

II-077 - AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO DE EFLUENTE DE FECULARIA APLICANDO PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO

Jordana Dorca dos Santos⁽¹⁾

Engenheira Ambiental pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Especialista em Engenharia de Segurança do Trabalho pela Universidade Estadual de Maringá. Mestre em Engenharia Química pela Universidade Estadual do Oeste do Paraná.

Marcia Terezinha Veit⁽²⁾

Engenheira Química pela Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Mestre em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Maringá. Doutora em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Maringá.

Gilberto da Cunha Gonçalves⁽³⁾

Engenheiro Químico pela Fundação Universidade Federal do Rio Grande. Mestre em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Maringá. Doutora em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Maringá

Soraya Moreno Palacio⁽⁴⁾

Química pela Universidade Estadual de Maringá. Mestre em Química Aplicada (Agroquímica) pela Universidade Estadual de Maringá. Doutora em Ciências pela Universidade Estadual de Maringá.

Endereço⁽¹⁾: Av. Comendador Norberto Marcondes, 733 – Centro - Campo Mourão – PR – CEP: 87302-060 - Brasil - Tel: 55 (44) 3518-1880 - e-mail: jordanadorca@gmail.com.

RESUMO

O processo de industrialização da mandioca gera um efluente vulgarmente chamado de manipueira, que apresenta alta carga orgânica e cianeto livre (HCN) altamente tóxico para biota e em altas concentrações para o ser humano. O objetivo deste trabalho foi analisar a eficiência de remoção de cor e turbidez do efluente de fecularia utilizando um coagulante natural extraído da casca da Acácia negra (*Acácia mearnsii de wild*) foi avaliada por meio de um planejamento experimental completo 2². As amostras de efluentes foram coletado em uma fecularia da região oeste do Paraná e caracterizado conforme metodologias (APHA, 1998). Foi avaliada a remoção de cor e turbidez por meio de um planejamento experimental completo 2². Variando-se as concentrações dos coagulantes de 440 até 840 mg L⁻¹ coagulante TANFLOC POP e pH, o experimento de coagulação/floculação utilizou equipamento Jart-test analógico, as condições operacionais utilizadas foram para velocidade de mistura rápida (VMR) de 180 rpm, velocidade de mistura lenta (VML) de 10 rpm, tempo de mistura rápida (TMR) de 1 minuto e tempo de mistura lenta (TML) igual a 10 minutos. Observou-se um acréscimo na remoção de cor e turbidez decorrente do aumento do pH, sendo as maiores remoções obtidas no ensaio 4 utilizando a concentração do coagulante de 840 mg L⁻¹ e pH igual a 8,5. Porém, utilizando o maior pH (8,5) e a menor concentração de coagulante (440 mg L⁻¹) pode ser considerado em termos econômicos, a combinação mais apropriada para a remoção de cor e turbidez.

PALAVRAS-CHAVE: Coagulante Natural, Efluente, Planejamento experimental.

INTRODUÇÃO

O beneficiamento de produtos agrícolas é uma das atividades de grande importância para a economia brasileira, gerando renda e emprego para várias regiões do Brasil. Apesar da importante relevância para o setor alimentício/industrial os processos necessários para a transformação da mandioca em fécula geram diversos resíduos, sendo o principal deles a água de lavagem da mandioca ou manipueira, a qual possui alta carga orgânica, elevada turbidez e compostos tóxicos como glicosídeos cianogênicos e linamarina. As águas residuais provenientes do beneficiamento da raiz de mandioca é um dos maiores problemas ambientais enfrentados pela indústria de fécula devido à grande quantidade de água consumida no processo de produção, cerca de 10 a 30 m³ por tonelada de fécula produzida (SUPRAPTI 2005; SUHARTINI et al., 2013).

Segundo FIORDA *et al.* (2013), a mandioca é cultivada em todas as regiões do Brasil e representa a segunda mais importante fonte de amido, constituindo um insumo industrial em setores estratégicos da economia. O

maior produtor de amido de mandioca no ano de 2014 foi o estado do Paraná, com produção de 450,14 mil toneladas de fécula, sendo 69,8% do total nacional. Sendo que a região do extremo-oeste paranaense foi a responsável por 18,7% da produção na safra 2014/2015 (CEPEA, 2015; SEAB-DERAL, 2014).

