorção e ponte interpartícula (YIN, 2010; KUMAR; OTHMAN; ASHARUDDIN, 2017).

2.4.5 Tanino

Tanino é um nome geral dado a grandes compostos de polifenol obtidos de materiais naturais, por exemplo, o extrato orgânico de casca e madeira de árvores como as do gênero *Acacia*, *Castanea* ou *Schinopsis*, e tem sido relatado como um excelente substituto para os coagulantes químicos (YIN, 2010). Trata-se de um polímero com alto peso molecular e solúvel em água (JORGE *et al.*, 2001; WOLF *et al.*, 2015). Esta característica confere a estes reagentes capacidade de auxiliar na coagulação, pois formam flocos grandes e pesados, todavia mais frágeis, e uma maior eficiência de floculação (EBELING; RISHEL; SIBRELL, 2005).

Os taninos podem ser classificados em duas categorias: taninos hidrolisáveis (contêm um núcleo central de álcool poli-hídrico, como glicose e grupos hidroxila) e não hidrolisáveis ou condensados (CHUNG *et al.*, 1998). Eles atuam nos sistemas coloidais com o sistema de neutralização de cargas formando ligações entre essas partículas, sendo este processo responsável pela formação de flocos (SANTOS *et al.*, 2018). A presença de grupos fenólicos no tanino indica claramente sua natureza aniônica, pois é um bom doador de hidrogênio, dando ao reagente uma capacidade maior de coagular coloides (YIN, 2010).

Este coagulante é o resultado de uma reação de *Mannich*, onde sais de amônio quaternário são inseridos na estrutura geral do tanino, a fim de dar caráter catiônico (OLADOJA, 2015; SANTOS *et al.*, 2018).

Ele tem como propriedade não alterar significativamente o pH da água tratada, ao mesmo tempo em que é efetivo em uma ampla faixa de pH, de 4,5 a 8,0 (MARTINEZ, 1996;

MARTINEZ *et al.*, 1997; CORAL; BERGAMASCO; BASSETTI, 2009; KONRADT-MORAES *et al.*, 2010). A sua eficácia como coagulante natural para o tratamento da água é influenciada pela estrutura química e pelo grau de modificação dos taninos, polimerização, que foi realizada (YIN, 2010).

Os taninos são quimicamente complexos e geralmente são retirados de uma matriz natural, sem uma purificação muito exaustiva, sendo difícil conhecer sua estrutura correta, embora abordagens prováveis possam ser encontradas em literaturas específicas (OLADOJA, 2015). A figura 5 apresenta uma estrutura básica deste elemento em solução aquosa.

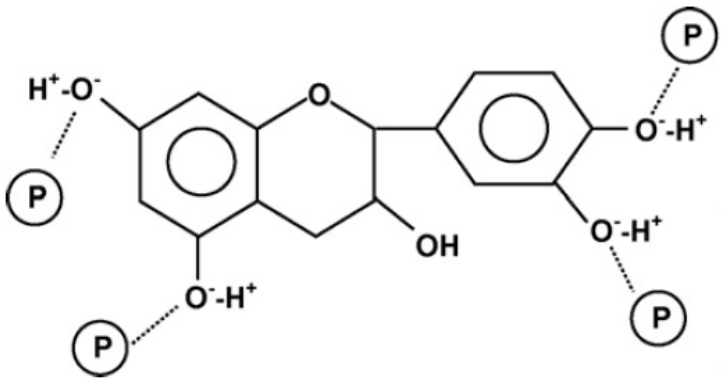


Figura 5: Representação esquemática da estrutura básica dos taninos em soluções aquosas e possíveis interações moleculares que induzem a coagulação (P).
Fonte: Modificado de YIN (2010).

O tanino extraído das cascas da Acácia Negra, *Acacia mearnsii* (De Wild), é comercializado com sucesso, pois seu efeito clarificador de água natural produz reduções significativas principalmente de parâmetros de cor e turbidez (SANTOS *et al.*, 2018), funcionando em diversos tipos de águas residuais. Portanto, não é surpreendente que os taninos tenham se tornado o primeiro coagulante natural vendido comercialmente (CHOY *et al.*, 2017).

Para a United States Environmental Protection Agency (2006), eles podem ser ingeridos e são "geralmente reconhecidos como seguros" para uso como aditivos alimentares em vários produtos.

De acordo com Jong *et al.* (1999), a avaliação da toxicidade de águas de abastecimento tratadas com taninos condensados de *A. mearnsii*, demonstrou que não houve alteração na curva de crescimento de ratos albinos, assim como não foram observadas alterações no fígado nem lesões duodenais em nenhum dos animais necropsiados. As

respostas obtidas no experimento indicam que níveis de taninos até 110 ppm (partes por milhão) não apresentaram nenhuma alteração toxicológica visível.

2.4.6 TANFLOC® e ACQUAPOL®

Os coagulantes da linha TANFLOC® são polímeros orgânico-catiônicos, com presença de nitrogênio quaternário (BELTRÁN-HEREDIA; SÁNCHEZ-MARTÍN; GÓMEZ-MUÑOZ, 2012), de origem essencialmente vegetal, que pode atuar como coagulante e/ou floculante (TANAC, 2008). Segundo o fabricante, TANAC S/A, os seus coagulantes não alteram o pH do efluente por não consumirem a alcalinidade do meio, e são efetivos para uma faixa de pH de 4,5 a 8,0 (FERREIRA, 2013).

De acordo com Hesse *et al.* (2016), o TANFLOC® SG é um produto à base de tanino, lixiviado da casca da arvore Acácia Negra, (*Acacia mearnsii* De Wild) (VAZ, 2009), modificado por um processo físico-químico. Com alto poder de floculação, contém estruturas flavonóides com peso molecular médio de 1,7 kDa, grupos como gomas hidrocolóides e outros sais solúveis. A sua produção industrial é protegida por patente de propriedade intelectual (US 6.478.986 B1), mas procedimentos semelhantes são referidos como reações baseadas em *Mannich*.

De acordo com Friderichs (2018), todos os produtos da TANAC S/A na forma de pó são 100% puros, com 5 a 7% de umidade dependendo das condições de estocagem.

Friderichs (2018) relata que a única diferença entre o TANFLOC® SG para o TANFLOC® SH é o processo produtivo, como temperatura e pressão, onde o TANFLOC® SH possui um grau de polimerização mais elevado, o que resulta em um floco de tamanho maior.

Outra marca de coagulante orgânico comercial é a ACQUAPOL® da empresa Acquaquímica®. Um dos seus produtos é o ACQUAPOL® T-832, coagulante catiônico, que de acordo com o site da empresa, é indicado para efluentes que necessitam de uma maior redução dos parâmetros em geral e redução de fósforo e demais contaminantes via desestabilização dos coloides por sua ação eletrostática (SETA, 2019). O ACQUAPOL® Plus se diferencia do T-832 somente pela concentração de tanino da sua solução (SETA, 2019). Os dois podem ser aplicados tal como apresentado ou diluído.

2.4.7 Vantagens e desvantagens dos coagulantes inorgânicos e orgânicos

Apesar da superioridade dos coagulantes químicos no tratamento da água turva, eles ainda estão em falta em termos de química verde, pois além de não se originarem de fontes renováveis, podem liberar metais, acarretando uma série de prejuízos à saúde e meio ambiente (CHOY *et al.*, 2014).

Choy *et al.* (2014) e Oladoja *et al.* (2017) apresentam outras desvantagens dos reagentes inorgânicos:

- produção de grandes volumes de lodo;
- altos custos de compra dos reagentes necessários para o tratamento;
- a grande influência no pH do efluente, que torna necessária a adição de produtos químicos auxiliares para a correção do pH;
- os impactos toxicológicos negativos das lamas que dificultam a descarga e gestão do lodo.

Em contraste com os coagulantes químicos, os coagulantes naturais são seguros, ambientalmente amigáveis, geralmente livre de substâncias tóxicas (alumínio principalmente), geram um volume de lodo até cinco vezes menor do que um coagulante químico, obtém-se um lodo com maior valor nutricional, de baixo custo, não consomem alcalinidade, proporciona economia extra de custos e não são corrosivos (YIN, 2010; KONRADT-MORAES *et al.*, 2010; CHOY *et al.*, 2014, OLADOJA, 2015; OLADOJA, 2017; KUMAR; OTHMAN; ASHARUDDIN, 2017).

O uso de coagulantes naturais à base de taninos, além de uma alternativa aos coagulantes químicos comumente utilizados (sulfato de alumínio e cloreto férrico) (BELTRÁN-HEREDIA; SÁNCHEZ-MARTÍN; GÓMEZ-MUÑOZ, 2012), tem a vantagem de gerar lodo biodegradável, ser de origem renovável (vegetal) e de baixa toxicidade (SANTOS *et al.*, 2018), corroborando com as características básicas de um coagulante natural.

A baixa toxicidade dos coagulantes orgânicos pode ser demonstrada nos estudos de Oladoja (2015) e Selesu *et al.* (2016), que não indicam riscos para a saúde com o uso de taninos, pois a dosagem semiletal em ratinhos foi determinada em 9.241mg.kg^{-1} enquanto no caso do alumínio a dosagem semiletal foi de 1.735 a 5.000 mg.kg^{-1}.

2.4.8 Floculante POLYACQUA® A-100

De acordo com SETA (2019), o floculante POLYACQUA® A-100 é um polímero aniônico originado da poliacrilamida com alto peso molecular. Ele pode ser usado como floculante no tratamento de água e efluente em processos de separação sólidos-líquido de vários segmentos industriais.

2.5 Análise estatística

Atualmente devido às necessidades da sociedade moderna, a pesquisa científica tem alcançado grandes avanços em diversos os campos da ciência, o que gera uma quantidade crescente de dados e informações, sendo que para a devida exploração e correto entendimento, a aplicação da análise estatística é indispensável (PEREIRA-FILHO; POPPI; ARRUDA, 2002).

A primeira aplicação do delineamento experimental data de 1930, na British Textile. Depois da Segunda Grande Guerra, ela foi introduzida na indústria e nos seus processos devido à sua grande eficácia, o que fez dela uma das principais ferramentas de aperfeiçoamento de processos (PAIVA, 2006).

O planejamento ou delineamento experimental representa um conjunto de ensaios estabelecidos com critérios estatísticos e científicos que objetiva determinar a influência de variáveis nos resultados de um dado processo (BUTTON, 2016). Com isso, pode-se determinar o número ideal de experimentos que resulta na redução da variabilidade de resultados, do tempo de análise e dos custos envolvidos, para que se obtenham resultados com o grau de confiabilidade estabelecido pelo pesquisador (DUARTE; MEOLA, 2007).

Os conceitos sobre planejamento experimental podem ser concentrados em três termos: qualidade, produtividade e competitividade (DUARTE; MEOLA, 2007), ou seja, segundo Montgomery (2013), estas técnicas são utilizadas basicamente para melhorar a qualidade dos produtos ou processos.

Dentre os tipos de planejamento experimental, o planejamento fatorial se destaca por permitir ao pesquisador avaliar simultaneamente o efeito de um número considerável de variáveis a partir de uma pequena quantidade de ensaios experimentais (PERALTA-ZAMORA; MORAIS; NAGATA, 2005), sendo que em cada réplica, todas as combinações

possíveis dos níveis de cada variável são examinadas (BARROS NETO; SCARMÍNIO; BRUNS, 1996).

De acordo com Button (2016) o planejamento fatorial apresenta outras vantagens tais como: determinam a confiabilidade dos resultados, realiza-se a pesquisa em etapas num processo interativo de acréscimo de novos ensaios, pode-se selecionar as variáveis que influenciam um processo com número reduzido de ensaios, representa-se o processo através de expressões matemáticas e elabora-se conclusões a partir de resultados qualitativos.

Quando comparados aos processos univariados, este apresenta desvantagens tais como o tempo gasto para otimização e a falta de avaliação acerca das interações entre as variáveis que afetam o processo em estudo (CUNICO *et al.*, 2008).

Em 1951, Box e Wilson desenvolveram a técnica do delineamento composto. Esta técnica reduz número de pontos experimentais, mesmo em tratamentos mais complexos, que utilizam todas as combinações dos fatores em estudo (PENTEADO, 2010), através de técnicas como a de confundimento, mistura entre variáveis em um mesmo nível e de repetição fracionada, onde o erro experimental é pequeno, as condições do experimento são mais facilmente controláveis e repete-se apenas um tratamento, no caso, o relativo ao ponto central (MATEUS; BARBIN; CONAGIN, 2001).

Primeiramente, em um planejamento experimental, realiza-se uma "filtragem" para escolha das variáveis realmente importantes para otimização do processo dentre aquelas que foram inicialmente elencadas (MATEUS; BARBIN; CONAGIN, 2001).

Após verificar variáveis independentes que provavelmente interferem no sistema, é preciso avaliar a metodologia experimental (tempo, custo, etc.); e as variáveis que não foram selecionadas devem ser fixadas durante todo o experimento (TEÓFILO; FERREIRA, 2006).

Teófilo e Ferreira (2006) dizem que em um planejamento fatorial são investigados as influências de todas as variáveis experimentais de interesse e os efeitos de interação na resposta ou respostas. Se a combinação de k fatores é investigada em dois níveis, um planejamento fatorial consistirá de 2^k experimentos. Os níveis dos fatores quantitativos são nomeados pelos sinais – (menos) para o nível mais baixo e + (mais) para o nível mais alto, porém o que importa é a relação inicial entre o sinal dado e o efeito obtido, não sendo um critério definido a nomeação dos sinais (TEÓFILO; FERREIRA, 2006).

O planejamento fatorial completo necessita de 2^k ensaios para sua execução, assim, sua desvantagem principal é o grande número de ensaios que devem ser realizados (CECON; SILVA, 2011) a cada fator adicionado ao estudo.

Nos casos de altas ordens, *k* maior que 4 ou 5, a realização dos ensaios via planejamento fatorial completo torna-se pouco produtiva (TEÓFILO; FERREIRA, 2006; PEREIRA-FILHO, 2017). Todavia, este tipo de planejamento experimental pode ser realizado com um número menor de experimentos e assim obter informações dos efeitos mais importantes retirando, em grande parte das vezes, as mesmas conclusões caso fosse realizado um fatorial completo (PEREIRA-FILHO, 2017).

Os planejamentos que apresentam estas características são conhecidos como planejamentos fatoriais fracionários. Este planejamento é descrito em frações 1/2, 1/4, 1/8, 1/16...$1/2^b$ de um planejamento 2^{k-b}, onde *k* é o número de variáveis e *b* é o tamanho da fração. O tamanho da fração influenciará no possível número de efeitos a serem estimados e, consequentemente, no número de experimentos necessários (LUNDSTEDT *et al.*, 1998).

Também é importante esclarecer que números de experimentos e número de condições experimentais são conceitos diferentes, visto que a quantidade de réplicas deve ser adicionada ao número de condições experimentais para fornecer o número de experimentos. Desta forma todos os ensaios e replicatas devem ser realizados de forma aleatória, visando evitar distorções estatísticas que venham a comprometer a qualidade dos resultados obtidos e dos efeitos calculados para as variáveis estudadas (GALDÁMEZ, 2002).

A análise de variância (ANOVA), o gráfico de probabilidade normal (distribuição normal) e a comparação de efeitos com uma medida independente da variabilidade são os métodos de avaliar efeitos e coeficientes significativos mais utilizados atualmente (TEÓFILO; FERREIRA, 2006). Utiliza-se o teste *t* (*distribuição de Student*), através do valor *p* ou *p-valor* para as avaliações de significância para a decisão estatística, tanto para efeitos como para coeficientes de modelos.

Para realizar a interpretação correta utilizando o *p-valor* é necessário compreender os testes de hipótese e significância. Em muitos casos, formula-se uma hipótese estatística com o propósito de rejeitá-la ou validá-la. Uma das hipóteses é considerada nula e representada por H_0, outra hipótese diferente desta é denominada hipótese alternativa ou H_1. Erro do tipo 1 consiste em se rejeitar a hipótese nula quando ela é verdadeira, e o erro do tipo 2 consiste em se aceitar a hipótese nula quando ela for falsa (PAIVA, 2006). Uma técnica de concluir o teste de hipótese é compara-lo ao *p-valor* do teste estatístico amostral com o nível de significância α, usualmente adota-se 5% ou 10%. O *p-valor* do teste estatístico amostral é o menor nível de significância para que se rejeite H_0. Assim, compara-se o *p-valor* com α, e se o *p-valor* for menor ou igual a α rejeita-se H_0, caso contrário H_0 é aceito.

Após a realização dos experimentos filtragem, através do planejamento fatorial fracionado, os fatores de alta significância são selecionados e uma metodologia de análise de superfícies de respostas pode ser executada com o objetivo de otimizar o experimento. No planejamento de experimentos, otimizar significa encontrar os valores das variáveis que irão produzir a melhor resposta dentro daquilo que foi desejado, ou seja, encontrar a região ótima na superfície de resposta definida pelos fatores (TEÓFILO; FERREIRA, 2006).

A metodologia do planejamento composto central rotacional (DCCR) consiste em um grupo de procedimentos, estatísticos e matemáticos, que podem ser usados no estudo das inter-relações entre uma ou várias respostas (variáveis dependentes) com inúmeros fatores (variáveis independentes) (BARROS NETO; SCARMÍNIO; BRUNS, 1996). Ele é constituído de três fatores: o composto central completo com o menor número possível de pontos 2^k, uma parte axial ou estrela nos níveis -α e + α, $\alpha = \sqrt[4]{2^K}$, para um dos eixos e pontos centrais do delineamento (TEÓFILO; FERREIRA, 2006; PENTEADO, 2010). Este ponto axial tem como função estimar os efeitos quadráticos principais do planejamento e estão localizados nos centros de cada lado da região experimental. Demonstra-se na figura 6 a disposição dos pontos experimentais no DCCR, para um planejamento com duas variáveis.

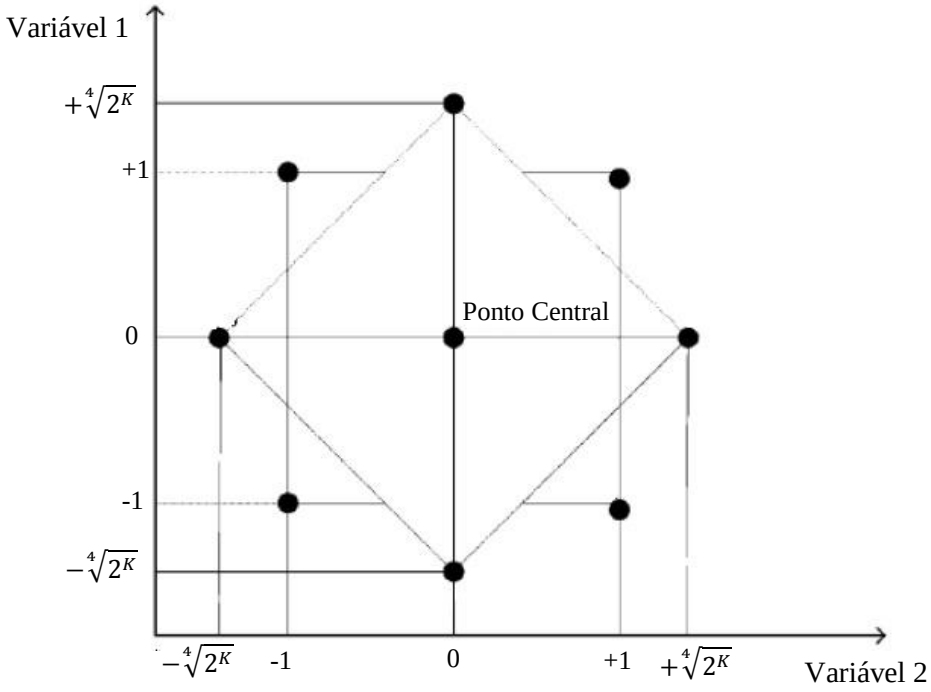


Figura 6: Disposição dos pontos experimentais no delineamento composto central rotacional (DCCR).
Fonte: Modificado de Silva *et al.* (2012) e Teófilo; Ferreira (2006)

Por meio dele é possível calcular os efeitos e elaborar uma equação ou modelo matemático que, caso seja validado estatisticamente, pode ser usado para obtenção da

superfície de resposta, e por meio desta análise determinam-se as condições otimizadas do processo, conhecendo-se as significâncias estatísticas das respostas. A melhor maneira de se avaliar a qualidade do ajuste do modelo é empregando a análise de variância (ANOVA) (RODRIGUES; IEMMA, 2014).

