

Tratamento físico-químico de efluentes de indústria alimentícia de doces

Physico-chemical treatment of candy industrial effluents

Aline Hanny Peralta¹
Danielle Martins Cassiano¹
Mariane Libório Cardoso¹
Prof. Dr. Ricardo Nagamine Costanzi¹

¹ Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Londrina, ricardocostanzi@gmail.com

Submetido em 29/03/2015

Revisado em 10/04/2015

Aprovado em 24/04/2015

Resumo: O impacto industrial do setor de alimentos tem gerado problemas ambientais com o descarte de efluentes em corpos hídricos. Frente a esta problemática o presente trabalho estudou melhorias ao tratamento de efluente existente de uma indústria de doces, avaliando respostas perante a variação de concentração do coagulante sulfato de alumínio e floculante Metil Azoteto de Glicidila (GAP). Os resultados foram analisados estatisticamente pelo Delineamento Composto Central Rotacional com identificação dos fatores influentes sobre o sistema. Para dosagens de coagulante acima de 129 mg.L⁻¹, a remoção da variável cor aparente foi superior à 74%, já para turbidez se manteve em 72%. Nos estudos estatísticos, o floculante GAP não mostrou valores significativos na contribuição de remoção de turbidez e cor aparente. Para a faixa de concentração estudada, a remoção de Demanda Química de Oxigênio (DQO) não apresentou variável significativa. Porém, o maior valor de remoção obtido em um ensaio foi de 29%.

Palavras chave: Efluente industrial, Indústria de doces, Tratamento físico-químico, Melhoria do processo.

Abstract: The impact of industrial food sector has generated environmental problems with the disposal of wastewater in water bodies. Faced with this problem, the present work studies improvements to the treatment process of an existing confectionery industry. Responses due to the variation of the coagulant concentration (aluminum sulphate) and flocculant (methyl glycidyl azide - GAP) were evaluated. The results were statistically analyzed by Delineation Central Composite Rotational identifying the influential factors on the system. For coagulant concentration above 129 mg.L⁻¹, the apparent color removal is over 74%, while for turbidity remained at 72%. In statistical studies, the GAP flocculant does not show significant values in removing turbidity and apparent color. For the range of concentration studied, the demand removal chemical oxygen (COD) showed no significant variable, but the greater value of removal obtained in a test was 29%.

Keywords: Industrial Effluent, Candy Industry, Physico-chemical Treatment, Improvement process.

Introdução

Os prejuízos devido à ação do homem têm atingido grandes proporções e podem ser observados, principalmente, pelas alterações na qualidade da água. Segundo Moreno (2007), o aumento da população e a má gestão dos recursos naturais são alguns fatores influentes na atual carência dos recursos hídricos.

Mierzwa (2002) atesta que os efluentes industriais podem carregar problemas sérios de poluição, por conter vários tipos de substâncias que podem ter efeitos adversos sobre os seres vivos, caso atinjam os corpos de água. Estas substâncias são geradas pela variedade de atividades desenvolvidas na indústria, que vão desde a incorporação nos produtos até a lavagem de materiais, utilização em sistemas de refrigeração e geração de vapor. Nas indústrias alimentícias o uso da água nas operações de processamento de alimentos é extenso e o estudo minucioso do tratamento destes despejos é de fundamental importância para se controlar e manter em níveis toleráveis pela legislação a poluição deles resultantes.

A indústria alimentícia estudada está situada na cidade de Londrina e produz doces, tais como geleia de mocotó e produtos de amendoim. O efluente gerado da linha de produção passa por tratamento físico-químico e biológico, porém a indústria vem enfrentado dificuldades quanto à remoção de poluentes e conseqüentemente quanto à renovação do licenciamento ambiental.

Este trabalho teve como objetivo avaliar somente o sistema de tratamento físico-químico existente, frente à variação de concentração do coagulante sulfato de alumínio e floculante Metil Azoteto de Glicidila (GAP) já utilizados pela indústria, bem como propor melhorias na estação de tratamento para possibilitar o enquadramento do efluente dentro dos padrões estabelecidos pelo órgão responsável.

Legislação

Frente ao grande potencial de poluição, órgãos ambientais têm aplicado legislações mais restritivas. No Brasil a Lei nº 9.433, de 8 de janeiro de 1997

instituiu a Política Nacional de Recursos Hídricos, que tem como objetivo assegurar disponibilidade de água com padrões de qualidade adequados aos respectivos usos pela utilização racional e integrada dos recursos hídricos (BRASIL, 1997). A Resolução CONAMA nº 357 de 2005, como instrumento da Política Nacional de Recursos Hídricos, dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, no qual são baseados os níveis de qualidade que esses deveriam possuir para atender às necessidades das comunidades (BRASIL, 2005). Já a Resolução CONAMA nº 430 de 2011 complementa e altera a Resolução CONAMA nº 357 de 2005 e dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, onde este só poderá ser lançado diretamente no corpo receptor, após obedecer aos padrões previstos no Artigo 16º desta Resolução (BRASIL, 2011).

No Paraná a Resolução que dispõe sobre diretrizes para o Licenciamento Ambiental é a CEMA nº 065, de 01 de julho de 2008 (PARANÁ, 2008). Já a Resolução CEMA nº 70 de 2009 estabelece critérios, procedimentos, e premissas para o Licenciamento Ambiental de Empreendimentos Industriais, bem como padrões de lançamento de efluente para diversas categorias de estabelecimentos industriais (PARANÁ, 2009).

Mecanismo de Coagulação, Floculação e Sedimentação

Os processos físico-químicos de coagulação, floculação e sedimentação são amplamente utilizados para a remoção de impurezas coloidais. Segundo Di Bernardo & Dantas (2005) partículas coloidais, substâncias húmicas e microrganismos em geral apresentam cargas negativas na água. Quando duas partículas coloidais se aproximam, devido ao movimento browniano que as mantém em constante movimento, atuam sobre elas forças de atração e repulsão (devido à força eletrostática ou da dupla camada elétrica), impedindo a agregação entre as partículas e a consequente formação de flocos.

