UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Aplicação de sulfato de alumínio e taninos vegetais na coagulação-floculação de efluentes de curtume

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Patrícia Schacker dos Anjos

Porto Alegre

2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Aplicação de sulfato de alumínio e taninos vegetais na coagulação-floculação de efluentes de curtume

Patrícia Schacker dos Anjos

Dissertação de mestrado apresentada como requisito parcial para obtenção de título de mestre em Engenharia

Área de concentração: Couro e Meio Ambiente

Orientadora:

Profa. Dra. Mariliz Gutterres Soares

Porto Alegre

2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A comissão examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Aplicação de sulfato de alumínio e taninos vegetais na coagulação-floculação de efluentes de curtume de acabamento*, elaborado por Patrícia Schacker dos Anjos, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Carlos Rodolfo Wolf

TANAC S.A./Universidade Luterana do Brasil – Canoas

Profa. Dra. Franciela Spier

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Marcelo Hemkemeier

Universidade de Passo Fundo

Agradecimentos

Gostaria de agradecer primeiramente aos meus pais, Sérgio e Ivete, por todo apoio, paciência e incentivo durante todo o período deste trabalho, sempre me incentivando e me apoiando em todas as etapas da minha vida.

Ao meu irmão, Cristiano, minha cunhada Virgínia e, principalmente, minha sobrinha e afilhada Maria Fernanda, por toda compreensão.

Ao meu namorado Leandro, por todo o apoio incondicional em todos os momentos que passamos durante a conclusão deste estudo, me auxiliando sempre.

À minha orientadora Mariliz Gutterres pelo apoio, por acreditar em mim, neste trabalho, sempre me incentivando e me auxiliando.

Aos meus amigos pela paciência e incentivo.

As meus colegas e amigos do Departamento de Engenharia Química e da Zero Hora Editora Jornalística por me ajudarem e compreenderem as dificuldades, me auxiliando e me apoiando, em especial ao meu gestor Adiles Bumbel, pela compreensão do empenho necessário na etapa final deste trabalho.

Ao curtume Peles Pampa por me receber tão bem e fornecer as amostras necessárias para realização desta pesquisa.

AO PROJETO FINEP CT-HIDRO Edital MCTI/FINEP N° 01/2013.

À CAPES, pela concessão da bolsa de mestrado.

Resumo

A aplicação de sais de alumínio para tratamento de efluentes é questionada devido a possíveis impactos nocivos aos seres humanos e organismos vivos, em decorrência de residuais de alumínio remanescentes na água tratada e das quantidades de lodo sedimentado que contém o metal. Portanto, o uso combinado de sais metálicos e taninos vegetais, a fim de reduzir as concentrações do primeiro, aplicadas na coagulação-floculação de contaminantes dos efluentes é importante, inclusive pelas vantagens do uso de taninos, como polímeros orgânicos biodegradáveis. Assim, este trabalho visa aplicar sulfato de alumínio e taninos, em uso individual e em combinação, para remoção de contaminantes por meio de coagulação-floculação. Os ensaios foram realizados com três efluentes, um com elevada carga orgânica, um com baixa carga orgânica e um efluente de acabamento, todos de um mesmo curtume que realiza operações de acabamento molhado a acabamento final de couro wet-blue. No efluente de alta carga orgânica, foram testados 5 tipos de taninos em seis dosagens, e os taninos Tanfloc SM e Tanfloc SH, com melhor eficiência, também foram testados no efluente de menor carga orgânica, assim como o sulfato de alumínio, nas mesmas concentrações utilizadas inicialmente a fim de apresentar os resultados atingidos em efluentes com características de altas e baixas dosagens de químicos. Após, foram realizadas combinações de sulfato de alumínio com Tanfloc SM e Tanfloc SH, em diferentes concentrações, e realizados ensaios nos três efluentes, com o intuito de apresentar a eficiência do uso combinado destes produtos em diferentes características de efluentes e verificar a redução das dosagens de sulfato de alumínio. Os melhores resultados obtidos na aplicação combinada de sulfato de alumínio e taninos, mostraram remoção de cor, turbidez e COT estatisticamente iguais à aplicação do uso individual destes, porém utilizando menores dosagens de sulfato de alumínio na composição. Assim, conclui-se que é possível realizar, de forma eficiente e satisfatória, o uso de misturas de sulfato de alumínio com taninos de forma a reduzir as dosagens de sulfato de alumínio, obtendo bons resultados de remoção de cor, turbidez e remoções superiores de COT quando comparadas com a aplicação de todos os coagulantes/floculantes individualmente.

Palavras chave: coagulação/floculação, sulfato de alumínio, tanino vegetal, efluente de curtume

Abstract

The use of aluminum salts for the treatment of effluents is questioned due to possible harmful impacts on humans and living organisms with aluminum residuals remaining in the treated water and the quantities of sedimented sludge containing the metal. Therefore, the combined use of metal salts and vegetable tannins, in order to reduce the concentrations of the former, applied in the coagulation-flocculation of effluent contaminants is important, including the advantages of the use of tannins, such as biodegradable organic polymers. Thus, this work aims to apply aluminum sulfate and tannins, in individual use and in combination, to remove contaminants by means of coagulation-flocculation. The tests were carried out with three effluents, one with high organic load, one with low organic load and one finishing effluent, all from the same tannery that performs wet finishing operations with the final wet-blue leather finish. In the high organic matter effluent, five types of tannins were tested in six dosages, and Tanfloc SM and Tanfloc SH tannins with better efficiency were also tested in the less organic effluent as well as aluminum sulfate in the same concentrations used in order to present the results achieved in effluents with characteristics of high and low chemical dosages. Afterwards, combinations of aluminum sulphate with Tanfloc SM and Tanfloc SH were carried out in different concentrations, and tests were carried out on the three effluents, in order to show the efficiency of the combined use of these products in different effluent characteristics and verify the reduction of the dosages of aluminum sulfate. The best results obtained in the combined application of aluminum sulphate and tannins showed color removal, turbidity and TOC statistically equal to the application of the individual use of these, but using lower dosages of aluminum sulphate in the composition. Thus, it is concluded that it is possible to efficiently and satisfactorily carry out the use of aluminum sulphate mixtures with tannins in order to reduce the dosages of aluminum sulphate, obtaining good results of color removal, turbidity and higher removals of COT when compared to the application of all coagulants/flocculants individually.

Keywords: coagulation-flocculation, aluminum sulfate, vegetable tannin, tannery wastewater

Lista de Figuras

Figura 1 - Molécula de tanino hidrolisável (adaptado de MANGRICH *et. al.*, 2014) 21
Figura 2 - Molécula de tanino condensado (adaptado de MANGRICH *et. al.*, 2014) 22
Figura 3 - Representação básica da estrutura de um tanino em solução aquosa e possíveis interações moleculares (Yin *et.al.*, 2010). 24
Figura 4 - Estrutura molecular hipotética de um tanino (Graham *et. al.*, 2008). 24
Figura 5 - Fluxograma simplificado do processamento do couro com indicação dos insumos químicos adicionados nas operações de acabamento 34
Figura 6 - Efluente E1 tratado com sulfato de alumínio, da esquerda para direita ensaios de SA E1 1 a SA E1 6 49
Figura 7 - Efluente E1 tratado com Tanfloc SM, da esquerda para direita com ensaios TSM E1 1 a TSM E1 6 50
Figura 8 - Efluente E1 tratado com Tanfloc SH, da esquerda para direita com os ensaios TSH E1 1 a TSH E1 6. 52
Figura 9 - Efluente E1 tratado com Tanfloc SE, da esquerda para direita com os ensaios TSE E1 1 a TSE E1 6 54
Figura 10 - Efluente E1 tratado com Tanfloc SG, da esquerda para direita com os ensaios TSG E1 1 a TSG E1 6. 56
Figura 11 - Efluente E1 tratado com Tanfloc POP, da esquerda para direita com os ensaios TPOP E1 1 a TPOP E1 6. 57
Figura 12 - Efluente E2 tratado com sulfato de alumínio, da esquerda para direita com os ensaios SA E2 1 a SA E2 6 61
Figura 13 - Efluente E2 tratado com Tanfloc SM, da esquerda para direita com os ensaios TSM E2 1 a TSM E2 6 63
Figura 14 - Efluente E2 tratado com Tanfloc SH, da esquerda para direita com os ensaios TSH E2 1 a TSH E2 6. 65
Figura 15 - Efluente E1 tratado com sulfato de alumínio combinado com Tanfloc SM, da esquerda para direita com as dosagens em proporções de 12,5%, 25%, 50%, 75% e 87,5% de cada coagulante/floculante 67
Figura 16 - Efluente E1 tratado com sulfato de alumínio combinado com Tanfloc SH, da esquerda para direita com as dosagens em proporções de 12,5%, 25%, 50%, 75% e 87,5% de cada coagulante/floculante 69
Figura 17 - Efluente E2 tratado com sulfato de alumínio combinado com Tanfloc SM, da esquerda para direita com as dosagens em proporções de 12,5%, 25%, 50%, 75% e 87,5% de cada coagulante/floculante 72
Figura 18 - Efluente E2 tratado com sulfato de alumínio combinado com Tanfloc SH, da esquerda para direita com as dosagens em proporções de 12,5%, 25%, 50%, 75% e 87,5% de cada coagulante/floculante. 74
Figura 19 - Efluente EA tratado com sulfato de alumínio combinado com Tanfloc SM, da esquerda para direita com as dosagens em proporções de 12,5%, 25%, 50%, 75% e 87,5% de cada coagulante/floculante. 77
Figura 20 - Efluente EA tratado com sulfato de alumínio combinado com Tanfloc SH, da esquerda para direita com as dosagens em proporções de 12,5%, 25%, 50%, 75% e 87,5% de cada coagulante/floculante. 79

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Concentrações de coagulante/floculante (uso individual) no efluente sob tratamento em *Jar Test* 43
Tabela 2 - Concentrações de sulfato de alumínio e taninos (uso combinado) no efluente sob tratamento em *Jar Test* 44
Tabela 3 – Características dos efluentes do curtume 47
Tabela 4 – Resultados das análises de cor, turbidez, COT e lodo e respectivas remoções do efluente E1 clarificado por coagulação/floculação com sulfato de alumínio 49
Tabela 5 - Resultados das análises de cor, turbidez, COT e lodo e respectivas remoções do efluente E1 clarificado por coagulação/floculação com Tanfloc SM 51
Tabela 6 - Resultados das análises de cor, turbidez, COT e lodo e respectivas remoções do efluente E1 clarificado por coagulação/floculação com Tanfloc SH 52
Tabela 7 - Resultados das análises de cor, turbidez, COT e lodo e respectivas remoções do efluente E1 clarificado por coagulação/floculação com Tanfloc SE 54
Tabela 8 - Resultados das análises de cor, turbidez, COT e lodo e respectivas remoções do efluente E1 clarificado por coagulação/floculação com Tanfloc SG 56
Tabela 9 - Resultados das análises de cor, turbidez, COT e lodo e respectivas remoções do efluente E1 clarificado por coagulação/floculação com Tanfloc POP 58
Tabela 10 - Comparação dos melhores resultados dos experimentos de clarificação do Efluente E1 60
Tabela 11 - Resultados das análises de cor, turbidez, COT e lodo e respectivas remoções do efluente E2 clarificado por coagulação/floculação com sulfato de alumínio 62
Tabela 12 - Resultados das análises de cor, turbidez, COT e lodo e respectivas remoções do efluente E2 clarificado por coagulação/floculação com Tanfloc SM 63
Tabela 13 - Resultados das análises de cor, turbidez, COT e lodo e respectivas remoções do efluente E2 clarificado por coagulação/floculação com Tanfloc SH 65
Tabela 14 - Resultados das análises de cor, turbidez, COT e lodo e respectivas remoções do efluente E1 clarificado por coagulação/floculação com sulfato de alumínio combinado com Tanfloc SM 68
Tabela 15 - Resultados das análises de cor, turbidez, COT e lodo e respectivas remoções do efluente E1 clarificado por coagulação/floculação com sulfato de alumínio combinado com Tanfloc SH 70
Tabela 16 - Resultados das análises de cor, turbidez, COT e lodo e respectivas remoções do efluente E2 clarificado por coagulação/floculação com sulfato de alumínio combinado com Tanfloc SM 72
Tabela 17 - Resultados das análises de cor, turbidez, COT e lodo e respectivas remoções do efluente E2 clarificado por coagulação/floculação com sulfato de alumínio combinado com Tanfloc SH 75
Tabela 18 - Resultados das análises de cor, turbidez, COT e lodo e respectivas remoções do efluente de acabamento clarificado por coagulação/floculação com sulfato de alumínio combinado com Tanfloc SM 77
Tabela 19 - Resultados das análises de cor, turbidez, COT e lodo e respectivas remoções do efluente de acabamento clarificado por coagulação/floculação com sulfato de alumínio combinado com Tanfloc SH 79
Tabela 20 – Percentuais de remoção de parâmetros dos melhores resultados de clarificação 82