Na ANOVA avalia-se teste estatístico ($F_{calculado}$) que é a razão entre as médias quadráticas da falta de ajuste e do erro puro, usado para comparar qual é mais significativo. Pode-se formular também uma hipótese nula (H_0) considerando que não há diferença entre as fontes de variação comparadas. Há rejeição da hipótese nula com 5% ou 10% de significância, quando o valor de $F_{calculado}$ se situar fora do intervalo definido pelo $F_{Tabelado}$ (Tabela da Distribuição F de *Snedecor*), ou seja, $F_{calculado}$ deve ser maior que o $F_{Tabelado}$ de três a dez vezes para demonstrar um modelo de regressão bem ajustado (BOX; HUNTER; HUNTER, 1978; BARROS NETO; SCARMÍNIO; BRUNS, 2007; PEREIRA-FILHO, 2017), e ainda *p-valor* menor ou igual a α. Isso nos diz que o valor estatístico amostral observado é significativo no nível proposto e as fontes de variação comparadas são diferentes. Outro parâmetro para observar se toda variação em torno da média foi explicada pela regressão, é o valor do coeficiente de variação R^2, este representa a fração da variação que é explicada pela falta de ajuste do modelo. Quanto mais próximo de 1,00 melhor estará o ajuste do modelo às respostas observadas (RODRIGUES; IEMMA, 2014).

Associado ao R^2 está o coeficiente de determinação ajustado R^2, que considera o fato de que R^2 tende a superestimar a quantidade atual de variação contabilizada para a população (CECON; SILVA, 2011). Também é fato que a inclusão de muitos parâmetros no modelo de regressão aumenta substancialmente o valor de R^2. Se o modelo recebeu parâmetros desnecessários, haverá um incremento em R^2 sem ter, necessariamente, melhoria de precisão da resposta. Por isso o R^2 ajustado, que sempre será menor que o R^2, é mais indicado para comparar modelos com números diferentes de parâmetros e, ainda, ajustados com número de observações diferentes. O coeficiente de determinação ajustado (R^2 ajustado) é uma modificação que considera o número *p-valor* de variáveis incluídas no modelo (PAIVA, 2006).

A metodologia de superfície de resposta é uma coleção de técnicas estatísticas e matemáticas úteis para desenvolver, melhorar e otimizar processos nos quais uma resposta de interesse é influenciada por diversas variáveis e o objetivo é otimizá-la. Ela tem importante aplicação no design, desenvolvimento e formulação de novos produtos, bem como na melhoria do design de produtos existentes. Ela define o efeito das variáveis independentes isoladamente ou em combinação nos processos. A equação do modelo esclarece facilmente

esses efeitos para a combinação binária dos parâmetros independentes. Além disso, o modelo empírico que relacionou a resposta às variáveis independentes é utilizado para obter informações necessárias sobre o processo (BAŞ; BOYACI, 2007).

2.6 Ecotoxicidade de efluentes industriais

A Ecotoxicologia é uma ciência relativamente nova quando comparada a outras ciências. Significa a junção da ecologia com a toxicologia (COITINHO *et al.*, 2011) e foi reconhecida mundialmente a partir dos anos 1960, sendo definida como o estudo dos efeitos adversos de substâncias químicas com o objetivo de proteger espécies naturais e populações (RUBINGER, 2009).

Análises ecotoxicológicas são empregadas com o intuito de avaliar a eficiência de estações de tratamento e também como requisito para a obtenção e manutenção de licenças junto aos órgãos ambientais, além de se verificar a influência de possíveis agentes tóxicos sobre a saúde e o bem-estar de humanos, animais e plantas, por meio da interação com outros organismos (COSTA *et al.*, 2008; RUBINGER, 2009; PIMENTEL *et al.*, 2011). Também são ferramentas para avaliação da qualidade das águas e a carga poluidora de efluentes, pois as análises físico-químicas tradicionalmente realizadas rotineiras, que tem limites estabelecidos nas legislações ambientais, não são capazes de distinguir entre as substâncias que afetam os sistemas bióticos e as que são inertes, por isso, não são capazes de avaliar o potencial de risco ambiental dos contaminantes (COSTA *et al.*, 2008).

A ecotoxicologia aquática tem como objetivo avaliar o efeito de substâncias químicas tóxicas sobre organismos representativos do ecossistema aquático que podem se manifestar em diferentes níveis de organização ecológica (COSTA *et al.*, 2008). Estes testes são bastante requisitados porque os ecossistemas aquáticos constituem os principais destinos de contaminantes, sejam eles lançados nos corpos d'água, emitidos no ar ou depositados nos solos (THODE FILHO *et al.*, 2017).

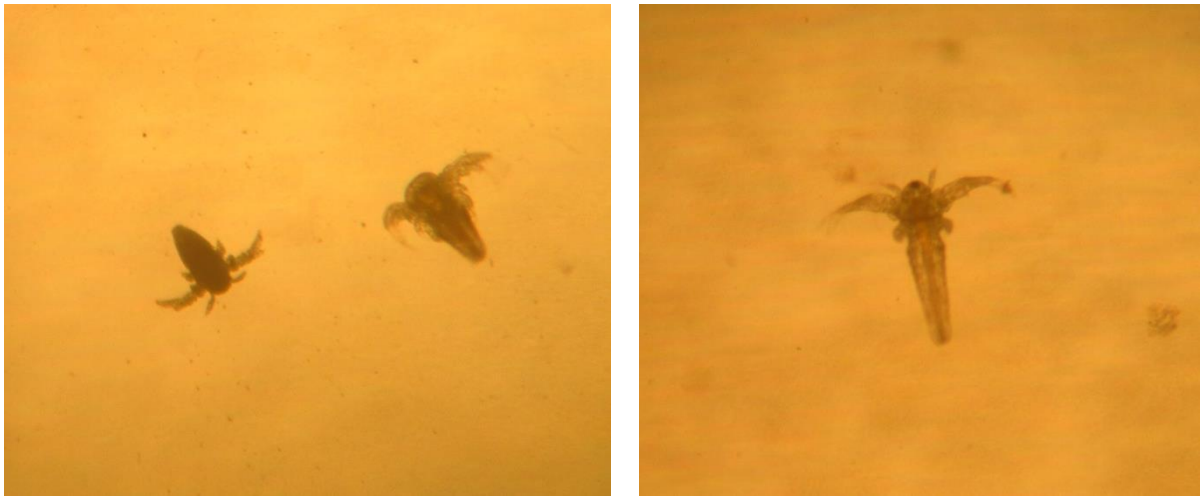
Em princípio, qualquer espécie aquática pode ser utilizada em testes de toxicidade, desde que apresentem fisiologia, genética e comportamento bem conhecidos, além de seletividade constante e elevada aos contaminantes, elevada disponibilidade, uniformidade e estabilidade genética nas populações, representatividade de seu nível trófico, significado

ambiental em relação à área de estudo, ampla distribuição e importância comercial, facilidade de cultivo e de adaptação às condições de laboratório (COSTA *et al.*, 2008).

O bioensaio com camundongos é o método mais usado para detecção de toxinas alimentares, mesmo se tratando de um método muito impreciso e com problemas éticos, devido ao elevado número de animais sacrificados para a realização dos testes (RODRIGUEZ *et al.*, 2009). Desta forma, estes autores alertam que outros ensaios biológicos envolvendo culturas de células e organismos inferiores têm sido desenvolvidos na esperança de substituírem as técnicas com animais devido a serem mais rápidos, simples, sensíveis, precisos e não envolverem questões éticas.

A *Artemia salina* (Leach, 1819), vulgarmente conhecida como camarões de salmoura ou macaco do mar (CRESPO; BAESSOLO, 2002; LIBRALATO *et al.*, 2016), é um microcrustáceo de água salgada da família Artemiidae. Ela tem sido utilizada em testes de toxicidade para avaliar o potencial tóxico de extratos e substâncias isoladas (HIROTA *et al.*, 2012) devido a uma série de vantagens como a capacidade de formar cistos dormentes, sem perdas de viabilidade e sem necessidade de se manterem culturas contínuas, por ser de fácil manipulação em laboratórios, baixo custo econômico, ser pandêmica e por seus cistos serem facilmente encontrados em casas especializadas em aquariofilia (PARRA *et al.*, 2001; CARVALHO *et al.*, 2009; SILVA *et al.*, 2015; THODE FILHO *et al.*, 2017). A *A. salina* pode tolerar grandes quantidades de sal e pode sobreviver em água com alta deficiência de oxigênio (DUMITRASCU, 2011). Seus cistos são diminutos, onde apenas 1 g pode conceber até 200.000 indivíduos (LIBRALATO *et al.*, 2016).

Os bioensaios com *A. salina* são testes de toxicidade aguda, onde náuplios na fase II ou III, Figura 7, são expostos ao líquido a ser testado durante um tempo determinado, 24 e/ou 48 horas, em concentrações crescentes das amostras que se pretendem analisar, contabilizando-se o número de organismos mortos ao final do período de exposição (PIMENTEL *et al.*, 2011). A dose letal média (DL_{50}) obtida indicará a dose do líquido testado que causará a morte de metade dos náuplios de uma amostra (BEDNARCZUK, 2010).



(a) (b)

Figura 7: *Artemia salina* em estágio I (a) e (b) estágio II ou III de desenvolvimento . Zoom 160X.
Fonte: Autoria própria

Os testes com *Artemia* sp são justificáveis, pois mesmo testando efluentes muitas vezes originados de água doce, todos os compostos nocivos despejados nos sistemas de tratamento que desaguam em rios tem como último destino o mar (PIMENTEL *et al.*, 2011).

A partir dos valores da DL_{50} obtidos através deste método, as substâncias são classificadas como tóxicas quando a DL_{50} for menor que 1000 $\mu L.L^{-1}$, e não tóxicas quando ela for maior que 1000 $\mu L.L^{-1}$ (CARVALHO *et al.*, 2009; BEDNARCZUK, *et al.*, 2010; HIROTA *et al.*, 2012).

De acordo com Rodriguez *et al.* (2009) o bioteste com *A. salina* mostrou-se adequado na caracterização da toxicidade do ácido cianídrico e glicoalcalóides apresentando elevada precisão e sensibilidade. Segundo Cuadra *et al.* (2005) e Carvalho *et al.* (2009), plantas ricas em flavonoides e taninos têm demonstrado ação tóxica frente a larvas desta espécie.

3. MATERIAL E MÉTODOS

Este capítulo aborda:

- materiais utilizados no tratamento do efluente;
- a coleta e a caracterização do efluente da fecularia Lotus Comércio e Indústria de Produtos de Mandioca LTDA;
- a metodologia adotada no processo de tratamento proposto para este efluente e
- os procedimentos realizados na clarificação química e no teste de ecotoxicidade.

3.1 Materiais

Os coagulantes utilizados para os ensaios foram o PAC FLOC 120, fornecido pela Bauminas Química® através de doação da SABESP de Assis/SP, na concentração de 9,69% (m/m), ACQUAPOL® T-832 com concentração de 18 a 20% (m/m), ACQUAPOL® Plus, com concentração de 14,5 a 16,5% (m/m) e o floculante POLYACQUA® A-100, na concentração de 0,1%, doado pela empresa Acquaquímica®. Diluiu-se o TANFLOC® SG e SH, fornecido gratuitamente em pó pela TANAC®, a uma concentração de 18% (p/v) com uso de água destilada.

De acordo com seu fabricante o ACQUAPOL® T-832 e o Plus não apresentam uma concentração exata, pois esta variação está relacionada com a idade da coleta da casca da *A. mearnsii*, onde quanto mais nova for a árvore maior será a quantidade de tanino presente nela.

3.2 Coleta e Caracterização do efluente da fecularia de mandioca

Como local de coleta escolheu-se a empresa Lotus Comércio e Indústria de Produtos de Mandioca LTDA que produz a Fécula de Mandioca Flor de Lótus®, localizada na cidade de Candido Mota, região centro-oeste do estado de São Paulo.

Selecionou-se a água vegetal ou manipueira diluída da saída da concentração juntamente com a água da lavagem da mandioca, após o pré-tratamento, gradeamento para a

retirada dos resíduos sólidos, pois é este o ponto que o efluente da empresa segue para o sistema de tratamento. Neste estudo o efluente será chamado apenas de manipueira.

A Figura 8 apresenta um fluxograma indicando o ponto do processo (retângulo em vermelho) onde o efluente foi coletado.

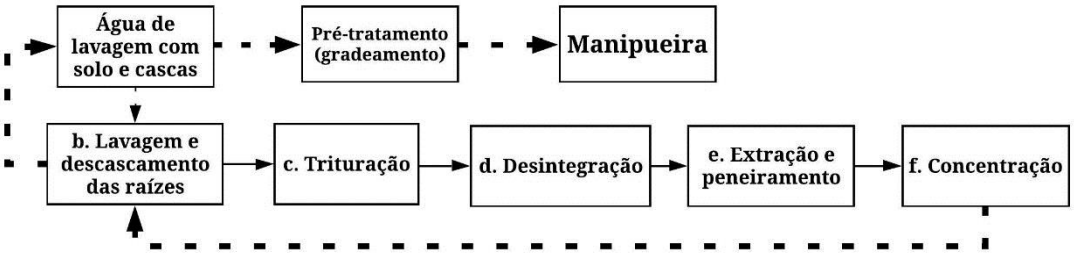


Figura 8: Local de coleta do efluente bruto, manipueira, em negrito, para a realização dos ensaios.
Fonte: Autoria própria

Foram coletados de 20 a 80 litros de manipueira em galões de água mineral de julho de 2017 a fevereiro de 2019 do ponto em destaque na Figura 9. Caracterizou-se tanto a manipueira quanto o efluente tratado. Decantou-se os dois líquidos sendo que manipueira por 60 minutos para a retirada dos sólidos grosseiros e o efluente tratado por 30 minutos para a devida sedimentação dos flocos. Desprezou-se os sólidos sedimentados e coletou-se o sobrenadante para as análises tanto da manipueira quanto do efluente tratado.

Figura 9: Ponto de coleta do efluente, em destaque, após o gradeamento para retirada do resíduo sólido grosseiro.
Fonte: Autoria própria

Realizaram-se as seguintes análises físico-químicas dos sobrenadantes coletados: $DBO_5^{20^o}$, método 5210D (APHA, 2012); DQO, método 5220D (APHA, 2012); turbidez, método 2130B (APHA, 2012); sólidos sedimentáveis totais (SST), NBR 10561/1988 (ABNT, 1988); sólidos dissolvidos totais (SDT), método de condutimetria; pH, método potenciométrico e ecotoxicidade com uso de *Artemia salina* a partir de Mccarthy *et al*. (1973), Meyer (1982), Svensson (2005) com modificações.

3.3 Tratamento proposto nesta pesquisa

A figura 10 apresenta o fluxograma do tratamento proposto como alternativa aos processos convencionais aplicados à manipueira para todos os coagulantes.

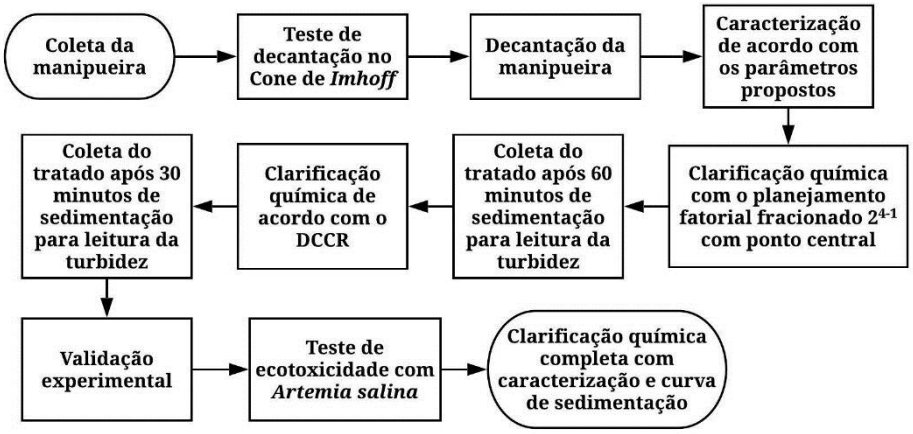


Figura 10: Fluxograma do procedimento utilizado no tratamento da manipueira.
Fonte: Autoria própria.

3.4 Ensaios de clarificação química no equipamento *Jar test*

Iniciou-se os ensaios utilizando o *Jar test* para a clarificação química que compreende a etapa de coagulação (agitação rápida), floculação (agitação lenta) e posterior decantação. Utilizou-se béqueres de 2 L como jarros, com o volume de 1 L de efluente em cada ensaio.

Aplicou-se no processo de clarificação química, um planejamento experimental inicial considerando as quatro variáveis: velocidade de mistura, tempo de mistura, concentração de coagulante e pH. As faixas de valores adotadas para as variáveis foram pré-determinadas.

Adotou-se um planejamento fatorial fracionado 2^{4-1}, com 3 repetições do ponto central com 11 experimentos para cada coagulante totalizando assim 55 experimentos. Os valores propostos para o planejamento fatorial são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Valores propostos para o planejamento fatorial fracionado 2^{4-1}.

Variáveis	**Níveis**		
	-1	**0**	**+1**
Tempo de mistura (minuto)	1 (c); 10 (f)	3 (c); 15 (f)	5 (c); 20 (f);
Velocidade de mistura (s^{-1})	110 (c); 21 (f)	145 (c); 48 (f)	180 (c); 78 (f)
Concentração de coagulante ($mL.L^{-1}$)	0,5	3,0	5,5
pH	3	6	9

Fonte: Autoria própria.
Notas: c : coagulação; f: floculação

Conhecendo-se as variáveis estatisticamente significativas, bem como seus valores, delineou-se a segunda fase do planejamento experimental com o objetivo de otimização. Utilizou-se o método de DCCR, resultando em delineamento 2^3 com 3 pontos centrais e 6 pontos axiais totalizando 17 experimentos para cada coagulante. no DCCR, variou-se o pH e a concentração de coagulantes e do floculante POLYACQUA® A-100, conforme os valores descritos na Tabela 2.