Desta forma, a coagulação é um processo combinado de mecanismos que favorecem a atração entre as partículas coloidais e a desestabilização das cargas negativas por meio da adição de produto químico apropriado, normalmente sais de ferro ou alumínio ou de floculantes sintéticos (por exemplo: GAP), seguidos de agitação rápida para possibilitar o crescimento das mesmas pela colisão entre si (FELICI, 2010).

Di Bernardo & Dantas (2005) consideram a coagulação química como o resultado da ação combinada de quatro possíveis mecanismos distintos: compressão da camada difusa; adsorção e neutralização; varredura; adsorção e formação de ponte. Entretanto, para os coagulantes químicos geralmente empregados como os sais de ferro ou alumínio, há predominância dos mecanismos de adsorção-neutralização e varredura.

O mecanismo de adsorção-neutralização de cargas é utilizado por meio de uma das tecnologias da filtração direta, pois não há necessidade da produção de flocos para posterior sedimentação ou flotação, mas de partículas desestabilizadas que serão retidas nomeio granular dos filtros. Já o mecanismo da varredura é recomendado quando se tem a floculação e a sedimentação (ou flotação) como processo subsequente, sendo caracterizados pela utilização de altas dosagens de coagulante, e em geral, os flocos obtidos com esse mecanismo são maiores e sedimentam mais facilmente.

A floculação é um processo físico que ocorre logo em seguida da coagulação. O objetivo é a formação de flocos ainda maiores, ou um aglomerado de partículas semelhante a um feixe de partículas fibrosas e porosas (como um feixe de lã).

Esta etapa de aglomeração é resultado dos choques das partículas devido à agitação suave no meio através de gradientes de velocidade. Os contatos provocados permitem que os flocos aumentem em tamanho e densidade, tornando-os mais fáceis de sedimentarem (GIRARD, 2009).

A sedimentação é o fenômeno físico que por meio da gravidade separam as partículas do meio líquido. Quando os flocos já estão agregados, os mesmos começam a sedimentar devido à ação da gravidade. Conforme ocorre a sedimentação, os flocos vão encontrando novas partículas e finalmente atingem o fundo da câmara de sedimentação, formando assim o lodo.

A determinação do melhor coagulante a ser utilizado e sua aplicação são muito importantes no tratamento de efluentes industriais. Inexiste uma regra geral de qual coagulante é mais eficaz. Deve-se analisar cada caso, e para isto faz-se o ensaio de jarros nos quais se verifica a eficácia dos produtos. Os coagulantes mais empregados são os inorgânicos, que são sais trivalentes de ferro e alumínio.

Descrição do processo industrial

A pesquisa foi desenvolvida em uma indústria alimentícia que atua no ramo de doces com geração média de até $10\text{m}^3.\text{d}^{-1}$ de efluente. O atual tratamento é composto por sistema físico-químico seguido de tratamento biológico. O tratamento físico-químico é realizado em decantadores de formato cilindro-cônico com capacidade de 5m^3 cada. O pH é elevado para valores de aproximadamente 10 com auxílio de hidróxido de sódio (NaOH). Na etapa de coagulação, é utilizado cerca de 100mg.L^{-1} de sulfato de alumínio, concentração média para o pH alcançar aproximadamente 7,5; valor ótimo para a etapa de coagulação. A agitação é feita por injeção de ar e posteriormente adicionado 8mg.L^{-1} de flocculante GAP diluído em água. Após os flocos serem formados a agitação é suspensa para que os sólidos sedimentem. O lodo formado é direcionado a um tanque para posteriormente ser prensado e o efluente clarificado é encaminhado a um tanque para tratamento em sistema de biofiltro. O resíduo gerado (lodo) é destinado à estação de tratamento de empresa terceirizada.

A Figura 1 apresenta o esquema do sistema de tratamento atual da indústria.

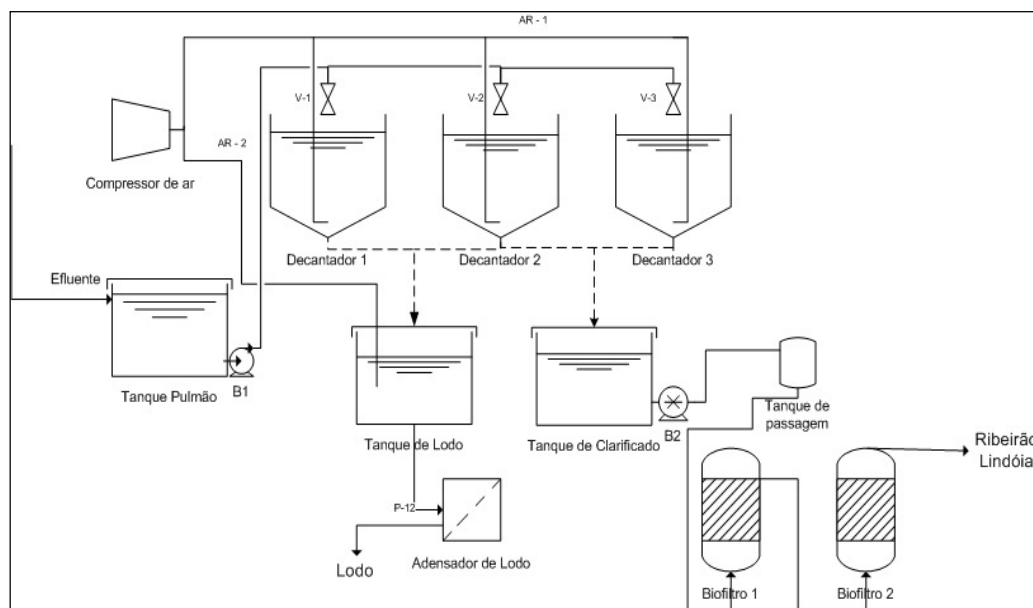


Figura 1 – Representação esquemática do processo de tratamento existente na indústria.

Para o enquadramento do efluente aos padrões estabelecidos em lei, o presente estudo avaliou o comportamento do efluente frente à variação de concentração de coagulante sulfato de alumínio e floculante (GAP), ambos já utilizados pela indústria.

