

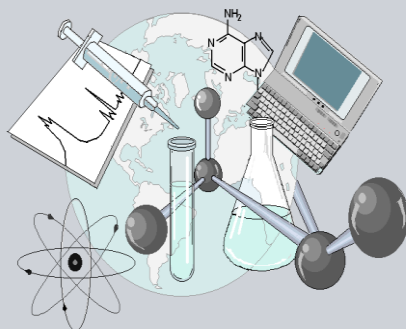


UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS

“Utilização de Coagulantes Naturais Obtidos de Espécies de Cactus Para Remoção de Carga Orgânica de Efluentes Têxteis”

Dissertação apresentada por ***Maísa Tatiane Ferreira de Souza*** ao Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Estadual de Maringá como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química



**Centro de
Ciências Exatas**

MARINGÁ, ABRIL/2013

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

“Utilização de Coagulantes Naturais Obtidos de Espécies de Cactus Para Remoção de Carga Orgânica de Efluentes Têxteis”

Dissertação apresentada por
Maísa Tatiane Ferreira de Souza
ao Programa de Pós-Graduação em
Química do Departamento de
Química do Centro de Ciências
Exatas da Universidade Estadual
de Maringá como parte dos
requisitos para a obtenção do título
de Mestre em Química

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Juliana Carla Garcia Moraes

MARINGÁ, ABRIL/2013

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá, PR, Brasil)

S729o Souza, Maisa Tatiane Ferreira de
Obtenção de coagulantes naturais obtidos de espécies de cactos para remoção de carga orgânica de efluentes têxteis / Maisa Tatiane Ferreira de Souza. -- Maringá, 2014.
56 f. : Il., color., figs., tabs.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Juliana Carla Garcia Moraes.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento Química, Programa de Pós-Graduação Química, 2014.

1. Coagulação - Floculação. 2. *Opuntia ficus indica*. 3. *Cereus peruvianus*. 4. Box-Behnken. I. Moraes, Juliana Carla Garcia, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exats. Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDD 21.ed. 660.2842

AHS



Universidade Estadual de Maringá

Centro de Ciências Exatas
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Este é o exemplar definitivo da Dissertação apresentada por **Maisa Tatiane Ferreira de Souza**, perante a Comissão Julgadora do Programa de Pós-Graduação em Química em 12 de abril de 2013.

COMISSÃO JULGADORA:

Profa. Dra. Juliana Carla Garcia Moraes
Presidente - DQI/UEM

Prof. Dr. Jesuí Vergílio Visentainer
Membro - DQI/UEM

Profa. Dra. Juliana Izabelle Simionato
Membro - UTFPR/Londrina

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pela sua presença constante em minha vida e por ter me permitido chegar até aqui.

A minha orientadora professora Juliana Carla Garcia pela confiança, simplicidade, amizade ensinamentos, dedicação e pela enorme paciência para comigo.

Aos meus pais Vera e Marcílio pelo amor, dedicação e por me fortalecerem em todos os momentos difíceis que passei em minha vida.

Aos meus irmãos Acácio, Kelly, Viviane e meu querido sobrinho Vinícius por sempre estarem ao meu lado, demonstrando amor e incentivo.

Ao meu avô, que mesmo distante fisicamente, estará sempre presente em meu coração.

A minha avô Edite pela simplicidade e carinho.

As minha amigas de mestrado Elizangela e Thábata, pelo carinho, amizade e auxílio nos momentos difíceis. Sei que sempre vou poder contar com vocês.

Aos meus amigos de laboratório em especial, Lídia, Laís, Osvaldo, Alessandro, Ralph e André pelos momentos de descontração e pelo auxílio na realização deste trabalho.

As minhas amigas Andressa e Elaine por simplesmente me fazerem rir até mesmo nos momentos mais difíceis. Agradeço também, A Érica e Joana por serem a minha segunda família em Maringá.

A todos os professores do departamento de química pelo conhecimento adquirido nas aulas.

A Capes pelo apoio financeiro.

A todos que me ajudaram de alguma forma meus sinceros agradecimentos.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	iii
LISTA DE TABELAS	v
RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. A INDÚSTRIA TÊXTIL	4
2.2. PROCESSO DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO	8
2.3. UTILIZAÇÃO DE SAIS DE FERRO NO PROCESSO DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO	9
2.4. A UTILIZAÇÃO POLIELETRÓLITOS NATURAIS NA COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO	12
2.5. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	16
2.5.1. <i>Planejamento Box-Behnken</i>	17
3. OBJETIVOS	18
3.1. OBJETIVO GERAL	18
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	19
4.1. EXTRAÇÃO SALINA DOS COAGULANTES NATURAIS.	19
4.2. OBTENÇÃO DO EFLUENTE DE LAVANDERIA DE <i>JEANS</i> (ELJ)	20
4.3. OBTENÇÃO DO EFLUENTE DE TINTURARIA E MALHARIA (ETM)	21
4.4. PROCEDIMENTO DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO - ETAPA 1 (TESTE DE JARROS)	21
4.4.1. <i>Estudo da otimização do efluente de turbidez simulada (caulinita)</i>	21
4.4.2. <i>Teste de Jarros para o Planejamento Experimental</i>	22
4.5. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	23

4.6. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS _____	24
4.6.1. <i>Demanda Química de Oxigênio (DQO)</i> _____	24
4.6.2. <i>Turbidez</i> _____	25
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO _____	26
5.1. OTIMIZAÇÃO DA COAGULAÇÃO EM EFLUENTE DE TURBIDEZ SIMULADA _____	26
5.1.2. <i>Efeito das diferentes extrações salinas para os cactus CP e OFI em efluente de turbidez simulada</i> _____	28
5.1.3. <i>Estudo da estabilidade dos extratos de OFI e CP</i> _____	30
5.2. RESPOSTAS DOS PLANEJAMENTOS EXPERIMENTAIS PARA EFLUENTES TÊXTEIS REAIS _____	32
5.2.1 <i>Avaliação do modelo e análise da variância ANOVA</i> _____	36
5.2.2. <i>Análise das superfícies de resposta</i> _____	39
5.2.2.1. <i>Efluente de lavanderia de jeans (ELJ)</i> _____	39
5.2.2.2. <i>Efluente De Tinturaria de malhas (ETM)</i> _____	41
5.3. <i>Processo de otimização</i> _____	43
6. CONCLUSÕES _____	46
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS _____	47

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Fluxograma das principais etapas de uma indústria têxtil para beneficiamento de tecido (Garcia, 2006). _____ 5
- Figura 2.** Concentração molar das espécies hidrolisadas de Fe^{3+} em função do pH (Gabelich et al., 2002). _____ 11
- Figura 3.** Categorização de coagulantes naturais, com os seus respectivos exemplos (Verma et al., 2012). _____ 13
- Figura 4.** Representação esquemática das interações da molécula de corante com a Goma guar (Verma et al., 2012). _____ 14
- Figura 5.** Estrutura química do ácido *poligalacturônico* _____ 15
- Figura 6.** Planejamento Box-Behnken para três variáveis (Teixeira, 2007). _____ 17
- Figura 7.** (A) Cactus da espécie *Opuntia fícus indica* e (B) Cactus da espécie *Cereus Peruvianus* (autor). _____ 20
- Figura 8.** (A) Lagoa de equalização e (B) Lagoa tratamento biológico (autor). _____ 20
- Figura 9.** (A) Descarte das máquinas e (B) Saída do efluente in natura no tanque de equalização (autor). _____ 21
- Figura 10.** Comparação das porcentagens de redução de turbidez simulada alcançado para os extratos de cactus OFI obtidos na presença de diferentes sais: (■) NaCl, (●) KCl e (▲) $NaNO_3$ _____ 28
- Figura 11.** Comparação das porcentagens de redução de turbidez simulada alcançado para os extratos de cactus CP na presença de diferentes sais: (■) NaCl, (●) KCl e (▲) $NaNO_3$. _____ 29
- Figura 12.** Estudo da porcentagem de redução da turbidez, variando-se o tempo de estoque dos extratos do cactus CP obtidos para: (■) CP in natura, (●) CP in natura

refrigerado, (▲) CP liofilizado e (★) CP liofilizado refrigerado tendo como solução extratora o NaCl. _____ 31

Figura 13. Estudo da porcentagem de redução da turbidez, variando-se o tempo de estoque dos extratos do cactus OFI obtidos para: (■) OFI in natura, (●) OFI in natura ambiente refrigerado, (★) OFI liofilizado e (◆) OFI liofilizado refrigerado tendo como solução extratora o NaCl 1,0 mol L⁻¹. _____ 31

Figura 14. Correlação entre os valores preditos pelo modelo e os experimentais das respostas (a) porcentagem de remoção da DQO e (b) porcentagem de remoção da turbidez para ELJ e (c) porcentagem de remoção da DQO e (d) porcentagem de remoção da turbidez para o ETM. _____ 38

Figura 15. Gráficos de superfícies tridimensionais para as interações, X₁-X₂ (a), X₂-X₃ (b) e X₁-X₃ (c) tendo como resposta a porcentagem de remoção da DQO e interações entre X₁-X₂ (d), X₂-X₃ (e) e X₁-X₃ (f) tendo como resposta a porcentagem de remoção da Turbidez para o ELJ. _____ 39

Figura 16. Gráficos de superfícies tridimensionais para as interações, X₁-X₂ (a), X₂-X₃ (b) e X₁-X₃ (c) tendo como resposta a porcentagem de remoção da DQO e interações entre X₁-X₂ (d), X₂-X₃ (e) e X₁-X₃ (f) tendo como resposta a porcentagem de remoção da Turbidez para o ETM. _____ 42

Figura 17. Perfil visual do ELJ aquoso antes (A) e após o tratamento de coagulação/floculação seguindo-se as condições experimentais obtidas na otimização (B). _____ 45

Figura 18. Perfil visual do ETM aquoso antes (A) e após o tratamento de coagulação/floculação seguindo-se as condições experimentais obtidas na otimização (B). _____ 45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores de DQO e Turbidez para os efluentes <i>in natura</i> _____	32
Tabela 2. Variáveis independentes e seus valores codificados e reais aplicados para as otimizações de ambos os efluentes. _____	33
Tabela 3. Matriz planejamento para o efluente de lavanderia de <i>jeans</i> (ELJ) e efluente de tinturaria de malhar (ETM) e suas respectivas respostas investigadas. _____	35
Tabela 4. Análise da variância ANOVA para os modelos em estudo. _____	37
Tabela 5. Condições ótimas sugeridas pelo modelo e as respostas dos valores previstos e obtidos experimentalmente _____	44

RESUMO

A técnica de coagulação/floculação seguida pela sedimentação é utilizada mundialmente no processo de tratamento de águas residuais. O objetivo deste trabalho foi investigar o desempenho da atividade coagulante de cactus da espécie *Opuntia ficus indica* (OFI) e *Cereus peruvianus* (CP) no processo de coagulação/ floculação. Na extração dos componentes ativos das espécies de cactus verificou-se que o NaCl apresentou em comparação com o KCl e NaNO₃ maior eficiência no processo de extração sendo desta maneira, utilizado nos demais ensaios.

Os efeitos de tempo e temperatura de armazenamento das espécies de cactus demonstraram que a eficiência de coagulação dos cactus mantido à temperatura ambiente não sofreram alterações significativas durante 4 dias de estoque.

Na avaliação da mucilagem de cactos como coagulante foram realizados testes com efluentes têxteis reais (lavanderia de jeans – ELJ e tinturaria de malhas – ETM), para isso foi utilizado o extrato de cactus OFI por ter apresentado os melhores resultados com a turbidez simulada. Os processos de otimização com os efluentes reais foram realizados através da metodologia de superfície de resposta (MSR) baseada no planejamento experimental *Box-Behnken* sendo que, as variáveis em estudo foram a dosagem do FeCl₃, dosagem do cactus e pH tendo como respostas a remoção de DQO e turbidez para ambos os efluentes. As condições estabelecidas como ótimas para o ELJ foram: dosagem FeCl₃ de 160 mg L⁻¹, dosagem de cactus de 80 mg L⁻¹ e pH 5,0, obtendo porcentagem de redução de DQO e turbidez de 63,97% e 90,94%, respectivamente. Para o ETM as condições otimizadas foram: dosagem de FeCl₃ de 640 mg L⁻¹, dosagem de cactus 160 mg L⁻¹ e pH 6,0, apresentando porcentagem de redução da DQO e turbidez de 88,32% e 95,73%, respectivamente.

Palavras-chave: Coagulação/floculação, *Opuntia ficus indica*, *Cereus peruvianus*, *Box-Behnken*.

ABSTRACT

The technique of coagulation / flocculation followed by sedimentation is used worldwide in the wastewater treatment process. The objective of this study was to investigate the performance of the coagulant activity of cactus species *Opuntia ficus indica* (OFI) and *Cereus peruvianus* (CP) in the coagulation / flocculation process. In the extraction of the active components of the species of cactus it was found that NaCl had compared with KCl and NaNO₃ more efficient the extraction process is thus used in other assays.

The effects of time and temperature of storage of cactus species have shown that the coagulation efficiency of cactus kept at room temperature did not change significantly during 4 days of stock.

In assessing the cactus mucilage as a coagulant tests with real textile effluents were performed (laundry jeans - ELJ knitting and dyeing - ETM), it was used to extract cactus OFI for having presented the best results with turbidity simulated. The optimization processes with real effluent by response surface methodology (RSM) based on Box-Behnken experimental design is that the study variables were the dosage of FeCl₃, pH and dosage of cactus as having answers to COD removal turbidity and for both effluents. The conditions were established as optimal for the effluent laundry jeans: FeCl₃ dosage of 160 mg L⁻¹, cactus dosage of 80 mg L⁻¹ and pH 5.0, obtaining percentage reduction of COD and turbidity of 63.97% and 90.94% respectively. For ETM optimized conditions were: FeCl₃ dosage of 640 mg L⁻¹, cactus dosage 160 mg L⁻¹ and pH 6.0, showing the percentage reduction of COD and turbidity of 88.32% and 95.73%, respectively.

Keywords: Coagulation/floculation, *Opuntia ficus indica*, *Cereus peruvianus*, Box-Behnken.

1. INTRODUÇÃO

A água é a substância mais abundante na Terra. A água doce está distribuída em seis diferentes fontes: gelo polar (geleiras); águas subterrâneas; lagoas; rios; umidade do solo e umidade atmosférica, entretanto isto representa apenas 2,6% da água total. Estima-se que o volume de água doce seja de 40 quatrilhões de m³. Destes, 2,3% constituem geleiras e águas de subsolo com mais de 800 m de profundidade. A fração disponível ao homem é pequena, cerca de 0,3%, dividida em águas de rios e lagos (0,01%) e subterrâneas que constituem a maior parte. Do total de água disponível para o consumo mundial, cerca de 70% são utilizados na agricultura, 22% para a indústria, ficando os restantes 8% para uso doméstico (Lenzi *et al.*, 2009).