Lista de Gráficos

Gráfico 1 - Remoção (%) dos parâmetros analisados e formação de lodo para tratamento do efluente E1 com sulfato de alumínio nas concentrações testadas 49
Gráfico 2 - Remoção (%) dos parâmetros analisados e formação de lodo para tratamento do efluente E1 com Tanfloc SM nas concentrações testadas 51
Gráfico 3 - Remoção (%) dos parâmetros analisados e formação de lodo para tratamento do efluente E1 com Tanfloc SH nas concentrações testadas 53
Gráfico 4 - Remoção (%) dos parâmetros analisados e formação de lodo para tratamento do efluente E1 com Tanfloc SE nas concentrações testadas 55
Gráfico 5 - Remoção (%) dos parâmetros analisados e formação de lodo para tratamento do efluente E1 com Tanfloc SG nas 6 concentrações testadas 56
Gráfico 6 - Remoção (%) dos parâmetros analisados e formação de lodo para tratamento do efluente E1 com Tanfloc POP nas 6 concentrações testadas 58
Gráfico 7 - Comparação de remoção (%) dos parâmetros analisados e formação de lodo dos melhores resultados dos experimentos de clarificação do Efluente E1 59
Gráfico 8 - Remoção (%) dos parâmetros analisados e formação de lodo para tratamento do efluente E2 com sulfato de alumínio nas 6 concentrações testadas 62
Gráfico 9 - Remoção (%) dos parâmetros analisados e formação de lodo para tratamento do efluente E2 com Tanfloc SM nas 6 concentrações testadas 64
Gráfico 10 - Remoção (%) dos parâmetros analisados e formação de lodo para tratamento do efluente E2 com Tanfloc SH nas 6 concentrações testadas 66
Gráfico 11 - Remoção (%) dos parâmetros analisados e formação de lodo para tratamento do efluente E1 com sulfato de alumínio e Tanfloc SM nas 5 concentrações testadas 68
Gráfico 12 - Remoção (%) dos parâmetros analisados e formação de lodo para tratamento do efluente E1 com sulfato de alumínio e Tanfloc SH nas 5 concentrações testadas 70
Gráfico 13 - Remoção (%) dos parâmetros analisados e formação de lodo para tratamento do efluente E2 com sulfato de alumínio e Tanfloc SM nas 5 concentrações testadas 73
Gráfico 14 - Remoção (%) dos parâmetros analisados e formação de lodo para tratamento do efluente E2 com sulfato de alumínio e Tanfloc SH nas 5 concentrações testadas 75
Gráfico 15 - Remoção (%) dos parâmetros analisados e formação de lodo para tratamento do efluente EA com sulfato de alumínio e Tanfloc SM nas 5 concentrações testadas 78
Gráfico 16 - Remoção (%) dos parâmetros analisados e formação de lodo para tratamento do efluente EA com sulfato de alumínio e Tanfloc SH nas 5 concentrações testadas 80

Legendas

ANOVA – Análise de Variância

CICB – Centro das Indústrias de Curtumes do Brasil

DMS – Diferença Mínima Significativa

E1 – Efluente Bruto com maior carga orgânica

E2 – Efluente Bruto com menor carga orgânica

EA – Efluente de Acabamento

NTU – *Nephelometric Turbidity Unit* (Unidade de Turbidez Nefelométrica)

QMR – Quadrado médio do resíduo

SA – Sulfato de Alumínio

TOC – Carbono Orgânico Total

TPOP – Tanfloc POP

TSE – Tanfloc SE

TSG – Tanfloc SG

TSH – Tanfloc SH

TSM – Tanfloc SM

UA – Unidades de Absorbância

Sumário

Introdução 10

Revisão Bibliográfica 13

2.1. Tratamento de Efluentes Industriais 13

2.1.1. Tratamento físico-químico 14

2.2. Análises de qualidade de tratamento de efluentes 27

2.2.1. pH 27

2.2.2. Turbidez 27

2.2.3. Cor 28

2.2.4. Carbono Orgânico Total, Carbono Orgânico Dissolvido e Carbono Inorgânico Dissolvido 29

2.2.5. Lodo 30

2.3. Processo de produção do couro 31

2.4. Produtos aplicados nas etapas de acabamento molhado e acabamento do couro 33

2.4.1. Óleos 35

2.4.2. Corantes e Pigmentos 35

2.4.3. Recurtentes 36

2.4.4. Emulgadores 37

2.4.5. Solventes 37

2.4.6. Polímeros 37

2.5. Análise de Variância (ANOVA) de fator único com teste Tukey 38

Materiais e Métodos 40

3.1. Materiais 40

3.2.1. Experimentos para teste de Taninos e Sulfato de Alumínio individualmente 42

3.2.2. Experimentos para teste das Combinações de Taninos Vegetais e Sulfato de Alumínio 43

3.3. Métodos Analíticos 45

3.4. Análise Estatística dos Resultados 46

Resultados e Discussões 47

4.1. Características e análise dos efluentes coletados 47

4.2. Experimentos de clarificação com taninos e sulfato de alumínio individualmente .. 48

4.2.1. Análise da clarificação do efluente com maior carga orgânica 48

4.2.2. Análise estatística da clarificação do efluente com maior carga orgânica 59
4.2.3. Análise da clarificação do efluente com menor carga orgânica 61
4.3. Experimentos de clarificação usando Taninos em combinação com sulfato de alumínio..... 67
4.3.1. Análise da clarificação do efluente com maior carga orgânica..... 67
4.3.2. Análise da clarificação do efluente com menor carga orgânica 71
4.3.3. Análise da clarificação do efluente de acabamento 76
4.4. Análise dos melhores resultados obtidos dos experimentos realizados 81
Conclusões..... 83
Referências Bibliográficas 85
Anexos 93

Introdução

O processo de curtimento de couros possui grande importância econômica no Brasil e no mundo. O Brasil, em comparação com demais países no mundo, é o país que possui o segundo maior rebanho bovino, representado por 210 milhões de cabeça de gado, além de ter o maior rebanho comercial e ser o segundo maior produtor e exportador de couro (Gutterres *et. al.*, 2015). Em decorrência deste cenário, foi criado o Laboratório de Estudos em couro e meio ambiente (LACOURO), vinculado ao departamento de engenharia química da Universidade, com a missão de realizar estudos visando o desenvolvimento, otimização e inovação tecnológica na produção de couros a fim de propiciar ganhos e diferenciais na indústria, aumentando a competitividade das empresas, empregando a aplicação de tecnologias ambientalmente corretas tanto em processos de produção de couro quanto em tratamento de efluentes industriais.

O tratamento de efluentes é uma das etapas do processo de produção do couro que requer atenção, pois os curtumes têm um elevado consumo de água, acarretando elevada preocupação ambiental, principalmente para evitar poluição de corpos d'água, pois são utilizadas diversas substâncias tóxicas nos processos, como cromo e sulfetos. Assim, para atingir os padrões de emissão exigidos pela legislação ambiental, são necessários grandes investimentos e custos operacionais no setor.

As características dos efluentes de curtumes de acabamento (acabamento molhado e acabamento de superfície) são definidas pela composição dos produtos aplicados nas etapas de desacidulação, recurtimento, tingimento, engraxe e acabamento, como agentes desacidulantes, óleos, corantes, recurtentes, surfactantes, emulgadores, solventes, polímeros e pigmentos, e suas concentrações no efluente final.

Muitos poluentes são na forma de particulados e sua remoção está associada, principalmente, à etapa primária do processo de tratamento de efluentes, a etapa físico-química. Assim, a estratégia desta etapa de tratamento está em remover partículas e materiais coloidais a partir do uso de coagulantes adequados, auxiliando também na remoção de metais tóxicos que estejam relacionados a estes particulados no processo de coagulação/floculação.

O coagulante é um agente químico utilizado para desestabilizar partículas coloidais, resultando na formação de flocos, podendo ser compostos de polímeros naturais ou orgânicos sintéticos, ou sais metálicos como cloreto ou sulfato de alumínio ou ferro. Sais metálicos são utilizados desde o início do século 20, enquanto os polímeros tiveram sua aplicação no tratamento de efluentes posteriormente. Alguns polímeros podem ser definidos como taninos, compostos vegetais com boa solubilidade em água, provenientes de diversas espécies de árvores ao redor do mundo.

A aplicação de sais de alumínio é questionada devido a possíveis impactos nocivos aos seres humanos e organismos vivos, como a doença de Alzheimer, além do lodo gerado necessitar de descarte em aterros (Cheng, 2002). O uso combinado de sais metálicos e polímeros orgânicos aumenta a aglomeração das partículas, aumentando também o tamanho dos flocos, levando a melhores resultados na etapa do tratamento primário e reduzindo as dosagens de sulfato de alumínio. Logo, é interessante a realização de estudos neste campo, inclusive pelas vantagens que há no uso de taninos, como polímeros orgânicos, onde este produto não exige correção de pH no tratamento de efluentes, pois é efetivo em faixas de pH de 4,5 a 8,0, sem consumir a alcalinidade do meio, mantendo o pH constante.

Assim, o objetivo deste trabalho é promover alternativas para o tratamento de efluentes, apresentando a eficiência da aplicação de taninos e sulfato de alumínio, utilizados individualmente e combinados, como coagulantes-floculantes para tratamento de efluentes de curtume que processa couro wet-blue nas etapas de acabamento (de acabamento molhado até acabamento final) a fim de reduzir as dosagens de sulfato de alumínio aplicados no tratamento.

Com a realização de ensaios de coagulação-floculação e sedimentação em *Jar Test* com três diferentes efluentes coletados de um mesmo curtume (efluente com elevada carga orgânica, efluente com baixa carga orgânica e efluente de acabamento), foi analisada a eficiência de remoção de poluentes com a aplicação de taninos e sulfato de alumínio individualmente e combinados. Primeiramente foram testados 5 tipos de taninos comerciais (Tanfloc SM, Tanfloc SH, Tanfloc SE, Tanfloc POP e Tanfloc SG) e sulfato de alumínio, em diferentes concentrações, com o efluente de alta carga orgânica com o intuito de definir os produtos com melhor desempenho em efluentes com estas características. Os dois taninos (Tanfloc SM e Tanfloc SH), que obtiveram melhor

eficiência no uso individual, foram aplicados no efluente de menor carga orgânica, assim como o sulfato de alumínio, nas mesmas concentrações avaliadas inicialmente para verificar a remoção de poluentes, nas mesmas condições e concentração, porém no efluente com mesma composição, porém em dosagens menores de contaminantes. Após, foram realizadas combinações de sulfato de alumínio com Tanfloc SM e Tanfloc SH, em diferentes concentrações, e aplicadas nos três efluentes, com o intuito de verificar a eficiência do uso combinado destes produtos para os efluentes com características diferentes. Para análise da clarificação dos efluentes, a fim de avaliar a remoção de sólidos suspensos, foram coletadas alíquotas do efluente clarificado sobrenadante e realizadas análises de cor, turbidez e COT e verificado o volume de lodo formado no recipiente de teste. As mesmas análises foram realizadas nos efluentes brutos para avaliação dos percentuais de remoção final com a redução das dosagens de sulfato de alumínio.

O presente trabalho está estruturado em 5 capítulos. Este primeiro capítulo da introdução sobre os assuntos abordados nesta pesquisa. O capítulo 2 é de revisão bibliográfica dos temas pertinentes ao estudo, em que serão tratados os efluentes industriais e o tratamento físico-químico, contemplando o processo de coagulação e os produtos utilizados para tal. Também serão abordadas as análises de qualidade do tratamento de efluentes, além de aspectos no processo de produção do couro, produtos químicos aplicados nos processamentos do couro, e por fim uma breve abordagem sobre análise de variância ANOVA de fator único com Teste Tukey. No capítulo 3 são expostos os materiais e métodos utilizados nesta pesquisa, a descrição dos métodos analíticos utilizados e da análise estatística dos resultados. No capítulo 4 estão os resultados obtidos e a discussão destes. No capítulo 5 estão as conclusões deste trabalho e sugestões de trabalhos futuros.

Revisão Bibliográfica

Neste capítulo serão abordados os processos de interesse neste trabalho, a fim de ampliar a compreensão a partir de estudos realizados por autores em suas pesquisas. Primeiramente, serão apresentados os processos do tratamento de efluentes, contemplando a etapa de tratamento físico-química e os coagulantes utilizados como objeto deste estudo, com posterior abordagem das análises apresentadas nesta pesquisa, assim como a descrição da análise estatística aplicada nos resultados obtidos. Por fim, serão descritos os processos e produtos químicos relacionados à produção do couro.

2.1. Tratamento de Efluentes Industriais

Estudos apresentados por Gutterres *et. al* (2015) mostram a caracterização dos efluentes de curtimento e acabamento de couro em que todos apresentam elevados valores de carbono orgânico total (COT) e turbidez, decorrente de sólidos suspensos concentrados, entre outros parâmetros analisados. Em ambos os tipos de efluentes foi verificada uma grande quantidade de material orgânico não biodegradável relativa aos produtos químicos utilizados no processamento do couro, passíveis de remoção através do uso de coagulantes e floculantes do tratamento primário. O efluente de acabamento molhado com características similares de processamento de pele ao estudado neste trabalho, obteve valores de COT e turbidez em 928 mg/L e 2500 NTU, respectivamente.

Srinavasan *et. al.* (2009) descreve as operações unitárias envolvidas no tratamento de efluentes de um curtume que normalmente estão compreendidas em tratamento primário, secundário e terciário. O tratamento primário inclui gradeamento, filtro de areia, coagulação química e clarificação. O tratamento secundário é biológico e pode ser realizado por anaerobiose seguido por uma etapa utilizando aeradores, podendo esta ocorrer em dois estágios ou um único estágio fazendo uso de aeração prolongada. O tratamento terciário consiste basicamente em utilizar filtros de areia e carvão ativado.