Metodologia

Os experimentos foram realizados com o equipamento teste do jarro para simular, em escala laboratorial, as condições de coagulação, floculação e sedimentação. Cada jarro tinha o volume de amostra de 2000 mL. Os gradientes e tempo de mistura (Tabela 1) foram determinados a partir de ensaios laboratoriais conforme orienta a NBR 12216 (ABNT, 1992) no item 5.8.2 “As condições ideais em termos de gradiente de velocidade, tempo de mistura e concentração da solução de coagulante devem ser determinadas preferencialmente através de ensaios de laboratório”. Para dispersão do coagulante em teste do jarro, utilizam-se gradientes de velocidade altos visando à dispersão de coagulantes metálicos hidrolisáveis. A floculação ocorre logo após o processo de mistura, em conformidade com o item 5.8.8, o qual comenta que após a mistura do coagulante, o tempo máximo de percurso da água até o floculador deveria corresponder a 1 min.

Tabela 1 - Configuração utilizadas no "Jar test".

Gradiente (s-1)	Tempo de mistura
1150	1'50"
1150 - 80	10"
80	8'
80 - 50	30"
50	5'
50 - 30	30"
30	5'
10	30"

Para o controle do pH foi utilizado como acidificante o ácido sulfúrico (H_2SO_4), e como alcalinizante o hidróxido de sódio (NaOH). O pH ótimo para o coagulante sulfato de alumínio na faixa de varredura é de 7,0 a 8,3 com pH ótimo próximo de 7,5.

Após ambos os ensaios de coagulação/floculação as amostras foram mantidas em repouso por um período de aproximadamente 10 minutos. Em seguida, o sobrenadante foi coletado para análise dos parâmetros, a fim de verificar a eficiência de remoção pela comparação dos resultados com o efluente bruto.

Métodos de determinação dos parâmetros

As metodologias de ensaio dos parâmetros utilizados foram:

1. pH

Determinado por meio de pH-metro com eletrodo de vidro. A metodologia utilizada está de acordo com a recomendação descrita no Standard Methods (APHA, 2012).

2. Cor aparente

A leitura foi feita com auxílio de um espectrofotômetro HACH DR 5000, com comprimento de onda de 455 nm por comparação visual com padrão de cobalto-platina, segundo procedimento recomendado pelo Standard Methods (APHA, 2012). O resultado é expresso em Pt.Co^{-1} .

3. Turbidez

Realizadas em um Turbidímetro HACH 2100 AN, segundo os procedimentos descritos no manual do aparelho. O resultado da turbidez é expresso em Unidade Nefelométrica de Turbidez (UNT).

4. Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO_{5,20})

Determinado por meio do aparelho medidor de DBO Velp scientific, com diluição e incubação de 5 dias a 20°C em geladeira adaptada com controlador de temperatura. Os procedimentos utilizados foram de acordo com a metodologia descrita no manual do aparelho medidor, sendo esta baseada no Standard Methods (APHA, 2012). O resultado é expresso em mg.L⁻¹.

5. Demanda Química de Oxigênio (DQO)

As determinações foram realizadas em duplicata por meio do método de refluxo fechado, cujo procedimento basicamente consiste na digestão da amostra (a 150°) em tubo fechado seguida de determinação colorimétrica em 600 nm. As análises em duplicata são imprescindíveis devido ao volume de amostra relativamente pequeno, assim existe a necessidade de evitar efluentes com sólidos suspensos em concentrações relativamente altas. O coeficiente de variação do método observado pela APHA em testes realizados em amostras com DQO de 200 mg.L⁻¹ é de aproximadamente 8,7% (APHA, 2012). O resultado é expresso em mg.L⁻¹.

6. Nitrogênio Total Kjeldahl (NKT)

A amostra é digerida para conversão das diversas formas de Nitrogênio após isso a amostra é tratada igualmente como na determinação de Nitrogênio Amoniacal, tamponada num pH de 9,5, destilada e titulada. A metodologia utilizada é baseada no Standard Methods (APHA, 2012). O resultado é expresso em mg.L⁻¹.

7. Fósforo Solúvel

A quantificação do fósforo total envolve duas etapas gerais: sua conversão, através de digestão, a ortofosfato dissolvido, e sua determinação espectrofotométrica. Metodologia utilizada foi baseada na apresentada pelo Projeto Temático FAPESP (FOREST et al, 2005). O resultado é expresso em mg.L⁻¹.

Planejamento fatorial completo

O número de planejamentos experimentais fatoriais necessários depende principalmente do número de variáveis independentes a serem estudadas. O pH utilizado para os ensaios foi o pH ótimo da varredura para o sulfato de alumínio com valor de 7,5. Os gradientes e tempos de mistura utilizados foram adotados a partir de intervalos utilizados em sistemas de tratamento usuais. Desta forma, como explicado anteriormente, realizou-se o estudo da dosagem ótima de coagulante e floculante.

Assim, um planejamento fatorial completo foi utilizado para determinar as variáveis significativas. No caso de duas variáveis independentes, Rodrigues e Lemma (2009) recomendam o planejamento fatorial completo pelo delineamento composto central rotacional (DCCR). Portanto o esquema utilizado foi o 2^2 com 11 pontos (4 fatoriais + 4 pontos axiais + 3 repetições no ponto central) como apresentado nas Tabelas 2 e 3.

Tabela 2 - Variáveis e níveis definidos para o planejamento fatorial.

Variável	-1,41	-1,00	0	+1,00	+1,41
Dosagem Sulfato de Alumínio (mg.L ⁻¹)	60	72	100	129	140
Dosagem Floculante GAP (mg.L ⁻¹)	2	4	8	12	14

Tabela 3 - Planejamento Fatorial: combinações das variáveis

Planejamento Fatorial 2 ²				
Variável codificada			Variável Natural	
Ensaio	X ₁	X ₂	Sulfato de alumínio (mg.L ⁻¹)	Floculante GAP (mg.L ⁻¹)
1	-1	-1	72	4
2	-1	+1	72	12
3	+1	-1	129	4
4	+1	+1	129	12
5	0	-1,41	100	2
6	0	+1,41	100	14
7	-1,41	0	60	8
8	+1,41	0	140	8
9	0	0	100	8
10	0	0	100	8
11	0	0	100	8

As variáveis independentes analisadas foram as dosagens de sulfato de alumínio (mg.L⁻¹) e floculante GAP (mg.L⁻¹). Estas foram codificadas, nos quais os maiores níveis receberam simbologia +1,41 e os menores -1,41. As concentrações de coagulante e floculante no ponto central foram baseadas nas dosagens utilizadas pela indústria que são de 100 mg.L⁻¹ e de 8 mg.L⁻¹, respectivamente. Já os valores nos pontos axiais e fatoriais foram determinados através de pré-ensaios em laboratório.