As atividades industriais são algumas das maiores causadoras da contaminação dos recursos hídricos, pois, a maioria dos processos industriais utiliza um grande volume de água, tendo como consequência a produção de rejeitos líquidos contendo espécies tóxicas ou difíceis de serem degradadas (Garcia *et al.*, 2007). Dentre os processos industriais responsáveis pela geração de rejeitos líquidos destaca-se o setor têxtil cujos efluentes são caracterizados por apresentarem uma coloração acentuada e elevada quantidade de compostos químicos tóxicos ao homem e ao meio ambiente sendo que muitos corantes têxteis ou seus subprodutos apresentam-se carcinogênicos e/ou mutagênico (Pinheiro *et al.*, 2004; Senthilkumar *et al.*, 2011).

A técnica de coagulação/floculação seguida pela sedimentação é utilizada mundialmente no processo de tratamento de águas residuais (Prasad, 2009; Aber *et al.*, 2010; Khayet *et al.*, 2011). O processo consiste de uma rápida dispersão do agente coagulante sobre a água a ser tratada seguida por intensa agitação, que é comumente definida como uma rápida mistura (Rossini *et al.*, 1999). Os coagulantes são

adicionados ao efluente, para que ocorra a desestabilização do material coloidal e causar a agregação das partículas pequenas formando espécies maiores, mais facilmente removidas que são os flocos (Rodrigues *et al.*, 2008).

Os sais de alumínio são os mais utilizados como coagulantes inorgânicos devido ao seu bom desempenho, eficácia, custo, relatividade de manuseio e disponibilidade (Bathia *et al.*, 2007). Porém, a utilização deste sal nos últimos anos tem sido questionada devido ao impacto ambiental gerado pelo grande quantidade de lodo produzido e devido ao elevado nível de concentração de alumínio remanescente na água tratada, pois, vários estudos, associam a elevada ingestão de alumínio à doença de Alzheimer (Stephenson e Duff, 1996; Divakaran e Pillai, 2002). Sais férricos e polímeros sintéticos foram utilizados como alternativas à utilização do alumínio, porém, o seu impacto ambiental a longo prazo não são totalmente investigados (Letterman e Pero, 1990; Ndabigengerese *et al.*, 1994). Nos últimos anos a crescente preocupação mundial com as questões ambientais fez com que se despertasse o interesse na pesquisa por polieletrólitos naturais, pois, estes, não apresentam riscos toxicológicos, além de serem biodegradáveis, oferecendo segurança à saúde humana e diminuindo o impacto que esses metais ou polímeros sintéticos iriam causar ao meio ambiente (Zhang *et al.*, 2006; Bhatia *et al.*, 2007; Prasad, 2009). Além disso, a sua utilização minimizaria os custos do processo de tratamento visto que, podem ser colhidos e processados localmente (Sanghi *et al.*, 2006). Dessa forma, este trabalho teve objetivo de otimizar as condições de extração de coagulantes naturais a partir de duas espécies de cactus, o *Opuntia ficus indica* e o *Cereus peruvianus*, por serem espécies facilmente cultivadas em qualquer região do Paraná. Para serem utilizados como auxiliares de coagulação para o tratamento de efluentes têxteis reais provenientes de lavanderia de *jeans* (ELJ) e tinturaria de malhas (ETM), via processo de coagulação/floculação utilizando o método

de superfície de resposta (RSM) para determinar a influência dos fatores individuais, ou seja, dosagens do coagulante, auxiliar de coagulação e pH , bem como a influência das suas interações.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. A INDÚSTRIA TÊXTIL

Nas últimas décadas a globalização do mercado aliada ao desenvolvimento populacional trouxe consigo a crescente demanda de bens de consumo, fato este que causou a explosão industrial de diversos seguimentos comerciais sendo que estas atividades são algumas das maiores causadoras da contaminação dos recursos hídricos, pois, a maioria dos processos industriais utilizam um grande volume de água, tendo como consequência a produção de rejeitos líquidos contendo espécies tóxicas ou difíceis de serem degradadas (Garcia, 2006). Dentre os processos industriais responsáveis pela geração de rejeitos líquidos destaca-se o setor têxtil que apresenta um amplo parque industrial distribuído por todo o país e que apresenta um grande destaque na indústria têxtil mundial. Atualmente, O Brasil é o quinto maior produtor têxtil, quarto maior parque produtivo de confecção, segundo maior produtor e terceiro maior consumidor de denim (*jeans*) do mundo. Estima-se que em 2011 o setor produtivo têxtil, de vestuário e acessórios foi responsável por 4,9% do Produto Interno Bruto (PIB) da indústria e 10,6 % dos empregos industriais (<http://exame.abril>, 2012). Já o estado do Paraná classifica-se como o segundo maior pólo industrial de confecção do país.

O processo de beneficiamento têxtil depois da produção do tecido em si, ou seja, a etapa de adição de cor e acabamento engloba diversas etapas como a desengomagem, o cozimento, a mercerização, o alvejamento, o tingimento, a estamparia e o acabamento. Durante estes processos ocorre a emissão de poluentes sólidos, gasosos ou líquidos, porém as emissões líquidas são mais preocupantes, pois são aquelas produzidas em maior volume, como é mostrado na Figura 1 (Garcia, 2006).

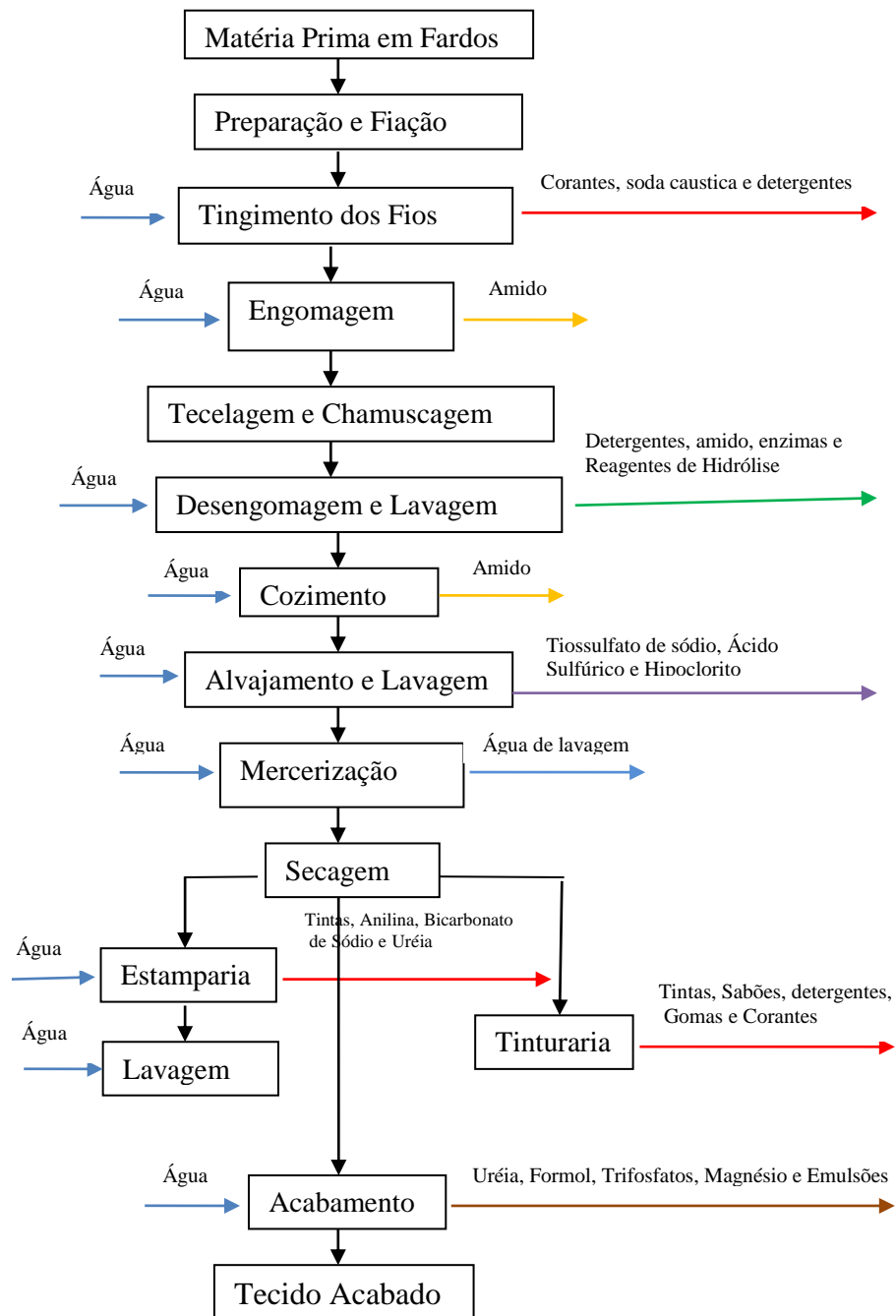


Figura 1. Fluxograma das principais etapas de uma indústria têxtil para beneficiamento de tecido (Garcia, 2006).

O principal problema ambiental decorrente da produção têxtil está relacionado com a poluição da água. De fato, a indústria têxtil utiliza a água como o principal meio para a remoção de impurezas, aplicação de corantes e lavagem dos tecidos e demais etapas. Cerca de 100-200 litros de água por kg de produto têxtil são consumidos e, em seguida, são tratados como efluente líquido (Lotito *et al.*, 2012).

Do ponto de vista ambiental, as etapas de tingimento e lavagem são as mais preocupantes, pois, são aquelas que emitem um maior volume de efluente.

O processo de tingimento é um dos fatores fundamentais no sucesso comercial dos produtos têxteis. Além da beleza da cor, o consumidor normalmente exige elevado grau de fixação da cor em relação à ação da luz, lavagem e transpiração, tanto inicialmente quanto após uso prolongado. Para garantir essas propriedades, as substâncias que conferem coloração devem apresentar alta afinidade à fibra têxtil, uniformidade na coloração, resistência aos agentes desencadeadores do desbotamento e ainda apresentar-se viável economicamente. Os processos atuais de tingimento envolvem muitas etapas que dependem da natureza das fibras têxteis, porém, três etapas são consideradas as mais importantes: a montagem, a fixação e o tratamento final. A fixação do corante à fibra é feita através de reações químicas do corante ou de derivados gerados e ocorre usualmente em diferentes etapas durante a fase de montagem e fixação (Guaratini e Zanoni, 2000).

A última etapa do beneficiamento têxtil consiste de uma lavagem para a retirada do excesso de corantes, através de um banho a quente com detergentes, que elimina todo o corante não fixado seguido pelo enxague que, geralmente é feito com banhos correntes. Este processo evita que o corante, que não se ligou à fibra, venha a se soltar no momento em que o tecido fique umedecido novamente, com suor, durante o uso da roupa ou na lavagem, manchando outras roupas no mesmo banho (Alcântara, 1995).

Com o aumento da produção têxtil, estima-se que também haja o aumento do volume de efluentes gerados pelas indústrias. Assim, a produção de efluentes têxteis e seu descarte inadequado, quando não tratados corretamente, podem gerar grandes problemas de contaminação ambiental. Estes efluentes gerados durante o processamento têxtil caracterizam-se como altamente impactantes por conter elevada carga orgânica, cor acentuada (devido à presença de corantes que não se fixam na fibra durante o processo de tingimento) e compostos químicos tóxicos ao homem e ao meio ambiente, sendo que muitos corantes têxteis ou seus subprodutos apresentam-se carcinogênicos e/ou mutagênicos (Pinheiro *et al.*, 2004; Garcia *et al.*, 2009a; Garcia *et al.*, 2009b, Senthilkumar *et al.*, 2011).

No Brasil, das aproximadamente 20 t/ano de corantes consumidos pela indústria têxtil, cerca de 20% são descartados como efluentes. A principal fonte desta perda corresponde à incompleta fixação dos corantes (10-20%) durante a etapa de tingimento das fibras têxteis (Dallago e Smaniotto, 2005).

A contaminação de rios e lagos com estes compostos provocam, além da poluição visual, sérios danos à fauna e flora destes locais. Com suas intensas colorações, os corantes restringem a passagem de radiação solar, diminuindo a atividade fotossintética natural, provocando alterações na biota aquática e causando toxicidade aguda e crônica destes ecossistemas (Garg *et al.*, 2004, Dallago e Smaniotto, 2005; Senthilkumar *et al.*, 2011).

Considerando o grande volume gerado e a composição variada, os efluentes provenientes das indústrias têxteis são considerados como um dos setores mais poluentes (Sandhya e Swaminathan, 2006).

2.2. PROCESSO DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO

O processo de coagulação/floculação é uma das técnicas mais utilizadas para o tratamento de efluentes (Ayeche, 2012). Este processo apresenta como finalidade a remoção das partículas suspensas na água a ser tratada. Partículas coloidais, substâncias húmicas e microorganismos em geral apresentam carga negativa na água. Quando duas partículas coloidais se aproximam, devido ao movimento browniano que as mantém em constante movimento, atuam sobre elas forças de atração (Forças de Van der Waals) e forças de repulsão (devido à força eletrostática ou dupla camada elétrica), impedindo a agregação entre as partículas e conseqüente formação de flocos. A estabilidade de um colóide é devida principalmente a esses efeitos eletrostáticos, e a neutralização destas cargas leva a diminuição do potencial de superfície (potencial zeta) o que induz a floculação e demais processos subsequentes, tais como a precipitação (Eckenfelder, 1966).

Do ponto de vista eletrostático, a coagulação é a redução do potencial zeta, pela adição de íons específicos. A coagulação ocorre quando a adição de um eletrólito catiônico diminui o potencial zeta, pois o eletrólito reduz as forças repulsivas permitindo que a ação das forças atrativas de Van der Waals promovam a aglutinação. As dosagens de eletrólitos dependem da concentração dos colóides. Essa redução a valores próximos de zero é denominada de ponto isoelétrico, situação onde ocorre o equilíbrio iônico da água que contem partículas coloidais, devido à neutralização das cargas (Leme, 1982; Lenzi *et al.*, 2009).

Para que se processe uma boa coagulação, necessita-se de uma mistura intensa, alcançada através de uma agitação adequada que tem a função de produzir turbulência, caracterizada pelos gradientes de velocidade por ela criados. Uma mistura intensa é que assegura uma distribuição uniforme do coagulante na água, colocando-se em contato

com as partículas existentes em suspensão, antes que a reação esteja terminada. A floculação consiste na obtenção de um agrupamento e da compactação das partículas em suspensão em grandes conjuntos denominados flocos, o que se consegue através de uma agitação lenta adequada que é limitada para evitar o rompimento de flocos já formados. Com a mistura, a flotação influi de modo decisivo na preparação da decantação. Ela se refere conseqüentemente, à reunião de partículas coaguladas em partículas maiores e densas, denominadas flocos (Leme, 1979).