No processamento industrial da mandioca, dentre os resíduos gerados o que apresenta o maior potencial poluidor é a manipueira, que pode causar poluição do ambiente aquático e terrestre, devido à alta carga orgânica do efluente, baixa eficiência dos tratamentos comumente utilizados ou devido à má disposição dos efluentes.

O despejo final dos efluentes de fecularia em sua grande maioria é feito em corpos hídricos próximos as unidades industriais, ou no solo, podendo causar contaminação em lençóis freáticos e rios. Este efluente se não tratado adequadamente pode oferecer potencial tóxico ao meio ambiente devido a presença de cianeto livre, um composto presente nas células vegetais das raízes sendo tóxico para animais e seres humanos.

Em empreendimentos de produção de fécula, o tratamento de efluentes é comumente realizado em lagoas de estabilização que possuem princípio biológico, porém de eficiência variável de acordo com as características da água residuária. Entre os tratamentos de efluentes industriais, a coagulação/floculação destaque-se como pré-tratamento devido a sua simplicidade de operação, principalmente quando empregado coagulantes naturais, os quais podem apresentar maior eficiência e menor passivo ambiental devido a sua biodegradabilidade. Contudo, a busca pelas indústrias por sistemas alternativos providos de maior eficiência tem se tornado maior a cada dia. Segundo BRATBY (2006), o processo de coagulação-floculação é a técnica mais utilizada para pré-tratamento de águas brutas e efluentes industriais, em que coagulantes são utilizados para desestabilizar uma dada solução de suspensão para a aglomeração de partículas, enquanto floculantes são utilizados para acelerar a taxa de floculação ou reforçar os flocos formados.

Devido à elevada cobrança da sociedade por produtos com baixo impacto ambiental e dos órgãos fiscalizadores, em relação ao cumprimento da legislação ambiental, tem levado as indústrias a buscarem melhorias no tratamento de efluentes. Neste trabalho, a eficiência de remoção de cor e turbidez do efluente de fecularia utilizando um coagulante natural extraído da casca da Acácia negra (*Acácia mearnsii de wild*) foi avaliada por meio de um planejamento experimental completo 2².

MATERIAS E METODOS

COLETA DO EFLUENTE E PREPARO DO COAGULANTE

O efluente utilizado nos experimentos foi cedido por uma indústria processadora de mandioca instalada no oeste do Estado do Paraná. A coleta do efluente foi realizada de acordo com o guia nacional de coletas e preservação de amostras das agências CETESB/ANA (2011). Os parâmetros analisados na caracterização do efluente foram cor (unid. Pt/Co), turbidez (NTU), pH e DBO (mg O₂ L⁻¹), realizados em duplicata conforme metodologias do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005).

A solução do coagulante natural (Tanfloc POP), comercializado na forma sólida, foi preparada dissolvendo-se 2 g do coagulante em água destilada e completado o volume para 50 mL.

EXPERIMENTOS DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO (C/F): PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO 2²

Os testes de coagulação/floculação foram realizados utilizando em cada cuba do Jar Test (modelo JT102-Milan) um volume de 500 mL de efluente. Experimentos sem adição de coagulante na amostra de efluente foram conduzidos simultaneamente como controle (branco).

O planejamento fatorial completo 2² com triplicata no ponto central foi realizado para o coagulante natural de modo a definir uma região da área de influência das variáveis. Na Tabela 1 são apresentados os valores codificados (-1, 0, +1) e reais das variáveis pH e concentração de coagulante para o planejamento experimental. As variáveis respostas utilizadas foram a eficiência de remoção de cor (unid. Pt/Co) e turbidez (NTU), calculadas usando a Equação (1).