Os resultados das variáveis respostas foram analisados estatisticamente pelo método de Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) e como auxílio, para a obtenção dos dados e gráficos, o software STATISTICA. A partir dos resultados foram identificados os fatores influentes sobre as variáveis respostas definidas, e a sequência de planejamentos em direção à melhor condição do sistema.

Foram considerados significativos os fatores com nível de significância 10% (p-valor < 0,10) em consequência da grande variabilidade dos processos na área de saneamento ambiental e pelo número de experimentos realizados.

Resultados e Discussões

A caracterização do efluente foi realizada e representada pelas variáveis da Tabela 4.

Tabela 4 - Características físicas e químicas do efluente bruto.

Parâmetros medidos	Valores médios	Desvio padrão
pH	4,69	$\pm 0,21$
Turbidez	46 NTU	$\pm 0,71$
Cor Aparente	340 Pt.Co ⁻¹	$\pm 2,83$
Nitrogênio total (NKT)	2,8 mg.L ⁻¹	-
Fósforo Total	1,5 mg.L ⁻¹	$\pm 0,07$
DBO _{5,20}	3976 mg.L ⁻¹	± 76
DQO	8763 mg.L ⁻¹	± 17

A Figura 2 ilustra as remoções de DQO, cor aparente e turbidez obtidas em cada ensaio.

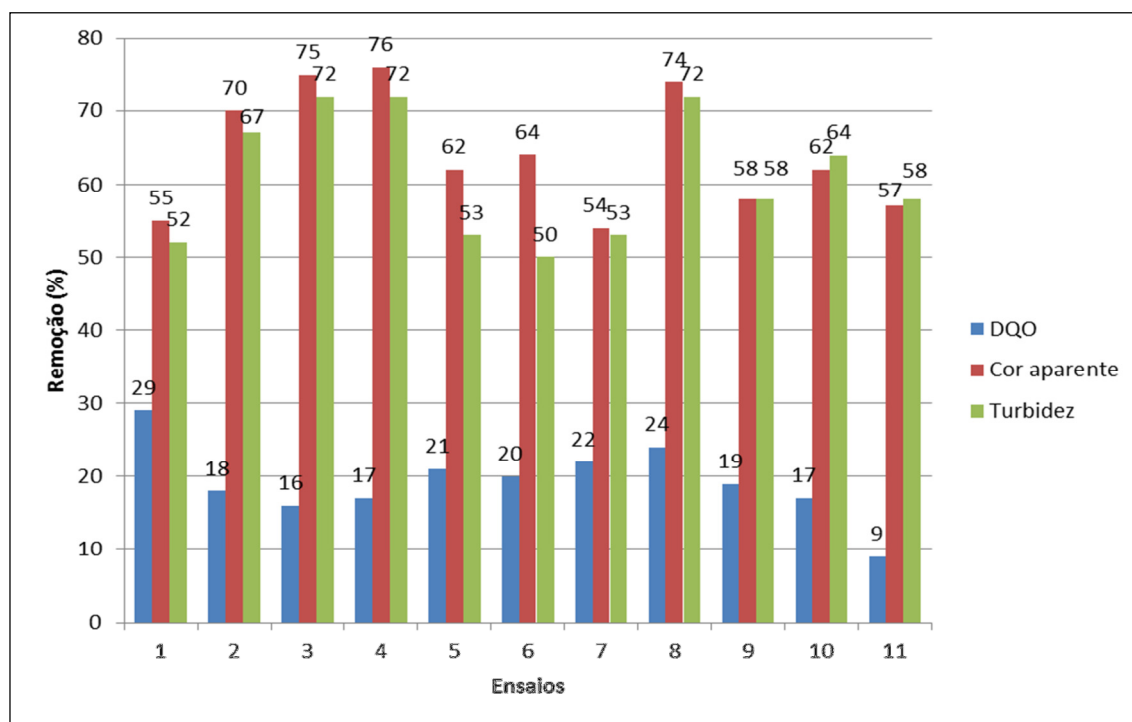


Figura 2 - Remoção de cor aparente, turbidez e DQO para os diferentes ensaios.

Percebe-se que nos ensaios 3, 4 e 8, nos quais as dosagens de coagulante foram maiores ou iguais à 129 mg.L⁻¹, a remoção da variável cor aparente foi de

75% 76 % e 74%, respectivamente. Para turbidez, ocorreu uma remoção constante de 72%. O melhor resultado para remoção de DQO (29%) foi obtido no ensaio 1 com dosagem de 72 mg.L^{-1} .

Em termos de valores residuais (Tabela 5) percebe-se que todos os resultados de turbidez se encontram abaixo do padrão de referência exigido por lei. Já as elevadas eficiências de remoção de cor aparente não foram suficientes para alcançar o valor estabelecido que é de 75 Pt.Co^{-1} , ainda que no ensaio 4 o valor residual chegue muito próximo a isso (80 Pt.Co^{-1}). Para os valores residuais de DQO nota-se que os resultados ainda estão muito além do padrão de lançamento permitido (200 mg.L^{-1}).

Tabela 5 - Valores residuais dos parâmetros analisados após os ensaios laboratoriais.