A eficiência do processo de coagulação/floculação e o custo da operação são influenciados pelo tipo de coagulante usado, sua concentração, pelo pH e força iônica do efluente, temperatura, bem como pelo teor e natureza dos compostos orgânicos presentes, sólidos totais dissolvidos, tamanho e distribuição de partículas coloidais em suspensão além de outros vários fatores. Portanto, é necessário estabelecer experimentalmente as melhores condições operacionais para cada tipo de efluente (Rodrigues *et al.*, 2008; Santo *et al.*, 2012).

2.3. UTILIZAÇÃO DE SAIS DE FERRO NO PROCESSO DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO

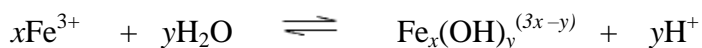
A coagulação química é conseguida por adição de coagulantes inorgânicos, tais como sais de alumínio e de ferro (Aber *et al.*, 2010). Quando adicionados a água, Al aquoso (III) e Fe (III), os sais são dissociados aos respectivos íons trivalentes, ou seja, Al^{3+} e Fe^{3+} . Depois disso, eles são hidrolisados e formam vários complexos solúveis que possuem elevadas cargas positivas, sendo assim adsorvidos na superfície dos colóides carregados negativamente (Matilainen *et al.*, 2010).

Os sais de alumínio são os mais utilizados como coagulantes inorgânicos devido ao seu bom desempenho, eficácia, custo, relatividade de manuseio e disponibilidade (Bhatia *et al.*, 2007). Porém, a utilização deste sal nos últimos anos tem sido questionada devido ao impacto ambiental gerado pelo grande quantidade de lodo produzido e ao elevado nível de alumínio remanescente na água tratada, pois, vários estudos, associam a elevada ingestão de alumínio com a doença de Alzheimer (Stephenson e Duff, 1996; Divakaran e Pillai, 2002; Simionato *et al.*, 2006; Yin, 2010). Desta maneira, sais férricos e polímeros são utilizados como alternativas à utilização do alumínio no processo de coagulação/floculação.

Em soluções aquosas a hidrólise de metais trivalentes como o Fe^{3+} , geralmente formam espécies monoméricas e poliméricas, dependendo da concentração e do pH (Stephenson e Duff, 1996). Em seguida mostram-se esquematicamente algumas reações de hidrólise, conforme Hong-Xiao e Stumm 1987:



De forma geral, a reação de hidrólise do ferro pode ser escrita como:



Em condições otimizadas de pH (neutro a ligeiramente ácida) e de agente coagulante, as moléculas de hidróxidos de ferro possuem área superficial grande, estrutura amorfa, com carga positiva ou neutra. Por serem hidrofóbicos, eles são adsorvidos na superfície de partículas orgânicas aniônicas (colóides) e tornando-as instáveis pela neutralização das cargas, levando a precipitação da matéria orgânica, especialmente de moléculas polares contendo grupos funcionais, tais como grupos carboxílicos e hidroxílicos (Stephenson e Duff, 1996). A Figura 2 apresenta o diagrama das espécies hidrolisadas de ferro em função do pH.

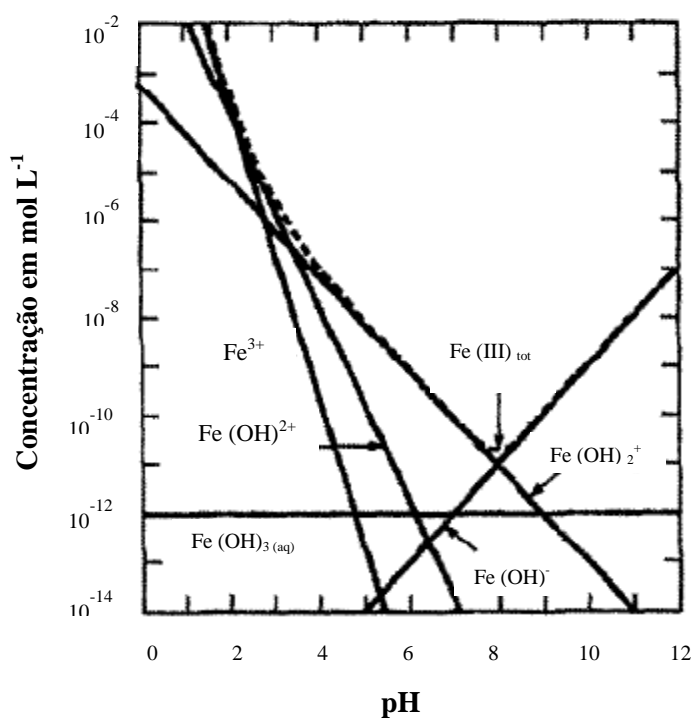


Figura 2. Concentração molar das espécies hidrolisadas de Fe^{3+} em função do pH (Gabelich *et al.*, 2002).

De acordo com o gráfico apresentado na Figura 2, em valores de pH abaixo de 8,0 a hidrólise ocorre para formar hidróxidos de ferro como o $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ e $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$. Para valores de pH mais alcalinos (acima de 7,0) ocorre a formação de hidróxidos de ferro

aniônicos, ou seja $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ e a sua predominância a valores de pH acima de 8,0 (Gabelich *et al.*, 2002; Turchiuli e Fargues, 2004).

2.4. A UTILIZAÇÃO DE POLIELETRÓLITOS NATURAIS NA COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO

O processo de coagulação apresenta algumas dificuldades, pois podem resultar em precipitados de baixa decantabilidade ou flocos pequenos (em baixas temperaturas) e frágeis que quebram-se facilmente quando sujeitos a forças físicas. Para minimizar estes efeitos prejudiciais, os polieletrólitos são adicionados combinados com o coagulante inorgânico ou sozinhos e foram gradualmente ganhando popularidade no processo de tratamento de água. Os auxiliares de coagulação beneficiam a floculação, aumentando a decantabilidade e o enrijecimento dos flocos formados pelo coagulante, a fim de aumentar a densidade dos flocos que serão mais compactos, robustos e melhorando desta maneira, o processo de sedimentação podendo ainda reduzir o volume do sedimento gerado (Aguilar *et al.*, 2005; Aboulhassan *et al.*, 2006; Wong *et al.*, 2006).

Os auxiliares de coagulação mais comuns são os polímeros sintéticos e naturais, que agem como sítios de nucleação para acelerar a formação de flocos. No entanto, estudos realizados afirmam que os polímeros sintéticos apresentam contaminantes do processo de fabricação que podem ameaçar a saúde humana. Ao mesmo tempo, os polímeros sintéticos podem reagir com outros produtos químicos adicionados ao processo de tratamento de água para formar produtos secundários indesejáveis (Zhao *et al.*, 2012; Verma *et al.*, 2012).

Nos últimos anos a crescente preocupação mundial com as questões ambientais fez com que se despertasse o interesse na pesquisa por polímeros naturais, pois, estes,

não apresentam riscos toxicológicos, apresentam um baixo custo, a sua utilização irá diminuir a dosagem do coagulante utilizado além de serem biodegradáveis, oferecendo segurança à saúde humana e conseqüentemente diminuiriam o impacto que esses metais ou polímeros sintéticos iriam causar ao meio ambiente. Estes polímeros/polieletrólitos naturais podem ser divididos em três categorias, como mostrado na Figura 3.

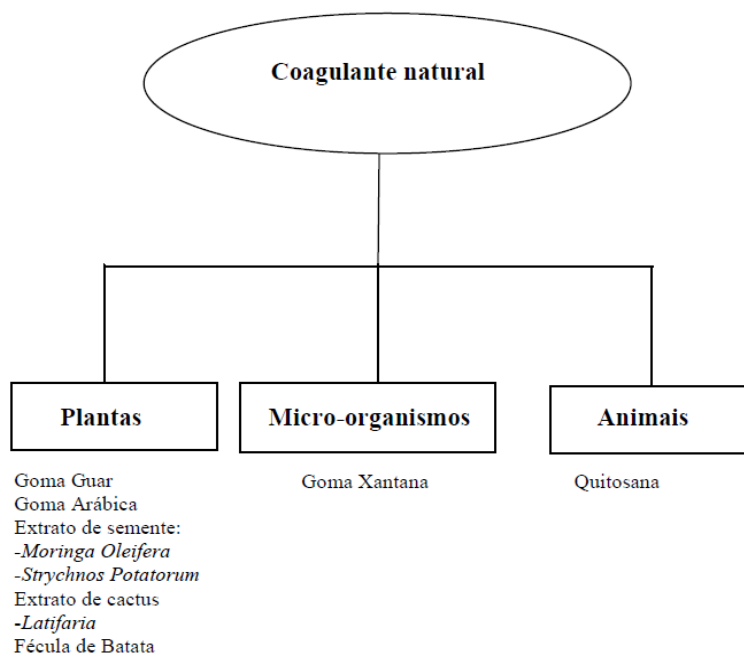


Figura 3. Categorização de coagulantes naturais, com os seus respectivos exemplos (Verma *et al.*, 2012).

Os auxiliares de coagulação são principalmente classificados, de acordo com a carga elétrica na cadeia do polímero, em catiônicos, aniônicos e não iônicos. Os polieletrólitos catiônicos neutralizam as cargas negativas das partículas anulando o potencial zeta, podendo atuar como coagulantes primários. Os não iônicos não interferem no potencial zeta, ou seja, não neutralizam as cargas, entretanto eles são adsorvidos na superfície dos colóides, formando pontes entre as partículas; esses são atraídos pelas partículas orgânicas através das forças de van der Waals (Rodrigues, 2007).

A maioria dos coagulantes naturais são classificados como polissacarídeos, também denominados como coagulantes poliméricos. Embora o mecanismo da coagulação com coagulantes naturais não tenha sido amplamente investigada, estudos indicam que a presença de hidroxilas ao longo da cadeia de polissacarídeo proporciona um grande número de sítios de adsorção disponíveis que poderiam levar à interação entre polissacarídeo com a molécula de corante, como mostrado na Figura 4 (Verma *et al.*, 2012).

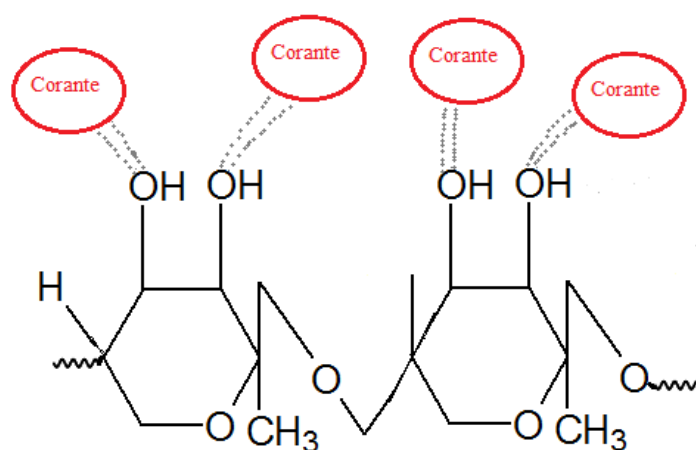


Figura 4. Representação esquemática das interações da molécula de corante com goma guar (Verma *et al.*, 2012).

Vários estudos de coagulação/floculação foram realizados utilizando-se polieletrólitos naturais (Rodrigues *et al.*, 2008; Prasad., 2009; Renault *et al.*, 2009; Sánchez-Martín *et al.*, 2010; Ahmad *et al.*, 2011; Mahmoodi *et al.*, 2011) sendo que, a presença destes, resultou na melhoria do processo de coagulação/ floculação.

Efluentes tratados com polímeros naturais não representam qualquer risco para os organismos biológicos, como ocorre na utilização de coagulantes sintéticos. Além disso, o lodo gerado pelos polímeros naturais pode ser tratado por processos biológicos ou serem eliminados como condicionadores de solo por não apresentarem toxicidade.

Desta maneira, existe uma necessidade urgente em estabelecer o uso de polímeros naturais de baixo custo para o tratamento de efluentes industriais (Verma *et al.*, 2012).

A utilização de espécies de cactus para tratamento de águas é muito recente e pouco difundida comparando outros coagulantes naturais como as sementes de *Moringa oleifera* e taninos. Dentre os trabalhos apresentados na literatura destaca-se a utilização do cactus *latifaria* (Diaz *et al.*, 1999) e cactus *Opuntia ficus-indica* (Zhang *et al.*, 2006; Miller *et al.*, 2008), porém, todos eles utilizam em seus estudos efluente de turbidez simulada não relatando desta maneira, a eficácia desses coagulantes naturais no tratamento de efluentes reais.

A capacidade elevada de coagulação das espécies de cactus foi atribuída a presença de mucilagem que é um complexo viscoso e hidratado de carbono armazenado no interior e exterior do cactus que apresenta uma grande capacidade de retenção de água (Saéñz *et al.*, 2004). Estudos realizados anteriormente relatam que a mucilagem do cactus OFI contém carboidratos tal como L-arabinose, d-galactose, L-ramnose, d-xilose e ácido galacturônico (Trachtenberg e Mayer, 1981; Saéñz *et al.*, 2004). De acordo com, (Miller *et al.*, 2008) o ácido galacturônico é, possivelmente, o componente ativo que proporciona a capacidade de coagulação das espécies de cactus. A estrutura química do ácido galacturônico é apresentada na Figura 5.

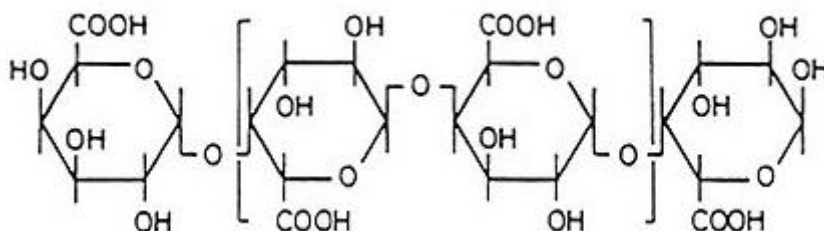


Figura 5. Estrutura química do ácido poligalacturônico

2.5. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

De forma a garantir repetibilidade e confiabilidade estatística de uma medição, bem como analisar a influencia de determinados fatores em respostas com um número factível de ensaios, torna-se extremamente necessário o uso de planejamentos experimentais. Quando é empregada uma otimização univariável, não é possível detectar interações entre as variáveis estudadas. Neste tipo de procedimento, alguns resultados e interpretações incompletas podem ocorrer, devido ao fato de que os efeitos de interação entre as variáveis não são explorados. Além do problema relatado anteriormente, o número de experimentos executados é geralmente maior se comparado com aqueles obtidos em um planejamento fatorial sendo necessário desta maneira, um maior tempo e gasto de reagentes para a execução dos experimentos.