Tabela 2: DCCR para todos os coagulantes e o floculante.

Variáveis	**Níveis**				
	-1,68	**-1**	**0**	**+1**	**+1,68**
pH	3,3	4	5	6	6,7
Coagulantes ($mL.L^{-1}$)	0	0,5	2	3,5	4,5
Floculante POLYACQUA® A-100 a 0,1% ($mL.L^{-1}$)	0	1	3	5	6,3

Fonte: Autoria própria.

Avaliou-se as influências de cada uma das variáveis e os valores propostos sobre sua estimativa de efeitos, ANOVA (analise de variância) na efetividade da remoção da turbidez do efluente e as superfícies de resposta, curvas de contorno em função da concentração de coagulante, floculante e pH inicial na efetividade da remoção da turbidez do efluente.

Validou-se os resultados destas condições otimizadas através de ensaios experimentais com valores das variáveis determinados a partir dos modelos matemáticos obtidos pela metodologia de superfície de resposta.

3.5 Teste de ecotoxicidade com *Artemia salina*

Utilizou-se náuplios com 48 horas de vida para que fosse utilizado somente os que estavam no estágio II a III de amadurecimento. No estágio I o sistema digestório do náuplio não entra em contato com o meio externo, pois alimenta-se do seu vitelo.

Para diluição dos efluente bruto e dos tratados utilizou-se concentrações 500 $\mu L.L^{-1}$, 750 $\mu L.L^{-1}$, 1000 $\mu L.L^{-1}$, 1250 $\mu L.L^{-1}$ e 1500 $\mu L.L^{-1}$ de tratado e manipueira no meio empregado na eclosão, ou seja, a mistura salina, composta de 25g de sal grosso culinário e 2,5g de bicarbonato de sódio culinário com 1 litro de água destilada e deioniza. Como controle positivo foi usado a mistura salina e no controle negativo dicromato de potássio 0,5mol.

Em cada tubo de ensaio selecionou-se entre 5 a 20 espécimes contendo 10 ml dos concentrados que foram realizados em triplicata.

Após 24 horas de encubação com iluminação constante contou-se os náuplios mortos. Declarou-se como morto aquele que não apresentou movimento clássico da espécie por mais de 10 segundos quando observados próximos a uma fonte de luz. O número total de náuplios imóveis foi contado para cada concentração e a imobilidade foi calculada.

Os testes foram considerados validados se a imobilidade no controle com água salina não ultrapassar 10% (VANHAECKE *et al.*, 1981). As porcentagens de óbitos foram calculadas comparando o número de sobreviventes nos poços de teste e controle. A letalidade foi calculada usando a fórmula da Abbott (1925).

A $DL_{50\ 24h}$ foi calculada determinando a função obtida da correlação entre a porcentagem de indivíduos mortos e a dose do tratado e do bruto com o uso do método estatístico de regressão Probit (FINNEY, 1971). Subsequentemente, o valor de y foi substituído por 0,5 e o $DL_{50\ 24h}$ foi calculado. A função foi determinada com 95% de confiabilidade.

Meyer et al. (1982) relata que, para diversas substâncias, quanto menor o valor de $DL_{50\ 24h}$ encontrado, maior será o efeito tóxico da substância correspondente. Segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS), substâncias com valores de $DL_{50\ 24h}$ abaixo de 1000 $\mu L.L^{-1}$ em *A. salina* são consideradas tóxicas (MEYER et al., 1982). Os resultados foram apresentados em $\mu L.L^{-1}$ da $DL_{50\ 24h}$ para *A. salina* para o efluente bruto e para os tratados de cada coagulante.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta o resultado da caracterização da manipueira da fecularia Lotus Comércio e Indústria de Produtos de Mandioca LTDA, assim como os resultados e discussões das análises estatísticas dos tratamentos de clarificação química para cada um dos coagulantes propostos.

4.1 Caracterização da manipueira

Todo o efluente, após tratamento pela empresa, é lançado no córrego do Jacú, classe 3 (CETESB, 2016). De acordo com a legislação ambiental brasileira para a manipueira possa ser lançada em corpos d'água desta classe deve-se respeitar os parâmetros apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Valores limites definidos por legislações específicas para lançamento de efluente em corpo d'água e os resultados da caracterização da manipueira após a sua decantação por 60 minutos.

Parâmetros	Decreto SP 8468/1976	CONAMA 357/430	Caracterização (Manipueira)
$DBO_5^{20^o}$ ($mgO_2.L^{-1}$)	60	10,0	1021 ± 870
pH	5 – 9	5 - 9	5,62 ± 0,36
Sólidos Sedimentáveis ($mL.L^{-1}$)	1,0	1,0	38 ± 15
Temperatura (ºC)	< 40	< 40	28 ± 2
Turbidez (NTU)	-	100	1276 ± 462
DQO ($mgO_2.L^{-1}$)	-	-	8757 ± 3751
SDT ($mg.L^{-1}$)	-	-	62,49 ± 19,85

Fonte: São Paulo (1976); Brasil (2005; 2011)

Visto os limites máximos propostos pela legislação ambiental vigente para que esta caracterização da manipueira possa ser lançada no córrego do Jacú é necessário que o tratamento tenha uma eficiência mínima de 90,6% a 98,4% para a $DBO_5^{20^o}$, 79,2% para a turbidez e de 97,4% para sólidos sedimentáveis.

Na Tabela 4 pode-se comparar esta caracterização com a de outros estudos e perceber como este efluente tem grande variação dos seus parâmetros.

Tabela 4: Resultados comparativos de outros estudos que caracterizaram água vegetal oriunda de fecularias.

Parâmetros	Este trabalho	Ref. 1	Ref. 2	Ref. 3	Ref. 4	Ref. 5	Ref. 6	Ref. 7	Ref. 8
$DBO_5^{20°}$ ($mgO_2.L^{-1}$)	420 - 2900	1400 - 34300	5660	1780	-	-	1000 - 1720	-	-
DQO ($mgO_2.L^{-1}$)	2120 - 12697	6280 - 51200	7747	2240	8397 - 9670	7732	2877 - 7732	6173 - 7732	7731,7
Turbidez (NTU)	640 - 1920	-	-	-	-	2939	1282 - 1725	1282 - 2939	2400
SDT ($mL.L^{-1}$)	27,78 - 93,10	-	-	-	-	-	4947 - 6102	-	-
SST ($mg.L^{-1}$)	23 - 53	-	1	-	-	-	-	-	-
pH	4,87 - 6,27	3,8 – 5,2	3,6	4,1 – 4,8	5,03 - 5,26	6,7	5,9 - 7,1	6.7 – 7,1	7,1

Fonte: Cereda (1994)[1]; Cardoso; Paula; Amante (2004)[2]; Lied, Fagundes-Klen; Veit (2011)[3]; Ribeiro *et al*. (2015)[4]; Santos *et al*. (2015)[5]; Santos (2016)[6]; Santos *et al*. (2017)[7]; Santos *et al*. (2018)[8]
Notas: Ref. = referência bibliográfica.

4.2 Planejamento experimental com delineamento fatorial fracionário 2^{4-1} com ponto central

A tabela 5 demonstra a matriz do planejamento utilizada com os resultados de remoção turbidez para cada um dos coagulantes propostos com uma turbidez inicial de 662 NTU para o PAC e ACQUAPOL® T-832 e 685 NTU para os demais. Os ensaios foram realizados aleatoriamente. Dispuseram-se os coagulantes na seguinte ordem no aparelho *Jar test* para a realização das reações: PAC, ACQUAPOL® T-832, TANFLOC® SG, ACQUAPOL® Plus, TANFLOC® SH.

Utilizou-se a turbidez como parâmetro base, visto que ela tem como objetivo mensurar a quantidade de partículas sólidas em suspenção no efluente, assim acredita-se que quanto menos partículas sólidas em suspensão teremos menor DBO e DQO.

Observa-se na Tabela 6 os valores máximos e mínimos de redução da turbidez obtidos para cada coagulante bem como os parâmetros utilizados no ensaio.

Tabela 5: Matriz do planejamento fatorial fracionada 2^{4-1} com ponto central e redução da turbidez para os coagulantes estudados.

Ensaio	[T] C ; F	[V] C ; F	pH	[C]	Redução da turbidez após C/F e 60 minutos de decantação (%)				
					PAC	T-832	SG	PLUS	SH
9	1;10	110;21	3	0,5	97	98	98	97	98
7	5;20	110;21	3	5,5	98	46	53	40	52
3	1;10	180;78	3	5,5	98	53	54	47	49
2	5;20	180;78	3	0,5	90	87	87	86	88
4	1;10	110;21	9	5,5	94	94	95	89	90
5	5;20	110;21	9	0,5	66	62	66	63	66
10	1;10	180;78	9	0,5	77	73	78	74	75
8	5;20	180;78	9	5,5	93	90	90	84	86
1	3;15	145;48	6	3,0	95	98	95	86	94
6	3;15	145;48	6	3,0	89	96	93	88	93
11	3;15	145;48	6	3,0	92	98	98	96	97

Fonte: Autoria Própria
Notas: [T] = tempo em minutos; [V] = por segundos; [C] = coagulante em $mL.L^{-1}$; C = coagulação; F= floculação

Tabela 6: Redução de turbidez máxima e mínima e os parâmetros do planejamento experimental

Coagulante	Variação	Redução da turbidez após C/F e 60 minutos de decantação (%)	Parâmetros			
			[T] C ; F	[V] C ; F	pH	[C]
PAC	Máximo	98	5;20	110;21	3	5,5
	Mínimo	66	5;20	110;21	9	0,5
T-832	Máximo	98	3;15	145;48	6	3,0
	Mínimo	46	5;20	110;21	3	5,5
SG	Máximo	98	3;15	145;48	6	3,0
	Mínimo	53	5;20	110;21	3	5,5
PLUS	Máximo	97	1;10	110;21	3	0,5
	Mínimo	40	5;20	110;21	3	5,5
SH	Máximo	98	1;10	110;21	3	0,5
	Mínimo	49	1;10	180;78	3	5,5

Fonte: Autoria Própria
Notas: [T] = tempo em minutos; [V] = por segundos; [C] = coagulante em $mL.L^{-1}$; C = coagulação; F= floculação

Verifica-se no caso dos coagulantes naturais que nem sempre a maior dose acarretará no melhor resultado, ao contrário do que se observa para o PAC, onde a maior concentração resultou na maior redução da turbidez. No caso dos taninos o excesso de coagulante causou um aumento na cor do efluente.

Os fatores de significância para cada coagulante foram determinados de acordo com Pereira-Filho (2017). Para conhecer os fatores mais importantes retirou-se do planejamento fatorial os pontos centrais, pois como eles multiplicam por zero não terão importância nesta análise. De acordo com Pereira-Filho (2017) uma alternativa para constatação dos efeitos

mais importantes é a porcentagem que cada quadrado dos efeitos exerce sobre a soma dos quadrados dos mesmos. Assim deve-se elevar ao quadrado cada efeito da análise, calcula-se a soma e por fim, mede-se a contribuição que cada quadrado exerce sobre a soma. O contraste é a multiplicação dos níveis, -1 e +1, dos efeitos de 1ª e 2ª ordens, com o resultado da análise.

Visto isto assim ficou definida a constatação dos efeitos mais importantes para a os coagulantes propostos:

a) PAC:

Na Tabela 7 pode-se observar de forma crescente a classificação dos efeitos mais importantes para o reagente PAC.

Tabela 7: Classificação dos dados de constatação dos efeitos mais importantes para o PAC.

Variáveis	Contraste	Contraste²	%
[V]	-4,68	21,86	0,10
[T] * pH = [V] * [C]	8,33	69,31	0,33
[T] * [C] = [V]*pH	-26,83	719,58	3,42
[T]	34,18	1167,93	5,56
[T] * [V] =pH * [C]	-56,83	3229,08	15,36
pH	88,18	7774,83	36,98
[C]	-89,68	8041,61	38,25

Fonte: Autoria Própria
Notas: [T] = tempo; [V] = velocidade; [C] = coagulante; % = razão do quadrado dos efeitos exerce sobre a soma dos quadrados dos mesmos.

Os fatores mais importantes para este coagulante foram pH e concentração de coagulante que resultou em 75,23% dos efeitos importantes.

b) Coagulantes orgânicos

São apresentados os resultados das análises dos efeitos mais importantes para os coagulantes ACQUAPOL® T-832, TANFLOC® SH, Tabela 8; ACQUAPOL® Plus e TANFLOC® SG, Tabela 9.

Tabela 8: Classificação dos efeitos mais importantes para o ACQUAPOL® T-832 e TANFLOC® SH.

Variáveis	ACQUAPOL® T-832			TANFLOC® SH		
	Contraste	Contraste²	%	Contraste	Contraste²	%
[T] * pH = [V] * [C]	0,35	0,12	0,01	-1,65	2,73	0,24
[V]	0,71	0,50	0,04	-2,00	3,99	0,35
[T] * [C] = [V]*pH	2,69	7,25	0,53	4,26	18,14	1,58
[T]	-7,98	63,67	4,63	-4,99	24,89	2,17
pH	9,01	81,26	5,91	7,42	55,05	4,79
[C]	-9,19	84,42	6,14	-12,51	156,43	13,61
[T] * [V] =pH * [C]	33,74	1138,04	82,75	29,81	888,43	77,28

Fonte: Autoria Própria

Notas: [T] = tempo; [V] = velocidade; [C] = coagulante; % = razão do quadrado dos efeitos exerce sobre a soma dos quadrados dos mesmos.

Tabela 9: Classificação dos efeitos mais importantes para o TANFLOC® SG e ACQUAPOL® Plus.

Variáveis	TANFLOC® SG			ACQUAPOL® Plus		
	Contraste	Contraste²	%	Contraste	Contraste²	%
[V]	-0,25	0,06	0,01	0,00	0,00	0,01
[T] * pH = [V] * [C]	-1,07	1,14	0,10	0,00	0,00	0,01
[T] * [C] = [V]*pH	4,19	17,52	1,56	0,00	0,00	0,54
[T]	-7,40	54,73	4,87	0,01	0,00	4,86
[C]	-9,00	81,07	7,21	-0,02	0,00	7,06
pH	9,25	85,46	7,60	0,02	0,00	14,64
[T] * [V] =pH * [C]	29,73	884,09	78,65	-0,05	0,00	72,88

Fonte: Autoria Própria

Notas: [T] = tempo; [V] = velocidade; [C] = coagulante; % = razão do quadrado dos efeitos exerce sobre a soma dos quadrados dos mesmos.

Em todos os casos envolvendo os coagulantes orgânicos ocorreu a mesma situação, ou seja, um efeito de segunda ordem foi o mais importante: Tempo * Velocidade = pH * Coagulante.

Todavia ele acaba demonstrando novamente que as variáveis pH e coagulante são realmente mais importantes do que tempo e velocidade. Isto se dá, pois caso somemos os efeitos de pH e coagulantes com este efeito de segunda ordem ele representará um valor maior do que este mesmo efeito somado com tempo e velocidade (Tabela 10).

Tabela 10: Somatório dos efeitos mais importantes para os coagulantes orgânicos.

Coagulante	Efeito de 2 ordem [T] *[V] = pH * [C] (1) %	[C] + pH (2) %	[V] + [T] (3) %	Somatório (1) + (2) - %	Somatório (1) + (3) %
ACQUAPOL® T-832	82,75	12,05	4,67	**94,80**	87,42
TANFLOC® SH	77,28	18,40	2,51	**95,67**	79,79
TANFLOC® SG	78,65	14,82	4,87	**93,43**	83,53
ACQUAPOL® Plus	72,88	22,25	4,87	**95,13**	77,75

Fonte: Autoria Própria

Notas: [T] = tempo; [V] = velocidade; [C] = coagulante.

4.3 Planejamento composto central rotacional (DCCR)

4.3.1 DCCR da clarificação química

Com as análises estatísticas de estimativa de efeitos para o planejamento 2^{4-1} foi possível verificar que para todos os coagulantes propostos os efeitos mais importantes são o valor do pH e a concentração de coagulante no efluente. Desta forma fixou-se as velocidades de coagulação e floculação assim como os seus tempos de reação e adicionou-se mais uma variável, o floculantes POLYACQUA® A-100 na concentração de 0,1%. Fixou-se a velocidade em 110 s^{-1} por um minuto para a coagulação, 21 s^{-1} por vinte minutos para a coagulação e trinta minutos para decantação.

Em outros estudos que utilizaram a C/F como processo de tratamento tais como Ferrari (2011), Rubilar (2017) as variáveis pH e concentração do coagulante tiveram alta significância estatística.

Assim o planejou-se o DCCR com delineamento 2^3 com 3 pontos centrais e 6 pontos axiais totalizando 17 experimentos para cada coagulante onde variou-se o pH e a concentração de coagulantes e floculante POLYACQUA® A-100.

A tabela 11, a seguir, demonstra-se matriz do DCCR e o resultado de sua aplicação na redução da turbidez e na tabela 12 a variação da atuação de cada reagente na remoção da turbidez.

Tabela 11: Matriz do planejamento DCCR e os resultados para todos os coagulantes com adição do floculante POLYACQUA® A-100.

Ensaio	pH	Coag. ($mL.L^{-1}$)	Floc. A-100 ($mL.L^{-1}$)	PAC		ACQUAPOL® T-832		TANFLOC® SG		ACQUAPOL® PLUS		TANFLOC® SH	
				pH final	Eficiência (%)	pH final	Eficiência (%)	pH final	Eficiência (%)	pH final	Eficiência (%)	pH final	Eficiência (%)
1	4	0,5	1	3,90	69	3,98	76	4,00	56	4,03	88	4,00	92
2	4	3,5	5	3,75	99	3,72	98	3,95	99	3,93	97	3,92	99
3	6	0,5	5	5,55	44	5,85	37	6,02	65	5,63	65	5,69	82
4	6	3,5	1	4,86	95	4,92	90	5,84	91	5,46	86	5,57	93
5 (C)	5	2	3	4,51	90	4,73	73	5,01	79	4,73	84	4,79	90
6	4	0,5	5	3,97	66	4,00	62	4,03	71	4,01	83	4,00	91
7	4	3,5	1	3,79	99	3,83	97	4,00	99	3,89	98	3,92	99
8	6	0,5	1	5,52	43	5,82	41	6,00	68	5,63	62	5,72	79
9	6	3,5	5	4,90	94	5,21	79	5,83	91	5,48	81	5,53	93
10 (C)	5	2,0	3	4,49	94	4,64	76	4,99	79	4,90	84	4,83	91
11	3,3	2,0	3	3,26	99	3,24	98	3,34	95	3,29	96	3,28	98
12	6,7	2,0	3	5,61	91	5,72	76	6,56	73	6,19	67	6,28	89
13	5	0	3	4,91	38	4,98	45	5,04	49	4,89	67	4,92	80
14	5	4,5	3	4,37	96	4,52	99	4,03	97	4,60	95	4,65	98
15	5	2,0	0	4,56	94	4,62	82	4,98	89	4,76	87	4,83	92
16	5	2,0	6,3	4,53	91	4,69	77	5,00	78	4,77	82	4,81	91
17 (C)	5	2,0	3	4,48	93	4,61	76	4,92	77	4,86	89	4,84	91

Fonte: Autoria própria

Tabela 12: Faixas de redução da turbidez alcançadas com os ensaios de clarificação química.