Ensaio	Turbidez (UNT)	Cor Aparente (Pt.Co^{-1})	DQO (mg.L^{-1})
1	22	152	6238
2	15	101	7203
3	13	86	7389
4	13	80	7314
5	22	128	6906
6	23	123	6980
7	22	157	6795
8	13	89	6646
9	20	144	7092
10	17	129	7277
11	20	146	7946
Referência	100*	75*	200**

*Padrões de água doce Classe 2 - Resolução CONAMA n° 357 (BRASIL, 2005); ** Padrão de lançamento de efluente para empreendimentos industriais – Resolução CEMA n° 70 (PARANÁ, 2009).

Para melhor entendimento e compreensão dos dados gerados, o planejamento experimental apresentado a seguir mostra as influências das variáveis (coagulante e floculante) sobre as respostas alcançadas (turbidez, cor aparente e DQO).

Planejamento fatorial completo

A Tabela 6 apresenta a matriz de planejamento DCCR com os fatores codificados, os valores reais de concentração e a eficiência de remoção de DQO, cor aparente e turbidez ao final do tratamento.

Tabela 6 - Matriz do planejamento DCCR e remoções associadas.

Ensaio	X1*	Coagulante Sulfato de Alumínio (mg.L ⁻¹)	X2*	Floculante GAP (mg.L ⁻¹)	Remoção DQO	Remoção Cor aparente	Remoção Turbidez
1	-1	72	-1	4	29%	55%	52%
2	-1	72	+1	12	18%	70%	67%
3	+1	129	-1	4	16%	75%	72%
4	+1	129	+1	12	17%	76%	72%
5	0	100	-1,41	2	21%	62%	53%
6	0	100	+1,41	14	20%	64%	50%
7	-1,41	60	0	8	22%	54%	53%
8	+1,41	140	0	8	24%	74%	72%
9	0	100	0	8	19%	58%	58%
10	0	100	0	8	17%	62%	64%
11	0	100	0	8	9%	57%	58%

* X1 e X2 são valores codificados.

Dados os valores experimentais, foram realizadas análises estatísticas dos resultados por meio dos efeitos das variáveis independentes considerando significativos os fatores com nível de significância 10% (p-valor < 0,10).

Turbidez

Analisando a Tabela 7 pode-se observar que apenas para a concentração de coagulante Linear os valores foram significativos para o nível adotado de 10 %. Para a faixa de concentração estudada o floculante GAP não mostrou valores relevantes na contribuição de remoção de turbidez.

Tabela 7 - Efeitos estimados dos fatores para variável resposta turbidez.

	Coef. de Regressão	Erro padrão	T	valor-P
Intercepto	59,965	3,860	15,534	0,00002
Floculante GAP (Linear)	1,350	2,367	0,570	0,593
Floculante GAP (Quadrático)	-2,052	2,824	-0,726	0,499
Coagulante (Linear)	6,493	2,367	2,742	0,040
Coagulante (Quadrático)	3,479	2,824	1,231	0,272
Floculante GAP x Coagulante	-3,750	3,343	-1,121	0,312

Rodrigues e Iemma (2009) destacam a importância de o modelo ajustado ser o mais simples possível para fins práticos e uma alternativa para simplificar consiste em eliminar os parâmetros (coeficiente de regressão) com pequena ou nenhuma influência sobre o resultado final. Portanto, somente para os valores estatisticamente significativos foi obtido o modelo reparametrizado (Equação 1) a partir dos coeficientes de regressão. É importante ressaltar que os cálculos foram refeitos com base no modelo reduzido.

$$\text{Remoção de Turbidez} = 61,038 + 6,521 \cdot [\text{Sulf}] \quad (\text{Equação 1})$$

A significância do modelo matemático gerado pela Equação 1 foi avaliada pelo teste de análise de variância ao nível de confiança de 90%, conforme a Tabela 8.

Tabela 8 - ANOVA para variável resposta turbidez.

	Grau de Liberdade	Soma dos Quadrados	Quadrado Médio	F-calculado	F-tabelado
Regressão	1	336,275	336,275	7,210	3,36
Resíduo	9	419,724	46,636	-	-
Total	10	756,000	-	-	-

$R^2 = 0,38$

Constata-se que o modelo matemático é significativo, já que o valor do F-calculado (7,21) é maior que o valor do F-tabelado (3,36). O R^2 do modelo ajustado

teve valor igual a 0,38; ou seja, o modelo é somente 38% adequado para avaliar o comportamento da turbidez frente às variáveis independentes.

A partir das curvas de contorno geradas pelo modelo e apresentadas na Figura 3, podem-se obter as concentrações de coagulante e floculante GAP que resultem em maior remoção de turbidez.