As condições operacionais utilizadas foram para velocidade de mistura rápida (VMR) de 180 rpm, velocidade de mistura lenta (VML) de 10 rpm, tempo de mistura rápida (TMR) de 1 minuto e tempo de mistura lenta (TML) igual a 10 minutos. Amostra do sobrenadante foi coletada após o tempo de sedimentação de 15 minutos para quantificar as variáveis respostas, todos os experimentos foram realizados em temperatura ambiente ($\pm 25^\circ\text{C}$), sendo o pH ajustado utilizando solução de Ca(OH)_2 (100 mg L^{-1}).

$$\text{Eficiência (\%)} = \left(\frac{\text{Valor (controle)} - \text{Valor (amostra)}}{\text{Valor (controle)}} \right) * 100 \quad \text{equação (1)}$$

Tabela 1: Variáveis independentes reais e codificadas do Planejamento Experimental

CÓDIGO	VARIÁVEIS	-1	0	+1
X ₁	Concentração do coagulante (mg L^{-1})	440	640	840
X ₂	pH	4.5	6.5	8.5

A qualidade do ajuste do modelo (regressão) foi expressa pelo coeficiente de determinação (R^2) gerado pela análise de variância (ANOVA) e a significância estatística (p-valor < 0.05) verificada pelo teste F.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 2 são apresentados os resultados dos parâmetros obtidos na caracterização do efluente de fecularia e os padrões de lançamento estabelecidos pela legislação vigente.

Tabela 2: Caracterização do efluente de fecularia e valores de padrão de lançamento

PARÂMETROS	RESULTADO	CONAMA 430/11	CEMA IAP 70/2009
Cor (mg Pt-Co L^{-1})	11675\pm18	-	-
DBO ($\text{mg O}_2 \text{L}^{-1}$)	1000\pm0,14	-	100 mg L^{-1}
pH	7,1\pm0,01	5 a 9	5 a 9
Turbidez (NTU)	2939\pm8,5	-	-

Os valores de cor e turbidez (Tabela 2) se mostraram elevados devido à alta presença de sólidos (terra, areia e cascas) presentes no efluente. O valor do pH obtido se enquadrou na faixa de lançamento de efluente previsto (5 a 9) em ambas as Resoluções (CONAMA 430/11 e CEMA IAP 70/2009). O parâmetro DBO apresentou valor dez vezes acima do permitido para o lançamento do efluente segundo o Anexo 7 da Resolução CEMA 070/09 - Condições e Padrões de Lançamento de Efluentes Líquidos Industriais. Estes resultados demonstram o quão ambientalmente poluente é o efluente de fecularia, e que requer um processo de tratamento visando reduzir danos ao ecossistema. Assim, o processo de coagulação/floculação pode representar uma alternativa para melhorar a qualidade dessa água de despejo.

Na matriz do planejamento fatorial (Tabela 3) são apresentados os valores codificados (-1, 0, +1) e reais das variáveis pH e concentração de coagulante, e as respostas obtidas para a remoção de cor e turbidez.

Tabela 3: Matriz do planejamento fatorial completo 2² e remoções de cor e turbidez do efluente

ENSAIO	X ₁	X ₂	PH	CONCENTRAÇÃO DE COAGULANTE (mg L ⁻¹)	COR (%)	TURBIDEZ (%)
1	-1	-1	4,5	440	70,0	81,3
2	1	-1	8,5	440	78,9	88,5
3	-1	1	4,5	840	52,7	30,4
4	1	1	8,5	840	80,3	91,0
5	0	0	6,5	640	71,0	86,4
6	0	0	6,5	640	73,3	87,8

Observa-se um acréscimo na remoção de cor e turbidez (Tabela 3) decorrente do aumento do pH, sendo as maiores remoções obtidas no ensaio 4 utilizando a concentração do coagulante de 840 mg L⁻¹ e pH igual a 8,5. Porém, o ensaio 2 utilizando o maior pH (8,5) e a menor concentração de coagulante (440 mg L⁻¹) pode ser considerado em termos econômicos, a combinação mais apropriada para a remoção de cor e turbidez, pois difere em menos de 2,5 % em relação as eficiências obtidas nas condições do ensaio 4.