No planejamento experimental é possível determinar as interações entre diferentes fatores. Essas interações constituem componente principal de muitos métodos de otimização. Sem o uso de planejamentos experimentais, importantes interações de fatores não são detectadas (Pereira-Filho *et al.*, 2002; Bezerra *et al.*, 2008).

A metodologia de superfície de resposta baseia-se na construção de modelos matemáticos empíricos que geralmente empregam funções polinomiais lineares ou quadráticas para descrever o sistema estudado e, conseqüentemente, oferecem condições de explorar (modelar e deslocar) o sistema até sua otimização. Um planejamento experimental construído para estimar coeficientes, segundo algum modelo aproximado, deve reunir certos critérios desejáveis, sendo os principais: proporcionar boas estimativas para todos os coeficientes, exigindo poucos experimentos e fornecer condições de avaliação dos coeficientes e do modelo, ou seja, da regressão e da falta de ajuste (Teófilo e Ferreira, 2006).

2.5.1. Planejamento *Box-Behnken*

Os modelos *Box-Behnken* são uma classe de modelos rotacionais de segunda ordem baseados nos modelos fatoriais incompletos de três níveis. Neste planejamento, no caso de três variáveis, considera os pontos dos experimentos no centro das arestas do cubo, como pode ser visto na Figura 6.

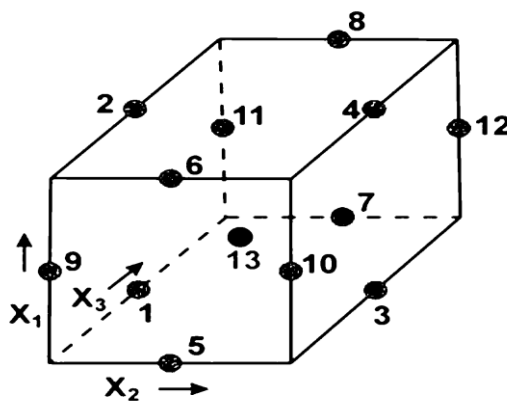


Figura 6. Planejamento *Box-Behnken* para três variáveis (Teixeira, 2007).

Este planejamento requer três níveis para cada variável e gera um número menor de experimentos que o CCD para até três parâmetros de análise, a partir de quatro parâmetros, esta vantagem desaparece.

Uma comparação entre o modelo *Box-Behnken* e outros modelos de superfície de resposta (Composto central, matrix *Doehlert* e modelo fatorial completo de três níveis) demonstraram que o modelo *Box-Behnken* e a matrix *Doehlert* são ligeiramente mais eficientes do que o modelo composto central, mas muito mais eficiente do que os modelos fatoriais completos de três níveis, nos quais a eficiência de um modelo experimental é definida pelo número de coeficientes do modelo estimado dividido pelo número de experimentos. Outra vantagem do modelo *Box-Behnken* é que ele não

contém combinações pelas quais todos os fatores estão simultaneamente nos seus maiores e menores níveis. Logo estes modelos são úteis em evitar experimentos realizados sob condições extremas, nos quais resultados insatisfatórios podem ocorrer. Contrariamente, eles não são indicados para situações em se quer saber as respostas dos extremos, ou seja, todos os vértices do cubo (Ferreira *et al.*, 2007).

O número de experimento (N) requerido para o desenvolvimento do modelo *Box-Behnken* é definido como $N = K^2 + K + C_p$, em que, K é o número de fatores e C_p é o número de repetições no ponto central (Ferreira *et al.*, 2007; Kousha *et al.*, 2012).

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GERAL

Reduzir a carga orgânica de efluentes têxteis pela técnica de coagulação/floculação empregando-se auxiliares de coagulação obtidos em espécies de cactus.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

* Extrair os coagulantes naturais a partir de duas espécies de cactus o *Cereus peruvianus* e o *Opuntia ficus indica* em diferentes soluções salinas;

* Obter a condições ótimas de coagulação/floculação para o efluente simulado de turbidez (caulinita) para posterior aplicação em efluentes reais;

* Melhorar a qualidade dos efluentes provenientes de lavanderia de *jeans* e de tinturaria de malhas através do processo de coagulação/floculação, utilizando sais de ferro como coagulante e o cactus *Opuntia ficus indica* como auxiliar de coagulação;

* Monitorar a qualidade das amostras dos efluentes testados através de análises físico-químicas como turbidez e DQO.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1. EXTRAÇÃO SALINA DOS COAGULANTES NATURAIS.

As amostras das espécies de cactus *Opuntia ficus indica* (OFI) e *Cereus peruvianus* (CP) (Figura 7a e 7b) foram obtidas do próprio campus da Universidade Estadual de Maringá (UEM) e, em seguida lavados, triturados e armazenados em sacos de polietileno e congelados em freezer (-18 °C).

Com o substrato obtido da primeira etapa realizou-se o processo de extração dos polieletrólitos *in natura* e liofilizada segundo procedimento descrito por Okuda *et al.*, 1999. Para isso, 1,0 g do substrato do cactus foi adicionado a 100,0 mL da solução extratora. As soluções extratoras utilizadas foram cloreto de sódio (NaCl, Synth), cloreto de potássio (KCl, Synth) e nitrato de sódio (NaNO₃, Synth) todas apresentando concentração de 1,0 mol L⁻¹. A suspensão obtida foi agitada com a utilização de um agitador magnético sem aquecimento por um período de 10 min para poder extrair o componente ativo dos cactus. Em seguida, a solução obtida foi filtrada em papel de filtro comum. Estas soluções obtidas foram utilizadas nos ensaios de coagulação/floculação.

Para a determinação da estabilidade da atividade coagulante dos polieletrólitos naturais, os mesmos foram submetidos a um período de liofilização de aproximadamente três dias.



Figura 7. (A) Cactus da espécie *Opuntia ficus indica* e (B) Cactus da espécie *Cereus Peruvianus* (autor).

4.2. OBTENÇÃO DO EFLUENTE DE LAVANDERIA DE JEANS (ELJ)

O efluente de lavanderia de *jeans* (ELJ) foi obtido na Lavanderia Dinâmica (Maringá) sendo coletado na saída das máquinas (antes de qualquer processo de tratamento) e este foi caracterizado logo após a coleta visando um maior número de informações relevantes sobre a composição do efluente *in natura* (Figura 8a e 8b).



Figura 8. (A) Lagoa de equalização e (B) Lagoa tratamento biológico (autor).

4.3. OBTENÇÃO DO EFLUENTE DE TINTURARIA E MALHARIA (ETM)

O efluente tinturaria e malharia (ETM) foi obtido em uma indústria localizada na região de Campo Mourão – Pr. As amostras foram coletadas na saída do tanque de equalização (Figura 9a e 9b). Este efluente foi caracterizado logo após a coleta visando um maior número de informações relevantes sobre a composição do efluente *in natura*.

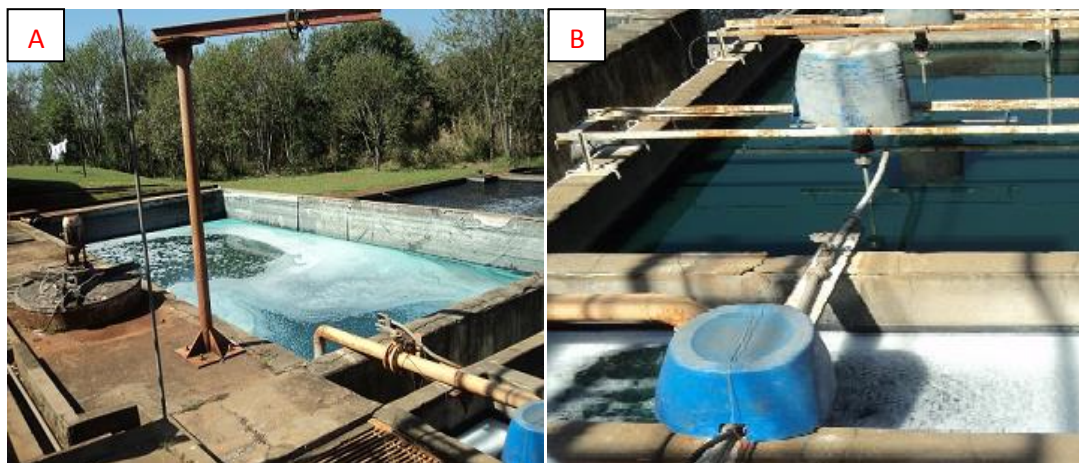


Figura 9. (A) Descarte das máquinas e (B) Saída do efluente *in natura* no tanque de equalização (autor).

4.4. PROCEDIMENTO DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO - ETAPA 1 (TESTE DE JARROS)

Os testes de coagulação/floculação foram realizados no aparelho Jar test (modelo Millan - JT 203/6 microcontrolado) utilizando-se béqueres contendo 250,0 mL de amostra.

4.4.1. Estudo da otimização do efluente de turbidez simulada (caulinita)

Para todos os ensaios com o efluente de turbidez simulada, preparou-se uma solução estoque através da adição de 10,0 g de caulinita em 1,0 L de água destilada. A

solução obtida foi agitada por 1 h em agitador magnético em seguida, permaneceu em repouso por um período de 24 h para a completa hidratação das partículas.

* Para obtenção da concentração ótima de caulinita foram realizados ensaios com as seguintes concentrações de caulinita: 50,0; 100,0; 250,0; 500,0; 750,0 e 1000,0 mg L⁻¹. Como coagulante foram adicionados 0,50 mL de uma solução de FeCl₃ 5,0% (m/v).

* Para o estudo da dosagem do coagulante inorgânico, ou seja, cloreto férrico (FeCl₃, Synth) foram utilizadas as seguintes concentrações de FeCl₃ : 6,0; 8,0; 10,0; 20,0; 50,0; 100,0; 150,0; 200,0; 250,0; 300,0 e 350,0 mg L⁻¹, mantendo-se fixa a concentração de caulinita em 250 mg L⁻¹.

* Para obtenção das condições ótimas de pH as variações estudadas foram: 3,00; 4,00; 5,00; 6,00 e 7,00.

* Para a otimização do tempo de agitação lenta manteve-se fixo o tempo de agitação rápida de 1 min (120 rpm) e variou-se apenas a agitação lenta (20 rpm). Os tempos de agitação lenta estudados foram: 1, 2, 3, 4, 5 10 e 15 min, mantendo-se fixas as concentrações de caulinita (250 mg L⁻¹), FeCl₃ (10 mg L⁻¹) e pH de 4,0.

4.4.2. Teste de Jarros para o Planejamento Experimental

O pH dos efluentes têxteis foram ajustados com a utilização de soluções de HCl 0,1 mol L⁻¹ e NaH 0,1mol L⁻¹ para os valores de 5,00; 6,00; 7,00 através de um pHmetro (Quimis, Q-400M1/2). Levaram-se estas amostras contendo 250,0 mL do efluente ao aparelho Jar Test e, sob rápida agitação, adicionou-se o agente coagulante e o auxiliar de coagulação (cactus OFI). As amostras foram submetidas a 30 s de agitação rápida (120rpm), seguidas de 15 min de agitação lenta (20rpm).

Para os ensaios de otimização foram preparadas soluções de FeCl₃ 10% (m/v) ou seja, 0,37 mol L⁻¹, e a solução de OFI 1% (m/v).

4.5. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

O primeiro passo para a realização de um planejamento fatorial é avaliação das variáveis do sistema. Neste caso, as variáveis estudadas foram concentração de cloreto férrico (mg L^{-1}), concentração do cactus OFI (mg L^{-1}) e pH.

A fim de se avaliar a influência das variáveis na resposta, foi utilizado um planejamento fatorial *Box- Bahken*. Este planejamento avalia cada fator a partir de três níveis, descritos como sendo inferiores (-1), centrais (0) e superiores (+1). Este nível de codificação consiste em transformar cada valor real em uma coordenada dentro de uma escala de valores dimensionais, proporcional à sua localização no espaço experimental ou da sua distancia do centro. Os valores codificados dos níveis superiores e inferiores foram obtidos pela equação 1.

$$x_i = \frac{X_i - X_0}{\Delta X} \quad \text{Eq. (1)} \quad i = 1, 2, 3, \dots, K$$

Em que, x_i é o valor codificado para cada fator, X_i é o valor real de uma variável independente, X_0 é o valor de X_i no ponto central, e ΔX é a diferença entre esses níveis (Kousha *et al.*, 2012).

Os dados obtidos foram ajustados a um modelo quadrático de acordo com a equação 2:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^3 \beta_{ij} x_i + \sum_{i=1}^3 \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=i+1}^3 \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad \text{Eq. 2}$$

Em que, β_0 , β_i , e β_{ii} β_{ij} são os coeficientes da regressão (β_0 é o coeficiente linear, β_i é o efeito principal de todos os fatores, β_{ii} é o termo quadrático e β_{ij} é o efeito de interação), ε corresponde ao resíduo deixado pelo modelo e y a resposta dos valores previstos pelo modelo (khajeh, 2012).

A significância estatística do modelo e dos termos da regressão foi avaliada pela análise da variância ANOVA. Todos os dados experimentais foram compilados pelo software DesignExpert 7.1.3, desde a elaboração matriz planejamento, elaboração do modelo matemático, análise de variância e os parâmetros de otimização.

4.6. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

4.6.1. Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A DQO foi determinada pelo método colorimétrico empregando refluxo fechado descrito em APHA, 1998.

a) Solução padrão: Solução aquosa de biftalato de potássio, $0,4250\text{g L}^{-1}$.

b) Solução digestora: Solubilizou-se $10,216\text{g}$ de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, previamente seco a $105\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h, em água destilada, seguido da adição de $167,0\text{ mL}$ de H_2SO_4 , e $33,3\text{ g}$ de HgSO_4 , completando volume com água destilada para 1000mL .

c) Solução de catálise $\text{Ag}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$: Adicionou-se $9,50\text{ g}$ de Ag_2SO_4 a 1000 mL de H_2SO_4 concentrado. Aguardou-se de 1 a 2 dias para total dissolução do Ag_2SO_4 .

Metodologia

Realizaram-se diluições da solução padrão para obtenção de concentrações de $100,0$ a $900,0\text{ mg L}^{-1}$, com variação de $100,0\text{ mg L}^{-1}$. Em triplicata, transferiram-se $2,50\text{ mL}$ das soluções preparadas a partir do padrão a tubos de ensaio e adicionaram-se, em banho de gelo, $1,50\text{ mL}$ da solução digestora e $3,50\text{ mL}$ do reagente ácido sulfúrico com sulfato de prata. Os tubos foram tampados e levados à digestão na autoclave por 2 h.

Para o branco adicionou-se, em triplicata, 2,50 mL de água destilada em tubos de ensaio, utilizando a mesma técnica que a empregada no preparo da curva analítica. Após o arrefecimento, mediu-se a absorvância em 600 nm em espectrofotômetro UV-Vis.