PAC	ACQUAPOL® T-832	TANFLOC® SG	ACQUAPOL® PLUS	TANFLOC® SH
38% a 99%	37% a 99%	49% a 99%	62% a 98%	79% a 99%

Fonte: Autoria própria

Para este estudo optou-se rejeitar a hipótese nula com 5% (α = 0,05) de significância, quando o valor de $F_{calculado}$ se situar fora do intervalo definido pelo $F_{Tabelado}$, ou seja, $F_{calculado} \geq F_{Tabelado}$, ou seja, p-valor $\leq \alpha$, isto mostrará que o valor estatístico amostral observado é significativo.

Nas tabelas a seguir calculou-se a estimativa de efeitos para resposta redução de turbidez e ANOVA onde os dados em vermelho demonstram quais foram os efeitos ou fonte de variação estatisticamente significativos ao nível proposto, α = 0,05.

a) PAC

A Tabela 13 apresenta o resultado das análises estatísticas a partir da execução do DCCR para o coagulante PAC para a estimativa de efeitos para resposta redução de turbidez.

Tabela 13: Estimativa de efeitos para a resposta redução de turbidez do efluente com o uso do PAC.

Fatores	Efeito	Erro padrão	t (7)	p-valor
Média	92,72	2,82	32,89	0,00
pH (L)	-10,25	2,70	-3,80	0,01
pH (Q)	0,03	2,86	0,01	0,99
PAC (L)	43,76	2,88	15,21	0,00
PAC (Q)	-27,69	3,42	-8,09	0,00
A-100 (L)	-1,00	2,79	-0,36	0,73
A-100 (Q)	-2,28	3,23	-0,71	0,50
pH x PAC	9,75	3,54	2,75	0,03
pH x A-100	0,75	3,54	0,21	0,84
PAC x A-100	0,25	3,54	0,07	0,95

Fonte: Autoria própria.

Os efeitos principais são o termo linear pH, PAC e os termos quadráticos PAC, além da relação pH versus PAC, pois apresentaram p-valor menor que o nível de significância proposto. É possível então concluir que as mudanças nessas variáveis estão associadas às alterações na variável de resposta.

Observa-se no termo pH (L), linear, o valor do efeito é negativo indicando que quanto mais ácido for o efluente melhor será o tratamento. Segundo Yang *et al*. (2011) mostrou desempenho de coagulação favorável com o pH variando de 6,0 a 7,0.

Em contrapartida o fato do PAC (L) ser positivo e o PAQ (Q) ser negativo, mostra que o aumento da dosagem de coagulante irá melhorar o tratamento até um certo nível, após isto o acréscimo de reagente causará um efeito reverso, ou seja, reduzirá a eficiência do tratamento. Kimura *et al.* (2013) reportaram também que altas concentrações de coagulantes

à base de alumínio na água tratada tendem a aumentar da turbidez devido à formação de precipitados de alumínio.

A variável relacionada ao floculante POLYACQUA® A-100 não foi estatisticamente significativa assim é possível concluir que a sua alteração de valores não está associada à variável de resposta.

Na Tabela 15 é apresentada a ANOVA para a redução de turbidez do efluente.

Tabela 14: ANOVA para a redução de turbidez utilizando o coagulante PAC.

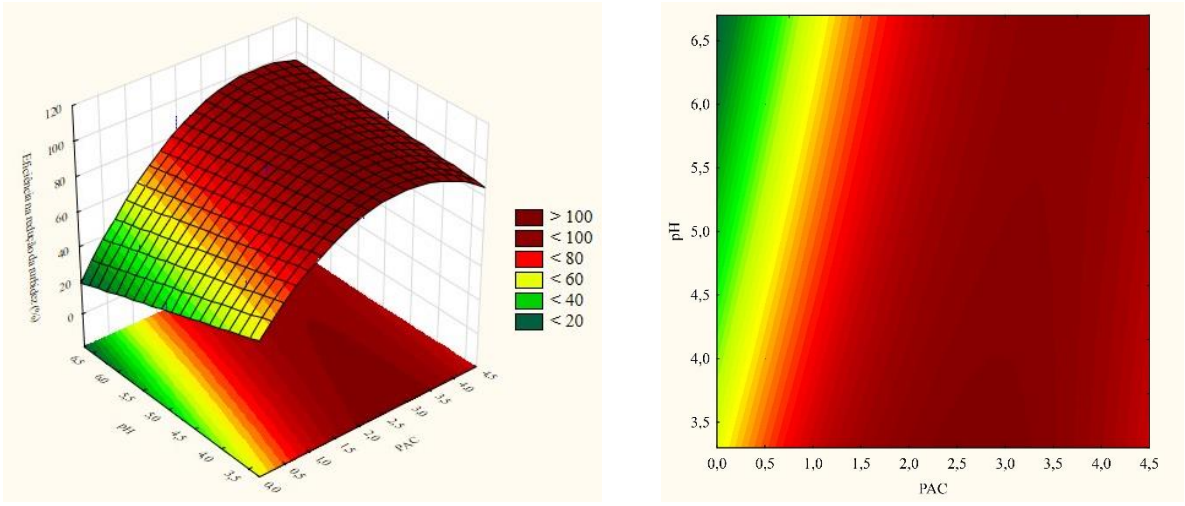
Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	$F_{calculado}$	p-valor
pH (L)	361,71	1,00	361,71	14,42	0,01
pH (Q)	0,00	1,00	0,00	0,00	0,99
PAC (L)	5803,15	1,00	5803,15	231,29	0,00
PAC (Q)	1642,71	1,00	1642,71	65,47	0,00
A-100 (L)	3,22	1,00	3,22	0,13	0,73
A-100 (Q)	12,47	1,00	12,47	0,50	0,50
pH x PAC	190,13	1,00	190,13	7,58	0,03
x A-100	1,13	1,00	1,13	0,04	0,84
PAC x A-100	0,13	1,00	0,13	0,00	0,95
Erro	361,71	1,00	361,71	14,42	0,01
Total	0,00	1,00	0,00	0,00	0,99

Fonte: Autoria própria
Notas: R^2= 98%; R^2 ajustado = 95%; $F_{Tabelado}$ = 2,66

A porcentagem de variação explicada (R^2) do modelo foi boa, com cerca de 98%, portanto, pode-se concluir que o modelo se ajusta bem aos dados experimentais, assim como no R^2 ajustado calculando em 95%. Em todos os casos onde o p-valor foi menor do que α, a relação $F_{calculado}$ foi maior que o $F_{Tabelado}$ em pelo menos três vezes, o que demonstra um modelo de regressão bem ajustado. Desta forma o modelo foi codificado, a partir dos coeficientes de regressão retirando-se os fatores que não foram estatisticamente significativos, no modelo 1, equação 2, sendo "x" a concentração de PAC, "y" o pH, temos:

$$Redução\ da\ turbidez\ (\%) = 96,40 - 11,62*y + 22,60*x - 6,7*x^2 + 3,25*y*x \quad (2)$$

Na Figura 11 é apresentado a superfície de resposta e a curva de contorno em função da concentração de PAC e o pH e sem floculante para a redução de turbidez do efluente.



(a) (b)

Figura 11: Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) em função da concentração de PAC (mL.l^{-1}) e pH e sem floculante para a redução de turbidez do efluente.
Fonte: Autoria própria

b) ACQUAPOL® T-832

A Tabela 15 apresenta o resultado das análises estatísticas a partir da execução do DCCR para o coagulante ACQUAPOL® T-832 para a estimativa de efeitos para resposta redução de turbidez.

Tabela 15: Estimativa de efeitos para a resposta redução de turbidez do efluente com o uso do ACQUAPOL® T-832.

Fatores	Efeito	Erro padrão	t (7)	p-valor
Média	75,77	3,25	23,34	0,00
pH (L)	-17,91	3,11	-5,76	0,00
pH (Q)	5,84	3,30	1,77	0,12
T-832 (L)	37,90	3,31	11,44	0,00
T-832 (Q)	-9,04	3,94	-2,29	0,06
A-100 (L)	-5,50	3,22	-1,71	0,13
A-100 (Q)	0,69	3,72	0,18	0,86
pH x T-832	8,50	4,08	2,08	0,08
pH x A-100	-0,50	4,08	-0,12	0,91
T-832 x A-100	2,00	4,08	0,49	0,64

Fonte: Autoria própria

Nestes resultados demonstrados na Tabela os efeitos principais pH e ACQUAPOL® T-832, termos lineares, são os únicos estatisticamente significativos ao nível proposto. É possível concluir que as mudanças nestas variáveis estão associadas às alterações nas variáveis de resposta. Observa-se no termo linear ACQUAPOL® T-832 que o valor do efeito é positivo e o nível descritivo de praticamente zero o que demonstra grande significância, concluindo que quanto maior a concentração do coagulante mais influência positiva.

Assim como no PAC a variável relacionada ao floculante POLYACQUA® A-100 não foi estatisticamente significativa assim é possível concluir que a sua alteração de valores não está associada à variável de resposta. Na Tabela 16 é apresentada a ANOVA para a redução de turbidez do efluente.

Tabela 16: ANOVA para a redução de turbidez utilizando o coagulante ACQUAPOL® T-832.

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	$F_{calculado}$	p-valor
pH (L)	1105,05	1,00	1105,05	33,19	0,00
pH (Q)	104,19	1,00	104,19	3,13	0,12
T-832 (L)	4354,22	1,00	4354,22	130,78	0,00
T-832 (Q)	175,03	1,00	175,03	5,26	0,06
A-100 (L)	97,50	1,00	97,50	2,93	0,13
A-100 (Q)	1,13	1,00	1,13	0,03	0,86
pH x T-832	144,50	1,00	144,50	4,34	0,08
pH x A-100	0,50	1,00	0,50	0,02	0,91
T-832 x A-100	8,00	1,00	8,00	0,24	0,64
Erro	233,06	7,00	33,29		
Total	6086,12	16,00			

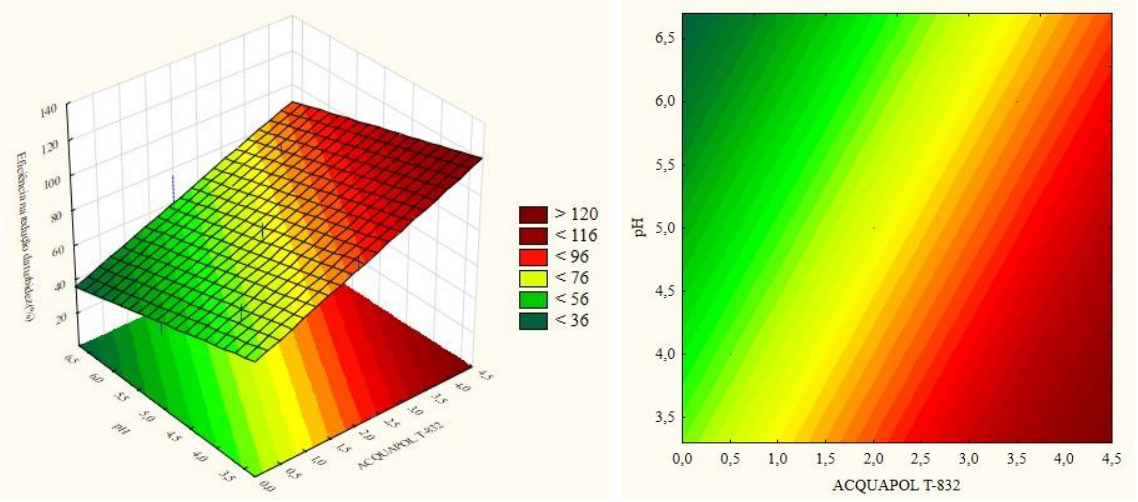
Fonte: Autoria própria

Notas: R^2 = 96%; R^2 ajustado = 91%; $F_{Tabelado}$ = 2,66

A porcentagem de variação explicada (R^2) pelo modelo foi boa, com cerca de 96% e de 91% para o R^2 ajustado, portanto, pode-se concluir que o modelo se ajusta bem aos dados experimentais. Em todos os casos onde o p-valor foi menor do que $\alpha = 0,05$ a relação $F_{calculado}$ foi maior que o $F_{Tabelado}$ em pelo menos três vezes o que demonstrar um modelo de regressão bem ajustado. Desta forma o modelo foi codificado, a partir dos coeficientes de regressão retirando-se os fatores que não foram estatisticamente significativos, no modelo 2, equação 3, sendo "x" a concentração de ACQUAPOL® T-832, "y" o pH, temos:

$$Redução\ da\ turbidez\ (\%) = 95,62 - 8,96*y + 12,11*x \quad (3)$$

Na Figura 12 é apresentada a superfície de resposta e a curva de contorno em função da concentração do ACQUAPOL® T-832 e o pH e sem floculante para a redução de turbidez do efluente.



(a) (b)

Figura 12: Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) em função da concentração de ACQUAPOL® T-832 (mL.l^{-1}) e pH e sem floculante para a redução de turbidez do efluente.
Fonte: Autoria própria

c) TANFLOC® SG

A Tabela 17 apresenta o resultado das análises estatísticas a partir da execução do DCCR para o coagulante TANFLOC® SG para a estimativa de efeitos para resposta redução de turbidez.

Tabela 17: Estimativa de efeitos para a resposta redução de turbidez do efluente com o uso do TANFLOC® SG.

Fatores	Efeito	Erro padrão	t (7)	p-valor
Média	78,13	3,30	23,67	0,00
pH (L)	-7,16	3,16	-2,27	0,06
pH (Q)	4,37	3,35	1,30	0,23
SG (L)	31,31	3,37	9,29	0,00
SG (Q)	-5,95	4,01	-1,48	0,18
A-100 (L)	-1,19	3,27	-0,36	0,73
A-100 (Q)	4,60	3,78	1,22	0,26
pH x SG	-5,15	4,15	-1,24	0,25
pH x A-100	-4,60	4,15	-1,11	0,30
SG x A-100	-3,15	4,15	-0,76	0,47

Fonte: Autoria própria

A variável estatisticamente significativa demonstrado na Tabela 17 foi o TANFLOC® SG no nível linear. É possível concluir que a mudança nesta variável associada à alteração na variável de resposta. O efeito principal para o floculante POLYACQUA® A-100 não é estatisticamente significativo assim a mudança nessa variável não está associada à variável de resposta.

Observa-se na Tabela 18 o resultado da análise ANOVA. A porcentagem de variação explicada (R^2) pelo modelo foi boa, com cerca de 93%, assim como o do R^2 ajustado de 85%, portanto, pode-se concluir que o modelo se ajusta bem aos dados experimentais. Em todos os casos onde o p-valor foi menor do que $\alpha = 0,05$ e a relação $F_{calculado}$ foi maior que o $F_{Tabelado}$ em pelo menos três vezes o que demonstrar um modelo de regressão bem ajustado.

Tabela 18: ANOVA para a redução de turbidez utilizando o coagulante TANFLOC® SG.

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	$F_{calculado}$	p-valor
pH (L)	176,58	1,00	176,58	5,13	0,06
pH (Q)	58,52	1,00	58,52	1,70	0,23
SG (L)	2971,46	1,00	2971,46	86,38	0,00
SG (Q)	75,75	1,00	75,75	2,20	0,18
A-100 (L)	4,52	1,00	4,52	0,13	0,73
A-100 (Q)	50,86	1,00	50,86	1,48	0,26
pH x SG	53,11	1,00	53,11	1,54	0,25
pH x A-100	42,34	1,00	42,34	1,23	0,30
SG x A-100	19,81	1,00	19,81	0,58	0,47
Erro	240,81	7,00	34,40		
Total	3616,34	16,00			

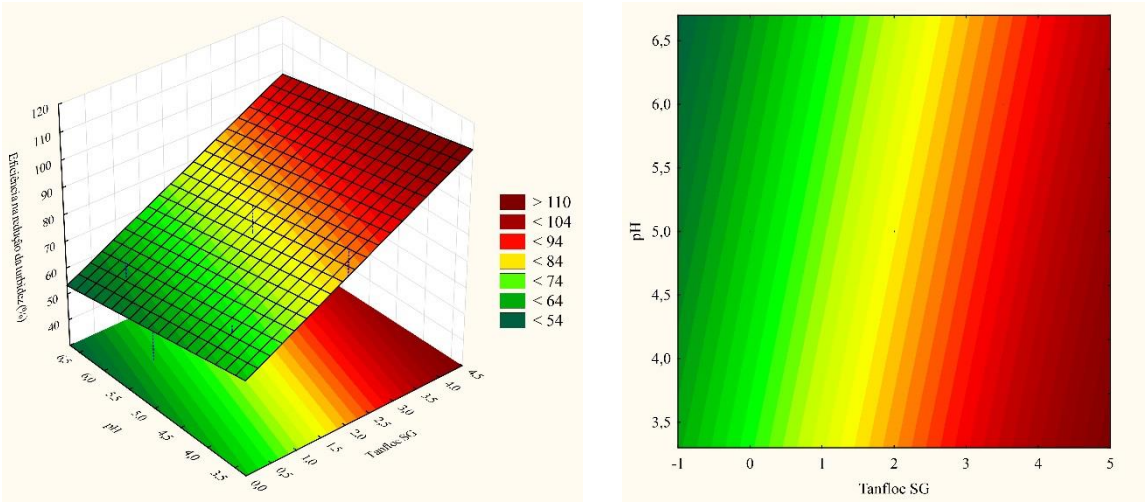
Fonte: Autoria própria.

Notas: R^2 = 93%; R^2 ajustado = 85%; $F_{Tabelado}$ = 2,66

Desta forma o modelo foi codificado, a partir dos coeficientes de regressão retirando-se os fatores que não foram estatisticamente significativos, exceto o pH linear que ficou muito próximo do p-valor < 0,05 e que não poderia ser descartado, no modelo 3, equação 4, sendo "x" a concentração de TANFLOC® SG, "y" o pH, temos:

$$\textit{Redução de turbidez (\%)} = 77,25 - 3,58*y + 10,06*x \quad (4)$$

Na Figura 13 é apresentado a superfície de resposta e a curva de contorno em função da concentração de TANFLOC® SG e o pH e sem floculante para a redução de turbidez do efluente.



(a) (b)

Figura 13: Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) em função da concentração de TANFLOC® SG (mL.l^{-1}) e pH e sem floculante para a redução de turbidez do efluente.
Fonte: Autoria própria

No trabalho de Coral, Bergamasco e Bassetti (2009), o TANFLOC® se mostrou bastante eficiente, uma vez que em seus estudos os dados de alcalinidade obtidos remetem a permanência de valores relativamente constantes, mesmo com o aumento da concentração do coagulante. Eles concluem o estudo dizendo que de um modo geral, tanto o sulfato de alumínio como o TANFLOC® foram eficientes e equivalências no tratamento da água utilizada no presente estudo, exceto nos parâmetros pH e alcalinidade, cujos valores obtidos foram visivelmente distintos, pois o sulfato consumiu alcalinidade maior que o TANFLOC®.

De acordo com Santos *et al.* (2018) em um estudo utilizando o TANFLOC® SG para tratamento via C/F de efluente da indústria de mandioca houve uma redução da turbidez inicial (2400 NTU) para 32,5 NTU, ou seja uma redução de 99% utilizando uma das menores concentrações do teste (320 mg L^{-1}) com uma decantação de apenas 15 minutos no pH natural do efluente.

d) ACQUAPOL® PLUS

A Tabela 19 apresenta o resultado das análises estatísticas a partir da execução do DCCR para o coagulante ACQUAPOL® PLUS para a estimativa de efeitos para resposta redução de turbidez.