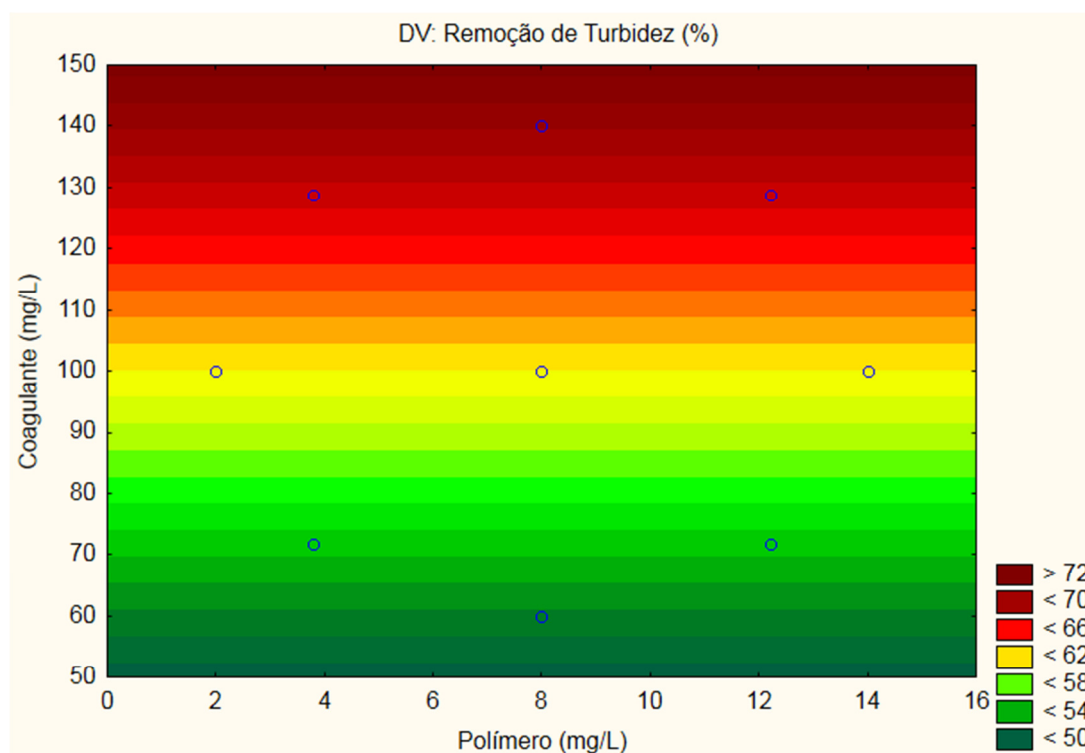


Figura 3 - Curva de contorno para remoção de turbidez.

A inserção de coagulante sulfato de alumínio a partir de 120 mg.L⁻¹ promove remoção de turbidez na faixa de 65% a 70%. A variação do floculante não apresenta mudança efetiva na remoção de turbidez. Isto é um indicativo de necessidade de modificação do floculante utilizado no sistema de tratamento e/ou a utilização apenas de sulfato de alumínio.

Para a remoção de turbidez, a Tabela 9 demonstra os valores experimentais e os previstos pelo modelo, os erros de ajuste e os erros relativos para cada ensaio do DCCR.

Tabela 9 - Valores experimentais e previstos pelo modelo para remoção de turbidez.

Ensaio	Remoção de Turbidez (%)	Remoção de Turbidez prevista (%)	Erro de ajuste	Erro relativo (%)
1	52	54,507	-2,507	-4,821
2	67	54,507	12,493	18,646
3	72	67,493	4,507	6,260
4	72	67,493	4,507	6,260
5	53	61,000	-8,000	-15,094
6	50	61,000	-11,000	-22,000
7	53	51,845	1,155	2,180
8	72	70,155	1,845	2,562
9	58	61,000	-3,000	-5,172
10	64	61,000	3,000	4,688
11	58	61,000	-3,000	-5,172

Pode-se observar que os menores erros relativos foram dos ensaios 7 e 8, o que indica que os valores previstos pelo modelo estão próximos aos valores reais para estes pontos.

O baixo valor de R^2 (0,38) reflete na falta de ajuste do modelo o que poderia ser corrigido com novo planejamento experimental alterando as faixas de concentração de coagulante para níveis maiores que 120 mg.L^{-1} como mostrado na curva de contorno (Figura 3), já que a partir desse valor a tendência de remoção de turbidez é maior que 70%.

Apesar da baixa correlação da superfície gerada, observa-se pelos resultados (ensaios 2,3,4 e 8) que a remoção de turbidez ocorre de modo satisfatório com concentrações acima de 72 mg.L^{-1} de coagulante sulfato de alumínio.

Cor aparente

Analisando os efeitos estimados apresentados na Tabela 10 pode-se observar que para a concentração de coagulante Linear e Quadrático os valores foram significativos para o nível adotado de 10 %. Para a faixa de concentração estudada o floculante GAP novamente não mostrou valores relevantes na contribuição de remoção de cor aparente.

Tabela 10 - Efeitos estimados dos fatores para variável resposta cor.

	Coef. de Regressão	Erro padrão	t	valor-P
Intercepto	58,978	2,527	23,332	2,6 E-06
Floculante GAP (Linear)	2,359	1,550	1,522	0,188
Floculante GAP (Quadrático)	3,399	1,849	1,837	0,125
Coagulante (Linear)	6,795	1,550	4,383	0,007
Coagulante (Quadrático)	3,902	1,849	2,109	0,088
Floculante GAP x Coagulante	-3,5	2,189	-1,598	0,170

Como feito anteriormente para a turbidez, foram eliminados os parâmetros (coeficiente de regressão) com pouca ou nenhuma influencia sobre os resultados finais, resultando no modelo reparametrizado, representado pela Equação 2.

$$\text{Remoção de Cor} = 62,201 + 6,846 \cdot [\text{Sulf}] + 2,917 \cdot [\text{Sulf}]^2 \quad (\text{Equação 2})$$

A significância do modelo matemático gerado pela Equação 2 foi avaliada pelo teste de análise de variância ao nível de confiança de 90%, conforme a Tabela 11.

Tabela 11 - ANOVA para variável resposta cor.

	Grau de Liberdade	Soma dos Quadrados	Quadrado Médio	F-calculado	F-tabelado
Regressão	2,000	420,203	210,102	6,618	3,110
Resíduo	8,000	253,979	31,747	-	-
Total	10,000	674,182	-	-	-

$$R^2 = 0,53$$

O modelo matemático é significativo em nível de significância de 10%, já que o valor do F-calculado (6,618) é maior que o valor do F-tabelado (3,110). O R^2 do modelo ajustado teve valor igual a 0,53; ou seja, o modelo é somente 53% adequado para avaliar o comportamento da cor aparente frente às variáveis independentes.

A partir das curvas de contorno geradas pelo modelo reparametrizado, podem-se obter as concentrações de coagulante e floculante GAP que resultem em maior remoção de cor (Figura 4).