Para a aplicação na amostra transferiram-se 2,50 mL da mesma em triplicata, a tubos de ensaio e procedeu-se utilizando a mesma técnica descrita para a preparação da curva analítica.

A curva de calibração obtida no processo foi: $Y=0,00128 + 1,38168 \times 10^{-4}X$ com $R^2=0,9986$.

4.6.2. Turbidez

A turbidez foi determinada utilizando um turbidímetro (MAXLABOR TB100).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. OTIMIZAÇÃO DA COAGULAÇÃO EM EFLUENTE DE TURBIDEZ SIMULADA

No intuito de obter as melhores condições operacionais com o efluente de turbidez simulada foram realizados alguns processos de otimização. A princípio otimizou-se a dosagem da caulinita em seguida foram otimizados a dosagem do coagulante (FeCl_3), o pH e por fim, o tempo de agitação lenta (20 rpm). Os resultados obtidos encontram-se no Quadro 1.

Após as condições ótimas de concentração de caulinita de 250 mg L^{-1} , concentração de FeCl_3 de 10 mg L^{-1} , pH 4,0 e tempo de agitação lenta de 3,0 min, iniciaram-se os trabalhos com os auxiliares de coagulação naturais.

Quadro 1. Estudo da porcentagem de redução da Turbidez para o efluente de turbidez simulada (caulinita) variando-se, a concentração de caulinita, concentração de FeCl₃, pH e tempo de agitação lenta (20 rpm).

Concentração de caulinita		Concentração de FeCl ₃		pH		Tempo de agitação lenta	
Concentração (mg L ⁻¹)	% redução turbidez	Concentração (mg L ⁻¹)	% redução turbidez	pH	% redução turbidez	Tempo de agitação lenta (min)	% redução turbidez
50,0	57,5 ± 0,0531	6,0	74,5 ± 0,0577	2,0	93,4 ± 0,0935	1,0	60,1 ± 0,00249
100	47,9 ± 0,1140	8,0	76,2 ± 0,0489	3,0	93,3 ± 0,0466	2,0	63,9 ± 0,04377
250*	70,8 ± 0,0352	10,0*	81,7 ± 0,0301	3,5	80,0 ± 0,0857	3,0*	77,0 ± 0,02110
500	64,0 ± 0,0767	30,0	84,3 ± 0,0320	4,0*	77,0 ± 0,0653	4,0	71,5 ± 0,00191
750	66,8 ± 0,0318	40,0	71,5 ± 0,0704	4,5	46,7 ± 0,2390	5,0	63,5 ± 0,0119
1000	53,8 ± 0,0978	50,0	71,4 ± 0,0651	5,0	50,0 ± 0,0607	7,0	58,4 ± 0,00526
----	----	60,0	72,4 ± 0,0785	6,0	27,5 ± 0,0303	10,0	59,7 ± 0,00360
----	----	70,0	68,2 ± 0,0378	7,0	20,9 ± 0,0361	15,0	66,5 ± 0,00512

* condições ótimas para o processo de coagulação/ floculação do efluente de turbidez simulada.

*n (quantidades de ensaios) = 3

5.1.2. Efeito das diferentes extrações salinas para os cactus CP e OFI em efluente de turbidez simulada

Na determinação da dosagem dos polieletrólitos naturais cactus OFI e CP, realizou-se a extração salina segundo a metodologia 4.1. Os sais utilizados foram NaCl, KCl e NaNO₃ todos na concentração de 1,0 mol L⁻¹. As Figuras 10 e 11 representam o estudo da remoção de turbidez para o efluente de turbidez padrão (caulinita de concentração 250,0 mg L⁻¹ e pH de 4,0) para a utilização dos extratos de cactus OFI e CP, respectivamente.

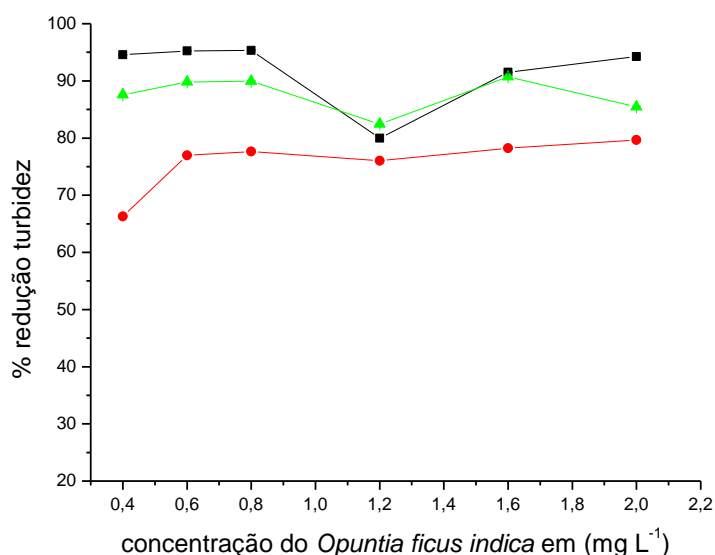


Figura 10. Comparação das porcentagens de redução de turbidez simulada alcançado para os extratos de cactus OFI na presença de diferentes sais: (■)NaCl, (●) KCl e (▲) NaNO₃.

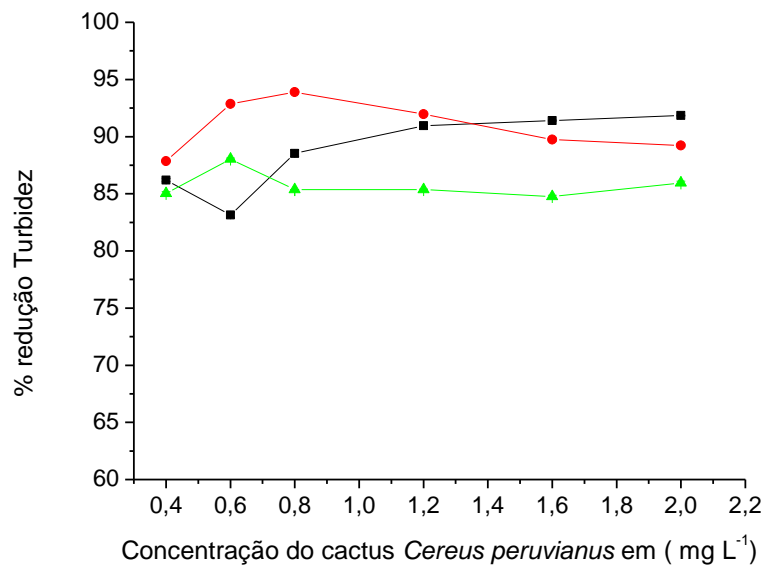


Figura 11. Comparação das porcentagens de redução de turbidez simulada alcançado para os extratos de cactus CP na presença de diferentes sais: (■) NaCl, (●) KCl e (▲) NaNO₃.

De acordo com as Figuras 10 e 11 temos que, nas menores dosagens do coagulante foram obtidas excelentes porcentagens de redução da turbidez destacando-se as dosagens de 0,60 e 0,80 mg L⁻¹ que apresentaram eficientes reduções de turbidez para todas as soluções extratoras. Para o OFI o sal em estudo que apresentou melhor eficiência na remoção da turbidez foi o NaCl. Para a extração do CP nas menores concentrações o KCl apresentou maior eficiência. Entretanto, como os resultados com o NaCl foram satisfatórios, este sal foi utilizado como o solvente extrator para ambos os cactus. O NaCl, é um sal de menor custo, mais acessível e de menor toxicidade em comparação aos demais. De acordo com (Okuda, *et al.*, 1999) a eficiência da utilização de sais no processo de extração de coagulantes naturais está relacionada ao aumento da solubilidade da proteína responsável pela atividade coagulante do cactus. A adição de

um sal neutro a uma espécie pode elevar a solubilidade da proteína (efeito "salting in") devido ao aumento da solvatação

5.1.3. Estudo da estabilidade dos extratos de OFI e CP

Produtos biológicos, tal como os cactus CP e OFI são afetados pela presença da umidade e temperatura. Portanto, a condição de armazenamento é um fator que deve ser investigado (Katayon et al., 2006). A fim de averiguar a estabilidade da atividade coagulante dos polieletrólitos naturais após a extração salina (NaCl) foram realizadas subsequentes coagulações/floculações com a variação crescente do tempo de estoque do extrato após a extração. Este estudo foi realizado com as soluções extratoras das duas espécies de cactus *in natura* e liofilizadas que foram guardadas por seis dias em temperatura ambiente ou refrigeradas a aproximadamente 5,0°C. Os resultados obtidos encontram-se nas Figuras 12 e 13, mostrando que não houve alteração significativa da remoção da turbidez da caulinita para as espécies de cactus até o quarto dia de estoque sem a adição de qualquer conservante.

Outro fator importante é que os coagulantes obtidos *in natura* e liofilizados não apresentaram uma diferença na atividade coagulante entre si. Logo, para os demais estudos foram utilizados os extratos apenas *in natura* não sendo necessário a sua liofilização. Estudos realizados por (Prasad, 2009) apresentaram resultados semelhantes para a estabilidade da atividade coagulante da semente de *Moringa oleifera*, porém, neste caso ocorreu uma drástica diminuição na atividade de coagulação das soluções após 5 dias de estoque.

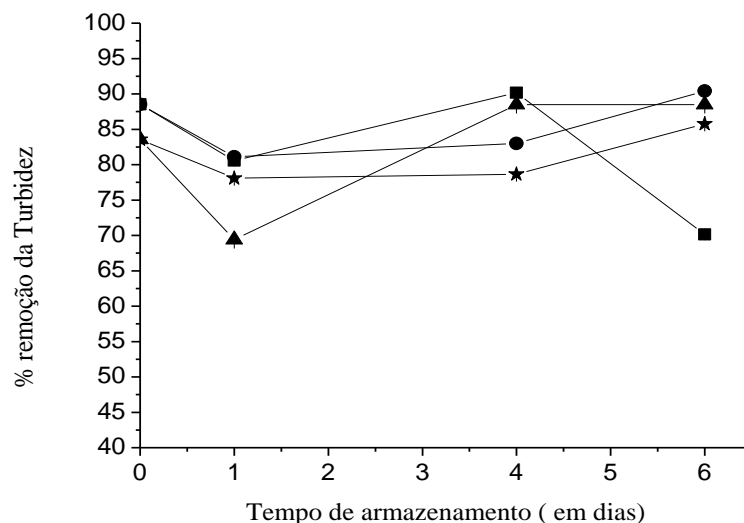


Figura 5. Estudo da porcentagem de redução da turbidez, variando-se o tempo de estoque dos extratos do cactus CP obtidos para: (■) CP *in natura*, (●) CP *in natura* refrigerado, (▲) CP liofilizado e (★) CP liofilizado refrigerado tendo como solução extratora o NaCl.

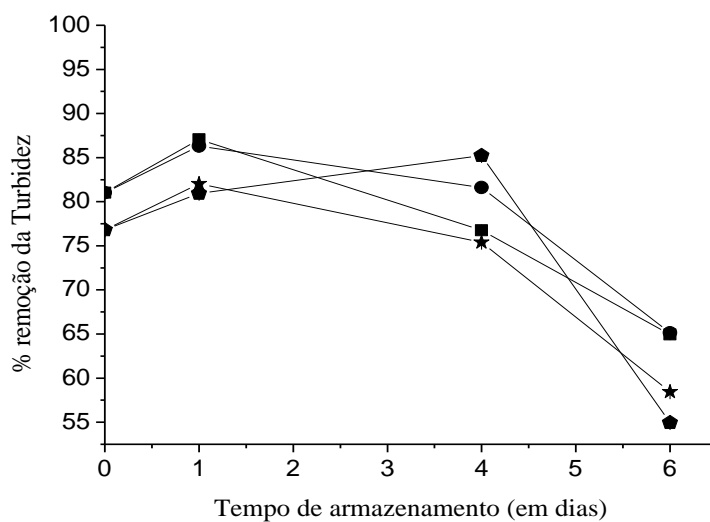


Figura 6. Estudo da porcentagem de redução da turbidez, variando-se o tempo de estoque dos extratos do cactus OFI obtidos para: (■) OFI *in natura*, (●) OFI *in natura* ambiente refrigerado, (★) OFI liofilizado e (◆) OFI liofilizado refrigerado tendo como solução extratora o NaCl 1,0 mol L⁻¹.

5.2. RESPOSTAS DOS PLANEJAMENTOS EXPERIMENTAIS PARA EFLUENTES TÊXTEIS REAIS

Para verificação da estabilidade da aplicabilidade real da mucilagem de cactus como coagulante natural foram realizados testes com efluentes têxteis reais (lavanderia de jeans – ELJ e tinturaria de malhas – ETM), para isso foi utilizado o extrato de cactus OFI por ter apresentado os melhores resultados com a turbidez simulada. A Tabela 1 apresenta a caracterização dos efluentes com relação à DQO e turbidez.

Tabela 1. Valores de DQO e Turbidez para os efluentes *in natura*.

	ELJ*	ETM*
DQO* (mg L ⁻¹)	1094,20 ± 0,0020	1264,21 ± 0,2312
Turbidez(NTU*)	104 ± 1,41	31,5 ± 0,71

* ELJ: Efluente de lavanderia de *jeans*.

* ETM: Efluente de tinturaria de malhas.

*n (quantidade de ensaios) = 2

Os valores codificados e os níveis dos valores reais são apresentados na Tabela 2. A faixa de variação utilizada foi determinada através de estudos preliminares e baseados nas diferenças de composição entre ELJ e ETM, apresentados na Tabela 1. A matriz do planejamento fatorial obtido através do software Design Expert 7.1.3 e as respostas experimentais dos coeficientes angulares obtidos são mostradas na Tabela 3.

Tabela 2. Variáveis independentes e seus valores codificados e reais aplicados para as otimizações de ambos os efluentes.

Variáveis independentes	Variáveis codificadas		
	-1	0	+1
	Variáveis reais		
ELJ*			
[FeCl ₃] (mg L ⁻¹), X ₁	80	120	160
[OFI] (mg L ⁻¹), X ₂	1,6	2,4	4,0
pH, X ₃	5,0	6,0	7,0
ETM*			
[FeCl ₃] (mg L ⁻¹), X ₁	480	560	640
[OFI] (mg L ⁻¹), X ₂	120	140	160
pH, X ₃	5,0	6,0	7,0

* ELJ: Efluente de lavanderia de jeans.

* ETM: efluente de tinturaria de malhas.

O número total de experimentos foram calculados pela equação 3:

$$N = K^2 + K + C_p \quad \text{Eq.3}$$

Em que, N é o número de experimentos, K é o número de variáveis independentes e C_p é o número de replicatas no ponto central (K=3 e C_p=3) totalizando desta maneira, 15 experimentos. As respostas dos planejamentos foram a porcentagem de remoção da DQO e porcentagem de remoção da turbidez para ambos os efluentes em estudo. Os ensaios foram realizados de forma aleatória para minimizar o efeito de variáveis incontroláveis, ou seja, para impedir que desvios atípicos sejam associados a combinações de níveis que não existam. Sem fazer a aleatorização, os erros podem parecer menores do que na realidade são (Barros Neto *et. al.*, 2007).