A menor redução das variáveis respostas cor (52,7 %) e turbidez (30,4 %) foi obtida no ensaio 3, com pH 4,5 e concentração do coagulante de 840 mg L⁻¹. Este resultado está associado ao baixo pH, o qual diminui a eficiência do coagulante. Segundo CANIZARES *et al.* (2009), deve-se ao pH, a significativa influência sobre as espécies formadas durante os processos de coagulação, o que afeta as eficiências obtidas na remoção de poluentes.

A Tabela 4 apresenta a análise de variância (ANOVA) para cor e turbidez. Esta análise permite avaliar numericamente a qualidade do ajuste do modelo (regressão) e sua validação ou grau de ajuste determinado pelo teste F.

Tabela 4: Análise de variância (ANOVA) do planejamento fatorial 2² para as respostas cor e turbidez utilizando o coagulante Tanfloc POP ($\alpha = 0,05$)

CAUSAS DE VARIAÇÃO	COR				TURBIDEZ			
	SQ	GL	MQ	F _{calc}	SQ	GL	MQ	F _{calc}
Modelo (d)	483,60	3	161,20	48,20	2447,74	3	936,61	2,58
Resíduos (a+b=c)	10,04	3	3,34		363,39	3	362,74	
Falta de ajuste (a)	6,80	1	6,80	4,19	362,09	1	362,09	554,22
Erro puro (b)	3,28	2	1,62		1,31	2	0,65	
Total (c + d)	493,73	6			2811,13	6		

SQ: Soma Quadrática; GL: Graus de Liberdade; MQ: Média Quadrática

Cor: F_{tab}(3;3;0,05) = 9,28; R² = 0,9796; R²_{ajustado} = 0,9593

Turbidez: F_{tab}(3;3;0,05) = 9,28; R² = 0,8703; R²_{ajustado} = 0,7415

Na análise de variância (ANOVA) para a resposta cor (Tabela 4), o teste F para o modelo apresentou um F_{tab}(3;3;0,05) = 9,28 < F_{calc} = 48,20, indicando que a regressão se ajusta aos pontos obtidos, com um valor na correlação F_{calc}/F_{tab} = 5,19. O p-valor foi maior que 5 %, o que demonstra que não houve falta de ajuste do modelo, ou seja, o modelo (Equação 2) valida adequadamente a relação funcional entre os fatores experimentais para a variável resposta cor.

$$\text{Remoção de cor (\%)} = 71,3 + 9,12[\text{pH}] - 3,97[\text{Conc. coag}] + 4,67[\text{pH}].[\text{Conc. coag.}] \quad \text{equação (2)}$$

Desta forma, é possível utilizar a superfície de resposta (Figura 1) para prever o comportamento do processo de remoção de cor.