2.1.1. Tratamento físico-químico

Segundo estudos de Novelo *et.al.* (2005), Harleman *et.al.*(1999) e Srinavasan *et.al.* (2009), no tratamento físico-químico dos efluentes, a separação de partículas suspensas da fase líquida é usualmente realizada através da coagulação, floculação e sedimentação. A seleção de um coagulante ótimo, ou uma mistura de coagulantes, é essencial para o sucesso do processo. Os primeiros dois processos promovem o aumento da remoção de sólidos suspensos e particulados orgânicos para o processo de sedimentação na terceira etapa. Comumente, o tratamento físico-químico também é utilizado para remoção de pigmentos ou cores de efluentes têxteis. Este método é eficaz para todos os corantes altamente solúveis, porém gerando uma grande quantidade de lodo volumoso, assim requer a desidratação e posterior tratamento e disposição corretos, pois é considerado como resíduo perigoso. O que definirá como será realizado o processo físico-químico, assim como dosagens e tipos de produtos aplicados, será a tecnologia utilizada e os processos relacionados.

Odegaard *et.al.* (1998) e Haydar *et.al.* (2009) mostram que a maior parte dos poluentes em águas residuais, formados por particulados, está associada à etapa primária do processo de tratamento de águas residuais e verificou-se que a separação destas partículas tem evoluído. A necessidade de compreensão deste processo levou ao estudo de estratégias de tratamento de águas residuais para remoção de partículas e materiais coloidais no processamento primário com o uso de coagulantes adequados através de processamento físico-químico. Além de remover poluentes comumente conhecidos, a etapa primária é relatada como auxiliar de remoção de metais tóxicos que estejam relacionados com os particulados. A aplicação com coagulantes adequados permite a redução do tamanho da unidade de sedimentação primária, uma vez que permite a utilização de altas taxas de transbordamento de superfície. Desta mesma forma, as reduções em termos de espaço e custo na unidade biológica, etapa seguinte ao processo, são alcançadas devido à redução de cargas orgânicas no tratamento primário. Com pequenas adaptações, o tratamento primário com coagulantes adequados também pode ser aplicado em instalações onde o tratamento existente encontra-se sobrecarregado a fim de melhorar sua eficiência. Além disso, o tratamento físico-químico, também pode ser empregado para remoção de fósforo nos efluentes a fim de controlar a eutrofização.

Existe uma variedade de métodos físicos amplamente aplicados em combinação com a coagulação química a fim de obter melhores resultados no tratamento dos efluentes nas etapas sequentes ao tratamento primário. Estudos realizados por Mella *et.al.* (2016) mostram a aplicação da coagulação para precipitação de cromo utilizando eletrodos de alumínio, cobre e ferro, através da eletrocoagulação após precipitação química em efluentes de curtume. Seus resultados indicaram este processo como uma alternativa aos processos de coagulação/floculação química para uma melhor eficiência na remoção de contaminantes em águas residuais e possibilidade de reuso em processos industriais. Jorfi *et.al.* (2016), Wei *et.al.* (2015) e Liang *et.al.* (2014) apresentam a eficiência do processo de coagulação/floculação com a combinação de processos físicos posteriores para remoção de cor em efluentes de indústrias têxteis com excelentes resultados.

2.1.1.1.Coagulação/Floculação

Por definições básicas contidas em Metcalf & Eddy, 2014, o termo coagulação química é usado sempre que há reações e mecanismos envolvidos desestabilização química de partículas e na formação de partículas maiores através da floculação pericinética (agregação de partículas em tamanhos entre 0,001 a 1 μm). Coagulantes e floculantes são termos que são também encontrados na literatura sobre coagulação. Em geral, um coagulante é o químico adicionado para desestabilizar as partículas coloidais em um efluente onde resulta na formação de um floco. Um floculante é um químico, tipicamente orgânico, adicionado a fim de aumentar o processo de floculação. Coagulantes típicos incluem polímeros naturais e orgânicos sintéticos, sais metálicos como cloreto ou sulfato de alumínio ou férrico.

O termo floculação é usado para descrever o processo pelo qual o tamanho das partículas aumenta através do resultado de colisão de partículas. Há dois tipos de floculação:

Microfloculação (floculação pericinética): a agregação das partículas é dada através de um movimento térmico aleatório das moléculas do fluido conhecidas como movimento Browniano;

Macrofloculação (floculação ortocinética): a agregação das partículas é dada pela indução do gradiente de velocidade e agitando o fluido contendo partículas a serem

floculadas. Outra forma de macrofloculação é dada pelo arranjo diferencial onde grandes partículas envolvem pequenas partículas para formar partículas maiores. O propósito da floculação é produzir partículas, através da agregação, que podem ser removidas de uma maneira barata pela sedimentação gravitacional ou filtração. A macrofloculação é ineficaz enquanto as partículas não atinjam o tamanho de 1 a 10 μm pelo contato produzido pelo movimento Browniano e agitação suave.

Estudos realizados por Corbit *et.al.* (1989) mostram que a coagulação/floculação é uma técnica eficaz capaz de reduzir a força dos poluentes em efluentes e partículas coloidais. Song *et.al.* (2003) verifica em seus estudos que a coagulação é um processo muito utilizado no tratamento de efluentes em que compostos como sais de alumínio e ferro são adicionados aos efluentes a fim de desestabilizar o material coloidal e formar pequenas partículas, aglomerando-se em flocos maiores e sedimentáveis. A eficácia deste processo irá depender do agente de coagulação, dosagem, pH, concentração e natureza dos compostos orgânicos presentes no efluente. Estudos de Verma *et.al.* (2010) mostram que esta também é uma tecnologia eficaz e de baixo custo que apresenta excelente remoção de cor para uma grande variedade de corantes atingindo percentuais de remoção em 86%, tornando-se uma tecnologia promissora também para a descoloração de efluentes. A produção de lodo pode ser minimizada otimizando os parâmetros de processo e selecionando apropriadamente os coagulantes e floculantes. As substâncias removidas, causadoras da turbidez da água, normalmente consistem, em sua maioria, de minerais argilosos e importantes proteínas de variados tamanhos. As taxas de sedimentação de coloide finamente divididos (aproximadamente 0,001 – 1 μm) e suspensas são tão lentas que removê-las do efluente somente através da sedimentação é impossível, conforme apresentado por estudos de Braz *et.al.* (2010).

2.1.1.2.Mecanismo de Coagulação

Matos *et.al.* (2005) apresenta em seu trabalho os principais mecanismos de coagulação conhecidos hoje: compressão de camada difusa, adsorção e neutralização de carga, varredura e adsorção e formação de pontes.

Neutralização: Esse mecanismo de coagulação ocasiona a desestabilização das partículas coloidais através da adição de íons de carga contrária. Quanto maior a carga do íon positivo, menor a quantidade requerida para a coagulação. Importante o destaque de dois aspectos:

a) a quantidade de eletrólitos para a coagulação é praticamente independente da concentração de coloides na água.

b) não é possível causar a reversão de carga dos coloides (reestabilização) para quaisquer quantidades de eletrólitos adicionados.

Adsorção e Neutralização: Na dispersão coloidal, ao adicionar-se o coagulante, ocorrem interações entre coagulante-coloide, coagulante-solvente e coloide-solvente. Algumas espécies químicas são capazes de serem adsorvidas na superfície das partículas coloidais. Como tais espécies são de carga contrária à da superfície dos coloides, ocorrerá a desestabilização química.

Existem três diferenças principais relacionadas com os mecanismos de compressão da camada difusa e o de adsorção e neutralização de carga:

a) como já citado, a desestabilização dos coloides ocorre com adições bem inferiores.

b) existe uma relação estequiométrica entre a concentração dos coloides e a quantidade necessária de espécies desestabilizantes por adsorção.

c) é possível a reversão de carga superficial das partículas coloidais através de superdosagem de espécies adsorvíveis.

Varredura: neste mecanismo, conforme a quantidade de coagulante (sal), do pH da mistura e da concentração de alguns tipos de íons presentes na água, poderá ocorrer a formação de precipitados como $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$, ou outros, dependendo do coagulante empregado. O mecanismo da varredura vem sendo bastante empregado em estações de tratamento de água do tipo completa, sendo esta com floculação/sedimentação antecedendo à filtração. Os flocos formados são maiores do que aqueles formados pela adsorção e neutralização de cargas e, consequentemente, suas velocidades de sedimentação são maiores.

Adsorção e formação de pontes: este mecanismo é desenvolvido por intermédio da utilização de compostos orgânicos (polímeros) sintéticos ou naturais, utilizados como coagulantes podem apresentar sítios ionizáveis ao longo de suas cadeias e ser

classificados como catiônicos, aniônicos ou anfóteros. O comportamento dos polímeros como coagulantes pode ser explicado baseando-se na sua adsorção à superfície das partículas coloidais, seguida pela redução da carga ou pelo entrelaçamento das partículas nas cadeias do polímero. Pesquisas feitas com esses compostos têm mostrado que é possível a desestabilização de coloides (com cargas negativas) tanto com polímeros catiônicos como aniônicos. Desta maneira, tanto o mecanismo da compressão da camada difusa como o de adsorção e neutralização de cargas, não podem caracterizar o mecanismo de adsorção e formação de pontes.

2.1.1.3.Coagulante - Sulfato de Alumínio

Coagulantes hidrolisados têm sido utilizados rotineiramente desde o início no século 20 e desempenham um papel fundamental na remoção de contaminantes em tratamento de águas e efluentes, de acordo com estudos apresentados por Duan *et.al.* (2003) e Stephenson *et.al.* (1996). Estas impurezas incluem partículas inorgânicas como argilas, microrganismos patogênicos e materiais orgânicos naturais dissolvidos. Os coagulantes mais comuns são: sulfato de alumínio [$AI_2(SO_4)_3.nH_2O$], cloreto de alumínio, nitrato de alumínio, cloreto férrico, sulfato férrico. Outros produtos à base de metais pré-hidrolisados também são usados incluindo uma gama de materiais como o cloreto de polialumínio (PAC).

Como apresentado nos trabalhos de Cheng *et.al.* (2002), Stephenson *et.al.* (1996), Yang *et.al.* (2011) e Zhao *et.al.* (2011), sais de alumínio trabalham efetivamente, mas seu uso contínuo é questionado pelo seu custo químico, incluindo o impacto do alumínio residual sobre os leitos receptores de água tratada, a possibilidade de vínculo entre sais de alumínio, a doença de Alzheimer e outros impactos nocivos aos seres humanos e organismos vivos. Há outras desvantagens no uso do sulfato de alumínio, entre elas está a alta concentração de íons sulfatos que ficam remanescentes em solução, acarretando dificuldades nos tratamentos posteriores do efluente, levando ao aumento dos níveis de sólidos totais dissolvidos e aumentando também o excedente de lodo gerado que necessita descarte em aterros. A existência de alumínio residual na água ou como precipitado no sistema de distribuição de água, é considerada como um aspecto indesejado no tratamento e está associada à muitos problemas, incluindo aumento da turbidez, redução da eficiência de desinfecção, e perda da capacidade

hidráulica. Em contrapartida, sais de alumínio, quando comparados aos sais de ferro, mesmo possuindo mecanismos similares, não apresentam corrosão e dificuldades na coloração da água como quando ocorre com o uso de sais de ferro.

Estudos de Zhang *et.al.* (2012), Zhao *et.al.* (2008) e Gao *et.al.* (2005) mostram que a eficiência da coagulação de sais de alumínio é maior quando há grupos funcionais orgânicos, apresentando melhores resultados quando há somente influência da massa molecular das partículas. Quando não há grupos funcionais para interagir com os coagulantes, a eficiência da coagulação dificilmente pode ser observada. Portanto, a coagulação eficiente só é possível quando ocorrem interações entre coagulantes e contaminantes contendo grupos orgânicos funcionais. Considerando que os efluentes provenientes de curtumes possuem elevadas cargas orgânicas, este é um eficiente coagulante a ser utilizado para este fim. Alguns compostos ou polímeros à base de alumínio como o sulfato de alumínio, cloreto de alumínio e cloreto de polialumínio (PAC) podem alterar as propriedades da carga superficial dos sólidos a fim de promover aglomeração e/ou entrelaçamento de partículas menores em flocos maiores. Estes coagulantes são largamente usados no tratamento de águas superficiais para aumentar a remoção de particulados e substâncias dissolvidas.

Quando sais de alumínio são adicionados à água, compostos de alumínio formados dependem de uma série de parâmetros físicos e químicos, segundo apresentado por Rebhun e Lurie *et.al.* (1993). Determinar a natureza exata das espécies hidrolisadas é algo complexo, portanto é aceito que os íons metálicos livres, Al^{3+}, são hidratados primeiramente e então reagem para formar espécies monoméricas e poliméricas com precipitação de sólidos [$Al(OH)_{3(s)}$]. A maneira como o coagulante reage à hidrólise afeta diretamente a remoção dos contaminantes, a sedimentação dos flocos, propriedades do lodo, bem como a quantidade de alumínio remanescente no sobrenadante, como descrito por Stephenson *et.al.* (1996) ao citar Tipping *et.al.* (1988). Conforme Baskan *et.al.* (2010) e Yang *et.al.* (2011), a concentração do sulfato de alumínio também é importante para determinação do nível de remoção de matéria. Quando o sulfato de alumínio é adicionado ao efluente, ele se dissocia e forma hidróxido de alumínio, sendo que este coprecipita com o material reagido. Concentrações elevadas de alumínio dissolvido indicam dosagem incorreta de coagulantes, uso de coagulante ineficiente ou problemas químicos no processo de tratamento, enquanto altas concentrações de particulados de alumínio podem levar a problemas na separação sólido-líquido após a precipitação de alumínio.