De acordo com os resultados da Tabela 3, pode ser observado que os valores para a remoção da DQO para o ELJ e ETM variaram de 43,46-64,77% e de 77,90-88,62%, respectivamente. Porém, vale resaltar que as concentrações de FeCl₃ e OFI utilizadas no processo de otimização para o ETM foram 4 e 40 vezes, superiores às dosagens

utilizadas para a otimização do ELJ. O aumento da concentração da solução de coagulante e auxiliar de coagulante fez-se necessária, pois a carga orgânica inserida neste tipo de efluente é superior em relação ao ELJ, isso porque neste tipo de efluente estão presentes corantes não fixados à fibra durante o tingimento (cerca de 20% da concentração inicial usada pelas indústrias (Guaratini *et al.*, 2000; Dallago e Smaniotto, 2005). Além disso, estes efluentes são mais concentrados por não fazerem parte do processo de lavagem como aqueles obtidos nas lavanderias de *jeans*.

Tabela 3. Matriz planejamento para o efluente de lavanderia de *jeans* (ELJ) e efluente tinturaria de malhas (ETM) e suas respectivas respostas investigadas.

Ensaio	Efluente de lavanderia de jeans (ELJ)					Efluente de tinturaria de malhas (ETM)				
	[FeCl ₃] (mg L ⁻¹)	[OFI] (mg L ⁻¹)	pH	% remoção DQO	% remoção Turbidez	[FeCl ₃] (mg L ⁻¹)	[OFI] (mg L ⁻¹)	pH	% remoção DQO	% remoção Turbidez
1	80,0 (-1)	1,60 (-1)	6,0 (0)	47,3964	83,3981	480,0 (-1)	120,0 (-1)	6,0 (0)	86,0367	91,9355
2	160,0 (+1)	1,60 (-1)	6,0 (0)	55,5460	97,7670	640,0 (+1)	120,0 (-1)	6,0 (0)	83,5054	91,9355
3	80,0 (-1)	4,00 (+1)	6,0 (0)	46,9675	76,6990	480,0 (-1)	160,0 (+1)	6,0 (0)	85,4416	88,0645
4	160,0 (+1)	4,00 (+1)	6,0 (0)	54,6167	97,1845	640,0 (+1)	160,0 (+1)	6,0 (0)	87,1926	93,6129
5	80,0 (-1)	2,80 (0)	5,0 (-1)	58,9774	96,2136	480,0 (-1)	140,0 (0)	5,0 (-1)	82,011	72,5806
6	160,0 (+1)	2,80 (0)	5,0 (-1)	60,4787	99,0000	640,0 (+1)	140,0 (0)	5,0 (-1)	86,3233	82,2581
7	80,0 (-1)	2,80 (0)	7,0 (+1)	45,6807	64,0777	480,0 (-1)	140,0 (0)	7,0 (+1)	88,6157	75,8065
8	160,0 (+1)	2,80 (0)	7,0 (+1)	64,7679	91,2621	640,0 (+1)	140,0 (0)	7,0 (+1)	87,8222	84,1935
9	120,0 (0)	1,60 (-1)	5,0 (-1)	57,9051	98,3981	560,0 (0)	120,0(-1)	5,0 (-1)	77,9473	76,7742
10	120,0 (0)	4,00 (+1)	5,0 (-1)	52,6150	98,8641	560,0 (0)	160,0 (+1)	5,0 (-1)	77,8979	75,1613
11	120,0 (0)	1,60 (-1)	7,0 (+1)	43,4646	57,2816	560,0 (-1)	120,0 (-1)	7,0 (+1)	80,8427	74,1935
12	120,0 (0)	4,00 (+1)	7,0 (+1)	49,9700	74,7573	560,0 (+1)	160,0 (+1)	7,0 (+1)	86,1434	78,0645
13	120,0 (0)	2,80 (0)	6,0 (0)	59,4779	96,7961	560,0 (0)	140,0 (0)	6,0 (0)	80,8427	92,9032
14	120,0 (0)	2,80 (0)	6,0 (0)	61,7655	95,1456	560,0 (0)	140,0 (0)	6,0 (0)	79,6648	94,8065
15	120,0 (0)	2,80 (0)	6,0 (0)	56,8328	94,1748	560,0 (0)	140,0 (0)	6,0 (0)	79,4902	93,7097

* ELJ: Efluente de lavanderia de *jeans*.

* ETM: efluente de tinturaria de malhas.

5.2.1 Avaliação do modelo e análise da variância ANOVA

Os dados obtidos foram avaliados pela análise de variância (ANOVA). A fim de se avaliar a significância dos fatores e as interações dos mesmos, foi realizado o teste F. A partir dos graus de liberdade dos fatores, já calculados pelo software, a significância dos termos dos modelos foi avaliada pelo teste F e p em nível de 95% de confiança. Se o valor de F calculado (F_{calc}) pelo software para os fatores for maior do que o valor de F_{tab} , o fator em questão é significativo. Os termos significativos dos modelos ajustados, R^2 , os valores de F e p bem como o coeficiente de variação (CV) são apresentados na Tabela 4. De acordo com estes resultados, os quatro modelos foram significativos, pois os valores de F_{calc} foram maiores do que os valores de F_{tab} e os valores de $p < 0,05$ em nível de 95% de confiança. Além disso, os modelos não apresentaram falta de ajuste, uma vez que os valores de F_{calc} foram menores do que os valores de F_{tab} e que os valores de $p > 0,05$ em nível de 95% de confiança. O coeficiente de variação (CV) é uma medida de reprodutibilidade do modelo e, de certo modo, um modelo pode ser considerado razoavelmente reprodutível, se a sua CV não for superior a 10% (Ahmad *et al.*, 2007). Os valores de CV obtidos para todas as respostas estudadas foram relativamente pequenos com nenhum deles superior a 3,57%. Os valores dos coeficientes de correlação (R^2) foram superiores a 0,95 indicando desta maneira, um bom ajuste do modelo para as respostas o que também pode ser observado, através dos baixos valores de resíduos (Figura 14).

Tabela 4. Análise da variância ANOVA para os modelos em estudo.

Variáveis	Valores Preditos			
	ELJ		ETM	
	Y ₁ *	Y ₂ *	Y ₃ *	Y ₄ *
Modelo X ₀	557,48	1780,12	185,67	918,50
[FeCl ₃] X ₁	165,50	525,29	-----	56,08
[OFI] X ₂	-----	6,46	8,70	-----
pH X ₃	85,11	951,51	46,29	-----
[FeCl ₃] x pH X ₁₃	77,32	148,89	6,52	-----
[FeCl ₃] X [OFI] X ₁₂	-----	-----	4,58	-----
[OFI] x pH X ₂₃	34,78	-----	7,16	-----
[FeCl ₃] X [FeCl ₃] X ₁₁	-----	30,62	111,48	-----
[OFI] x [OFI] X ₂₂	194,76	51,38	-----	30,74
pH x pH X ₃₃	-----	87,00	-----	829,75
R ²	0,95	0,98	0,96	0,93
Valor F do modelo (F _{cal})	24,60	59,63	27,18	50,5
Valor F do modelo (F _{tab})	3,58	3,79	3,79	3,59
Valor F da falta de ajuste (F _{cal})	0,49	3,00	2,12	7,89
Valor F de falta de ajuste (F _{tab})	9,33	9,29	9,29	19,35
Valor p do modelo	< 0,0001	< 0,0001	0,0001	< 0,0001
Valor p de falta de ajuste	0,7875	0,7875	0,3503	0,1175
CV %	3,57	2,31	1,19	2,92
Média quadrática do modelo	92,91	254,30	26,52	306,17

Y1* e Y2*= resposta porcentagem de remoção da DQO e da turbidez, respectivamente para o ELJ;

Y3* e Y4*= resposta porcentagem de remoção da DQO e da turbidez, respectivamente para o ETM.

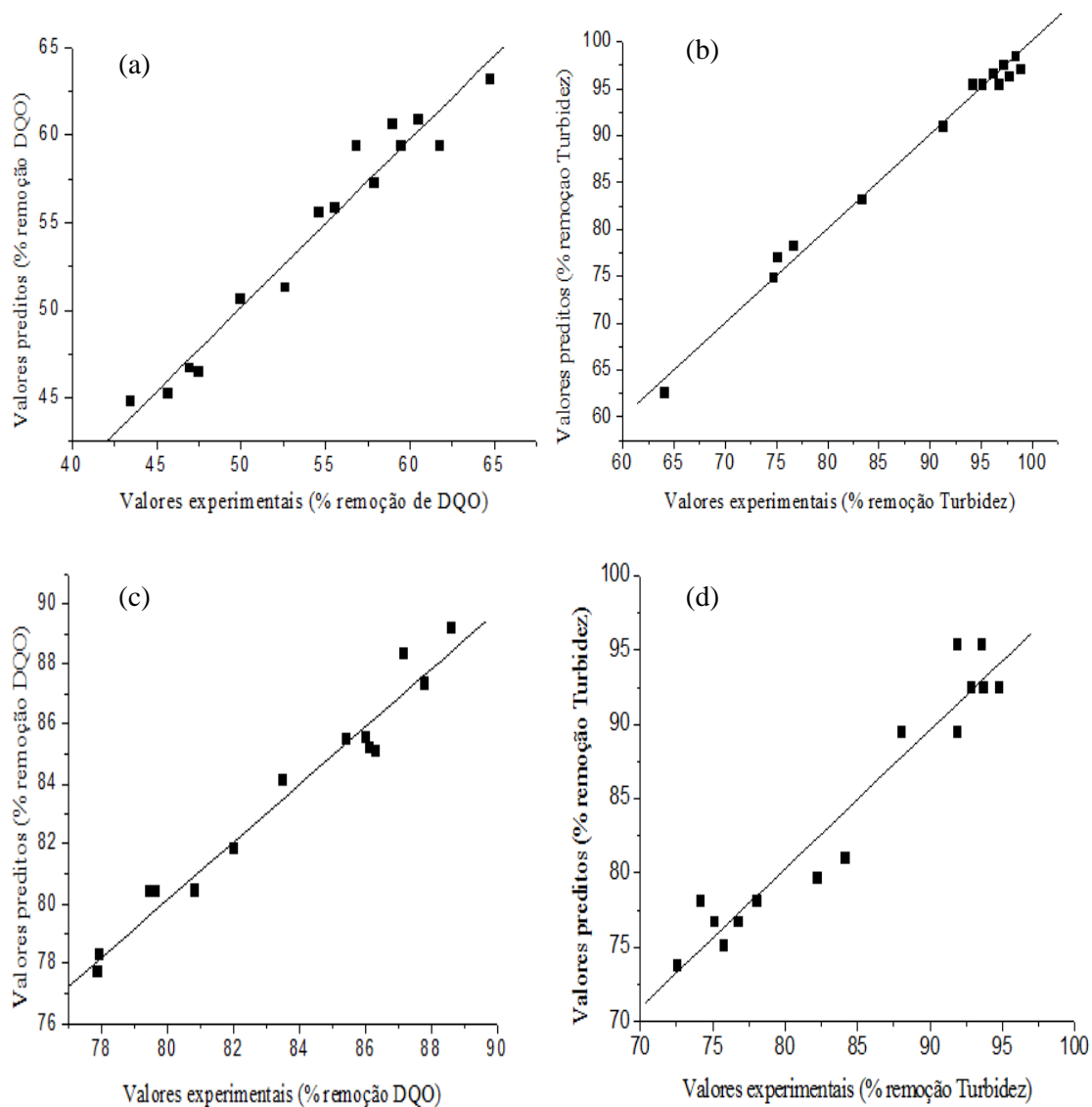


Figura 7. Correlação entre os valores preditos pelo modelo e os experimentais das respostas (a) porcentagem de remoção da DQO e (b) porcentagem de remoção da turbidez para ELJ e (c) porcentagem de remoção da DQO e (d) porcentagem de remoção da turbidez para o ETM.

5.2.2. Análise das superfícies de resposta

5.2.2.1. Efluente de lavanderia de jeans (ELJ)

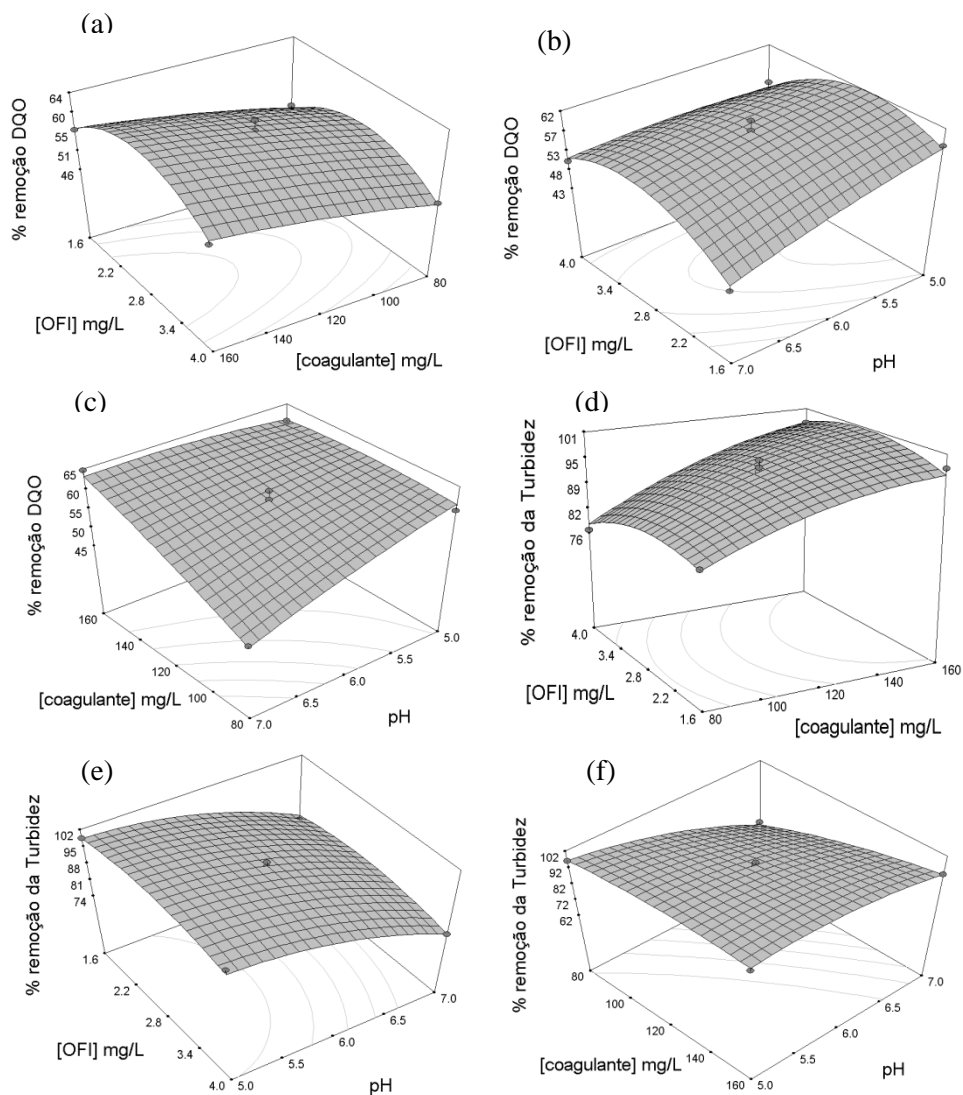


Figura 8. Gráficos de superfícies tridimensionais para as interações, X_1 - X_2 (a), X_2 - X_3 (b) e X_1 - X_3 (c) tendo como resposta a porcentagem de remoção da DQO e interações entre X_1 - X_2 (d), X_2 - X_3 (e) e X_1 - X_3 (f) tendo como resposta a porcentagem de remoção da Turbidez para o ELJ.