Tabela 19: Estimativa de efeitos para a resposta redução de turbidez do efluente com o uso do ACQUAPOL® PLUS.

Fatores	Efeito	Erro padrão	t (7)	p-valor
Média	85,11	1,64	51,99	0,00
pH (L)	-17,49	1,57	-11,16	0,01
pH (Q)	-2,37	1,66	-1,43	0,29
PLUS (L)	17,31	1,67	10,36	0,01
PLUS (Q)	-3,71	1,99	-1,87	0,20
A-100 (L)	-2,51	1,62	-1,55	0,26
A-100 (Q)	0,08	1,88	0,04	0,97
pH x PLUS	4,32	2,06	2,10	0,17
pH x A-100	1,09	2,06	0,53	0,65
PLUS x A-100	-0,60	2,06	-0,29	0,80

Fonte: Autoria própria

Nestes resultados, os efeitos principais pH e ACQUAPOL® PLUS, termos lineares, são os únicos estatisticamente significativos ao nível $\alpha < 0,05$. É possível concluir que as mudanças nestas variáveis estão associadas às alterações nas variáveis de resposta. Observa-se no termo linear ACQUAPOL® PLUS que o valor do efeito é positivo e o nível descritivo de 0,01 o que demonstra grande significância, concluindo que quanto maior a concentração do coagulante mais influência positiva na remoção dos sólidos suspensos. Em contrapartida o efeito linear do pH ser negativo mostra que quanto menor ele for melhor será o tratamento do efluente.

O efeito principal para o floculante POLYACQUA® A-100 não é estatisticamente significativo, assim a mudança nessa variável não alterará a variável de resposta.

Na Tabela 20 é apresentada a ANOVA para a redução de turbidez do efluente.

Tabela 20: ANOVA para a redução de turbidez utilizando o coagulante ACQUAPOL® PLUS.

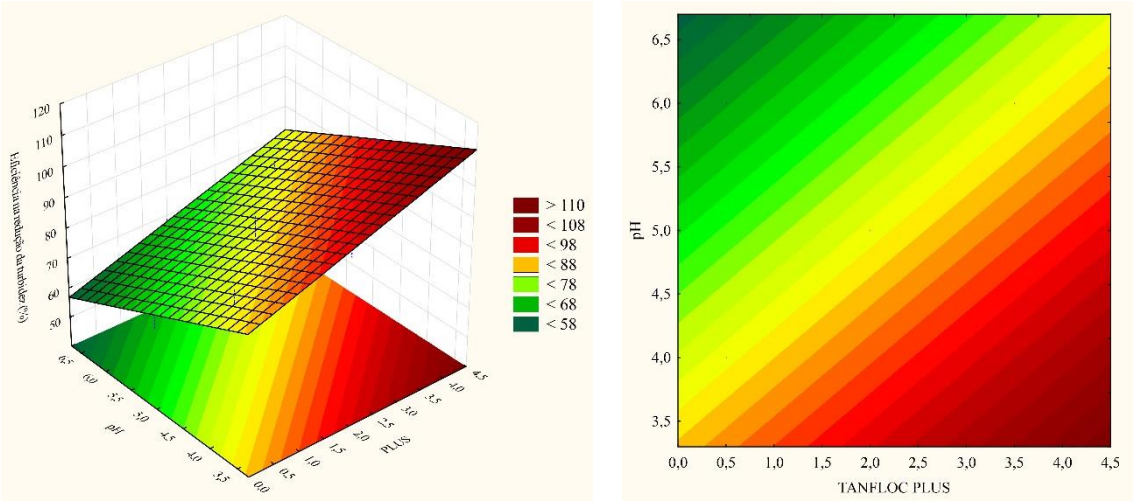
Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	$F_{calculado}$	p-valor
pH (L)	1053,72	1,00	1053,72	146,69	0,00
pH (Q)	17,22	1,00	17,22	2,40	0,17
PLUS (L)	907,63	1,00	907,63	126,35	0,00
PLUS (Q)	29,49	1,00	29,49	4,10	0,08
A-100 (L)	20,26	1,00	20,26	2,82	0,14
A-100 (Q)	0,02	1,00	0,02	0,00	0,96
pH x PLUS	37,44	1,00	37,44	5,21	0,06
pH x A-100	2,40	1,00	2,40	0,33	0,58
PLUS x A-100	0,71	1,00	0,71	0,10	0,76
Erro	50,28	7,00	7,18		
Total	2087,35	16,00			

Fonte: Autoria própria.
Notas: R^2= 98%; R^2 ajustado = 95%; $F_{Tabelado}$ = 2,66

Observa-se na Tabela 20, a porcentagem de variação explicada (R^2) pelo modelo foi boa, com cerca de 98% assim como o R^2 ajustado de 95%, portanto, pode-se concluir que o modelo se ajusta bem aos dados experimentais. Em todos os casos onde o p-valor foi menor do que $\alpha = 0{,}05$ a relação $F_{calculado}$ foi maior que o $F_{Tabelado}$ em pelo menos três vezes o que demonstrar um modelo de regressão bem ajustado. Desta forma o modelo foi codificado, a partir dos coeficientes de regressão retirando-se os fatores que não foram estatisticamente significativos, no modelo 4, equação 5, sendo "x" a concentração de ACQUAPOL® PLUS, "y" o pH, tem-se:

$$\textit{Redução de turbidez (\%)} = 115{,}36 - 8{,}75*y + 5{,}59*x \quad (5)$$

Na Figura 14 é apresentado a superfície de resposta e a curva de contorno em função da concentração de ACQUAPOL® PLUS e o pH e sem floculante para a redução de turbidez do efluente.



(a) (b)

Figura 14: Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) em função da concentração de ACQUAPOL® PLUS ($mL.l^{-1}$) e pH e sem floculante para a redução de turbidez do efluente.
Fonte: Autoria própria

e) TANFLOC® SH

A Tabela 21 apresenta o resultado das análises estatísticas a partir da execução do DCCR para o coagulante TANFLOC® SH para a estimativa de efeitos para resposta redução de turbidez.

Tabela 21: Estimativa de efeitos para a resposta redução de turbidez do efluente com o uso do TANFLOC® SH.

Fatores	Efeito	Erro padrão	t (7)	p-valor
Média	90,37	0,87	103,42	0,00
pH (L)	-7,25	0,84	-8,66	0,00
pH (Q)	2,23	0,89	2,51	0,04
SH (L)	11,09	0,89	12,44	0,00
SH (Q)	-1,86	1,06	-1,75	0,12
A-100 (L)	0,05	0,87	0,06	0,95
A-100 (Q)	0,87	1,00	0,87	0,41
pH x SH	2,37	1,10	2,15	0,07
pH x A-100	0,67	1,10	0,61	0,56
SH x A-100	-0,55	1,10	-0,51	0,63

Fonte: Autoria própria

Nestes resultados, os efeitos principais pH e TANFLOC® SH, termos lineares e quadráticos, a sua relação, pH x TANFLOC® SH, e o termo quadrático do A-100 foram estatisticamente significativos ao nível $\alpha < 0,05$. Todavia deve-se excluir a significância do termo quadrático do A-100, pois o seu termo linear não foi significativo, assim esta variável não está associada à variável de resposta. É possível concluir que as mudanças nas variáveis pH e a concentração do coagulante TANFLOC® SH no efluente estão diretamente associadas às alterações nas variáveis de resposta.

Observa-se no termo linear TANFLOC® SH que o valor do efeito é positivo o que demonstra que quanto maior a concentração do coagulante mais influência positiva na remoção dos sólidos suspensos do efluente haverá. Todavia o seu termo quadrático negativo alerta que existe um nível máximo onde caso seja ultrapassado haverá uma redução do tratamento. No caso do pH os seus termos lineares e quadráticos nos dizem que o coagulante trará melhores resultados em nível ácido, pH (L) negativo, mas que também poderá funcionar com pequena basiciadade, pH (Q) positivo.

Na Tabela 22 apresenta-se os resultados da ANOVA para avalição do ajuste do modelo proposto.

Tabela 22: ANOVA das variáveis estatisticamente significativas para a redução de turbidez utilizando o coagulante TANFLOC® SH.

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	$F_{calculado}$	p-valor
pH (L)	180,95	1	180,95	75,06	0,00
pH (Q)	15,17	1	15,17	6,29	0,04
SH (L)	373,07	1	373,07	154,75	0,00
SH (Q)	7,41	1	7,41	3,07	0,12
A-100 (L)	0,01	1	0,01	0,00	0,95
A-100 (Q)	1,82	1	1,82	0,75	0,41
pH x SH	11,19	1	11,19	4,64	0,07
pH x A-100	0,91	1	0,91	0,38	0,56
SH x A-100	0,62	1	0,62	0,26	0,63
Erro	16,88	7	2,41		
Total	601,86	16			

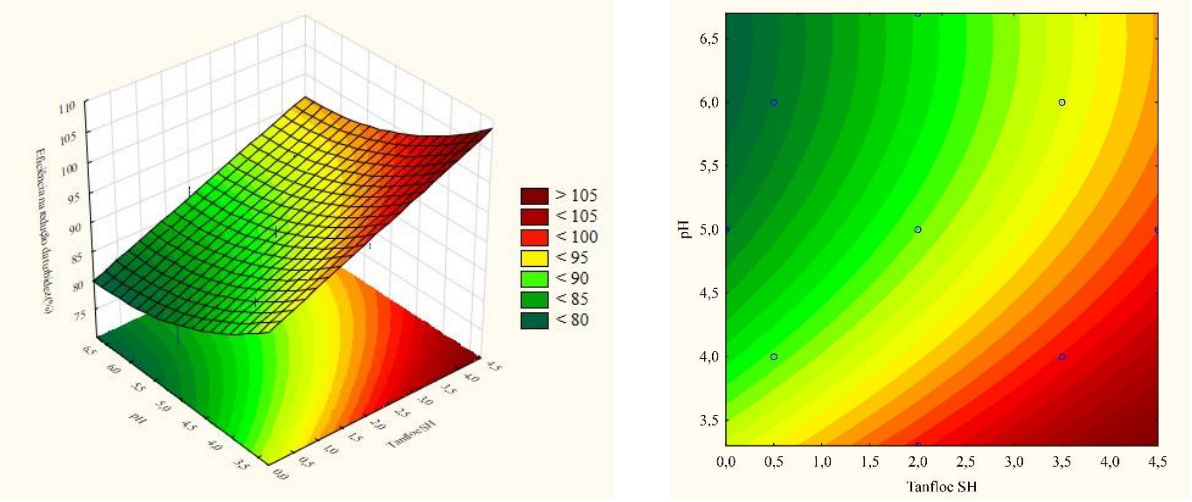
Fonte: Autoria própria
Notas: R^2 = 97%; R^2 ajustado = 94%; $F_{Tabelado}$ = 2,66

Observa-se na Tabela 22, a porcentagem do coeficiente de variação (R^2) pelo modelo foi boa, com cerca de 97% e R^2 ajustado a 94%, portanto, pode-se concluir que o modelo se ajusta bem aos dados experimentais. Em todos os casos onde o p-valor foi menor do que $\alpha = 0,05$ a relação $F_{calculado}$ foi maior que o $F_{Tabelado}$ em pelo menos três vezes o que demonstrar um modelo de regressão bem ajustado.

Desta forma o modelo foi codificado, a partir dos coeficientes de regressão retirando-se os fatores que não foram estatisticamente significativos, no modelo 5, equação 6, sendo "x" a concentração de TANFLOC® SH, "y" o pH, tem-se:

$$Redução\ de\ turbidez\ (\%) = 130,37 - 15,41*y + 1;18*y^2 + 3;59*x \quad (6)$$

Na Figura 15 é apresentado a superfície de resposta e a curva de contorno em função da concentração de TANFLOC® SH e o pH e sem floculante para a redução de turbidez do efluente.



(a) (b)

Figura 15: Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) em função da concentração de TANFLOC® SH (mL.l^{-1}) e pH e sem floculante para a redução de turbidez do efluente.
Fonte: Autoria própria

4.5 Validação experimental

A partir das análises das superfícies de respostas foi possível determinar a dosagem ideal de coagulantes a partir da sua turbidez e pH iniciais para que se obtenha as melhores condições para uma eficiência de remoção de turbidez que venha a alcançar até de 100 NTU no final do tratamento. Foram propostos quatro ensaios, sendo um na condição otimizada pela equação e outras três com os valores adotados de coagulantes, 1,5; 3 e 5 mL.L^{-1}. Tais condições são apresentadas nas tabelas 23 e 24 com um efluente de turbidez inicial de 1413 NTU e pH de 3,92.

Em negrito na tabela 23 e 24 observa-se a concentração mínima dada pela superfície de resposta proposta pelo DCCR aos coagulantes. Os reagentes PAC, TANFLOC® SG e ACQUAPOL® Plus resultaram em uma eficiência muito superior. Os outros, ACQUAPOL® T - 832 e TANFLOC® SH apresentaram uma eficiência muito próxima àquela necessária para o tratamento para até 100 NTU que foi de 92%. Todas os modelos advindos das superfícies de resposta foram consideradas validados a partir das análises destes ensaios.

Em contrapartida, Lima *et al.* (2009) afirmaram que o aumento do pH é o fator que mais favorece a redução da DQO e da turbidez no tratamento de coagulação-floculação da manipueira de farinheiras quando tratadas com tanino. Isto mostra que apesar de se originarem da mesma matéria prima, a mandioca, os dois tipos de manipueira reagem de

forma diferente ao serem tratada com o mesmo tipo de coagulante, pois neste caso o pH ácido favoreceu a reação.

Desta forma, de acordo com Vaz (2009), o mecanismo de C/F é sensível a diversos fatores como o tipo e dosagem de coagulante, pH do efluente e natureza das substâncias produtoras de turbidez. O autor informou que o tipo e a dosagem ideal de coagulante são definidos em função principalmente da viabilidade econômica e características do efluente. Portanto, os testes de coagulação para otimização das dosagens de reagente são importantes, pois fornecerão a concentração ótima do coagulante para que o tratamento tenha a eficiência pretendida.

Tabela 23: Validação da superfície de resposta apresentada para os coagulantes PAC e ACQUAPOL® T-832. Turbidez inicial: 1413 NTU

PAC				ACQUAPOL® T-832			
Concentração ($mL.L^{-1}$)	**Turbidez final (NTU)**	**pH**	**Eficiência (%)**	**Concentração ($mL.L^{-1}$)**	**Turbidez final (NTU)**	**pH**	**Eficiência (%)**
1,5	28	3,86	98	1,5	36	3,82	97
2	**16**	**3,93**	**99**	**2,5**	**116**	**3,8**	**92**
3	29	3,86	98	3	470	3,72	67
5	29	3,9	98	5	631	3,6	55

Fonte: Autoria própria

Tabela 24: Validação da superfície de resposta apresentada para os coagulantes TANFLOC® SG, ACQUAPOL® Plus e TANFLOC® SH. Turbidez inicial: 1413 NTU

TANFLOC® SG				ACQUAPOL® Plus				TANFLOC® SH			
Concentração ($mL.L^{-1}$)	**Turbidez final (NTU)**	**pH**	**Eficiência (%)**	**Concentração ($mL.L^{-1}$)**	**Turbidez final (NTU)**	**pH**	**Eficiência (%)**	**Concentração ($mL.L^{-1}$)**	**Turbidez final (NTU)**	**pH**	**Eficiência (%)**
1,5	46	3,82	97	1,5	35	3,88	98	**1**	**114**	**3,91**	**92**
2,5	**32**	**3,89**	**98**	**2**	**62**	**3,9**	**96**	1,5	39	3,88	97
3	131	3,87	91	3	117	3,85	92	3	159	3,85	89
5	783	3,86	45	5	649	3,79	54	5	288	3,8	80

Fonte: Autoria própria

4.8 Testes de ecotoxicidade no efluente bruto e tratado

Foram realizados ensaios em triplicata, utilizando as amostras de manipueira e do efluente tratado conforme as equações das superfícies de resposta.

Estudo realizado por Meyer *et al.* (1982) considerou tóxica a substância que apresentar valores de DL_{50} abaixo de 1000 $\mu L.L^{-1}$ em *A. salina*.

Os resultados de $DL_{50\ 24h}$ são apresentados na tabela 25 a seguir e foram devidamente corrigidos pela fórmula da Abbott (1925), equação (1).

Tabela 25: Resultado da análise de ecotoxicidade para a manipueira e para os efluentes tratados.

Ensaios	$DL_{50\ 24h}$ ($\mu L.L^{-1}$)[1]	Efeito tóxico[2,3]
Manipueira	448	TÓXICO
PAC	167	TÓXICO
ACQUAPOL® T-832	314	TÓXICO
TANFLOC® SG	7440	ATÓXICO
ACQUAPOL® Plus	115943	ATÓXICO
TANFLOC® SH	245	TÓXICO

Fonte: Autoria própria
Notas: (1) PROBIT (FINNEY, 1921)
(2) <1000 $\mu L.L^{-1}$ = tóxico; > 1000 $\mu L.L^{-1}$= atóxico
(3) Meyer *et al.* (1982); Carvalho *et al.* (2009); Bednarczuk, *et al.* (2010); Hirota *et al.* (2012)

Na Figura 16 pode-se ver a evolução da toxicidade do efluente bruto e dos coagulantes considerados tóxicos.

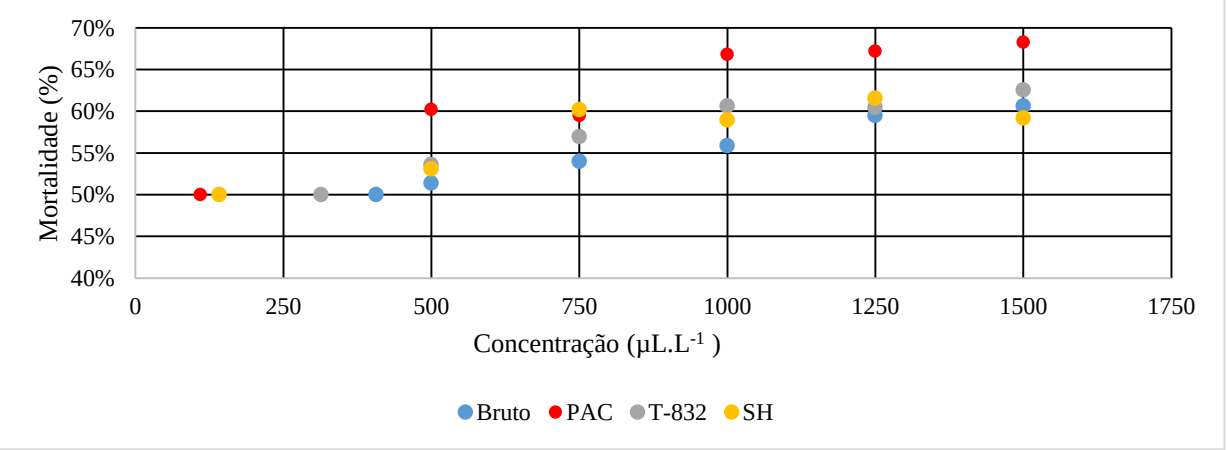


Figura 16: Evolução da toxicidade do efluente bruto e dos coagulantes considerados tóxicos.
Fonte: Autoria própria

Este resultado comunga com o que dizem Cuadra *et al.* (2005), Carvalho *et al.* (2009), Pimentel *et al.* (2011), Yang *et al.* (2011), quando relatam que os flavonóides contidos nos taninos são tóxicos para a *A. salina*. A *World Health Organization* (2011) e Çabuş *et al.* (2014) consideram que o alumínio é um metal tóxico e que não é necessário para a metabolismo, podendo causar até mesmo uma série de doenças neurológicas. Colin *et al*. (2007), Pinto; Cabello (2007), Cassoni; Cereda (2011), Cremonez *et al*. (2013), Guimarães; Teixeira; Santos (2014) deixam claro que devido à quebra da estrutura celular da mandioca, glicosídeos precursores de ácido cianídrico podem ser liberados o que aumenta ainda mais o potencial poluidor do efluente. Devido principalmente a provável presença do ácido cianídrico residual a manipueira bruta obteve caráter tóxico para este teste.