Durante o processo de coagulação ocorrem reações de complexação, formando metal precipitado influenciado pelo tipo e concentração do ânion presente, como relatado em estudos de Stumm *et.al.* (1962). Para íons dos metais, como Al ou Fe, o requisito de coordenação pode ser atingido através dos grupos aquosos ou ânions que competem por sites de coordenação. Ânions inorgânicos, que são encontrados no abastecimento de água e formam complexos com o alumínio, incluem OH^-, SO_4^{2-}, F^-, PO_4^{3-}. Baskan *et.al.* (2010) descreve que o material suspenso é removido através de três mecanismos principais incluindo a precipitação, coprecipitação e adsorção. A formação de compostos insolúveis é percebida no primeiro estágio. Na coprecipitação, espécies solúveis são incorporadas ao crescimento do hidróxido de metal via inclusão, oclusão ou adsorção. Finalmente, o material solúvel é ligado eletrostaticamente à superfície do hidróxido de metal insolúvel. Todos os três mecanismos podem contribuir independentemente para a remoção de matéria, conforme os mecanismos das reações (1) a (3):

Dissolução do Sulfato de alumínio

$$Al_2(SO_4)_3.18H_2O \rightarrow 2Al^{+3} + 3SO_4^{2-} + 18H_2O \quad (1)$$

Precipitação do Alumínio

$$2Al^{3+} + 6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3 + 6H^+ \quad (2)$$

Coprecipitação

$$H_2\text{-}X\text{-}O_4^- + Al(OH)_3 \rightarrow Al\text{–complexo} \quad (3)$$

Estudos de Haydar *et.al.* (2009) e Zhao *et.al.* (2011) mostram que a aplicação de sulfato de alumínio em efluente de curtume é adequada e com elevada eficiência de remoção de turbidez e sólidos suspensos que chegam a 98,7% e 99,8%, respectivamente. Sendo que, em comparação à aplicação de outros coagulantes, o sulfato de alumínio apresenta melhores resultados quanto à remoção de turbidez quando aplicado individualmente nos tratamentos de efluentes.

2.1.1.4.Coagulante – Tanino Vegetal

Beltrán-Heredia *et.al.* (2010) e Ching *et.al.* (1998) apresentam a definição de taninos como polímeros, compostos fenólicos vegetais, que apresentam boa solubilidade em água. Suas massas moleculares variam entre 500 a alguns milhares de Daltons e são usados tradicionalmente como agentes curtentes na indústria do couro. Árvores como *Schinopsis balansae* (Quebracho), *Castanea sativa* (Castanheira) ou *Acacia mearnsii* (Acácia Negra), conforme Beltrán-Heredia *et.al.* (2011) são tradicionais fontes de taninos. Enquanto as cascas de *Acacia* e *Schinopsi,* são fontes principais de taninos para a indústria do couro, a casca de outras árvores não-tropicais como *Quercusilex*, S*uber*, *Robur*, *Castanea*, e *Pinus* podem também ser ricas em taninos. Lamb *et.al.* (2003) apresentou no seu trabalho a divisão dos taninos em dois grupos: condensado e hidrolisável. Os taninos condensados precipitam na presença de ácidos minerais fortes constituídos de estrutura flavonóidica, apresentando dificuldade de quebras das ligações C-C, mantendo a molécula íntegra, enquanto os hidrolisáveis hidrolisam-se facilmente quando submetidos a ácidos fortes e são compostos por uma estrutura formada pela esterificação de ácidos fenólicos com polióis.

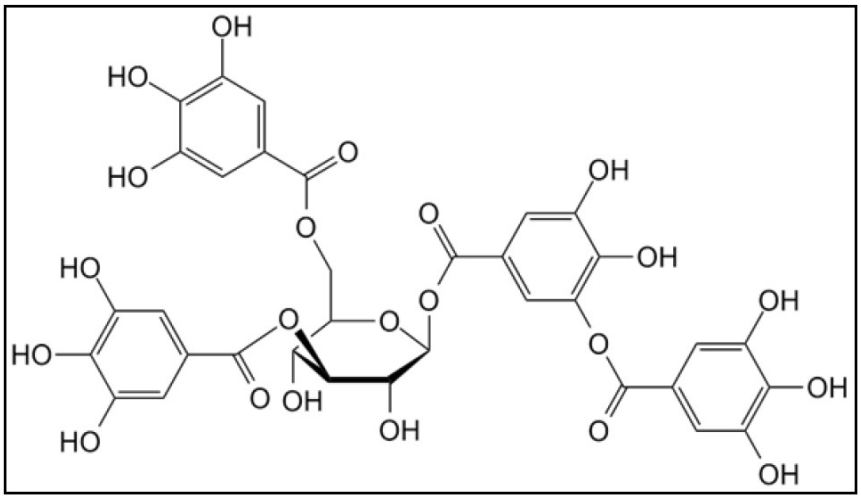


Figura 1 - Molécula de tanino hidrolisável (adaptado de MANGRICH *et. al.*, 2014)

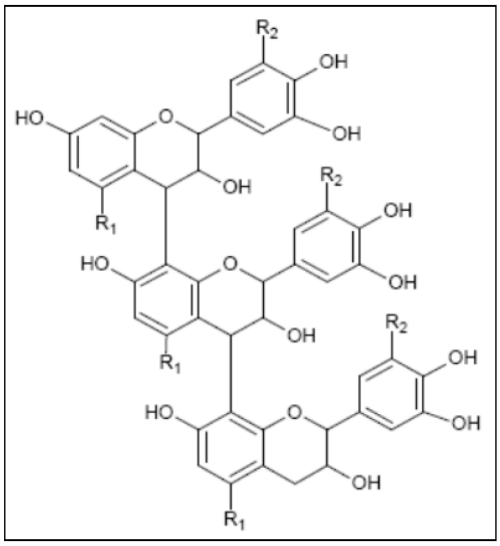


Figura 2 - Molécula de tanino condensado (adaptado de MANGRICH *et. al.*, 2014)

A empresa TANAC, fabricante do produto TANFLOC utilizados neste trabalho, descreve em seu site, seus taninos como polímeros catiônicos de baixa massa molecular, também conhecidos como tanato quaternário de amônio, obtidos a partir da acácia negra e do tipo condensado. Apesar de seu preço de venda ser mais elevado que o sulfato de alumínio, o custo total da operação tende a ser menor, pois este produto não exige correção de pH e é efetivo em faixas de 4,5 a 8 sem consumir a alcalinidade do meio, mantendo o pH praticamente constante.

Os taninos modificados podem ser aplicados em efluentes de diversos segmentos como: refinarias de petróleo, esgoto municipal, indústrias petroquímicas, indústrias de alimentos, abatedouros, efluentes contendo emulsões óleo/água, indústrias metal-mecânicas, efluentes de mineração, além de ser usado como coagulante primário e auxiliar de coagulação em águas de abastecimento.

Estudos de Beltrán-Heredia *et.al.* (2010), apontam que os aspectos ambientais são os primeiros motivos visualizados nas pesquisas com taninos, enquanto os critérios econômicos e disponibilidade geralmente não são levados em conta quando uma solução técnica é proposta para a remediação no tratamento de água. Algumas pesquisas concentram seus interesses no tratamento de água motivados por meio de um novo processo de coagulação que é (1) mais econômico do que outros, (2), baseado em um produto natural, de modo que a sua biodegradabilidade seja superior a outros coagulantes, e (3) utilizando um coagulante que não necessite de ajuste de pH, fazendo com que sua utilização seja mais prática do que outros. Novos coagulantes podem ser estudados a fim de facilitar o tratamento de águas e reduzir o preço de reagentes. Em

experimentos em escala laboratorial, foram verificadas sínteses de taninos catiônicos e mostraram a possibilidade de sintetizar coagulantes de taninos derivados por diferentes maneiras de *Acaciamearnsii*, *Schinopsisbalansae* e *Pinuspinaster* utilizando processos muito simples. Os testes realizados com estes produtos, sintetizados em laboratório por Beltrán-Heredia *et.al.* (2010) obtiveram sucesso em remoção de surfactantes, eliminação de pigmentos, remediação de águas residuárias e clarificação de águas superficiais. Muitas iniciativas comerciais deverão surgir com essas bases tecnológicas, favorecendo a redução de custos.

Graham *et.al.* (2008) relata que polímeros catiônicos comerciais de base tanino têm sido estudados a fim de estabilizar suas propriedades químicas básicas e seu desempenho de coagulação. Estes polímeros apresentam uma massa molecular moderado a alto (aproximadamente 100.000 g/mol), com aproximadamente 1.000 a 2.000 unidades de repetição. Os polímeros são substancialmente afetados pelo processo de hidrólise/hidratação que leva a mudanças na sua densidade de carga e solubilidade com o tempo de solução e pH. A menor carga catiônica e a solubilidade com faixas de pH típicas para tratamento de águas (entre 6 – 9) fazem com que o polímero se comporte similarmente aos convencionais sais de alumínio e ferro. Na produção de taninos, realizada por Beltrán-Heredia (2011), foi realizada a cationização que consiste em uma reação química que confere carácter catiônico para a matriz orgânica do tanino de modo que as características principais, tais como solubilidade, estabilidade a diferentes níveis de pH ou atividade quelante de metais tóxicos, são mantidos enquanto outros são adicionados. As novas capacidades do tanino estão relacionadas com a atividade de coagulação, pois os produtos com carga positiva podem desestabilizar os colóides aniônicos quando misturados em solução aquosa. Há uma grande variedade de substâncias aniônicas que podem ser desestabilizadas e, subsequentemente, removidas com estes tipos de coagulantes.

A figura 3, mostrada por estudos de Ying *et.al.* (2010), ilustra a representação básica da estrutura de um tanino em solução aquosa e as possíveis interações moleculares que induzem à coagulação. É de conhecimento comum que grupos fenólicos podem facilmente desprotonar para formar fenóxido que é estabilizado via ressonância. Esta desprotonação é atribuída à ligação dos elétrons através do anel aromático que aumenta a densidade elétrica do átomo de oxigênio. Isso fornece uma indicação que quanto mais grupos fenólicos estão disponíveis na estrutura do tanino, mais efetiva é a capacidade de coagulação.

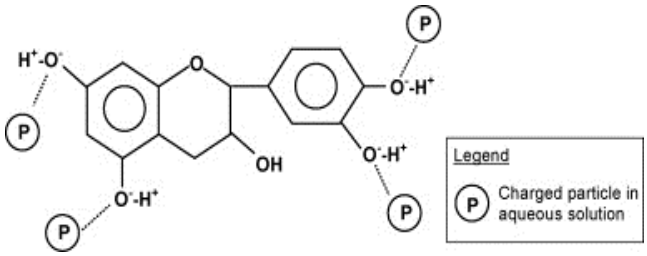


Figura 3 - Representação básica da estrutura de um tanino em solução aquosa e possíveis interações moleculares (Yin *et.al.*, 2010).

A Figura 4 é mais uma ilustração da estrutura de um tanino de acordo com resultados obtidos em estudos de Graham *et.al.* (2008). O grupo CHR no monômero é considerado o composto remanescente do aldeído obtido a partir da reação com o oxigênio da carbonila à esquerda, enquanto R1 e R2 são hidrogênios ou outros grupos orgânicos que faziam parte do composto amino iniciais. O autor acredita que a subsequente polimerização pode ocorrer nas posições 8- e 4- de "A" e do anel "C", respectivamente. Em geral, a coagulação do eletrólito será determinada pela sua estrutura físico-química e as condições aquosas prevalecentes durante o tratamento.

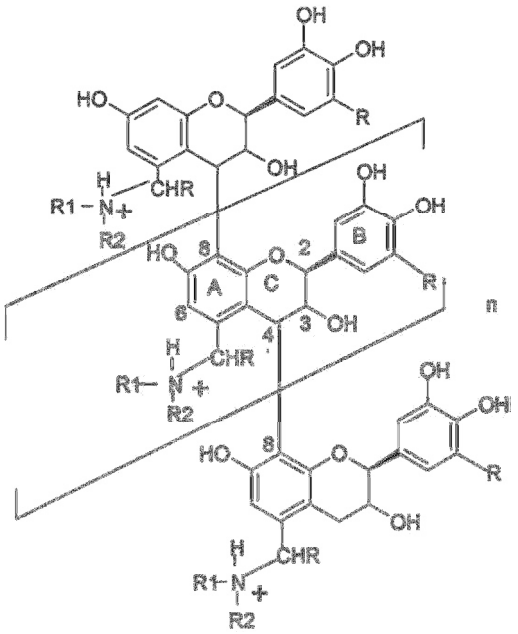


Figura 4 - Estrutura molecular hipotética de um tanino (Graham *et. al.*, 2008).

Baseado em Graham *et.al.* (2008), há grande interesse comercial e pesquisa no uso de polieletrólitos catiônicos no campo de tratamento de águas e efluentes, pois há um aumento no número de novas plantas no mundo inteiro, aumentando a necessidade de maior desempenho na coagulação/floculação. Os polieletrólitos primários possuem

papel principal como coagulantes primários, ou como substitutos parciais aos coagulantes inorgânicos convencionais como os sais de alumínio e ferro, como já dito anteriormente. Em ambos os casos, estes polímeros apresentam benefícios significativos em termos de redução de volume de flocos e um melhor desempenho no tratamento devido à estabilidade das características do polímero para alterar o pH da água bruta. Enquanto os polieletrólitos catiônicos podem ser sinteticamente preparados ou produzidos a partir de materiais naturais, os polímeros mais utilizados são sintéticos.