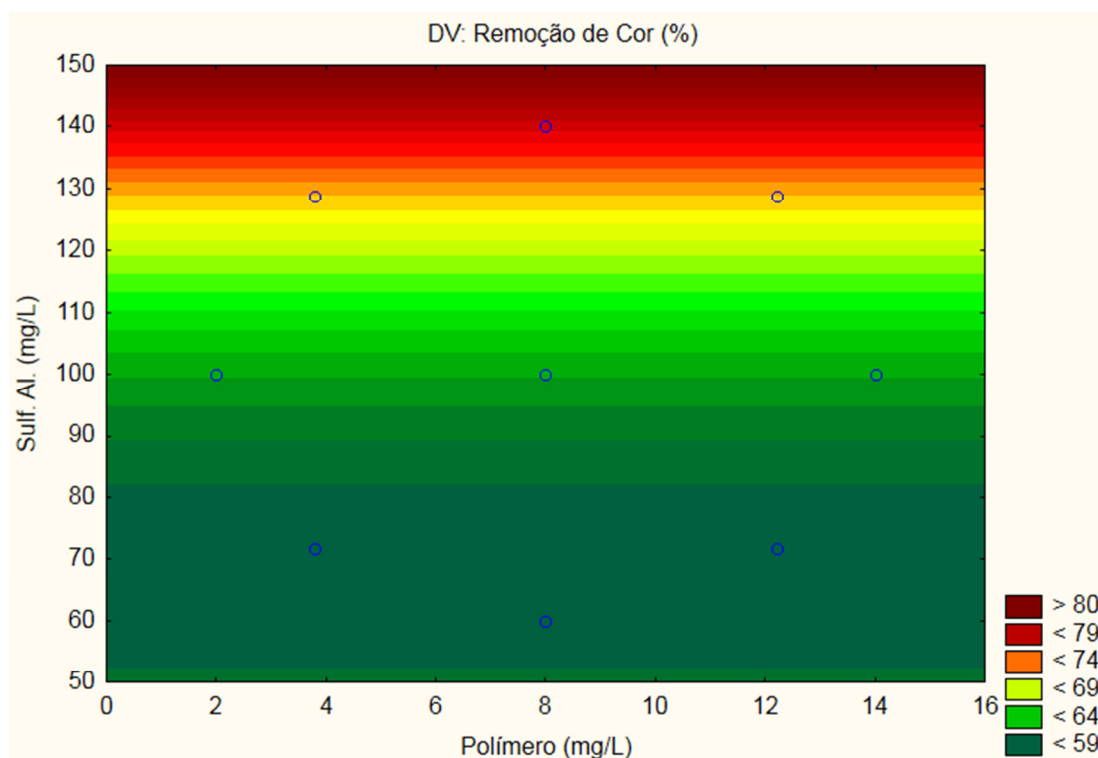


Figura 4 - Curva de contorno para remoção de cor.

A partir de 120 mg.L⁻¹ de sulfato de alumínio as eficiências atingem valores na faixa de 70% a 80%. A remoção de cor aparente está em consonância com a remoção de turbidez, pois o floculante possui pouca influência na variável cor, assim como na variável turbidez. Ou seja, existe a necessidade de modificação do floculante pela sua substituição ou a utilização apenas do coagulante sulfato de alumínio.

A Tabela 12 abaixo demonstra os valores experimentais e os previstos pelo modelo, os erros de ajuste e os erros relativos para cada ensaio do DCCR.

Tabela 12 - Valores experimentais e previstos pelo modelo para remoção de cor.

Ensaios	Remoção de cor (%)	Remoção de cor prevista (%)	Erro de ajuste	Erro relativo (%)
1	55,000	58,278	-3,278	-5,960
2	70,000	58,278	11,722	16,746
3	75,000	71,868	3,132	4,175
4	76,000	71,868	4,132	5,436
5	62,000	62,161	-0,161	-0,260
6	64,000	62,161	1,839	2,873
7	54,000	58,369	-4,369	-8,091
8	74,000	77,532	-3,532	-4,772
9	58,000	62,161	-4,161	-7,175
10	62,000	62,161	-0,161	-0,260
11	57,000	62,161	-5,161	-9,055

Pode-se observar que os menores erros relativos foram dos ensaios 5 e 10, o que indica que os valores previstos pelo modelo nestes pontos estão próximos aos valores reais encontrados.

Neste parâmetro o valor de R^2 foi maior (0,53) do que o obtido para turbidez, indicando uma correlação moderada. Este fato, também poderia ser modificado com novo planejamento experimental alterando as faixas de concentração de coagulante para níveis maiores que 120 mg.L⁻¹.

Novamente, os ensaios 2, 3, 4 e 8 apresentam remoções superiores a 70% de cor aparente com dosagens de coagulante superiores a 72 mg.L⁻¹ de sulfato de alumínio.

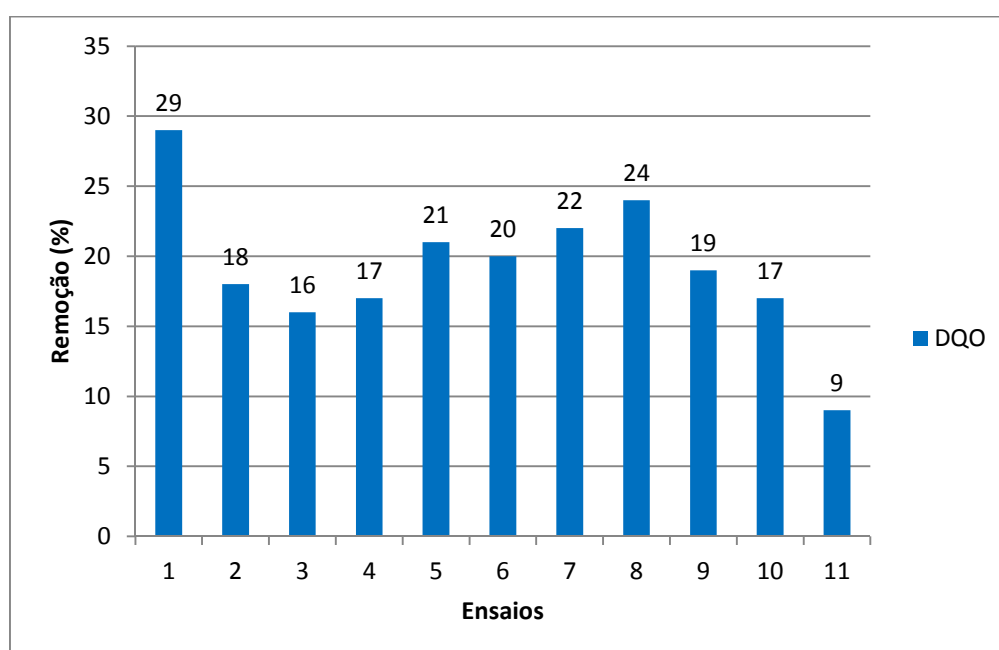
Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A Tabela 13 apresenta valores significativos nulos quanto as variáveis estudadas. Ou seja, para a faixa de concentração estudada a contribuição para remoção de DQO não foi significativa. Desta forma, para os valores de DQO não foi possível obter o modelo estatístico reparametrizado e as curvas de contorno.