No caso do PAC, considerado o mais tóxico, o seu tratado pode ter sofrido a influência tanto do alumínio quanto do ácido cianídrico residuais o que veio a torná-lo tóxico em concentrações abaixo de 1000 $\mu L.L^{-1}$ para a *A. salina*.

No caso dos coagulantes à base de tanino, ocorreu tanto tratados tóxicos quanto atóxicos. Isto pode ter ocorrido devido a dois fatores, grau de polimerização e concentração de taninos no coagulante. No caso do TANFLOC® SG, ele é menos polimerizado do que o TANFLOC® SH, dando ao primeiro um grau atóxico. Nos coagulantes da linha ACQUAPOL® a diferença entre um efluente tóxico ou não adveio da concentração de tanino na sua formulação, onde o Plus contem menos tanino do que o T-832, dando a esse sua atoxicidade.

4.9 Tratamento completo com clarificação química

Para realização do tratamento completo utilizou-se as equações dadas a partir das superfícies de resposta para cada coagulante, calculando o volume de coagulantes sempre para uma turbidez menor de 100 NTU conforme exige as resoluções CONAMA (BRASIL, 2005; 2011), assim como as condições de velocidade e tempo de reação do DCCR.

Na figura 17 pode-se observar o efluente antes da realização da reação (a) e após 30 minutos de decantação no jarro (b).

(a) (b)

Figura 17: Efluente PAC, ACQUAPOL® T-832, TANFLOC® SG, ACQUAPOL® Plus e TANFLOC® SH, respectivamente, antes da realização da reação (a) e após 30 minutos de decantação no jarro (b).
Fonte: Autoria própria

As análises físico-químicas realizadas para este tratamento foram: DQO; $DBO_5^{20ºC}$; turbidez, pH, SDT e curva de sedimentação com o uso do cone de Imhoff. As análises foram realizadas em triplicada. Demonstra-se na Tabela 26 o volume de coagulantes, calculados via equações advindas da metodologia de superfície de respostas, utilizado nas reações a partir do pH e turbidez iniciais da manipueira.

Tabela 26: Condições operacionais calculadas pelo modelo obtido a partir do DCCR para se alcançar uma turbidez máxima de 100 NTU após o tratamento.

Reagente	pH inicial	Turbidez inicial (NTU)	Volume de reagente ($mL.L^{-1}$)
PAC	5,40	1960	2,50
ACQUAPOL® T-832	5,66	710	3,00
TANFLOC® SG	5,37	962	2,50
ACQUAPOL® Plus	4,87	1471	3,00
TANFLOC® SH	6,27	1638	3,50

Fonte: Autoria própria

Nas tabelas 27 e 28 apresenta-se os resultados do tramento da manipueira a partir de cada coagulante estudado para análises físico-químicas propostas no estudo.

Tabela 27: Caracterização da manipueira antes e após tratamento nas condições otimizadas (PAC, ACQUAPOL® T832 e TANFLOC® SG).

Análise	PAC			ACQUAPOL® T-832			TANFLOC® SG		
	Manipueira	Efluente tratado	Eficiência (%)	Manipueira	Efluente tratado	Eficiência (%)	Manipueira	Efluente tratado	Eficiência (%)
DQO ($mgO_2.L^{-1}$)	6720	6060	+10	3956	2180	+45	6760	5330	+21
$DBO_5^{20°C}$ ($mgO_2.L^{-1}$)	4100	350	+91	1000	86	+91	2900	330	+89
S.D.T. ($mg.L^{-1}$)	55,94	106,77	-91	31,62	55,47	-75	73,7	80,36	-10
Turbidez (NTU)	1960	44,5	+98	710	5,82	+99	962	68,9	+93
pH	5,40	4,35		5,66	4,18		5,37	5,14	

Fonte: Autoria própria

Tabela 28: Caracterização da manipueira antes e após tratamento nas condições otimizadas (ACQUAPOL® Plus e TANFLOC® SH).

Análise	ACQUAPOL® Plus			TANFLOC® SH		
	Manipueira	Efluente tratado	Eficiência (%)	Manipueira	Efluente tratado	Eficiência (%)
DQO ($mgO_2.L^{-1}$)	5653	4727	+16	12357	8845	+28
$DBO_5^{20°C}$ ($mgO_2.L^{-1}$)	740	225	+70	640	68	+89
S.D.T. ($mg.L^{-1}$)	50,55	3,41	+93	74,05	84,53	-14
Turbidez (NTU)	1471	85,6	+94	1638	267	+84
pH	4,87	5,16		6,27	5,90	

Fonte: Autoria própria

As Tabelas 27 e 28 demonstram que em todos os casos houveram variação de pH alguns acidificando (PAC, ACQUAPOL® T-832, TANFLOC® SG, TANFLOC® SH) e outro basificando, ACQUAPOL® Plus. Para que este parâmetro seja respeitado aos olhos da legislação ambiental vigente, permite-se regula-lo no intervalo entre 5 a 9. Os reagentes que necessitariam deste ajuste, conforme resultados apresentados, seriam o PAC e o ACQUAPOL® T-832 para que assim pudessem ser despejados no curso d'água.

A legislação ambiental exige que quando os valores limites para lançamento de efluente em corpo d'água não são alcançados, o sistema de tratamento deve ter uma eficiência mínima de 80% (SÃO PAULO, 1976). Esta eficiência somente não foi alcançada para a $DBO_5^{20ºC}$ com o uso do ACQUAPOL® Plus. Para a turbidez todos eles alcançaram este patamar mínimo de tratamento, ao contrário do que ocorreu com a DQO onde nenhum deles alcançou esta taxa de tratamento. A DQO é um processo de oxidação mais elevado do que a DBO, pois o poder de oxidação do dicromato de potássio é maior do que o que resulta mediante a ação de microrganismos. Assim, ao contrário da DBO, a DQO quantificou tanto a presença de outros elementos contaminantes, cascas, terra, por exemplo, que não foram oxidados biologicamente.

Em quatro dos cinco reagentes ocorreu o aumento do parâmetro SDT ao invés da sua redução. Isto pode ser explicado pela metodologia utilizada, condutimetria. Este fato foi relatado também por Lopes (2011) e Guimarães (2013) quando em seus estudos isto também ocorreu, pois os coagulantes que contêm sais metálicos, PAC, acabam aumentando a quantidade de íons em solução e consequentemente a condutividade resultando em um acréscimo de SDT. Os coagulantes orgânicos ACQUAPOL® T-832 e TANFLOC® SH por terem mais concentração de taninos consequentemente tem uma elevada carga iônica (CASALI, 2011). Este mesmo autor relata que os sais dissolvidos são de difícil remoção, principalmente utilizando o processo de C/F com tanino vegetal.

A Tabela 29 apresenta a classificação dos coagulantes frente à capacidade de redução dos parâmetros físico-químicos a partir dos resultados das Tabelas 27 e 28.

Tabela 29: Classificação dos coagulantes frente a capacidade de redução dos parâmetros físico-químicos.

Parâmetros	Classificação				
	1º	2º	3º	4º	5º
DQO	ACQUAPOL® T-832	TANFLOC® SH	TANFLOC® SG	ACQUAPOL® Plus	PAC
DBO $_5$ $^{20°C}$	PAC	ACQUAPOL® T-832	TANFLOC® SH	TANFLOC® SG	ACQUAPOL® Plus
SDT	ACQUAPOL® Plus	TANFLOC® SG	TANFLOC® SH	ACQUAPOL® T-832	PAC
Turbidez	ACQUAPOL® T-832	PAC	ACQUAPOL® Plus	TANFLOC® SG	TANFLOC® SH
pH	TANFLOC® SG	ACQUAPOL® Plus	TANFLOC® SH	PAC	ACQUAPOL® T-832

Fonte: Autoria própria

A figura 18 a seguir são expostos as curvas de sedimentação para cada um dos coagulantes estudados.

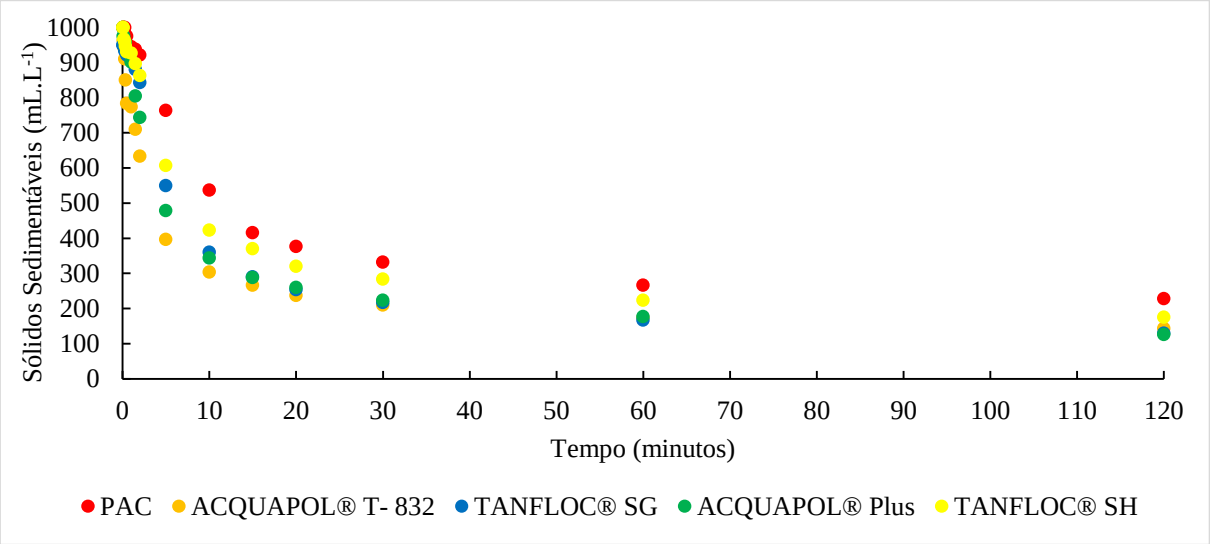


Figura 18: Curvas de sedimentação para cada um dos coagulantes estudados.
Fonte: Autoria própria

A Tabela 30 demonstra os volumes totais de sólidos decantados e a velocidade de decantação de cada um dos coagulantes .

Tabela 30: Volumes totais de sólidos decantados e a velocidade de decantação de cada um dos coagulantes

Reagentes C/F	Sólido Decantado ($mg.L^{-1}$)	Velocidade de decantação ($mL.s^{-1}$)
PAC	228	0,107
ACQUAPOL® T-832	143	0,119
TANFLOC® SG	130	0,121
ACQUAPOL® Plus	126	0,121
TANFLOC® SH	175	0,115

Fonte: Autoria própria

As respostas desta curva de sedimentação estão de acordo com o que foi publicado por Yin (2010); Konradt-Moraes *et al.* (2010); Choy *et al.* (2014), Oladoja (2015); Oladoja (2017) e Kumar; Othman; Asharuddin (2017), quando afirmaram que os coagulantes inorgânicos produzem mais decantado que os orgânicos. Neste caso, o PAC produziu 228 $mg.L^{-1}$ enquanto o ACQUAPOL® Plus, mesmo com uma turbidez 25% menor, produziu um lodo de 126 $mg.L^{-1}$, ou seja, 44,7% menor.

O mais veloz para decantar foi o ACQUAPOL® Plus e o mais lento o PAC, ou seja, o que mais produziu lodo foi o que teve o floco menor e mais leve.

Assim, visto o que as Tabelas 29 e 30 apresentaram, os coagulantes estudados podem ser ordenados na seguinte ordem decrescente de eficiência englobando todos os parâmetros propostos: ACQUAPOL® T-832, ACQUAPOL® Plus, TANFLOC® SG, TANFLOC® SH e PAC.

5. CONCLUSÃO

O DCCR demonstrou que para este efluente ser tratado com qualquer um destes reagentes propostos, a questão do tempo e da velocidade da reação não foram relevantes, sendo o pH o fator mais importante e a concentração do coagulante em segundo.

Devido os coagulantes terem uma característica de tratamento própria, cada um se destacou e frustrou-se em um parâmetro diferente, conforme pode ser observado na Tabela 31:

Tabela 31: Tabela comparativa de eficiência de tratamento para cada parâmetro proposto.

Parâmetro	Maior eficiência	Menor eficiência
Turbidez	ACQUAPOL® T-832	TANFLOC® SH
DBO $_5$ ^{20ºC}	PAC e ACQUAPOL® T-832	ACQUAPOL® Plus
Ecotoxicidade	ACQUAPOL® Plus e TANFLOC® SG	PAC
Volume de reagente	PAC e TANFLOC® SG	TANFLOC® SH
DQO	ACQUAPOL® T-832	PAC
SDT	ACQUAPOL® Plus	PAC
Velocidade de decantação	ACQUAPOL® Plus e TANFLOC® SG	PAC

Fonte: Autoria própria

Vários destes coagulantes podem ser utilizados como tratamento principal ou até mesmo preliminar, de forma a reduzir a carga orgânica a ser lançada nos reatores abertos. Um detalhe que deve ser deixado claro é que a clarificação química tem como pressuposto a liberação de lodo que dever ser destinado a um local seguro para a seu descarte correto.

A escolha do coagulante será uma premissa do responsável pelo tratamento devido à qualidade com que o efluente está sendo despejado no tratamento. O coagulante que melhor apresentou resposta para o tratamento da manipueira de fecularia foi o ACQUAPOL® T - 832, apesar do mesmo consumir alcalinidade e ser tóxico à *A. salina,* ele se destacou na redução dos principais parâmetros legais, turbidez e DBO $_5$ ^{20ºC}, assim como na diminuição da DQO.

Em segundo o ACQUAPOL® Plus foi o reagente que apresentou a menor ecotoxicidade, o único a retirar sólidos dissolvidos do efluente bruto e o que apresentou uma das maiores velocidades de decantação. Apesar destas vantagens ele foi o único a não retirar pelo menos 80% da $DBO_5^{20ºC}$ da manipueira.

O TANFLOC® SG apresentou resultados medianos, não sendo considerado ruim em nenhum dos parâmetros de estudo, por isto considerado o coagulante mais equilibrado entre os reagentes testados. Ele, assim como ACQUAPOL® Plus, não apresentou ecotoxicidade e obteve umas das maiores velocidades de decantação dos flocos. Juntamente com o PAC, após o uso das equações do método de superfície de resposta, foi o que resultou nos menores volumes de coagulante.

O TANFLOC® SH não se destacou positivamente em nenhum dos parâmetros, sendo considerado o menos eficiente na redução da turbidez, o que necessitou dos maiores volumes de coagulante e o segundo mais tóxico.

O PAC, se destacou negativamente na ecotoxicidade à *A. salina*, DQO, SDT e velocidade de decantação. Mesmo sendo um dos que melhor retirou $DBO_5^{20ºC}$ do efluente bruto, entre os coagulantes testados, foi considerado o menos eficiente.

6. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Visando a complementação do estudo do tratamento de efluente de fecularia por C/F, algumas possibilidades foram levantadas a partir dos resultados obtidos, e sugere-se à avaliação dos seguintes quesitos para estudos complementares:

- Analisar alternativas para a utilização do lodo gerado após sedimentação e o efluente tratado pelo processo de C/F como adubo e/ou como fertilizante, principalmente em culturas forrageiras ou na própria cultura da mandioca.
- Analisar o custo-benefício do uso destes coagulantes para o tratamento da manipueira de fecularias para verificar se este tipo de tratamento é economicamente viável.
- Propor uma planta de tratamento via C/F e compara-la com uma planta de tratamento convencional para verificar qual ocupará mais área e consumirá mais recursos do empreendedor.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBOTT, W. S.. A Method of Computing the Effectiveness of an Insecticide. **Journal of Economic Entomology**, [s.l.], v. 18, n. 2, p.265-267, 1 abr. 1925. Oxford University Press (OUP). http://dx.doi.org/10.1093/jee/18.2.265a.

AL-ASHEH, Sameer; AIDAN, Ahmed. Operating Conditions of Coagulation-Flocculation Process for High Turbidity Ceramic Wastewater. **Journal of Water and Environmental Nanotechnology**, [s.l.], v. 2, n. 2, p.80-87, abr. 2017. Iranian Environmental Mutagen Society. http://dx.doi.org/10.22090/jwent.2017.02.002.

ALMEIDA NETO, Alonso Freire de; MACENA, Ítalo Matheus de Araújo; OLIVEIRA, Josiane Silva de. Análise da concentração de alumínio residual no Rio Gramame proveniente dos efluentes da ETA-Gramame, João Pessoa-PB. **Revista Ambiental**, João Pessoa, v. 2, n. 1, p.88-96, out. 2015

ALVES, Eliseu Roberto de Andrade; VEDOVOTO, Graciela Luzia. **A indústria do amido de mandioca.** Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2003. 201 p.

AMARAL, Lucia do; JAIGOBIND, Allan George A.; JAISINGH, Sammay. **Processamento da mandioca.** 2007: SBRT, 2007. 48 p. (DOSSIÊ TÉNICO).

ANTOV, Mirjana G.; ŠĆIBAN, Marina B.; PRODANOVIĆ, Jelena M.. Evaluation of the efficiency of natural coagulant obtained by ultrafiltration of common bean seed extract in water turbidity removal. **Ecological Engineering**, [s.l.], v. 49, p.48-52, dez. 2012. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoleng.2012.08.015.

APHA. **Standard Methods**: for the Examination of Water and Wastewater. 22 ed. Washington: American Public Health Association, 2012. 1496 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10561**: Águas - Determinação de resíduo sedimentável (sólidos sedimentáveis) - Método do cone de Imhoff. 1 ed. Rio de Janeiro: ABNT, 1988. 2 p.

BANKS, William A. *et al.* Aluminum complexing enhances amyloid β protein penetration of blood–brain barrier. **Brain Research**, [s.l.], v. 1116, n. 1, p.215-221, out. 2006. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.brainres.2006.07.112.

BARROS NETO, Benicio de; SCARMÍNIO, Ieda Spacino; BRUNS, Roy Edward. **Planejamento e otimização de experimentos.** 2. ed. Campinas: Unicamp, 1996. 299 p.

BARROS NETO, Benicio de; SCARMÍNIO, Ieda Spacino; BRUNS, Roy Edward. **Como fazer experimentos** 3 ed.. Campinas: Unicamp, 2007.