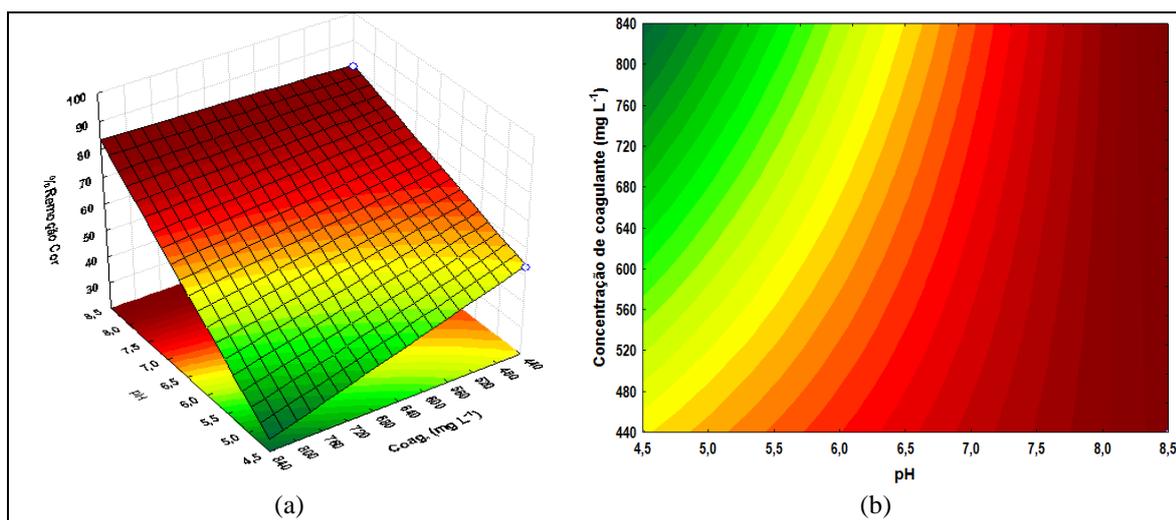


Figura 1: Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno (b) para remoção de cor utilizando o planejamento 2^2 para o coagulante Tanfloc POP

As superfícies de resposta (Figura 1(a-b)) apontam a diminuição da concentração do coagulante (menor de 440 mg L^{-1}) e o aumento do valor do pH (8,0 a 8,5) para se obter as maiores remoções de cor.

Na Tabela 4 (ANOVA) observa-se para a turbidez que o $F_{\text{tab}}(3;3;0,05) = 9,28$ foi maior que o $F_{\text{calc}} = 2,58$, isto indica que a regressão não se ajusta aos pontos obtidos, sendo a presença de falta de ajuste evidenciada pelos coeficientes de regressão obtidos ($R^2 = 0,8703$; $R^2_{\text{ajustado}} = 0,7415$). Isto é, o modelo proposto não é válido para prever o comportamento do processo de remoção de turbidez do efluente. Entretanto, a superfície de resposta representa uma ferramenta importante para definir a direção a ser tomada na realização de experimentos que aumentem a remoção de turbidez. A superfície de resposta (figura não apresentada) indicou concentrações menores que 440 mg L^{-1} e pH de 8,5 para a maior remoção de turbidez.

Com base nos resultados obtidos e levando-se em conta o custo benefício, a melhor condição experimental para a realização da coagulação/floculação é o ensaio 2 (Tabela 3), em virtude da menor dosagem de coagulante (440 mg L^{-1}) e o maior pH (8,5).

LIMA et al. (2009) atribuem o aumento do pH do efluente de fecularia como o fator que mais influenciou na redução da turbidez. Nas superfícies de respostas obtidas (1 (a) e (b)) o pH em torno de 7,0 e 8,0 propiciou remoção acima de 80% para cor e turbidez indicando ser possível obter maiores rendimentos de remoção destes parâmetros se o efluente apresentar pH alcalino. Alguns autores (SANCHÉZ-MARTIN, 2010; LIMA et al., 2009; SOUZA et al., 2015) obtiveram valores de remoção de cor e turbidez acima de 80% utilizando tempos de sedimentação entre 1h e 2h, enquanto que neste estudo em apenas 15 minutos de sedimentação remoções muito semelhantes aos dos referidos autores foram obtidas.

De maneira geral, a utilização de coagulantes naturais a base de tanino em substituição aos coagulantes químicos comumente empregados (sulfato de alumínio e cloreto férrico) no tratamento de efluentes tem como vantagem gerar lodo biodegradável e ser proveniente de fontes renováveis (BELTRÁN-HEREDIA et al., 2010; MATOS et al., 2007).