Tabela 13 - Efeitos estimados dos fatores para variável resposta DQO.

	Coef. de Regressão	Erro padrão	t	valor-P
Intercepto	15,007	2,669	5,622	0,002
Floculante GAP (Linear)	-1,430	1,637	-0,873	0,422
Floculante GAP (Quadrático)	2,312	1,953	1,183	0,289
Coagulante (Linear)	-1,401	1,637	-0,856	0,430
Coagulante (Quadrático)	3,570	1,953	1,827	0,127
Floculante GAP x Coagulante	3,000	2,311	1,297	0,251

Conforme mostra a Figura 5, pode-se verificar a baixa remoção de DQO frente aos diversos ensaios realizados. A melhor resposta encontra-se no ensaio 1 (remoção de 29%) para valores de 72mg.L^{-1} de coagulante e 4mg.L^{-1} de floculante. Para o efluente em questão o sistema não demonstrou bom desempenho diante aos altos índices de matéria orgânica indicada pela DQO. Estes resultados podem estar relacionados à solubilidade de compostos orgânicos como os açúcares presentes no efluente da indústria de doces. Esse processo dificulta a separação e remoção dos poluentes por precipitação e sedimentação a partir de coagulantes e floculantes utilizados.

**Figura 5** - Remoção de DQO para os diferentes ensaios.

A DQO para atendimento da legislação teria que ser removida no sistema de tratamento proposto com uma eficiência mínima de 60% para permitir um descarte dos efluentes em um sistema hídrico. Assim, este estudo permite a adoção de uma nova configuração no sistema de tratamento com a possibilidade de uso de um sistema biológico anterior ao sistema físico-químico, o que permitiria um aumento da eficiência do processo coagulação/floculação na remoção de material orgânico proveniente do processo industrial e do tratamento biológico.

Conclusão

Os resultados obtidos com a operação do sistema físico-químico permitem concluir que:

- a eficiência de remoção de turbidez e cor aparente foram elevadas, porém somente a turbidez alcançou o padrão de lançamento exigido por lei. A remoção de DQO apresentou baixa eficiência e também ficou fora dos padrões exigidos por lei.
- a baixa remoção de DQO pode estar associada a solubilidade de açúcares presentes no efluente da indústria de doces que dificulta a separação por processos de precipitação e remoção por sedimentação a partir de coagulantes e floculantes;
- o floculante utilizado não demonstrou efetividade na remoção de cor e turbidez;
- os fatores significativos ou influentes na remoção das variáveis turbidez e cor aparente estão relacionados com o coagulante utilizado (sulfato de alumínio), sendo que a DQO não apresentou fatores intervenientes como significativos no processo de tratamento;
- a condição otimizada não foi obtida, ou seja, sugere-se alterar a faixa de concentração de cada variável em um novo

planejamento experimental completo ou aumentar o número de experimentos.

- pode-se melhorar a eficiência global do sistema de tratamento pela inversão dos sistemas de tratamento existentes, ou seja, a realização de tratamento biológico antes do tratamento físico-químico para remoção de compostos orgânicos dissolvidos pode ser mais eficaz para o processo de tratamento utilizado na indústria de doces.

Referências

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas (1992). **Projeto de estação de tratamento de água para abastecimento público: NBR 12216**. Rio de Janeiro, 18p.

APHA; AWWA; WEF. **Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater**. 22 ed. Washington, DC: APHA, 2012.

BRASIL. Lei nº 9.433, de 8 de janeiro de 1997. Estabelece a Política Nacional Dos Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos e dá outras providências. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, 8 de janeiro de 1997.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional de Meio Ambiente, CONAMA. **Resolução CONAMA nº 357**, de 17 de março de 2005.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional de Meio Ambiente, CONAMA. **Resolução CONAMA nº 430**, de 13 de maio de 2011.

DI BERNARDO, Luiz; DANTAS, Angela Di Bernardo. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. 2. ed. São Carlos, SP: RiMa, 2005. 2 v. ISBN 8576560666 (v.1).

FELICI, E. M. **Coagulação-floculação-sedimentação como pós-tratamento de efluente de sistema biológico em batelada aplicado a lixiviado de aterro de resíduos sólidos urbanos**. 2010. 120 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificação e Saneamento) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina.

FOREST, E. et al. Métodos de análises físico-químicas de rotina de águas residuárias tratadas biologicamente. Versão 2.2. 2005. Projeto Temático FAPESP **Desenvolvimento, Análise, Aprimoramento e Otimização de Reatores Anaeróbios para Tratamento de Águas Residuárias**. Instituto Mauá de Tecnologia e Universidade de São Paulo. São Paulo.

GIRARD, F.; **Tratamento de vinhaça utilizando coagulantes naturais**. 2009. 98 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Maringá. Maringá.

MIERZWA, José. C. **O uso racional e o reuso como ferramentas para o gerenciamento de águas e efluentes na indústria. Estudo de caso da Kodak brasileira.** 2002. Tese (Doutorado). Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária. Escola Politécnica de São Paulo.

MORENO, Francisco. N. **Tratamento de Efluentes de uma Indústria de Reciclagem de Embalagens Plásticas de Óleos Lubrificantes: Processo Biológico e Físico-Químico.** 2007. 142 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Estadual de Campinas. Campinas.

PARANÁ. Secretaria de Estado do Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Conselho Estadual do Meio Ambiente, CEMA. **Resolução CEMA nº 065 de 2008.**

PARANÁ. Secretaria de Estado do Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Conselho Estadual do Meio Ambiente, CEMA. **Resolução CEMA nº 070 de 2009.**

RODRIGUES, Maria Isabel; LEMMA Antonio Francisco. **Planejamento de Experimentos & Otimização de Processos.** 2 ed. Campinas, SP: Editora AMIC, 2009.