As superfícies de respostas tridimensionais das interações em estudo estão apresentadas na Figura 15. Estes gráficos apresentam-se em função de dois fatores e o terceiro fator é mantido no seu ponto central.

A Figura 15a, 15b e 15c são referentes a resposta porcentagem de remoção da DQO. De acordo com a Figura 15a, quando a concentração de FeCl_3 encontra-se em seu nível máximo ou seja, $160,0 \text{ mg L}^{-1}$ e a concentração de OFI está próxima ao ponto central entre $2,20$ e $2,8 \text{ mg L}^{-1}$, ocorreu uma maior remoção de DQO. Para a interação entre a concentração do OFI e o pH, Figura 14b, as melhores respostas ocorreram em pH mais ácidos, ou seja, pH 5,0.

Com relação à resposta, porcentagem de remoção da turbidez Figura (15d, 15e e 15f) as melhores respostas ocorreram quando a concentração de coagulante e auxiliar de coagulação encontram-se em seus níveis máximos e o pH em seu nível mínimo.

A Figura (15c e 15f) é referente à interação concentração de FeCl_3 e pH com relação a resposta porcentagem de remoção da DQO e porcentagem de remoção da turbidez, respectivamente. Nota-se que quando a concentração do coagulante encontra-se em seu nível máximo (160 mg L^{-1}) e o pH em seu nível mínimo (pH 5,0), ambas respostas tendem a ser ainda mais positivas. Sendo que neste pH a forma aparentemente dominante do cloreto férrico seria inicialmente o $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ (Gabelich *et al.*, 2002; Turchiuli e Fargues, 2004).

A Figura (15a e 15b) apresentou uma característica côncava, para as respostas dos modelos em relação à concentração do OFI. Isto se deve a significância do termo quadrático de concentração (X_{22}) para a resposta remoção da DQO como pode ser observado na Tabela 4. É possível observar que para concentrações do auxiliar de coagulação superiores a $2,8 \text{ mg L}^{-1}$ a resposta porcentagem de remoção de DQO (soma de matéria orgânica suspensa e dissolvida) tende a diminuir. Isso se deve possivelmente

ao fato de que o extrato de cactus adicionar matéria orgânica (fração dissolvida) ao sistema, pois, após o processo de coagulação, uma parte da matéria orgânica remanescente do cactus permaneceu no sobrenadante contribuindo desta maneira, na concentração final da DQO (Bhatia *et al.*, 2007). Vale lembrar que este incremento é proveniente de uma espécie vegetal altamente biodegradável (Yin, 2010).

5.2.2.2. Efluente De Tinturaria de malhas (ETM)

A Figura 16 apresenta as superfícies de resposta para o estudo da otimização do ETM. É possível observar pela Figura 16a e 16c que ocorre uma diminuição na remota remoção da DQO quando a concentração de coagulante encontra-se mais próxima do ponto central, ou seja, 560 mg L^{-1} . Analisando-se as variáveis concentração de auxiliar de coagulação e pH, as melhores respostas para a remoção da DQO ocorreram quando ambas as variáveis encontravam-se em seu nível máximo que seria, $[\text{OFI}] = 640 \text{ mg L}^{-1}$ e pH 7,0 como mostra as Figura 16b e 16c.

Com relação à resposta porcentagem de remoção da turbidez, através da Figura 16e e 16f uma curvatura côncava para o eixo representativo do pH pode ser notada. Tal comportamento se deve a elevada significância do termo quadrático do pH (X_{33}) como pode ser observado na Tabela 4. É possível observar também, que ocorre uma diminuição da resposta quando o pH encontra-se em valores superiores ao ponto central. Com relação à concentração do coagulante e auxiliar de coagulação figura 16d as melhores respostas ocorreram quando a concentração do FeCl_3 encontra-se em seu valor máximo ou seja, 640 mg L^{-1} e a concentração de OFI entre 130 e 150 mg L^{-1} .

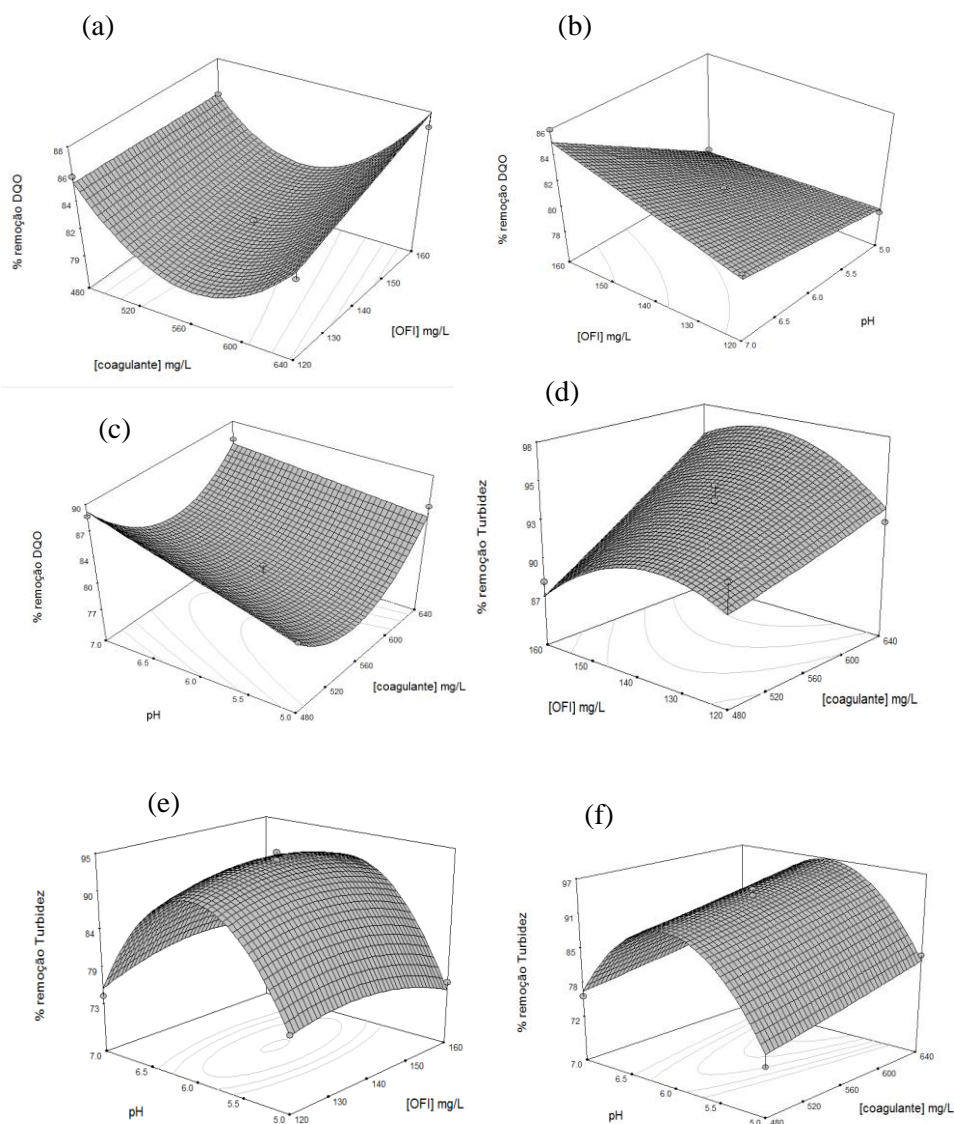


Figura 9. Gráficos de superfícies tridimensionais para as interações, X_1 - X_2 (a), X_2 - X_3 (b) e X_1 - X_3 (c) tendo como resposta a porcentagem de remoção da DQO e interações entre X_1 - X_2 (d), X_2 - X_3 (e) e X_1 - X_3 (f) tendo como resposta a porcentagem de remoção da Turbidez para o ETM.

Analisando as figuras 15 e 16 bem como a Tabela 4, é possível observar que para o ETM a concentração de OFI não foi tão significativa quanto no estudo da otimização do ELJ. Vale ressaltar, que se trata de efluentes têxteis reais que passaram por processos industriais distintos. O ETM irá apresentar corante puro proveniente do tingimento da malharia já o ELJ está relacionado apenas ao excesso de corante retirado na etapa de

lavagem de jeans. Portanto, estes efluentes conseqüentemente apresentar composição, concentração e tipo de corantes distintos, o que acarreta valores de matéria orgânica suspensa e dissolvida bem diferentes um dos outros.

5.3. PROCESSO DE OTIMIZAÇÃO

Após a avaliação da ANOVA e do efeito dos fatores na resposta, o software sugeriu diversos ensaios. Um destes ensaios propostos foi selecionado e a escolha deste levando em consideração a máxima remoção de DQO e turbidez foi estabelecido como a condição otimizada para cada efluente em estudo. Sendo que as melhores condições obtidas para as variáveis para o ELJ foram: $[\text{FeCl}_3]=160 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{OFI}]= 2,60 \text{ mg L}^{-1}$ e pH 5,0. Para o ETM as condições otimizadas foram: $[\text{FeCl}_3]= 640 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{OFI}]= 160 \text{ mg L}^{-1}$ e pH= 6,0.

Os parâmetros sugeridos pelo modelo, o valor previsto pelo modelo e a resposta obtida experimentalmente encontram-se na Tabela 5. O ensaio proposto foi reproduzido em triplicata e o coeficiente de variação foi calculado através da Equação 4.

$$\text{Coef. de variação}(\%) = \frac{X_{\sigma n-1}}{\bar{X}} \times 100 \quad \text{Eq. (4)}$$

Em que, $X_{\sigma n-1}$ é o desvio padrão e \bar{X} é a média entre o valor obtido experimentalmente e o previsto pelo modelo.

Tabela 5. Condições ótimas sugeridas pelo modelo e as respostas dos valores previstos e obtidos experimentalmente.

		% remoção DQO Predito	% remoção DQO Experimental ^a	% remoção Turbidez Predito	% remoção Turbidez Experimental
ELJ	PO*	63,97	64,77 ± 0,5668	90,94	91,26 ± 0,2312
	CV (%)		0,88		0,25
ETM	PO**	88,32	87,19 ± 0,8000	95,73	93,61 ± 1,499
	CV (%)		0,91		1,58

^a resultados experimentais como média ± desvio padrão da triplicata

PO*= ponto ótimo ([FeCl₃]=160 mg L⁻¹, [OFI]= 2,60 mg L⁻¹ e pH= 5,0);

PO**= ponto ótimo ([FeCl₃]= 640 mg L⁻¹, [OFI]= 160 mg L⁻¹ e pH= 6.0).

De acordo com os resultados, o método proposto apresentou boa repetibilidade considerando os baixos valores dos desvios padrão e os valores inferiores a 5,0% para os coeficientes de variação.

As Figuras 17 e 18 apresentam a aparência visual dos efluentes *in natura* e após o processo de otimização para os ELJ e ETM, respectivamente.

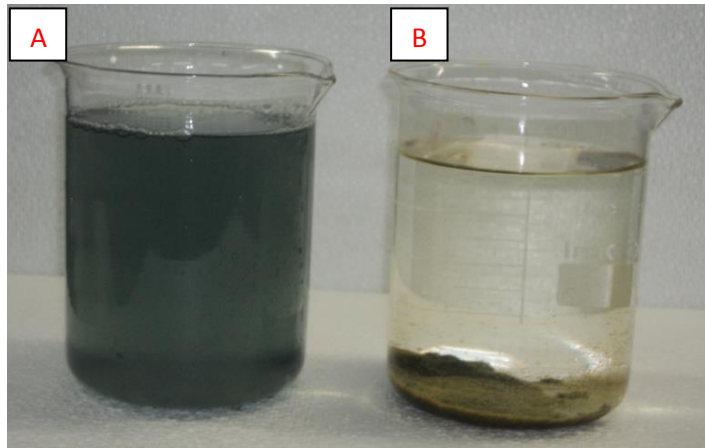


Figura 10. Perfil visual do ELJ aquoso antes (A) e após o tratamento de coagulação/floculação seguindo-se as condições experimentais obtidas na otimização (B).

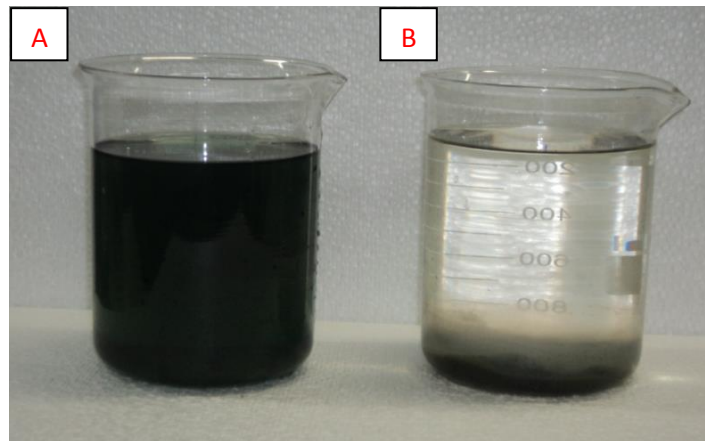


Figura 11. Perfil visual do ETM aquoso antes (A) e após o tratamento de coagulação/floculação seguindo-se as condições experimentais obtidas na otimização (B).

Como pode ser visto, ocorreu uma diminuição bastante considerável da coloração inicial azul e verde para os ELJ e ETM, respectivamente após o tratamento por coagulação/floculação com a utilização do coagulante natural proveniente da espécie OFI.

6. CONCLUSÕES

A extração salina da mucilagem de duas espécies de cactus OFI e CP apresentaram eficiente atividade coagulante para a remoção turbidez para o efluente de turbidez simulada (caulinita).