Diversos estudos de Sanchez *et.al.* (2011), Ferrari-Lima *et.al.* (2013) e Sanchez *et.al.* (2010) comprovam que há redução em todos os parâmetros de remoção de matéria orgânica e coloidal nos efluentes de estações de petróleo em tratamentos físico-químicos, altamente eficaz para o tratamento de águas, efluente têxtil e de lavanderia, pois demonstraram grande afinidade dos taninos para remoção de pigmentos e surfactantes e é eficiente em uma ampla faixa de condições de trabalho. Ensaios mostraram a melhoria significativa na qualidade da água com a aplicação de taninos, especialmente considerando a remoção de contaminantes e turbidez, apresentando a mesma eficiência que o uso do sulfato de alumínio, porém com uma dosagem até 40% menor.

Apesar do uso deste coagulante apresentar muitas vantagens em comparação aos tradicionais sais de alumínio e ferro, Beltrán-Heredia *et.al.* (2010) apresenta uma séria desvantagem relacionada ao aumento de carbono orgânico residual como o aumento do carbono orgânico dissolvido (COD) e do carbono orgânico total (COT), o que inviabiliza seu uso em instalações de larga escala. Nestes casos, é necessário realizar a purificação de coagulantes a fim de remover todo material não-coagulante. Como este processo não é possível sob a ótica de uma tecnologia sustentável devido à sua complexidade, pesquisas mostram que é possível realizar uma purificação simples e de baixo custo utilizando a combinação de coagulantes nos processos de tratamento. Outra desvantagem, conforme Özacar *et.al.* (2000), é o fato de reagir com o cloro livre, devido a presença de amônia em sua molécula. Para estações de tratamento de água com pré-cloração, não deverá haver cloro livre na chegada da estação. De maneira similar, não pode haver coagulante residual após decantação e filtração, para não haver formação de cloro combinado ou consumo adicional de cloro na pós-cloração, que mantém a água livre de agentes patogênicos. Autores apresentaram resultados de estudos em que utilizando taninos como auxiliares de coagulação, juntamente com sulfato de alumínio, o lodo formado pode ser filtrado mais facilmente e, como

consequência, o processo de filtração seria realizado mais fácil e economicamente do que com o sulfato de alumínio. Foi verificado que a resistência específica do lodo formado foi diminuindo ao mesmo tempo em que o valor da turbidez foi caindo consideravelmente. Esta redução resultou em um aumento de complexos de alumínio-tanatos formados pelo aumento de Al^{3+} e taninos em quantidades necessárias para remover elevados valores de turbidez, reduzindo a quantidade de $Al(OH)_3$ formados. Assim, a permeabilidade do lodo de alumínio-tanato formado é melhor e a resistência especifica menor. Logo, quanto menor a resistência específica, mais facilmente ocorre a passagem de liquido pela massa durante a filtração e melhores são os resultados finais.

Sanchez *et.al.* (2010) mostrou que a aplicação de taninos para purificação de água é notável, verificando a remoção de turbidez nas águas de superfície e de águas residuais municipais, assim como remoção de 95% de corante em efluente de indústria têxtil e 80% de remoção de substâncias tensoativas em efluente de lavanderias. Yin *et.al.* (2010) e Muthuraman *et.al.* (2014) citam que os coagulantes naturais, quando aplicados ao tratamento de águas com turbidez entre 50 e 500 NTU, resultaram em eficiências de remoção próximas aos coagulantes químicos empregados para a mesma função.

2.1.1.5.Sulfato de Alumínio com aplicação combinada a outros coagulantes

O uso combinado de sais metálicos e polímeros orgânicos se dá pelo fato de que o uso dos taninos após a aplicação de sulfato de alumínio, interesse neste trabalho, aumenta a aglomeração das partículas, aumentando também o tamanho dos flocos, levando a melhores resultados na etapa do tratamento primário.

Estudos realizados por Zimpel (2013), em que foi testada a aplicação de sais inorgânicos combinados com polímeros orgânicos, mostraram resultados eficientes de remoção de DQO, turbidez e cor mais significativos que a aplicação que os outros coagulantes estudados, constatando que o uso de coagulantes combinados reduz a dosagem de sais de alumínio no tratamento de efluentes e deve ser mais amplamente estudada.

Haydar *et.al.* (2009) e Gutterres *et.al.* (2013) mostraram que a aplicação do sulfato de alumínio combinado com polímeros aniônicos e catiônicos para tratamento de efluente de curtume através da coagulação/floculação é eficiente resultando em remoção

de turbidez de 99,7% com baixa produção de lodo. Os resultados mostraram que quanto maior é a remoção de turbidez, maior é a quantidade de lodo formado, porém o uso da combinação de coagulantes/floculantes reduziu entre 60 e 70% o volume de lodo formado.

Coral *et.al.* (2009) analisou a viabilidade de substituição de sulfato de alumínio por taninos em tratamento de águas para consumo. Resultados mostraram que houve similaridade entre a remoção de turbidez, sólidos sedimentáveis e matéria orgânica quando comparada a aplicação de taninos e sulfato de alumínio. Diferenças foram verificadas nos valores de alcalinidade e pH.

2.2.Análises de qualidade de tratamento de efluentes

2.2.1. pH

Devido a concentração das espécies da maioria dos componentes químicos, que são dependentes da concentração do íon hidrogênio, ou também denominado pH, em solução, a concentração do íon hidrogênio é um importante parâmetro de qualidade tanto de águas naturais quanto de águas residuais e efluentes. Este parâmetro apresenta influência na eficiência de coagulação/floculação quando há a aplicação de certas espécies de coagulantes, como sulfato de alumínio e PAC, os quais devem adequar-se a determinada faixa de pH, sendo esta definida pelas características do efluente a ser tratado.

A faixa de pH, como descrito em Metcalf & Eddy (2014), para a maioria da vida biológica é muito estreita e crítica, tipicamente na faixa de 6 a 9. Efluentes com valores extremos de pH são de difícil tratamento por meios biológicos, e se o pH não for ajustado antes da descarga em leitos de rios, o efluente poderá alterar a concentração natural da água que receberá esta água residual. Para efluentes tratados que serão devolvidos ao meio, o pH permitido normalmente varia entre 6,5 e 8,5.

2.2.2. Turbidez

Nieto *et.al.* (2014) relata que a turbidez envolve uma grande variedade de substâncias relacionadas formadas por partículas de sólidos em suspensão e a

verificação da qualidade da água através de medição da turbidez é um fator importante, tendo como base que o valor de turbidez para água pura é igual a zero.

A turbidez pode ser eficazmente removida por meio da adição de um floculante, iniciada no processo de coagulação/floculação e, assim, clarificando a água, como apresentado em estudos de Huang *et.al.* (2016), Lee *et.al.* (2014) e Antov *et.al.* (2012). A eficácia da floculação é basicamente medida através da redução da turbidez, sólidos suspensos, remoção de espécies orgânicas dissolvidas e cor, e a maioria dos estudos mostram que mais de 90% destes parâmetros podem ser removidos em condições ótimas de adição de coagulantes químicos convencionais e/ou polímeros orgânicos sintéticos.

Para remoção de turbidez, de acordo com Muthuraman *et.al.* (2014), o uso de coagulantes naturais é uma alternativa satisfatória e um excelente método, pois estes coagulantes podem ser mais seguros para a saúde humana e são biodegradáveis, além de apresentar resultados de redução de turbidez elevada.

2.2.3. Cor

Estudos de Cui *et.al.* (2016), Kim *et.al.* (2016) e Silva *et.al.* (2016) mostram que a remoção de cor, através do uso de coagulantes aumenta consideravelmente com o aumento de sua dosagem, mas esta adição atinge um patamar de remoção, não sendo mais eficiente após certa quantidade. A dosagem de coagulante claramente colabora com a importante função de remover a turbidez e a cor nos efluentes durante o tratamento. A dosagem ótima de coagulante produz excelentes resultados na remoção de sólidos, podendo ser expressa como coeficiente de turbidez e remoção de cor.

Pesquisas com métodos de coagulação/floculação químicas são vistas por Verma *et.al.* (2012), como as tecnologias mais praticadas em tratamento de efluentes. Independentemente de ser considerada a tecnologia com maior produção de lodo, ainda é muito utilizada em países desenvolvidos e em desenvolvimento. A utilização deste método para remoção de cor ainda não é totalmente clara, pois estudos de remoção de cor por coagulação mostram-se eficazes em alguns casos enquanto em outros não se obteve sucesso.

Métodos físicos como a coagulação/floculação para remoção de cor são efetivos para remoção de enxofre e, principalmente, corantes dispersos, mas tem baixa

capacidade de coagulação/floculação para corantes ácidos e reativos, como visto no estudo de Vandavivere *et.al.* (1998).

A fim de otimizar a remoção de cor nas etapas posteriores ao tratamento primário, é possível aplicar a tecnologia apresentada por estudos de Piccin *et.al.* (2016) em que é feita a aplicação de resíduos sólidos de curtume como adsorventes. Seus testes foram realizados em efluentes artificiais de curtume, na etapa de tingimento, e apresentaram bons resultados com eficiência de remoção de cor em 58%, sendo uma alternativa para viabilizar o reuso do efluente tratado neste trabalho no processo de produção de couro. Este método também pode ser eficiente para remoção de outros materiais suspensos do sobrenadante resultante do tratamento primário.

Ortiz-Monsalve (2015) mostrou que é possível fazer uso de fungos para remoção de corantes nas etapas de acabamento do processamento do couro com eficiência de até 96% de remoção de cor.

2.2.4. Carbono Orgânico Total, Carbono Orgânico Dissolvido e Carbono Inorgânico Dissolvido

Carbono orgânico dissolvido é definido por Jarusutthiraka *et.al.* (2007) e Metcalf & Eddy (2014) como a quantidade de carbono orgânico remanescente após a filtração com porosidade de 0,45µm. O carbono orgânico dissolvido é determinado através da análise de carbono orgânico total (COT). Através das análises de COT, são obtidos também os valores existentes, além de carbono orgânico dissolvido, de carbono inorgânico dissolvido. O COT de um efluente pode ser utilizado para mensurar as características poluentes.

Segundo Jarusutthiraka *et.al.* (2007) e Zhang *et.al.* (2013), componentes orgânicos são classificados em três grupos, conforme suas massas moleculares nas faixas de menores que 1.000 Da, entre 1.000 e 10.000 Da e maiores que 10.000 Da. Frações menores que 1.000 Da são facilmente biodegradadas. Os níveis de carbono orgânico dissolvido destas frações decaem rapidamente, enquanto que frações com alta massa molecular (>10,000 Da) tornam-se mais significantes. As propriedades de matéria orgânica dissolvida, como razões entre hidrofílicas e hidrofóbicas e distribuição da massa molecular, de cada amostra variam conforme diferentes processos de tratamento de efluentes.

Rosenbul *et.al.* (2016) descreve que a remoção de sólidos suspensos totais, carbono orgânico dissolvido e sólidos totais dissolvidos pode ser difícil e cara, no

entanto, a remoção de todos estes três componentes não é obrigatoriamente necessária para determinadas finalidades, sendo requerida somente para usos na agricultura e retorno de efluentes tratados à natureza. A remoção de sólidos suspensos totais, partículas coloidais a parte do carbono total dissolvido pode ser feita com simples tratamento com coagulantes. Estudos de Umar *et.al.* (2016) e Newcombe *et.al.* (2002) mostram que coagulação com coagulantes convencionais apresenta redução de carbono orgânico dissolvido, redução esta que pode ser aumentada através da combinação de processos. Um exemplo destas combinações é a adsorção posterior à coagulação/floculação, pois alguns componentes orgânicos podem não ser completamente removidos apenas com coagulação e adsorção separadamente. Logo, combinar estas duas técnicas é uma alternativa com resultados eficazes para remoção de matéria orgânica dissolvida, porém é importante frisar que a presença de matéria orgânica dissolvida na água em altos níveis, reduz a capacidade de adsorção para compostos quando comparado com a água pura. Experimentos de coagulação com coagulantes convencionais mostraram variação na turbidez, UV e carbono orgânico dissolvido comprovam esta eficiência.

Conforme houve um aumento da dosagem de coagulantes, a eficiência de remoção de turbidez, UV e carbono orgânico dissolvido aumentou consideravelmente em estudos apresentados por Newcombe *et.al.* (2002). No entanto, com o aumento das dosagens de coagulantes, a eficiência de remoção de turbidez decaiu enquanto a remoção de carbono orgânico dissolvido e UV atinge um patamar.

Os resultados obtidos através de análises de absorção UV também estão relacionados aos teores de carbonos orgânicos dissolvidos presentes nas amostras que foram filtradas em filtros de porosidade de 0,45µm, como descrito por Metcalf & Eddy (2014).

2.2.5. Lodo

O tratamento primário é a etapa de maior geração de lodo de todo o processo de tratamento de efluentes. O lodo formado apresenta uma série de componentes que podem ser prejudiciais ao meio ambiente como o cromo, resultante do processo de produção do couro, e o alumínio, proveniente do sulfato de alumínio. A proporção de alumínio gerado pode ser reduzida com a combinação deste sal com outros

coagulantes/floculantes, porém o cromo é um poluente resultante de uma aplicação primordial na produção de couros, sendo de difícil substituição. Desta maneira, a fim de reduzir os impactos ambientais gerados pelo cromo, estudos realizados por Mella *et.al.* (2015) apresentam alternativas de recuperação de cromo proveniente do lodo para reaplicação em curtimento a partir da redissolução deste em ácido sulfúrico, verificando eficiência de recuperação de cromo em 98% e sua aplicação nos testes de curtimento apresentou boa estabilidade hidrotérmica com o mínimo de quantidade de Cr_2O_3 necessária nas especificações técnicas em 2,5%.