CONCLUSÕES

As condições experimentais de coagulação/floculação do efluente de fecularia avaliadas por um planejamento experimental completo 2^2 resultou em uma melhor eficiência de remoção de cor (78,9%) e turbidez (88,5%) quando utilizado a menor concentração de coagulante natural (440 mg L^{-1}) e pH de 8,5, levando-se em conta a relação custo benefício. Tais resultados demonstram que este coagulante natural extraído da casca da *Acácia negra* (*Acácia mearnsii de wild*) pode ser utilizado como uma alternativa em substituição aos coagulantes químicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA, AWWA and WEF. Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. American Publications Health Association. 21th ed., Washington D.C., 2005.
2. BRASIL. Resolução CONAMA n° 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília, 2005.
3. BRATBY J. Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment .(second ed.)IWA Publishing, London (2006).
4. BELTRÁN-HEREDIA, J.; SÁNCHEZ-MARTÍN, J. Municipal wastewater treatment by modified tannin flocculant agent. Desalination vol. 249, p. 353–358, 2010.
5. CANIZARES, PABLO; JIMÉNEZ, C.; MARTÍNEZ, F.; RODRIGO, M. A.; CRISTINA S. The pH as a key parameter in the choice between coagulation and electrocoagulation for the treatment of wastewaters. Journal of Hazardous Materials, vol. 163, p. 158–164, 2009.
6. CEPEA – Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada. Produção de fécula fica é a maior em 12 anos. Piracicaba, 2015. Disponível em: <cepea.esalq.usp.br/comunicacao/Cepea_fecula_maio15.doc>. Acesso em 10 de set. 2015.
7. CETESB/ANA. Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. São Paulo: CETESB; Brasília: ANA, 2011.
8. CONSELHO ESTADUAL DE MEIO AMBIENTE – CEMA. RESOLUÇÃO N°. 070/2009 – CEMA Dispõe sobre o licenciamento ambiental, estabelece condições e critérios e dá outras providências, para Empreendimentos Industriais. Curitiba, 2009.
9. FIORDA, A. F.; JÚNIOR, S.S M.; SILVA, F.A; SOUTO, L. R. F. S.; GROSSMANN, M. V. E. Farinha de bagaço de mandioca: aproveitamento de subproduto e comparação com fécula de mandioca. Pesquisa Agropecuária Tropical, Goiânia, v. 43, n. 4, p. 408-416, nov. 2013.
10. LIMA, R. A.; SANTOS, W. R. DOS; PAIVA, S. C. DE; ALBUQUERQUE, C. D. DA C.; SALGUEIRO, A. A. TRATAMENTO FÍSICO-QUÍMICO DA MANIPUEIRA. XIII Congresso Brasileiro de Mandioca. 2009.
11. MATOS, A. T.; CABANELLAS, C. F. G.; CECON, P. R; MOZART S. B.; CLÁUDIO S. M. Efeito da Concentração de Coagulantes e do pH da Solução Na Turbidez Da Água, em Recirculação, Utilizada do Processamento dos Frutos do Cafeeiro. Engenharia Agrícola, v.27, p.544-551, 2007.
12. SÁNCHEZ-MARTÍN, J.; GONZÁLEZ-VELASCO, M.; BELTRÁN-HEREDIA, J. Surface water treatment with tannin-based coagulants from Quebracho (*Schinopsis balansae*). Chemical Engineering Journal, vol.165, p. 851–858, 2010.
13. SEAB-DERAL- Secretário de Estado da Agricultura e abastecimento. Análise da conjuntura agropecuária. Mandioca Safra 2014-2015. Disponível em: <http://www.agricultura.pr.gov.br/arquivos/File/deral/Prognosticos/mandioca_2014_15.pdf>. Acesso em 08 de set. 2015.
14. SOUZA, S. de O.; SILVA, A. P. B.; SILVA, R. M.; OLIVEIRA, L. C.; GOVEIA, D.; BOTERO, W. G. Resíduos De Casas De Farinha Do Agreste Alagoano: Perspectivas De Utilização. Brazilian Journal of Biosystems Engineering vol. 9, p. 65-73, 2015.
15. SUHARTINI, S.; HIDAYAT, N.; ROSALIANA, E. Influence of powdered Moringa oleifera seeds and natural filter media on the characteristics of tapioca starch wastewater. *International Journal Of Recycling of Organic Waste in Agriculture*, p. 2-12, aug. 2013.
16. SUPRPTI, L. Tepung Tapioka Pembuatan dan Pemanfaatannya (Tapioca Starch: Processing and Utilisation). Penerbit Kanisius, Yogyakarta, 2005.

AGRADECIMENTOS

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.