Os efeitos de tempo de armazenamento e temperatura dos cactus OFI e CP demonstraram que a eficiência de coagulação do cactus mantido à temperatura ambiente não sofreu alterações significativas durante 4 dias de estoque.

A aplicação deste método de extração salina de coagulantes naturais da espécie OFI e aplicação em efluentes têxteis reais, ou seja, ELJ e ETM foi realizada a fim de avaliar a significância do auxiliar de coagulação natural sob o tratamento para isso, o processo de otimização dos efluentes foi realizado utilizando a MSR e um planejamento *Box- Bahken*. Todos os modelos apresentados foram significativos e não apresentaram falta de ajuste. Os dados obtidos foram ajustados a um modelo quadrático que determinou que a concentração de OFI foi significativa para as respostas porcentagem de remoção da DQO e porcentagem de remoção da turbidez para ambos efluentes em estudo. Desta maneira, a técnica de coagulação/floculação aplicada a efluente têxteis reais utilizando coagulantes naturais de baixo custo, obtidos de espécies vegetais de fácil cultivo, ou seja, cactus OFI pode ser uma alternativa eficaz de tratamento destes resíduos, obtendo-se boas taxas de remoção de carga orgânica dos efluentes têxteis, bem como excluindo-se destas operações a utilização de reagentes salinos (cloreto férrico e sulfato de alumínio) em grandes concentrações. Tornando-se desta maneira, uma alternativa “verde” para o tratamento de efluentes diversos.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Aber, S.; Salari, D.; Parsa, M. R. Employing the Taguchi method to obtain the optimum conditions of coagulation-flocculation process in tannery wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal* 162, 127-134, **2010**.

Aboulhassan, M. A.; Souabi, S.; Yaacoubi, A.; Baudu, M.; Improvement of paint effluents coagulation using natural and synthetic coagulant aids. *Journal of Hazardous Materials* IN PRESS, **2006**.

Ahmad, A. J.; Wong, S. S.; Teng, T. T.; Suhairi, A. Optimization of coagulation-flocculation process for pulp and paper mill effluent by response surface methodological analysis. *Journal of Hazardous Materials*, 145, 162-168, **2007**.

Ahmad. A. L.; Yasin. N. H. M .; Derek. C. J. C.; Lim. L. K.; Optimization of microalgae coagulation process using chitosan. *Chemical Engineering Journal* 173, 879-882, **2011**.

Aguilar, M.I.; Lloréns, J. S. M.; Soler, A. Ortuño, J. F.; Meseguer, V.; Fuentes, A. Improvement of coagulation-flocculation process using anionic polyacrylamide as coagulant AID. *Chemosphere*. 58, 47-56, **2005**.

Alcântara, M. R. A química do processamento têxtil. *Química Nova* 19, **1996**.

APHA – American Public Health Association. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed. AWWA, WPCF Washington, D.C, 1998.

Ayeche, R. Treatment by coagulation-flocculation of dairy wastewater with the residual lime of national algerian industrial gases company (NIGC-Annaba). *Energy Procedia* 18, 147-156, **2012**.

Barros Neto, B.; Scarminio, I.S.; Bruns, R.E. Como fazer experimentos. 3ª ed. Editora da UNICAMP, Campinas, **2007**.

Bezerra, A.M.; Santelli, R.E.; Oliveira, E.P.; Villar, L.S.; Escalera, L.A. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta*, 76, 965-977, **2008**.

Bhatia, S.; Othman, Z.; Ahmad, A. L. Pretreatment of palm oil mill effluent (POME) using Moringa oleifera seeds as natural coagulant. *Journal of Hazardous Materials* 145, 120-126, **2007**.

Dallago, R. M.; Smaniotto, A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. *Química Nova*. 28, 433-437, **2005**.

Diaz A, Rincon N, Escorihuela A, Fernandez N, Chacin E, Forster CF. Preliminary evaluation of turbidity removal by natural coagulants indigenous to Venezuela. *Process Biochemical* , 35, 391–395, **1999**.

Divakaran, R.; Pillai, V. N. S.; Flocculation of river silt using chitosan. *Water Research* 36, 2414– 2418, **2002**.

Eckenfelder, W. W.; Industrial Water Pollution Control, Mc Graw-Hill, New York, **1966**.

Ferreira, S. L. C.; Bruns, R. E.; Matos, G. D.; David, J. M.; Brandão, G. C.; Silva, E. G. P.; Portugal, L. A.; Reis, P. S.; Souza, A. S.; Santos, W. N. L.; Box-Behnken design: An alternative For the optimization of analytical methods. *Analytica Chimica Acta* 597,179-186, **2007**.

GARCIA, J. C. “Degradação Fotocatalítica Artificial e Solar de Efluentes Têxteis por Processos Oxidativos Avançados Utilizando TiO₂”. **2006**. Tese (doutorado em química) Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná, Brasil.

Garcia, J. C.; Oliveira, J. L.; Silva, A. E. C.; Oliveira, C. C.; Nozaki, J.; Souza, N. E. Comparative study of the degradation of real textile effluents by photocatalytic reactions involving UV/TiO₂/H₂O₂ and UV/Fe²⁺/H₂O₂ systems. *Journal of Hazardous Materials* 147, 105-110, **2007**.

Garcia, J. C.; Simionato, J. I.; Almeida, V. C.; Schneider, M. V.; Rossi, F. L.; Palacio, S. M.; Souza N. E. Evolutive follow-up of the photocatalytic degradation of real textile effluents in TiO₂ and TiO₂/H₂O₂ systems and their toxic effects on *Lactuca sativa* seedlings. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 20, 1589-1597, **2009a**.

Garcia, J. C. ; Simionato, J. A. ; Silva, A. E. C, Nozaki, J. ; Souza, N. E. Solar photocatalytic degradation of real textile effluents by associated titanium dioxide and hydrogen peroxide. *Solar Energy* 83, 316-322, **2009b**.

Garg, V. K.; Amita, M.; Kumar, R.; Gupta, R. Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian Rosewood sawdust: a timber industry waste. *Dyes Pigments* 63, 243-250, **2004**.

Gebelich, C. J.; Yun, T. I.; Coffey, B. M.; Suffet, I. H. Effects of aluminum sulfate and ferric chloride coagulant residuals on polyamide membrane performance. *Desalination* 150, 15-30, **2002**.

Guaratini, C. C. I.; Zanoni, M. V. B. “Corantes Têxteis”. *Química Nova* 23 71 –77, **2000**.

Hong-Xiao, T.; Stumm, W.; The coagulating behaviors of Fe(III) polymeric species-I. *Water Research* 21(1), 115-121, **1987**.

Khajeh, M. Multivariate optimization of microwave-assisted digestion of copper and zinc from powder milk. *Journal of Brazilian Chemical Society* 23, 1704-1710, **2012**.

Khayet,M.; Zahrim, A. Y.; Hilal, N. Modelling and optimization of coagulation of highly concentrated industrial grade leather dye by response surface methodology. *Chemical Engineering Journal* 167, 77-83, **2011**.

Kousha, M.; Daneshvar, E. .; Dopeikar, H.; Taghavi, D.; Bhatnagar,A. Box-Benhken design optimization of acid Black 1 dye biosorption by different brown macroalgae. *Chemical Engineering Journal* 179,158-168,**2012**.

Leme, F. P. Teoria e técnicas de tratamento de água São Paulo, SP : CETESB , 1979.

Leme, F. P.; Engenharia do saneamento ambiental, Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos, **1982**.

Lenzi, E.; Favero, L. O. B.; Luchese, E. B. Introdução à Química da água: ciência, vida e sobrevivência. 1 a edição, Rio de Janeiro: LTC, **2009**.

Letterman, R. D.; Pero, R. W. Contaminants in polyelectrolytes used in water treatment. *Journal of the American Water Works Association* 82, 87-97, **1990**.

Lotito, A. M.; Fratino, U.; Bergna, G.; Laconi, C. Integrated biological ando zone tratment of printing textile wastewater. *Chemical Engineering Journal* 195, 261-269, **2012**.

Mahmoodi. N. M.; Salehi. R.; Arami. M.; Bahrami. H. Dye removal from colored textile wastwater usinf chitosan in binary systems. *Desalination* 267, 64-72, **2011**.

Matilainen, A.; Vepsalainen, M.; Sillanpaa, M. Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: A review. *Advanced in Colloid and Interface Science* 159, 189-197, **2010**.

Miller, S. M.; Fugate, E. J.; Craver, V. O.; Smith, J. A.; Zimmerman, J. B. Toward understanding the efficacy and mechanism of *Opuntia* spp. As a natural coagulant for potential application in water treatment. *Environmental science technology*, 42, 4274-4279, **2008**.

Ndabigengesere, A.; Narasiah, K. S.; Talbot, B. G. Active agents and mechanism of coagulation of turbid Waters using *Moringa oleifera*. *Water Research* 29, 703-710, **1995**.

Okuda, T.; Baes, A. U.; Nishijima, W.; Okada M. Improvement of extraction method of coagulation active components from *Moringa oleifera* seeds. *Water Research*, **1999**.

Prasad, R. K. Color removal from distillery spent wash through coagulation using *Moringa oleifera* seeds: Use of optimum response methodology. *Journal of Hazardous Materials* 165, 804-811, **2009**.

Pereira-Filho, E. R.; Poppi, R. J.; Arruda, M. 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* 25, 46-53, **2002**.

Pinheiro, H. M.; Touraud, E.; Thomas, O. Aromatic amines from azo dye reduction: status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewater. *Dyes and pigments* 61, 121 – 139, **2004**.

Renault, F.; Sancey, B.; Charles, J.; Morin-Crini, N.; Badot, P. Chitosan flocculation of cardboard-mill secondary biological wastewater. *Chemical Engineering Journal* 155, 775-783, **2009**.

Rodrigues, A. C. “Tratamento do efluente aquoso da indústria de papel e celulose por coagulação e floculação seguido de fotocatalise com TiO₂/H₂O₂”. **2007**. Tese (mestrado em química) Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná, Brasil.

Rodrigues, A. C.; Boroski, M.; Shimada, N. S.; Garcia, J. C.; Nozaki, J.; Hioka, N. Treatment of paper pulp and paper Mill wastewater by coagulation-flocculation followed by heterogeneous photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology. A, Chemistry* 194, 1-10, **2008**.

Rossini, M.; Garrido, J. G.; Galluzzo, M.; Optimization of the coagulation-flocculation treatment: influence of rapid mix parameters. *Water Research* 33, 1817-1826, **1999**.

Saéñz, C.; Sepulveda, E.; Matsuhira, B. Opuntia spp mucilage's: a functional component with industrial perspectives. *Journal Arid Environ* 57, 275–290, **2004**.

Sánchez- Martín, J.; Gonzáles-Velaco, M.; Beltrán-Heredia, J. Surface water treatment with tannin-based coagulants from Quebracho (*Schinopsis balansae*). *Chemical Engineering Journal* 165, 851-858, **2010**.

Sandhya, S.; Swaminathan, K. Kinetic analysis of treatment of textile wastewater in hybrid column upflow anaerobic fixed bed reactor. *Chemical Engineering Journal* 122, 87–92, **2006**.

Sanghi, R.; Bhattacharyaa, B.; Dixita, A.; Singhb, V. Ipomoea dasysperma seed gum: An effective natural coagulant for the decolorization of textile dye solutions. *Journal of Environmental Management* v. 81, 36-41, **2006**.

Santo, C. E.; Vilar, V. J. P.; Botelho, M.S.; Bhatnagar, A.; Kumar. E.; Boaventura, R. A. R. Optimization of coagulation-flocculation and flotation parameters for the treatment of a petroleum refinery effluent from a Portuguese plant. *Chemical Engineering Journal* 188, 117-123, **2012**.

Senthilkumar, M.; Gnanapragasam, G.; Arutchelvan, V.; Nagarajan, S. Treatment of textile dyeing wastewater using two-phase pilot plant UASB with sago wastewater as co-substrate. *Chemical Engineering Journal* 166, 10-14, **2011**.

Strand, S. P.; Varum, K. M.; Østgaard, K; Interactions between chitosans and bacterial suspensions: adsorption and flocculation. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 27, 71-81, **2003**.

Simionato, J. I. ; Paulino, A. T.; Garcia, J. C. ; Nozaki, J. Adsorption of aluminium from wastewater by chitin and chitosan produced from silkworm chrysalides. *Polymer Internacional* 55, 1243-1248, **2006**.

Stephenson, R. J.; Duff, S. J. B.; Coagulation and precipitation of a mechanical pulping effluent—I. Removal of carbon, colour and turbidity. *Water Research* 30, 781-792, **1996**.

Teixeira, G. A. “Estudo da produção de monacolina k por *Monascus Ruber* Van Tiegham e secagem do extrato por spray dryer”. **2007**. Dissertação (mestrado em Ciências Farmacêuticas) Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, São Paulo, Brasil.

Teófilo. R. F.; Ferreira. M. M.; Quimiometria II: Planilhas eletrônicas para cauculos de planejamentos experimentais um tutorial, *Quimica Nova*, 29, 338-350, **2006**.

Thorgeirsson, S. S.; Ryo, D-Y.; Weidner, V.; Snyderwine, E. G. “Carcinogenicity and mutagenicity of heterocyclic amines in transgenic mouse models”. *Cancer Letters* **143** (1999) 245 – 247.

Trachtenberg S, Mayer AM. Composition and properties of *Opuntia ficus indica* mucilage. *Phytochemistry*, 20:2665–8, **1981**.

Turchiuli, C.; Fargues,C. Influence of structural properties of alum and ferric flocs on sludge dewaterability. *Chemical Engineering Journal* 103, 123-131, **2004**.

Verma, A. K.; Dash, R. R.; Bhunia, P. A review on chemical coagulation/flocculation Technologies for removal of colour from textile wastewaters. *Journal of Environmental Managemen* 93, 154-168, **2012**.

Wong, S.S.; Teng, T. T.; Ahmad, A. L.; Zuhairi, A.; Najafpour, G.; Treatment of pulp and paper mill wastewater by polyacrylamide (PAM) in polymer induced flocculation. *Journal of Hazardous Materials*, IN PRESS, **2006**.

Zhang, J.; Zhang, F.; Luo, Y.; Yang, H. A preliminary study on cactus coagulant in water treatment. *Process Biochemistry* 41, 730-733, **2006**.

Zhao, Shuang.; Gao, Baoyu.; Dong Min. Influence of using Enteromorpha extract as a coagulant aid on coagulation behavior and characteristics of traditional coagulant in Yellow River water treatment. *Chemical Engineering Journal* 200-202, 569-576, **2012**.

Yin, C. Y. Emerging use of plant-based coagulants for water and wastewater treatment. *Process Biochemistry* 45, 1437-1444, **2010**.