Estudos realizados por Pucchana-Rosero (2016) mostram que o lodo gerado no processo de tratamento de efluentes de curtume pode ser reaproveitado a partir da ativação química para produção de carvão ativado de forma eficiente e utilizado como adsorvente para remoção de cor de efluentes do processamento de peles. Os resultados obtidos mostram excelente capacidade de adsorção com remoção mínima de 93,79% de corantes de efluentes produzidos artificialmente.

2.3.Processo de produção do couro

O processo de produção do couro emprega elevados volumes de água com altas cargas de contaminantes orgânicos e inorgânicos. O processo em curtumes de transformação da pele verde ou salgada em couro ocorre através do uso de produtos químicos, lavagens e processos mecânicos em quatro fases de processamento: ribeira, curtimento, recurtimento e acabamento

Aquim *et.al.* (2004), em seus estudos, descreve o processamento da pele em cada uma das etapas. A ribeira é o processo inicial de transformação do couro e composta por operações em meio aquoso e operações mecânicas. É compreendida por etapas de bater sal, pré-remolho, pré-descarne, remolho, depilação/caleiro, descarne, divisão, desencalagem, purga e píquel. Saravanabhan *et.al.* (2004) realizou estudos que mostram que métodos convencionais de processamento de ribeira, curtimento e acabamento são conhecidos por contribuir com mais de 98% do total de poluentes provenientes do processo de produção do couro. Após a ribeira, a pele está pronta para receber o agente curtente que promove a estabilização da estrutura do material. Somente após a etapa de curtimento, a pele é denominada couro. Quando o curtimento é realizado com cromo, o couro é chamado de “wet-blue” devido sua coloração azul e elevada umidade no material. Quando o couro passa pela etapa de curtimento, ele está

pronto para a fase de acabamento em que pode ser dividida em três etapas: acabamento molhado ou recurtimento, pré-acabamento e o acabamento propriamente dito.

Considerando que o efluente utilizado neste trabalho é proveniente de uma empresa que processa couro wet-blue, serão detalhadas as etapas a partir do acabamento molhado conforme descrito por Kanagaraj *et.al.* (2015) e Rao *et.al.* (2002). As operações de acabamento molhado são: recurtimento, tingimento e engraxe, com a principal finalidade de conferir cor e melhorar as propriedades físico-químicas de couro. O pré-curtimento e demais operações de curtimento contribuem com aproximadamente 57% do consumo de água, enquanto as lavagens representam aproximadamente 35% do total de água no processamento de couro.

Gutterres (2016) descreve as etapas de acabamento molhado, ou recurtimento, da seguinte maneira, podendo ser realizadas em sequência ou simultaneamente:

a) Desacidulação (após lavagem): é o procedimento em que se ajusta o pH do couro a fim de abrandar sua carga catiônica;

b) Recurtimento: é a etapa na qual se definem as características físico-mecânicas (resistências físicas, maciez, elasticidade, enchimento) e as relacionadas à flor (poro e tato).

c) Tingimento: é a etapa de coloração do couro a fim de adequar sua cor e aspecto, igualizar e uniformizar a peça;

d) Engraxe: tem a finalidade de proporcionar maciez, resistência à tração, impermeabilidade, flexibilidade, toque e elasticidade ao couro através do emprego de óleos e auxiliares de engraxe.

Após realizado o recurtimento, conforme Gutterres (2016), ocorrem as etapas de eliminação de água por ação mecânica e secagem, além das etapas de pré-acabamento, conforme citadas:

a) Enxugamento e estiramento: ambas as operações visam eliminar o excesso de água, abrir e alisar o couro;

b) Secagem: há diversos sistemas de secagem que variam conforme suas particularidades e vantagens;

c) Recondicionamento ou umectação: consiste na reposição de água a fim de se executar o trabalho mecânico de amaciamento sem afetar as fibras (está em desuso);

d) Grampeamento: secagem do couro estirado em grades para completar a secagem e retirar excesso de elasticidade causando aumento de área;

e) Amaciamento: etapa na qual a peça de couro é colocada na máquina de amaciar que executa um movimento vibratório a fim de realizar o efeito mecânico de deslizamento das fibras engraxadas para amaciamento;

f) Impregnação: é a aplicação de determinados produtos como resinas, penetrante e água, a fim de estimular a aderência da flor com a camada reticular nos casos em que os couros apresentam flor solta ou com tendência a soltar;

g) Aplicação de estuco: é a etapa na qual se aplicam determinados produtos a fim de realizar a correção de imperfeições no couro;

h) Lixamento e desempoamento: é realizada tanto no lado da flor como do carnal. A etapa de lixamento serve para corrigir, atenuar imperfeições, diminuir o tamanho dos poros da flor, ou para baixar as felpas da raspa. O desempoamento consiste na retirada do pó para permitir a aplicação de acabamento ao couro.

2.3.1. Acabamento

O acabamento praticamente constitui a última etapa do processamento, de acordo com estudos apresentados por Gutterres *et.al.* (2015). São aplicadas composições de produtos sobre a flor do couro por meio de pistolas ou equipamento especial. A principal finalidade do acabamento é a de melhorar o aspecto e servir, ao mesmo tempo, como proteção para o couro.

2.4. Produtos aplicados nas etapas de acabamento molhado e acabamento do couro

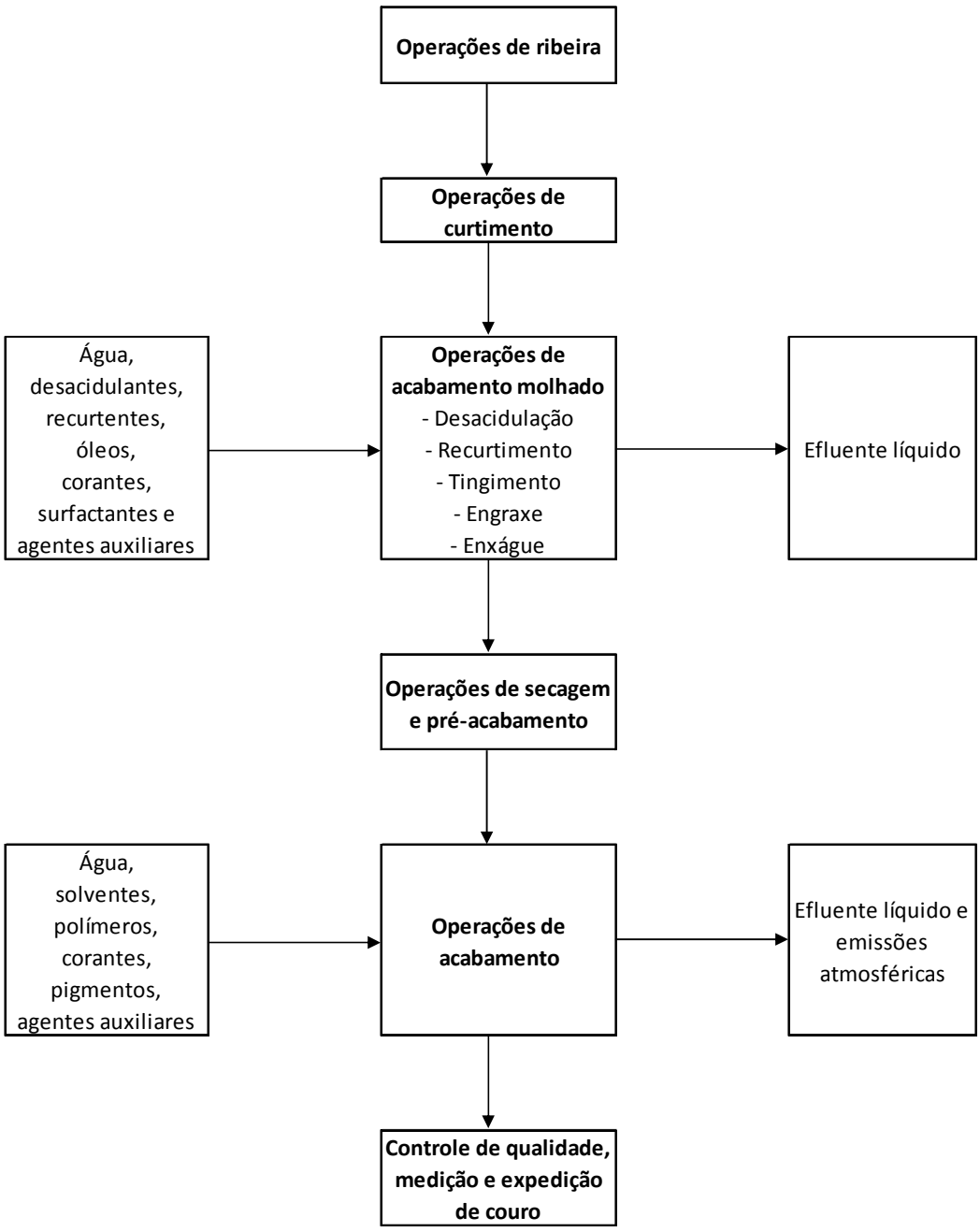
Dotro *et.al.* (2012) cita em seus estudos que as quantidades dos produtos químicos, o tipo e a quantidade de efluentes gerados mudam de acordo com as operações empregadas em cada curtume, ou seja, poderá ser um curtume em que realiza desde o processo de ribeira (processo completo) ou apenas a operações a partir de "wet-blue", onde há as etapas de pós-curtimento e operações de acabamento.

Os curtumes de pós-curtimentos, quando comparados aos de processos de ribeira, não geram carga orgânica demasiadamente elevada nos efluentes, porém suas

características podem ser igualmente prejudiciais ao meio ambiente em decorrência de descarte de efluentes incorretamente, conforme exposto por Lofrano *et.al.* (2013).

Na Figura 5 é apresentado um fluxograma simplificado em que são destacadas as operações de acabamento molhado e acabamento final com indicações dos insumos químicos adicionados e efluentes líquidos.

Figura 5 - Fluxograma simplificado do processamento do couro com indicação dos insumos químicos adicionados nas operações de acabamento



2.4.1. Óleos

A etapa de engraxe é definida por Dixit *et.al.* (2015) como etapa em que o óleo é habitualmente aplicado na pele, antes do processo de secagem, a fim de repor o óleo natural perdido durante a etapa de depilação, caleiro e curtimento. O engraxe confere maciez ao couro, de acordo com Santos *et.al.* (2006), pois as fibras são envolvidas com camada de óleo evitando aglutinação após a secagem, resultando em flexibilidade, maleabilidade, elasticidade e enchimento ao couro. Esta penetração, conforme descrito por Mancopes *et.al.* (2011), ocorre na forma de emulsão, em que, após o atravessamento, os materiais engraxantes ficam depositados entre as fibrilas do couro, tendo sua parte apolar orientada para a parte apolar a proteína e a parte polar da mesma forma. O engraxe é fixado através da quebra da emulsão com o emprego de produtos com características ácidas, promovendo uma série de interações como:

- reação entre os sítios ativos de óleo com os do colágeno;
- coordenação destes grupos frente a complexos de cromo e recurtentes já existentes;
- deposição de matéria graxa sobre as fibras.

Fuck (2008) descreve as substâncias de engraxe como constituídas de componentes hidrofóbicos e hidrofílicos. Os componentes hidrofóbicos são a porção emulgável do sistema em que sua matéria-prima pode ser de origem biológica ou não biológica. Os componentes hidrofílicos são responsáveis pela emulsibilidade do sistema em água e são constituídos por emulgadores sintéticos e não iônicos, e, em alguns casos, catiônicos, usados individualmente ou combinados, ou ainda por óleos auto-emulsionantes, produzidos através da conversão química (sulfonação) dos óleos sintéticos, animais ou vegetais

2.4.2. Corantes e Pigmentos

Em estudos de Menda *et.al.* (2011), os pigmentos e corantes são definidos como substâncias que quando aplicadas a um material lhe conferem cor. A principal diferença entre pigmentos e corantes é que, quando aplicados, os pigmentos são insolúveis e os corantes são solúveis. Outro diferencial entre os dois produtos diz respeito à cobertura: quando se usa o pigmento, ele promove simultaneamente a cobertura, a opacidade, o tingimento e a cor; o corante só promove o tingimento, sem proporcionar cobertura.

Os corantes são adicionados ao processo para conferir ao couro características sensoriais de cor na superfície e no interior do material. Conforme apresentado por Piccin *et.al.* (2012) e Menda *et.al.* (2011), esta etapa, realizada em meio aquoso durante o processo de acabamento molhado, é responsável por um volume considerável de efluente contendo concentrações residuais de corantes. Eles são absorvidos pelo couro por adsorção, dissolução, retenção mecânica ou por ligações químicas iônicas ou covalentes.

Os pigmentos com aplicação industrial, conforme estudos apresentados por Winter (2014), são analisados de acordo com características físicas, químicas e físico-químicas como grau de moagem, tamanho da partícula, poder de cobertura, poder corante, tensão superficial, solidez e estabilidade. Estas características determinam brilho, intensidade da cor, além de evitar dispersões de pigmentos quando em mistura com produtos químicos ou soluções aquosas durante o processamento do couro. A cobertura que o pigmento dá ao material é determinada pelo índice de refração e dispersão das partículas em que quanto maior a diferença do índice de refração do pigmento e do ligante empregado, maior será o poder de cobertura resultante.

2.4.3. Recurtentes

O uso de recurtentes, como visto em estudos de Reich *et.al.* (1999), tem a finalidade de preenchimento da estrutura através da penetração através do gradiente de concentração e ação mecânica em que há ligação estrutural ao colágeno fechando a estrutura e conferindo enchimento à pele. A pele requer o fechamento dos macroporos para deixar os elementos estruturais de colágeno afastados, melhorando as propriedades mecânicas e o toque ao couro.