BAŞ, Deniz; BOYACI, İsmail H.. Modeling and optimization I: Usability of response surface methodology. **Journal of Food Engineering**, [s.l.], v. 78, n. 3, p.836-845, fev. 2007. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2005.11.024.

BEDNARCZUK, Vinicius O. *et al.* Testes in vitro e in vivo utilizados na triagem toxicológica de produtos naturais. **Visão Acadêmica**, [s.l.], v. 11, n. 2, p.43-50, 31 dez. 2010. Universidade Federal do Paraná. http://dx.doi.org/10.5380/acd.v11i2.21366.

BELTRÁN-HEREDIA, Jesús; SÁNCHEZ-MARTÍN, Jesus.; GÓMEZ-MUÑOZ, M.C. Performance and characterization of a new tannin-based coagulant. **Applied Water Science**, [s.l.], v. 2, n. 3, p.199-208, 13 abr. 2012. Springer Nature. http://dx.doi.org/10.1007/s13201-012-0037-2.

BOX, George E. P.; HUNTER, William G.; HUNTER, J. Stuart **Statistics for experimenters**. An introduction to design, data analysis and model building. Nova York: Editora Wiley, 1978.

BOX, George E. P.; WILSON, K. B.. On the Experimental Attainment of Optimum Conditions. **Journal of The Royal Statistical Society**: Series B (Methodological), [s.l.], v. 13, n. 1, p.1-38, jan. 1951. Wiley. http://dx.doi.org/10.1111/j.2517-6161.1951.tb00067.x.

BRASIL. Resolução Conama nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário oficial da união**: seção 1, Brasília, DF, ano 142, n. 53, p. 58 - 63, 18 mar. 2005.

BRASIL. Resolução Conama nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as 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 - CONAMA. **Diário oficial da união**: seção 1, Brasília, DF, ano 148, n. 92, p. 89 - 91, 16 maio 2011.

BRASÍLIA. IBGE. **Levantamento Sistemático da Produção Agrícola.** 2019. Disponível em: https://sidra.ibge.gov.br/tabela/1618. Acesso em: 11 fev. 2019.

BRATBY, John. Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment - Second Edition. **Water Intelligence Online**, [s.l.], p.421, 30 2006. IWA Publishing. http://dx.doi.org/10.2166/9781780402321.

BUTTON, Sérgio Tonini. M**etodologia para planejamento experimental e análise de resultados.** Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2016. 88 p

ÇABUŞ, Nilgun *et al.* A histological study of toxic effects of aluminium sulfate on rat hippocampus. **Biotechnic & Histochemistry**, [s.l.], v. 90, n. 2, p.132-139, 14 out. 2014. Informa UK Limited. http://dx.doi.org/10.3109/10520295.2014.965277.

CAMILI, Eloneida Aparecida. **Tratamento da manipueira por processo de flotação sem o uso de agentes químicos**. 2007. 91 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Agronomia, Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Botucatu, 2007.

CAMPOS, Alessandro T. *et al.* Tratamento de águas residuárias de fecularia por meio de lagoas de estabilização. **Engenharia Agrícola**, [s.l.], v. 26, n. 1, p.235-242, abr. 2006. FapUNIFESP (SciELO). http://dx.doi.org/10.1590/s0100-69162006000100026.

CARDOSO, Eria; PAULA, Marcos Marques da Silva; AMANTE, Edna Regina. Uso de manipueira diluída (efluente líquido resultante do processamento da mandioca) em

fertirrigação: avaliação do efeito da disposição deste efluente sobre o solo e às águas subterrâneas. *In:* Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia em Resíduos e Desenvolvimento Sustentável, 1., 2004, Florianópolis. **Anais** [...]. Florianópolis: Si, 2004. p. 2514 - 2523.

CARDOSO, Érica. **Uso de manipueira como biofertilizante no cultivo do milho: avaliação do efeito no solo, nas águas subterrâneas e na produtividade do milho**. 67 f. Dissertação (mestrado) – Ciências ambientais, Universidade do Extremo Sul de Santa Catarina, Criciúma, 2005.

CARVALHO, Camilo *et al.* Cipó-cravo (*Tynnanthus fasciculatus miers* – Bignoniaceae): estudo fitoquímico e toxicológico envolvendo artemia salina. **Revista Eletrônica de Farmácia**, [s.l.], v. 6, n. 1, p.51-57, 31 mar. 2009. Universidade Federal de Goiás. http://dx.doi.org/10.5216/ref.v6i1.5861.

CASALI, Dionísio Júnior. **Tratamento do efluente de uma recicladora de plásticos utilizando coagulante não metálico e compostagem.** 2011. 146 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Processos Agroindustrias, Engenharia de Processos, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2011.

CASSONI, Vanessa; CEREDA, Marney Pascoli. Avaliação do processo de fermentação acética da manipueira. **Energia na Agricultura**, [s.l.], v. 26, n. 4, p.101-113, 20 dez. 2011. EIA Energy in Agriculture. http://dx.doi.org/10.17224/energagric.2011v26n4p101-113.

CECON, Paulo Roberto; SILVA, Anderson Rodrigo da. **Introdução à metodologia de superfície departamento de estatística – métodos estatísticos ii apostila superfícies de resposta.** Viçosa: UFV, 2011. 38 p

CEREDA, Marney Pascoli (Org.). **Resíduos da industrialização da mandioca no Brasil**. São Paulo: Paulicéia, 1994. 174 p.

CEREDA, Marney Pascoli**. Caracterização dos Subprodutos da Industrialização da Mandioca**. *In:* Cereda, M. P. (Coord.) Manejo, uso e tratamento de subprodutos da industrialização da mandioca. São Paulo: Fundação Cargill, 2001, (Culturas de Tuberosas Amilaceas Latino Americanas, 4V, Cap.01, p. 13-37).

CETESB. **Mapa da hidrografia conforme decreto 10.755/77 - UGRHI 17.** São Paulo: CETESB, 2016. 1 mapa. 84,1 cm x 59,4 cm. Escala: 1:50000.

CHOY, Sook Yan *et al.* Utilization of plant-based natural coagulants as future alternatives towards sustainable water clarification. **Journal of Environmental Sciences**, [s.l.], v. 26, n. 11, p.2178-2189, nov. 2014. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.jes.2014.09.024.

CHUNG, King-thom *et al.* Tannins and Human Health: A Review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, [s.l.], v. 38, n. 6, p.421-464, ago. 1998. Informa UK Limited. http://dx.doi.org/10.1080/10408699891274273.

COITINHO, Lisiane Barreto *et al.* Aplicação de testes ecotoxicológicos com microcrustáceos no laboratório de monitoramento das águas do Rio Paraíba do Sul. *In:* Encontro Nacional dos Núcleos de Pesquisa Aplicada em Pesca e Aquicultura, 3., 2011, Búzios. **Anais** [...]. Búzios: Si, 2011. p. 1 - 6.

COLIN, X. *et al.* Anaerobic treatment of cassava starch extraction wastewater using a horizontal flow filter with bamboo as support. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 98, n. 8, p.1602-1607, maio 2007. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2006.06.020

CONCEIÇÃO, Aparecido Almeida *et al.* Tratamento de efluentes resultantes do processamento da mandioca e seus principais usos. **Meio Ambiente e Sustentabilidade**, Curitiba, v. 4, n. 2, p.118-130, jul. 2013.

CONSTANTINO, Arcioni Ferrari; YAMAMURA, Victor Docê. Redução do gasto operacional em estação de tratamento de água utilizando o PAC. *In:* SIMPGEU, 2., 2009, Maringá. **Anais** [...]. Maringá: Si, 2009. p. 1 - 10.

CORAL, Lucila. A.; BERGAMASCO, Rosangela.; BASSETTI, Fatima de Jesus. Estudo da viabilidade de utilização do polímero natural (TANFLOC) em substituição ao sulfato de alumínio no tratamento de águas para consumo. *In:* INTERNATIONAL WORKSHOP ADVANCES IN CLEANER PRODUCTION, 2., 2009, São Paulo. **Anais** [...]. São Paulo: Si, 2009. p. 1 - 9.

COSTA, Carla Regina *et al.* A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 7, p.1820-1830, 2008.

CREMONEZ, Paulo André *et al.* Biodigestão anaeróbia no tratamento de águas residuárias de fecularias. **Acta Iguazu**, Cascavel, v. 2, n. 2, p.89-99, 2013.

CRESPO, Julio E.; BAESSOLO, Luisa A.. Biogeografía y taxonomía del género artemia (crustacea, anostraca) en chile: una revisión. **Historia Natural**: (Segunda Serie), Buenos Aires, v. 1, n. 4, p.17-21, 2002.

CUADRA, Pedro *et al.* Biological activity of some Patagonian plants. **Fitoterapia**, [s.l.], v. 76, n. 7-8, p.718-721, dez. 2005. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.fitote.2005.07.007.

CUNICO, Marlon Wesley Machado. *et al.* Planejamento fatorial: uma ferramenta estatística valiosa para a definição de parâmetros experimentais empregados na pesquisa científica. **Visão Acadêmica**, [s.l.], v. 9, n. 1, p.23-32, 30 jun. 2008. Universidade Federal do Paraná. http://dx.doi.org/10.5380/acd.v9i1.14635.

DEMPSEY, Brian A.; GANHO, Rui M.; O'MELIA, Charles R.. The Coagulation of Humic Substances by Means of Aluminum Salts. **Journal - American Water Works Association**, [s.l.], v. 76, n. 4, p.141-150, abr. 1984. Wiley. http://dx.doi.org/10.1002/j.1551-8833.1984.tb05315.x.

DI BERNARDO, Luiz.; DANTAS, Angela Di Bernardo. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. 2ª ed. v. 1. São Carlos: RiMa. 2005.

DRINKING WATER QUALITY REGULATOR FOR SCOTLAND (DWQR). **6.3 Coagulation and flocculation.** 2015. Disponível em: http://dwqr.scot/media/21774/pws-technical-manual-section-6-water-treatment-processes-63-coagulation-and-flocculation.pdf. Acesso em: 20 fev. 2019.

DUARTE, Marcus Antônio Viana; MEOLA, Tatiana. **Curso de Planejamento Experimental.** Uberlândia: UFU, 2007. 131 p.

DUMITRASCU, Mioara. *Artemia salina*. **Balneo Research Journal**, [s.l.], v. 2, n. 4, p.119 - 122, 20 dez. 2011. Romanian Association of Balneology. http://dx.doi.org/10.12680/balneo.2011.1022

EBELING, James M.; RISHEL, Kata L.; SIBRELL, Philip L.. Screening and evaluation of polymers as flocculation aids for the treatment of aquacultural effluents. **Aquacultural Engineering**, [s.l.], v. 33, n. 4, p.235-249, out. 2005. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.aquaeng.2005.02.001.

FERNANDES JÚNIOR, Ary. Tratamentos físicos e biológicos da manipueira. *In:* CEREDA, M.P. (Coord.) **Manejo, uso e tratamento de subprodutos da industrialização da mandioca**. São Paulo: Fundação Cargill, 2001. v.4, cap.10, p.138-50.

FERRARI, Ana Maria Cristina da Cruz. **Tratamento de Efluente de Terminal de Combustível:** Coagulação/Floculação/Fotocatálise. 2011. 159 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2011.

FERREIRA, Diego da Silva. **Estudo comparativo da coagulação/floculação e eletrocoagulação no tratamento de lixiviado de aterro**. 2013. 126 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

FIALHO, Josefino de Freitas; VIEIRA, Eduardo Alano (Ed.). **Mandioca no Cerrado:** orientações técnicas. 2. ed. Planaltina: Embrapa, 2013. 203 p.

FINNEY, David John. **Probit analysis.** 3. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1971. 333 p.

FLATEN, Trond Peder. Aluminium as a risk factor in Alzheimer's disease, with emphasis on drinking water. **Brain Research Bulletin**, [s.l.], v. 55, n. 2, p.187-196, maio 2001. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/s0361-9230(01)00459-2.

FRIDERICHS, André. **Re: Alteração de estrutura.** [mensagem pessoal] Mensagem recebida por: andrebotelho@alunos.utfpr.edu.br. em: 30 jun. 2018.

FRIGO, Késia Damaris de Azevedo *et al.* Biodigestores: seus modelos e aplicações. **Acta Iguazu**, Cascavel, v. 4, n. 1, p.57-65, 2015.

FÚRIO, Vagner; ARIEIRA, Jailson de Oliveira; GIMENES, Régio Márcio Toesca. Cadeia de produção do amido: um estudo na C-Vale Terra Roxa. *In:* Congresso da sociedade brasileira de economia administração e sociologia rural, 43., 2005, Ribeirão Preto. **Anais** [...]. Ribeirão Preto: Sober, 2005. p. 1 - 17.

GALDÁMEZ, Edwin Vladimir Cardoza. A**plicação das técnicas de planejamento e análise de experimentos na melhoria da qualidade de um processo de fabricação de produtos plásticos.** 2002. 133 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Produção, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

GARCIA, Carlos Alexandre Borges *et al.* Caracterização química do efluente do processamento de mandioca em Sergipe. *In:* Safety, health and environment world congress, 14., 2014, Cubatão. **Anais** [...]. Cubatão: Copec, 2014. p. 64 - 67.

GAUTHIER, Eric *et al.* Aluminum forms in drinking water and risk of Alzheimer's disease. **Environmental Research**, [s.l.], v. 84, n. 3, p.234-246, nov. 2000. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1006/enrs.2000.4101.

GIORDANO, Gandhi. **Tratamento e controle de efluentes industriais.** 2004: Uerj, 2004. 81 p.

GUIMARÃES, Celso Eduardo *et al.* Avaliação do Desempenho Ambiental do Aproveitamento do Biogás em Fecularias de Mandioca no Estado do Paraná. **Desenvolvimento em Questão**, [s.l.], v. 15, n. 39, p.171-202, 10 maio 2017. Editora Unijui. http://dx.doi.org/10.21527/2237-6453.2017.39.171-202.

GUIMARÃES, Celso Eduardo; TEIXEIRA, Cláudia Echevenguá; SANTOS, Mario Roberto dos. Avaliação do desempenho ambiental do aproveitamento do Biogás em indústrias processadoras de mandioca por meio de Indicadores GRI. *In:* ENGEMA, 16., 2014, São Carlos. **Anais** [...]. São Paulo: Engema, 2014. p. 1 - 16.

GUIMARÃES, Patrícia Sales. **Tratamento de águas residuárias oriundas da purificação do biodiesel por coagulação empregando sulfato de alumínio e quitosana:** avaliação preliminar. 2013. 93 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, 2013.

HESSE, Marília Coral dos Santos *et al.* Optimization of flocculation with tannin-based flocculant in the water reuse and lipidic production for the cultivation of acutodesmus obliquus. **Separation Science and Technology**, [s.l.], v. 52, n. 5, p.936-942, 21 dez. 2016. Informa UK Limited. http://dx.doi.org/10.1080/01496395.2016.1269130.

HIROTA, Beatriz Cristina Konopatzki *et al.* Avaliação de toxicidade in vitro: aplicabilidade do ensaio de letalidade frente á *Artemia salina*. **Visão Acadêmica**, [s.l.], v. 13, n. 2, p.42-48, 30 nov. 2012. Universidade Federal do Paraná. http://dx.doi.org/10.5380/acd.v13i2.27834.

JESUS, Marco Antônio Sampaio de. **Avaliação do impacto de ecoinovações:** o caso da tecnologia de biodigestores aplicada na agroindústria processadora de mandioca do estado do Paraná. 2015. 124 f. Tese (Doutorado) - Curso de Administração, Universidade Nove de Julho, São Paulo, 2015.

JONG, Erna Vogt de *et al.* Taninos: novas tendências no tratamento de água para abastecimento. *In:* Simpósio de Toxicologia - Agricultura e preservação da qualidade da água, 1999, Ribeirão Preto. **Revista Brasileira de Toxicologia**. Edição Especial, 1999. v. 12. p. 17-17.

JORGE, Fernando Caldeira *et al.* Aplicações para as Cascas de Árvores e para os Extractos Taninosos: Uma Revisão. **Silva Lusitana**, Lisboa, v. 9, n. 2, p.225-236, dez. 2001.

KIMURA, Masaoki *et al.* Minimizing residual aluminum concentration in treated water by tailoring properties of polyaluminum coagulants. **Water Research**, [s.l.], v. 47, n. 6, p.2075-2084, abr. 2013. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2013.01.037.

KONRADT-MORAES, Leila Cristina *et al.* Os benefícios da utilização de coagulantes naturais para a obtenção de água potável. **Acta Scientiarum. Technology**, [s.l.], v. 32, n. 2, p.167-170, 12 jul. 2010. Universidade Estadual de Maringá. http://dx.doi.org/10.4025/actascitechnol.v32i2.8238.

KUCZMAN, Osvaldo. **Tratamento anaeróbio de efluente de fecularia em reator horizontal de uma fase.** 2007. 84 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Agrícola, Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2007.

KUMAR, Vicky; OTHMAN, Norzila; ASHARUDDIN, Syazwani. Applications of Natural Coagulants to Treat Wastewater − A Review. **Matec Web of Conferences**, Melaka, v. 103, p.06016-06025, 2017. EDP Sciences. http://dx.doi.org/10.1051/matecconf/201710306016.

LAMAISON, Franciele do Carmo. **Aplicação da água residuária do processamento da mandioca como substrato para a produção de hidrogênio por processo fermentativo.** 2009. 85 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Alimentos, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

LEE, Khai Ern *et al.* Development, characterization and the application of hybrid materials in coagulation/flocculation of wastewater: A review. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 203, p.370-386, set. 2012. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.06.109.

LEITE, Vera Garcia Corrêa; FERREIRA, Marcelo Silva; MELLO, Patrícia Cavani Martins de. **A biodigestão anaeróbia como alternativa sustentável aplicada no tratamento de águas residuárias de fecularias de mandioca**. 2015. 11 p. Artigo de conclusão (Especialização em Química Ambiental) - Fundação Educacional do Município de Assis (FEMA), Assis, 2015.

LIBRALATO, Giovanni *et al.* A review of toxicity testing protocols and endpoints with Artemia spp. **Ecological Indicators**, [s.l.], v. 69, p.35-49, out. 2016. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.ecolind.2016.04.017.

LIED, Eduardo Borges; FAGUNDES-KLEN, Márcia Regina; VEIT, Márcia Teresinha. Avaliação da eficiência do tratamento de água residuária de fecularia por coagulação/floculação utilizando extrato de *Moringa oleifera*. *In:* Congresso brasileiro de gestão ambiental, 2., 2011, Londrina. **Anais** [...]. Londrina: Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental, 2011. p. 1 - 6.

LIMA, Roberto Albuquerque *et al.* Tratamento fisico-químico da manipueira. *in:* congresso brasileiro de mandioca, 13., 2009, Botucatu. **Anais** [...]**.** Botucatu: Cerat/UNESP, 2009. p. 1210 - 1216.

LOPES, Marcelo Almir. **Avaliação de diferentes coagulantes para remoção de sólidos por flotação e sedimentação de água residuária de uma indústria metal-mecânica.** 2011. 202 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

LÓPEZ-MALDONADO, Eduardo Alberto *et al.* Coagulation–flocculation mechanisms in wastewater treatment plants through zeta potential measurements. **Journal of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 279, p.1-10, ago. 2014. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.06.025

LUNDSTEDT, Torbjörn *et al.* Experimental design and optimization. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, [s.l.], v. 42, n. 1-2, p.3-40, ago. 1998. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/s0169-7439(98)00065-3.