Silva *et.al.* (2005) e Silva *et.al.* (2007) realizaram estudos com materiais recurtentes alternativos aos sais de cromo, utilização mais difundida hoje em dia. Eles mostraram que polímeros acrílicos, como poliacrilatos, e colágeno modificado são alternativas de materiais com apelo ecológico de grandes destaques para aplicação no recurtimento de peles.

2.4.4. Emulgadores

Emulgadores são produtos agentes de emulsificação amplamente utilizados nos processos de lubrificação de couros. Santos *et.al.* (2006) realizou estudos que mostraram que os processos de lubrificação são, normalmente, realizados em meio aquoso em que o óleo, agente lubrificante, é transportado para o interior do couro em forma de emulsão. Esta emulsão formada pode ser óleo em água, em que a água é a fase externa ou contínua, ou água em óleo, no qual o óleo é a fase contínua.

Os produtos químicos agentes de emulsificação utilizados podem ser de origem biológicas (óleos e gorduras vegetais ou animais e ceras) ou não biológicas (ceras parafínicas, óleos minerais, hidrocarbonetos processados, ésteres e ceras de ácidos graxos sintéticos, álcoois graxos e alquilbezenos), conforme estudos de Santos *et.al.* (2006).

2.4.5. Solventes

Para realização e solubilização de produtos nas etapas de processamento do couro é necessário a escolha de solventes específicos para processos específicos, considerando parâmetros como viscosidade, polaridade, pressão de vapor, inflamabilidade e odor.

Winter (2014) descreve que a fase de acabamento com base solvente orgânico apresenta secagem rápida por ter elevada taxa de evaporação, quando comparado com solventes aquosos, apresentando melhor nivelamento enquanto os solventes aquosos, por necessitarem de mais energia para evaporação, são necessárias altas temperaturas. Assim, acabamentos isentos de solventes possuem uma qualidade superior e solventes aquosos necessitam de um controle nos parâmetros de processos muito mais rigorosos.

2.4.6. Polímeros

Estudos apresentados por Sundar *et.al.* (2006) e Xu *et.al.* (2013) mostram que o couro possui propriedades únicas como resistência, durabilidade, transpiração, elasticidade, plasticidade, conforto de impacto, isolante de calor, resistência à água, deslizamento e rigidez. Desta forma, é difícil encontrar produtos sintéticos que substituam este material. Como há escassez de produto em couro de boa qualidade para

atender a demanda de mercado, é necessário aplicar técnicas a fim de aprimorar os couros de menor qualidade. Assim, são utilizados polímeros, para cobertura da superfície do couro no processo de acabamento, com a finalidade de mascarar defeitos naturais do couro, modificar a tonalidade, aparência, tonalidade, melhorar suas propriedades físicas e ocultar defeitos ou irregularidades na pele.

Os polímeros mais empregados, conforme estudos realizados por Winter (2014), para aplicação nas etapas de acabamento, são resinas ou ligantes, produtos responsáveis pela formação de filmes de acabamento e têm como principais funções garantir as resistências físicas do acabamento e servir como suporte para pigmentos e auxiliares. Cada substância aplicada para obtenção de ligantes polimerizados, dependendo de suas características, irá conferir resistência à ruptura, elasticidade, extensibilidade à dilatação pela água e solventes orgânicos. Podem ser utilizados polímeros de diferentes monômeros como ácido acrílico, ácido metacrílico e acrilonitrila individualmente ou combinados com outros polímeros.

2.5.Análise de Variância (ANOVA) de fator único com teste Tukey

Henson *et.al.* (2015) define a análise de variância (ANOVA) como um tipo de modelo linear geral adequado para fatoriais, em que há interesse nos principais efeitos e interações entre um ou mais fatores ou ainda, três ou mais grupos. A ANOVA assume uma covariância de erro como uma correlação induzida por medidas repetidas sobre o mesmo assunto, ou uma variância não homogênea em todas as condições, sendo uma das hipóteses em análise de variância a independência das observações.

Wang *et.al.* (2014) descreve a metodologia da ANOVA considerando um experimento onde "m" tratamentos são aplicados e há "n_i" indivíduos que receberam o tratamento i, sendo i=1,...,m. Denota-se X_{ij} como variáveis de saída de j indivíduos no tratamento i. Assume-se que X_{ij} satisfazem o modelo ANOVA:

$$X_{ij} = \mu_i + \varepsilon_{ij} \quad (4)$$

Onde ε_{ij} são independentes com $\varepsilon_{ij} \sim N(0,\sigma_i^2)$ e μ_i e σ_i são desconhecidos para j=1,..., n_i, i=1,..., m.

A variável F na ANOVA, descrita por Montgomery e Runger (2009), representa o valor estatístico do teste. É definida em $F_{calculado} > F_{crítico}$ rejeitando-se a hipótese, ou seja, existem diferenças estatísticas significativas entre as variáveis, enquanto que quando $F_{calculado} < F_{crítico}$ não se rejeita nenhuma hipótese, pois não há evidências que comprovem que os resultados estatísticos apresentem diferença.

A descrição de fator único é explicada por Brown *et.al.* (2005), método também chamado de método das diferenças significativas honesta, destinando-se a fazer comparações entre os pares, enquanto se mantém a taxa de erro de nível α pré-estabelecida. Existem k(k-1)/2 combinações possíveis. Esta análise estatística é geralmente utilizada nos casos em que existe o mesmo número de observações em cada grupo, porém também é possível utilizar com o tamanho de grupos desiguais.

O teste Tukey é um teste adequado para uma vasta gama de situações, embora utilize um único valor crítico em todas as comparações. Anjos (2016) afirma que este teste permite trabalhar com qualquer contraste entre duas médias de tratamentos baseando-se na diferença mínima significativa (DMS). A estatística do teste é dada por:

$$\Delta = q\sqrt{\frac{QMR}{r}} \tag{5}$$

Em que "q" é a amplitude total *studentizada* tabelada, "QMR" é o quadrado médio do resíduo e "r" é o número de repetições. O valor "q" depende do número de tratamentos e do número de graus de liberdade do resíduo. Também, em um teste de comparação entre médias, deve-se determinar um nível de significância α, normalmente utilizando-se valores entre 1% e 5%. Neste trabalho foi utilizado um nível de significância de 5%. Como o teste Tukey independe do teste F, é possível que, mesmo que o valor de $F_{calculado}$ seja significativo, não se encontrem significativas entre contrastes de média.

Materiais e Métodos

Neste capítulo serão apresentados os materiais e métodos utilizados neste estudo para realização dos experimentos e análise dos resultados de coagulação/floculação. Todos os experimentos foram realizados no Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente (LACOURO).

3.1. Materiais

As amostras de efluentes brutos utilizadas nos experimentos realizados neste estudo foram coletadas em 2014 no curtume Peles Pampa, localizado na cidade de Portão, no Rio Grande do Sul. O efluente foi coletado do tanque de homogeneização sem tratamento químico qualquer. O curtume processa couros a partir de couro wet-blue em operações de acabamento molhado até acabamento final. Esta empresa foi selecionada para coleta de efluentes por ser uma das empresas mais conceituadas e ambientalmente corretas no setor de curtumes e no tratamento de efluentes, além das etapas do processo de produção serem as mais comuns no Estado do Rio Grande do Sul. Conforme estudo do CICB (2013), no Brasil há 310 curtumes ativos em 69,4% do mercado coureiro é representado por empresas de acabamento, enquanto que curtumes de couro semi-acabado e couro curtido participam com 17,7% e 12,8%, respectivamente. Destes 310 curtumes, 48,1% estão localizados no Rio Grande do Sul. O tratamento de efluentes destes curtumes deve ser eficiente e sustentável.

O curtume Peles Pampa estava processando 6.000 couros bovinos diários em 2014 e sua estação de tratamento de efluentes recebendo todo o efluente líquido gerado no seu processo. A estação era composta por três etapas: tratamento primário, secundário e terciário. O tratamento primário compreende o tratamento físico-químico e o lodo gerado é desidratado por centrifugação. O secundário é tratamento com lodo ativado com aeração prolongada e desnitrifição anóxica e o tratamento terciário utiliza novamente tratamento físico-químico e decantação. O tratamento na ETE possibilita o reuso total da água sem prejuízos ao processo produtivo.

Primeiramente foram coletados 60 L de efluente bruto contendo uma carga elevada de poluentes em janeiro/2014. Em uma segunda etapa foram coletados mais 60 L de efluente do mesmo local em junho/2014, porém este apresentava uma carga poluente inferior à primeira amostra. Além deste 120 L de efluentes, na segunda coleta, em junho/2014, também foram coletados 20 L de efluente provenientes somente das operações de acabamento (aplicação de produtos para formação de filmes de revestimento na superfície do couro), tendo esta coleta o objetivo de comparação de resultados de eficiência dos coagulantes/floculantes em diferentes características dos efluentes de um mesmo processo.

As amostras dos taninos vegetais utilizados neste estudo foram obtidas com a empresa TANAC SA, com localização na cidade de Montenegro/RS. Esta empresa tem sua produção direcionada aos taninos provenientes da acácia negra (*Acacia mearnsii*), árvore abundante no Rio Grande do Sul. Os taninos modificados são produzidos para curtimento e recurtimento para a indústria do couro, para tratamento de águas de abastecimento e de efluentes industriais, além de uso como condicionadores de lama para perfuração de poços de petróleo, adesivos para madeira, etc.

Foram utilizados 5 tipos de taninos vegetais: Tanfloc SM, Tanfloc SH, Tanfloc SE, Tanfloc SG e Tanfloc POP. O objetivo de estudar previamente estes 5 tipos de taninos consistiu em verificar os melhores resultados com o uso individual de cada produto, a fim de analisar a eficácia de cada um como uma opção de substituição dos coagulantes convencionais (sulfato de alumínio) por estes materiais orgânicos biodegradáveis, além de testar o uso juntamente com sulfato de alumínio. Os taninos utilizados são polímeros catiônicos de baixa massa molecular obtidos a partir da acácia negra. São efetivos em faixas de pH de 4,5 a 8,0 sem consumir a alcalinidade do meio, mantendo o pH praticamente constante.

Foram preparadas suspensões aquosas, com concentração de 24.000 ppm, dos taninos vegetais (Tanfloc SH e SG) e sulfato de alumínio, que estavam em estado sólido, enquanto os taninos (Tanfloc SM, SE e POP) que já estavam em estado líquido foram adicionados diretamente aos ensaios.

3.2. Métodos

Os ensaios de coagulação/floculação foram realizados através de teste de jarros (*Jar Test*), onde as unidades de tratamento químico podem ser simuladas em escala laboratorial. Ao realizar testes de jarros, chega-se a indicações sobre dosagens de coagulantes, velocidades de mistura, floculação e condições de sedimentação. Projetos e operações de estações de tratamento são iniciados a partir dos resultados ótimos obtidos avaliando informações corretas sobre o coagulante mais adequado para determinado tipo de efluente e flocos resultantes.

Foram realizadas três etapas experimentais para os ensaios de clarificação. A primeira para teste dos produtos químicos empregados individualmente como coagulante/floculante visando analisar as dosagens ótimas de cada produto no efluente empregado. Na segunda etapa foram testados os coagulantes/floculantes com os melhores resultados da primeira etapa em um efluente que continha menor carga orgânica que o primeiro a fim de comparar a influência de carga orgânica no efluente. Em uma terceira etapa foram utilizados os taninos com melhor eficiência de remoção da primeira etapa combinados com sulfato de alumínio. O intuito desta etapa foi analisar a influência de cada um dos produtos químicos na remoção de parâmetros verificados em diferentes efluentes: efluente de curtume com elevada carga orgânica, efluente de curtume com menor carga orgânica e efluente de acabamento.

3.2.1. Experimentos para teste de Taninos e Sulfato de Alumínio individualmente

Inicialmente foram realizados 6 séries de ensaios com o efluente de maior carga orgânica (E1), para teste de uso individual dos 5 taninos e do sulfato de alumínio. Em cada série foram testadas 6 dosagens (Tabela 1) de tanino ou sulfato em *Jar Test* em béqueres de 1 L para análise da clarificação.

Tabela 1 - Concentrações de coagulante/floculante (uso individual) no efluente sob tratamento em *Jar Test*

Concentração 1	480 ppm
Concentração 2	960 ppm
Concentração 3	1440 ppm
Concentração 4	1920 ppm
Concentração 5	2400 ppm
Concentração 6	2880 ppm

Em cada béquer foram colocados 600 mL de efluente e deixados sob agitação por 30 minutos a uma velocidade de 50 rpm para sua homogeneização. Após, foram adicionadas as preparações de taninos e sulfato de alumínio nas dosagens estipuladas. Prosseguiu-se com agitação a 150 rpm durante 20 minutos, quando suspensa a agitação, deixou-se em repouso por 60 minutos para sedimentação dos flocos, que se concentraram no lodo formado.

Foram coletadas amostras do líquido clarificado e verificado o volume de lodo compactado no fundo do recipiente a fim de observar as características de assentamento do lodo formado. Nas amostras de sobrenadante foram avaliados parâmetros de remoção de cor, turbidez e de carbono orgânico total (COT).