MARTINEZ, F. L. *et al.* **Resinas de taninos vegetais para a Remoção de metais**. Universidade de Havana, Cuba, 1997.

MARTINEZ, F. L. **Taninos vegetais e suas aplicações**. Universidade de Havana, Cuba, 1996.

MATEUS, Nazaré Barata; BARBIN, Décio; CONAGIN, Armando. Viabilidade de uso do delineamento composto central. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 23, p. 1537-1546, 2001.

MATSUURA, Fernando C. A. U. *et al.* Fécula de Mandioca. *In:* EMBRAPA (Brasília). **Iniciando um pequeno grande negócio agroindustrial:** processamento da mandioca. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2003. Cap. 3. p. 31-38. (Agronegócios).

MCCARTHY, Leo T. *et al.* **Standard dispersant effectiveness and toxicity tests.** New Jersey: National Environmental Research Center, 1973. 62 p.

MCLACHLAN, Donald R. Crapper. Aluminium and the risk for alzheimer's disease. **Environmetrics**, [s.l.], v. 6, n. 3, p.233-275, maio 1995. Wiley. http://dx.doi.org/10.1002/env.3170060303.

MEYER, B. *et al.* Brine Shrimp: A Convenient General Bioassay for Active Plant Constituents. **Planta Medica**, [s.l.], v. 45, n. 05, p.31-34, maio 1982. Georg Thieme Verlag KG. http://dx.doi.org/10.1055/s-2007-971236.

MOHAMMED, Thamer J.; SHAKIR, Eman. Effect of settling time, velocity gradient, and camp number on turbidity removal for oilfield produced water. **Egyptian Journal of Petroleum**, [s.l.], v. 27, n. 1, p.31-36, mar. 2018. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.ejpe.2016.12.006.

MONTEIRO, Marina Rebeca Silva. **Produção de biogás a partir da biodigestão anaeróbia de manipueira e lodo de estação de tratamento de esgoto.** 2015. 104 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2015.

MONTGOMERY, Douglas C.. **Design and Analysis of Experiments.** 8. ed. Arizona: John Wiley & Sons, Inc., 2013. 757 p.

MOTTA, Luiz Carlos. **Utilização de resíduos de fecularias na produção de biogás.** 1983. 119 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de (mestrado em Agronômia / Energia na Agricultura, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Botucatu, 1983.

NAYAK, Prasunpriya. Aluminum: impacts and disease. **Environmental Research**, [s.l.], v. 89, n. 2, p.101-115, jun. 2002. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1006/enrs.2002.4352

NIQUETTE, Patrick *et al.* Impacts of substituting aluminum-based coagulants in drinking water treatment. **Water Quality Research Journal**, [s.l.], v. 39, n. 3, p.303-310, ago. 2004. IWA Publishing. http://dx.doi.org/10.2166/wqrj.2004.041.

NUNES, José Alves. **Tratamento biológico de águas residuárias.** 3. ed. Aracajú: J. Andrade, 2012. 277 p.

OLADOJA, Nurudeen Abiola *et al.* Operational Principles and Material Requirements for Coagulation/Flocculation and Adsorption-based Water Treatment Operations. **Springerbriefs in Molecular Science**, [s.l.], p.1-11, 2017. Springer International Publishing. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-56599-6_1.

OLADOJA, Nurudeen Abiola. Headway on natural polymeric coagulants in water and wastewater treatment operations. **Journal of Water Process Engineering**, [s.l.], v. 6, p.174-192, jun. 2015. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.jwpe.2015.04.004.

OLIVEIRA, Lidiane Lacerda de. **Perfil higiênico-sanitário das unidades de processamento da farinha de mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) na região sudoeste da Bahia**. 2008. 85 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Itapetinga, 2008.

OLIVEIRA, Rutieli de Sant'ana. **Avaliação dos impactos ambientais e aplicação das normas regulamentadoras de segurança do trabalho em uma unidade processadora de derivados mandioca na região noroeste do Paraná.** 2013. 80 f. TCC (Graduação) - Engenharia de Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, 2013.

PAIVA, Anderson Paulo de. **Metodologia de superfície de resposta e análise de componentes principais em otimização de processos de manufatura com múltiplas respostas correlacionadas.** 2006. 257 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2006.

PALMA, Denise. **Calcário dolomítico como agente alcalinizante no tratamento anaeróbio de água residuária de fecularia.** 2016. 115 f. Tese (Doutorado) - Curso de em Engenharia Agrícola, Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2016.

PARIZOTTO, Adir Airton. Minimização de custos econômicos e ambientais pelo uso de lagoas de sedimentação no tratamento de despejos de fecularias. **Revista de Ciências Empresariais da Unipar**: RECEU, Umuarama, v. 3, n. 2, p.211-218, jul. 2002.

PARRA, Alicia Lagarto *et al.* Comparative study of the assay of and the estimate of the medium lethal dose (LD50 value) in mice, to determine oral acute toxicity of plant extracts. **Phytomedicine**, [s.l.], v. 8, n. 5, p.395-400, 2001. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1078/0944-7113-00044.

PENTEADO, Daiane Maria Rogenski. **Estudos de otimização do meio de cultura para a microalga *Phaeodactylum tricornutum* para produção de lipídios.** 2010. 114 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências Biológicas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

PERALTA-ZAMORA, Patricio.; MORAIS, José Maria Lopes de.; NAGATA, Noemi. Por que otimização multivariada? **Engenharia Sanitária e Ambiental**. v.10, n.2, p.106-110, 2005.

PEREIRA-FILHO, Edenir R. **Planejamento fatorial em química:** maximizando a obtenção de resultados. São Carlos: Edufscar, 2017. 88 p. (Apontamentos).

PEREIRA-FILHO, Edenir R.; POPPI, Ronei J.; ARRUDA, Marco A. Z.. Emprego de planejamento fatorial para a otimização das temperaturas de pirólise e atomização de Al, Cd,

Mo e Pb por ETAAS. **Química Nova**, [s.l.], v. 25, n. 2, p.246-253, maio 2002. FapUNIFESP (SciELO). http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422002000200013.

PIMENTEL, Marcionilia Fernandes *et al.* O Uso de *Artemia* sp. como Organismo-Teste para Avaliação da Toxicidade das Águas Residuárias do Beneficiamento da Castanha de Caju Antes e Após Tratamento em Reator Biológico Experimental. **Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology**, [s.l.], v. 6, n. 1, p.15-22, 15 dez. 2011. Ecototoxicology and Environmental Contamination. http://dx.doi.org/10.5132/jbse.2011.01.003.

PINTO, Paulo Henrique Mendonça; CABELLO, Cláudio. Tratamento de efluentes líquidos de fecularia em biodigestores anaeróbios de fluxo ascendente. *In:* Congresso brasileiro da mandioca, 12., 2007, Paranavaí. **Anais** [...]. Paranavaí: Unesp, 2007. p. 1 - 4.

PINTO, Paulo Henrique Mendonça; CABELLO, Claudio. Tratamento de manipueira de fecularia em biodigestor anaeróbio para disposição em corpo receptor, rede pública ou uso em fertirrigação. **Revista Energia na Agricultura**, Botucatu, v. 26, n. 3, p.127-140, jun. 2011.

POGUE, Aileen I.D..; LUKIW, Walter J. . Aluminum, the genetic apparatus of the human CNS and Alzheimer's disease (AD). **Morphologie**, [s.l.], v. 100, n. 329, p.56-64, jun. 2016. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.morpho.2016.01.001.

PRADO, Marcelo Real; PAWLOWSKY, Urivald. Alternativas para o tratamento de resíduos líquidos em fecularias. **Brasil Alimentos**, São Paulo, v. 22, p.30-35, out. 2003.

RIBEIRO, Edicélia de B. *et al.* Efeitos da manipueira oriunda de lagoa de disposição sobre o solo no município de Araripina-PE. *In:* CONBEA, 44., 2015, São Pedro. **Anais [...].** São Pedro: Conbea, 2015. p. 1 - 4.

RODRIGUES, Maria Isabel; IEMMA, Antônio Francisco. **Planejamento de experimentos & otimização de processos.** 3 ed. Campinas: Cárita, 2014. 357 p.

RODRIGUEZ, Armando Garcia *et al.* Bioensaio com *Artemia salina* para Detecção de Toxinas em Alimentos Vegetais. **Revista EVS**: Revista de Ciências Ambientais e Saúde, Goiânia, v. 36, n. 4, p.795-808, 2009.

ROEHRS, Fabio. **Tratamento Físico - Químico de Lixiviado de Aterro Sanitário por Filtração Direta Ascendente.** 2007. 145 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

RONDEAU, Virginie *et al.* Relation between Aluminum Concentrations in Drinking Water and Alzheimer's Disease: An 8-year Follow-up Study. **American Journal of Epidemiology**, [s.l.], v. 152, n. 1, p.59-66, 1 jul. 2000. Oxford University Press (OUP). http://dx.doi.org/10.1093/aje/152.1.59.

RUBILAR, Cirdelene Sincoski. **CLARIFICAÇÃO QUÍMICA COM COAGULANTE PGα21Ca E FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA APLICADA AO TRATAMENTO DE EFLUENTE DE CURTUME.** 2017. 72 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2017.

RUBINGER, Carla Ferreira. S**eleção de métodos biológicos para a avaliação toxicológica de efluentes industriais.** 2009. 89 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.

SALVADOR, Marcelo Aparecido *et al.* Aplicação de efluente líquido de fecularia em substratos e solos para a produção de mudas de eucalipto. **Agronegócios e Meio Ambiente**, Maringá, v. 5, p.175-188, out. 2012.

SANTOS, Jordana Dorca dos *et al.* Evaluation of the Combined Process of Coagulation/Flocculation and Microfiltration of Cassava Starch Wastewater: Removal Efficiency and Membrane Fouling. **Water, Air, & Soil Pollution**, [s.l.], v. 228, n. 7, p.228-238, 8 jun. 2017. Springer Nature. http://dx.doi.org/10.1007/s11270-017-3416-3.

SANTOS, Jordana Dorca dos *et al.* Tratamento de efluente de fecularia por coagulação/ floculação. *In:* Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados - ENEMP 2015, 37., 2015, São Carlos. **Anais** [...]. São Carlos: Blucher, 2015. p. 388 - 393

SANTOS, Jordana Dorca dos *et al.* Use of different coagulants for cassava processing wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s.l.], v. 6, n. 2, p.1821-1827, abr. 2018. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2018.02.039.

SANTOS, Jordana Dorca dos. T**ratamento de efluente de fecularia utilizando coagulação/floculação e separação por membranas.** 2016. 134 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Centro de Engenharias e Ciências Exatas Programa de Pós-graduação "stricto Sensu" em Engenharia Química – Nível Mestrado, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2016.

SÃO PAULO (Estado). Decreto nº 8468, de 8 de setembro de 1976. Aprova o Regulamento da Lei nº 997, de 31 de maio de 1976, que dispõe sobre a prevenção e o controle da poluição do meio ambiente. . São Paulo, SP, 1976.

SARITHA, V.; SRINIVAS, N.; VUPPALA, N. V. Srikanth. Analysis and optimization of coagulation and flocculation process. **Applied Water Science**, [s.l.], v. 7, n. 1, p.451-460, 1 fev. 2015. Springer Nature. http://dx.doi.org/10.1007/s13201-014-0262-y.

SCHLLEMER, Magali Aparecida. **Preparação e caracterização de biofilmes à base de manipueira para imobilização de caulinita intercalada com ureia**. 2013. 103 f. Dissertação (Mestrado) - Tecnologia em Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2013.

SELESU, Nelson F. H. *et al.* Maximum microalgae biomass harvesting via flocculation in large scale photobioreactor cultivation. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, [s.l.], v. 94, n. 2, p.304-309, 14 jan. 2016. Wiley. http://dx.doi.org/10.1002/cjce.22391.

SETA (Estância Velha). **Seta Tanino de Acacia Mimosa recurtentes para couro tratamento de águas e efluentes silvicultura e acacicultura.** 2019. Disponível em: http://www.setaonline.com/pt/agua-e-efluentes/produtos/acquapol. Acesso em: 3 fev. 2019.

SETA. **Linha ACQUAPOL.** 2019. Disponível em: http://www.setaonline.com/pt/agua-e-efluentes/produtos/acquapol. Acesso em: 8 fev. 2019.

SILVA, Egidi Mayara Firmino *et al.* Estudo in vitro do potencial citotóxico da Annona muricata L. **Journal of Basic and Applied Pharmaceutical Sciences**, Araraquara, v. 36, n. 2, p.277-283, 2015.

SILVA, Frederico Fonseca da *et al.* Desdobramento do amido em glicose para identificar água residuária de indústria de mandioca no perfil do solo. **Acta Scientiarum. Agronomy**, [s.l.], v. 27, n. 3, p.507-511, 11 abr. 2005. Universidade Estadual de Maringá. http://dx.doi.org/10.4025/actasciagron.v27i3.1463.

SILVA, Rita de Cássia dos Santos Navarro da *et al.* Otimização da aceitabilidade sensorial de requeijão cremoso light. **Ciência Rural**, [s.l.], v. 42, n. 2, p.360-366, fev. 2012. FapUNIFESP (SciELO). http://dx.doi.org/10.1590/s0103-84782012000200027.

SOARES, Flávia Machado Starling; SILVA, Débora Cristina Cardoso. **Analise Mensal:** Mandioca. Brasília: Conab, 2018. 5 p.

SOUZA, Ozair *et al.* Biodegradação de resíduos lignocelulósicos gerados na bananicultura e sua valorização para a produção de biogás. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, [s.l.], v. 14, n. 4, p.438-443, abr. 2010. FapUNIFESP (SciELO). http://dx.doi.org/10.1590/s1415-43662010000400014.

SUBRAMONIAN, Wennie; WU, Ta Yeong; CHAI, Siang-piao. An application of response surface methodology for optimizing coagulation process of raw industrial effluent using Cassia obtusifolia seed gum together with alum. **Industrial Crops and Products**, [s.l.], v. 70, p.107-115, ago. 2015. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.02.026.

SVENSSON, Lennart B. M.. *et al.* Artemia salina as test organism for assessment of acute toxicity of leachate water from landfills. **Environmental Monitoring and Assessment**, [s.l.], v. 102, n. 1-3, p.309-321, mar. 2005. Springer Nature. http://dx.doi.org/10.1007/s10661-005-6029-z.

TANAC. Tanfloc: **Coagulante/Floculante de origem vegetal**. Tanac S.A Montenegro/RS, 2008

TANG, Hongxiao; XIAO, Feng; WANG, Dongsheng. Speciation, stability, and coagulation mechanisms of hydroxyl aluminum clusters formed by PACl and alum: A critical review. **Advances in Colloid and Interface Science**, [s.l.], v. 226, p.78-85, dez. 2015. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2015.09.002.

TEH, Chee Yang *et al.* Recent Advancement of Coagulation–Flocculation and Its Application in Wastewater Treatment. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s.l.], v. 55, n. 16, p.4363-4389, 8 abr. 2016. American Chemical Society (ACS). http://dx.doi.org/10.1021/acs.iecr.5b04703.

TEÓFILO, Reinaldo F.; FERREIRA, Márcia M. C.. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 2, p.338-350, mar. 2006.

THODE FILHO, Sérgio *et al.* Study on the use of Artemia salina as bioindicator in the ecotoxicological evaluation of landfill leachate. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, [s.l.], v. 21, p.24-31, 30 out. 2017. Universidade Federal de Santa Maria. http://dx.doi.org/10.5902/2236117029718.

TWORT, Alan C.; RATNAYAKA, Don D.; BRANDT, Malcolm J.. **Water Supply**. 5. ed. Burlington: Binnie Black&veatch, 2000. 669 p.

TZOUPANOS, Nikos; ZOUBOULIS, Anastasios. Coagulation-flocculation processes in water/wastewater treatment: the application of new generation of chemical reagents. *In:* International Conference on Heat Transfer, Thermal Engineering and Environment, 6., 2008, Rhodes. **Anais** [...]. Rhodes: Iasme/wseas, 2008. p. 309 - 317.

UBALUA, Alfred Okwuchukwu. Cassava wastes: treatment options and value addition alternatives. **African Journal of Biotechnology**, [s.l.], v. 6, n. 18, p.2065-2073, 19 set. 2007. Academic Journals. http://dx.doi.org/10.5897/ajb2007.000-2319.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Reassessment of one exemption from the requirement of a tolerance for tannin** (CAS Reg. No. 1401-55-4), (Washington, DC), 2006.

VANHAECKE, Paul *et al.* Proposal for a short-term toxicity test with *Artemia nauplii*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [s.l.], v. 5, n. 3, p.382-387, set. 1981. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/0147-6513(81)90012-9.

VAZ, Luiz Gustavo de Lima. **Performance do processo de coagulação/floculação no tratamento do efluente líquido gerado na galvanoplastia.** 2009. 100 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2009

WALTON, J.R.. Aluminum Involvement in the Progression of Alzheimer's Disease. **Journal of Alzheimer's Disease**, [s.l.], v. 35, n. 1, p.7-43, 29 mar. 2013. IOS Press. http://dx.doi.org/10.3233/jad-121909.

WANG, Bing *et al.* Comparison of flocs characteristics using before and after composite coagulants under different coagulation mechanisms. **Biochemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 121, p.107-117, maio 2017. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.bej.2017.01.020.

WEI, Ning *et al.* Coagulation behavior of polyaluminum chloride: Effects of pH and coagulant dosage. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, [s.l.], v. 23, n. 6, p.1041-1046, jun. 2015. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.cjche.2015.02.003.

WOLF, Gabriele *et al.* Application of coagulation/flocculation process of dairy wastewater from conventional treatment using natural coagulant for reuse. **Chemical Engineering Transactions**, [s.l.], v. 43, p.2041-2046, 2015. AIDIC: Italian Association of Chemical Engineering. http://dx.doi.org/10.3303/CET1543341.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Guidelines for Drinking-water Quality.** 4. ed. Geneva: WHO Press, 2011. 564 p.

YANG, Zhonglian *et al.* Aluminum fractions in surface water from reservoirs by coagulation treatment with polyaluminum chloride (PAC): Influence of initial pH and OH^-/Al^{3+} ratio. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 170, n. 1, p.107-113, maio 2011. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.03.036.

YIN, Chun-yang. Emerging usage of plant-based coagulants for water and wastewater treatment. **Process Biochemistry**, [s.l.], v. 45, n. 9, p.1437-1444, set. 2010. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.procbio.2010.05.030.

ZAHRIM, A. Y. *et al.* Effective coagulation-flocculation treatment of highly polluted palm oil mill biogas plant wastewater using dual coagulants: Decolourisation, kinetics and phytotoxicity studies. **Journal of Water Process Engineering**, [s.l.], v. 16, p.258 - 269, abr. 2017. Elsevier BV.

ZHANG, Zhongguo *et al.* Effects of Slow-Mixing on the Coagulation Performance of Polyaluminum Chloride (PACI). **Chinese Journal of Chemical Engineering**, [s.l.], v. 21, n. 3, p.318-323, mar. 2013. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/s1004-9541(13)60463-2.