Após verificados os melhores desempenhos com os taninos utilizados nos ensaios com o efluente de maior carga orgânica, foram realizadas 3 séries de ensaios com o efluente de menor carga (E2), empregando 6 concentrações diferentes dos dois taninos, Tanfloc SH e Tanfloc SM, que apresentaram os melhores resultados anteriores, e sulfato de alumínio. Os ensaios em *Jar Test,* a coleta do líquido clarificado e análises foram feitas da mesma forma dos ensaios descritos para o efluente E1.

3.2.2. Experimentos para teste das Combinações de Taninos Vegetais e Sulfato de Alumínio

O objetivo destes ensaios foi testar as combinações de tanino e sulfato de alumínio para os vários efluentes coletados. Foram realizadas 6 séries de ensaios com os taninos vegetais TSH e TSM e com sulfato de alumínio para 5 combinações de

dosagens. Os efluentes utilizados foram: efluente bruto com elevada carga orgânica (E1), efluente bruto com menor carga orgânica (E2) e efluente de acabamento (EA). Foram feitas duas séries de ensaios com cada efluente e utilizados os taninos TSH e TSM que apresentaram melhores resultados nos ensaios nos efluentes com maior carga orgânica (E1) nas melhores concentrações verificadas estatisticamente, conforme Tabela 2. A cada béquer foram adicionados 600 mL de efluente e deixados sob agitação por 30 minutos a uma velocidade de 50 rpm para homogeneização. Após, foi adicionada a solução aquosa do coagulante sulfato de alumínio ao efluente estudado, nas concentrações estipuladas (Tabela 2), e deixado sob agitação a 150 rpm durante 5 minutos e em seguida, foi adicionado Tanfloc SH ou SM e deixado sob agitação a 150 rpm durante 15 minutos também nas concentrações estipuladas (Tabela 2). Quando suspensa a agitação, permaneceu em repouso por 60 minutos para sedimentação dos flocos.

As combinações de tanino e sulfato de alumínio obedeceram às proporções na composição de sulfato de alumínio e tanino de 12,5%, 25%, 50%, 75% e 87,5%, e dosagens conforme a Tabela 2.

Tabela 2 - Concentrações de sulfato de alumínio e taninos (uso combinado) no efluente sob tratamento em *Jar Test*

	COAGULANTE/FLOCULANTE		
CONCENTRAÇÕES	**Sulfato de Alumínio**	**Tanino**	**Total**
1	240 ppm	1680 ppm	1920 ppm
2	480 ppm	1440 ppm	1920 ppm
3	960 ppm	960 ppm	1920 ppm
4	1440 ppm	480 ppm	1920 ppm
5	1680 ppm	240 ppm	1920 ppm

Após 60 minutos para sedimentação dos flocos, as coletas do líquido clarificado e análise foram feitos da mesma forma dos ensaios descritos para o efluente de maior carga (E1).

3.3. Métodos Analíticos

A sedimentação de lodo resultante dos ensaios realizados foi observada através de inspeção visual considerando a compactação do material, as características do material gerado e facilidade de compactação e sedimentação. Após o período de repouso definido, foi verificada a altura final do lodo, assim como o volume final resultante, o qual foi expresso em % do volume total (600 ml) do efluente sob tratamento, mas sem avaliação estatística dos resultados.

Os efluentes brutos E1, E2 e EA foram analisados, assim como os efluentes clarificados dos experimentos, para cálculo das remoções de cor, turbidez e de carbono orgânico total (COT).

Para verificação da remoção de cor foi utilizada a técnica de varredura em espectrofotômetro de UV/VIS Thermo Scientific modelo Genesys 10S na faixa de 250 a 800 nm. As análises de remoção de cor nos sobrenadantes foram realizadas em triplicata e o valor final foi resultante das médias registradas. Como "branco", foi utilizada uma cubeta com água destilada.

Os resultados de turbidez foram obtidos através de um turbidímetro de bancada ISO da marca Hanna Instruments, modelo HI 88713. A calibração do equipamento foi feita utilizando solução padrão fornecida pelo fabricante. As análises dos clarificados foram feitas em triplicata e o valor final obtido resultante foi a média dos valores detectados.

A determinação da quantidade de carbono orgânico total (COT) nas amostras do sobrenadante coletadas foi feita em um analisador de carbono da marca Shimadzu de modelo TOC-5000A. Os resultados foram obtidos a partir de análises dos clarificados em quintuplicata e os valores utilizados neste estudo resultam da média dos valores verificados. Foram tabelados os resultados de carbono orgânico total e carbono inorgânico para análise estatística, porém, como estes resultados não influenciaram nas tomadas de decisão por não apresentarem diferença estatística entre estes, e seus valores estão implícitos nos valores de COT, as discussões dar-se-ão acerca do COT, mas serão apresentados nas análises estatísticas.

3.4. Análise Estatística dos Resultados

Os resultados verificados nas análises de remoção de cor, turbidez, carbono total, carbono inorgânico e carbono orgânico total foram avaliados estatisticamente a partir da análise de variância ANOVA e a diferença entre as médias foram validadas através de Teste de Tukey para comparação e verificação se eram significativamente diferentes ou não. Quando ocorreram situações com dois bons resultados, foi optado por escolher a amostra que apresentava menor dosagem de coagulante/floculante.

Resultados e Discussões

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos nos ensaios deste estudo, assim como a discussão dos mesmos.

4.1. Características e análise dos efluentes coletados

A seguir serão discutidos os resultados obtidos nas análises realizadas nos efluentes brutos com carga orgânica elevada, com menor carga orgânica e o efluente de acabamento (Tabela 3).

Tabela 3 – Características dos efluentes do curtume

Efluente	Análise		
	COR (UA)	TURBIDEZ (NTU)	COT (mg/L)
Efluente Bruto com maior Carga Orgânica (E1)	491	2400	622
Efluente Bruto com menor Carga Orgânica (E2)	485	260	276
Efluente de Acabamento (EA)	199	130	426

O efluente de maior carga orgânica é assim verificado pela elevada turbidez e elevada quantidade de carbono orgânico total (COT), concluindo que há um grande volume de material em suspensão. Conforme foi informado, esta diferença se deu em decorrência de uma alteração do processo no curtume, em que houve maior adição de pigmentos e químicos durante o processo.

Pode-se verificar que o efluente de acabamento, mesmo sendo um efluente proveniente de um processo com contaminação de pigmentos e corantes, apresentou uma quantidade reduzida de cor em comparação com os efluentes finais, que mostram similaridade em seus valores, isto porque o efluente de acabamento é em grande parte resultante de lavagem de máquinas e menos de descargas de banhos de processo. Apesar da quantidade de cor ser inferior no efluente de acabamento, pode-se observar que a carga orgânica total (COT) neste efluente é maior do que o efluente bruto de menor

carga orgânica e analisando a baixa turbidez do efluente de acabamento, conclui-se que a maior parte da carga orgânica está solubilizada no meio.

4.2. Experimentos de clarificação com taninos e sulfato de alumínio individualmente

Serão abordados os resultados do tratamento utilizando individualmente sulfato de alumínio e os taninos vegetais Tanfloc SM, Tanfloc SH, Tanfloc SE, Tanfloc SG e Tanfloc POP nos efluentes brutos com maior carga orgânica (E1). Serão discutidos os resultados das análises realizadas através dos dados obtidos nas análises de remoção de cor, turbidez, COT. Os volumes de lodo relacionados constam para análise qualitativa comparativa dos resultados.

4.2.1. Análise da clarificação do efluente com maior carga orgânica

Foram testados os taninos vegetais fornecidos pela empresa TANAC SA, além do sulfato de alumínio, com o intuito de verificar os coagulantes/floculantes com melhor eficiência no efluente com elevada carga orgânica. Serão abordados os resultados das análises estatísticas realizadas através dos dados obtidos nas análises de remoção de cor, turbidez e COT. Como os valores de carbono inorgânico e carbono total impactam seus resultados nos valores de COT e, analisando estatisticamente, não houve diferenças estatísticas conclusivas, as discussões foram baseadas nos resultados de cor, turbidez e COT. Os volumes de lodo relacionados constam para análise qualitativa comparativa dos resultados.

Nos experimentos com adição do **sulfato de alumínio**, observou-se coagulação/floculação no efluente. Após manter em repouso a mistura, os resultados foram percebidos nos 10 minutos iniciais. Visualmente, as amostras 4 e 5 apresentaram melhores resultados (Figura 6). Com a análise dos líquidos clarificados coletados, foram obtidos os resultados colocados na Tabela 4 e Gráfico 1.

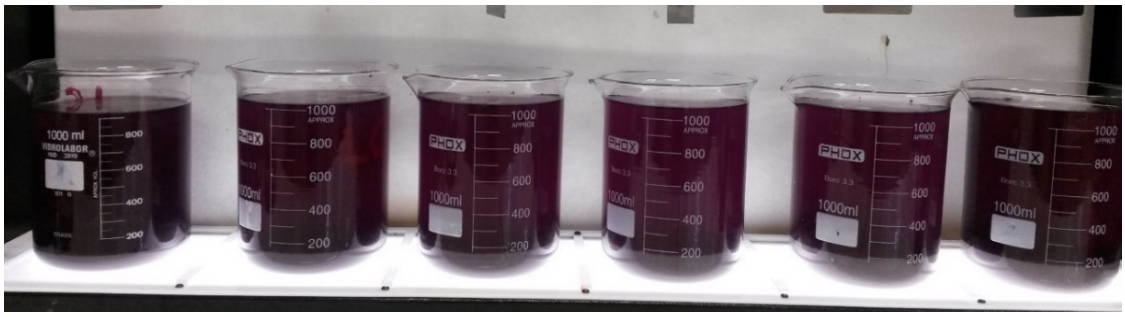


Figura 6 - Efluente E1 tratado com sulfato de alumínio, da esquerda para direita ensaios de SA E1 1 a SA E1 6

Tabela 4 – Resultados das análises de cor, turbidez, COT e lodo e respectivas remoções do efluente E1 clarificado por coagulação/floculação com sulfato de alumínio

Identificação	Concentração (ppm)	Parâmetro analisado (Unidade e Remoção %)							
		COR		TURBIDEZ		TOC		LODO	
		UA	%	NTU	%	mg/L	%	cm³	%
SA1	480	228	54%	80	97%	580	7%	196	16%
SA2	960	101	79 %	35	98%	880	-41%	277	22%
SA3	1440	105	78%	37	98%	546	12%	329	26%
SA4	1920	28	940%	33	99%	500	20%	364	29%
SA5	2400	111	77%	20	99%	512	18%	390	31%
SA6	2880	79	84%	9,8	100%	508	18%	372	30%

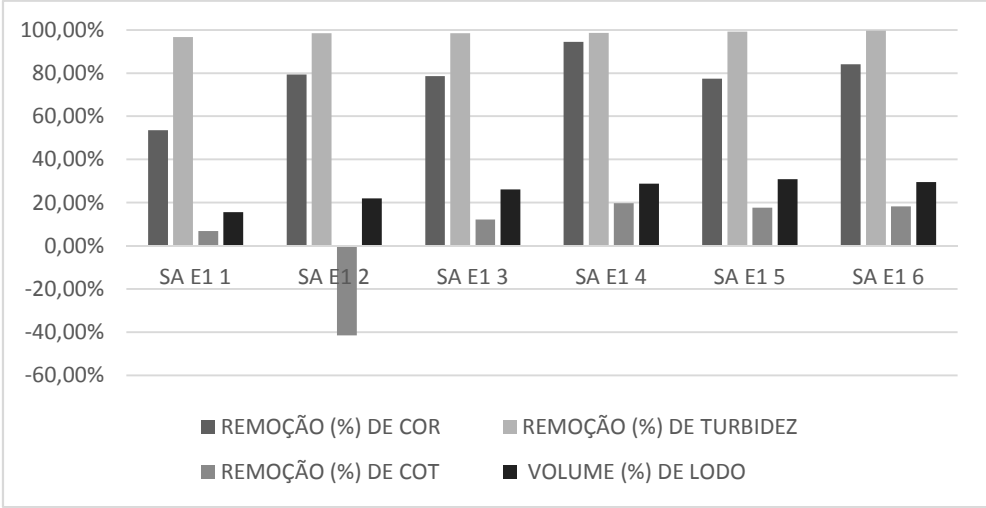


Gráfico 1 - Remoção (%) dos parâmetros analisados e formação de lodo para tratamento do efluente E1 com sulfato de alumínio nas concentrações testadas

Observou-se que quanto maior foi a dosagem de sulfato de alumínio, maiores foram a remoção de turbidez e a quantidade de lodo formado. A amostra 4, de concentração de 1.920 ppm de sulfato de alumínio, resultou em melhor remoção de cor, turbidez e maior remoção de COT, porém possui a terceira maior quantidade de lodo formado entre os seis experimentos.

Através da análise estatística ANOVA (ANEXO 1), verificou-se que a amostra 2, que possui concentração de 960 ppm, e que resultou em um aumento na quantidade de COT, é a única que apresenta diferença estatística entre todas as demais amostras em decorrência da saturação do meio com matéria orgânica. Para a remoção de cor, houve diferença estatística entre a amostra 1 e amostra 4, assim, resulta que a amostra 4, de concentração 1.920 ppm, apresentou melhor eficiência na remoção dos parâmetros estudados entre todas, comprovando as avaliações qualitativas iniciais, enquanto entre as demais amostras não foi verificada diferença estatística entre os resultados.

Os testes de clarificação com **TANFLOC SM** apresentaram decantação rápida e uniforme entre as amostras, sendo que as amostras 5 e 6 apresentaram melhores resultados visuais com sobrenadantes mais clarificados (Figura 7). Com a análise dos líquidos clarificados coletados, foram obtidos os resultados (Tabela 5 e Gráfico 2).

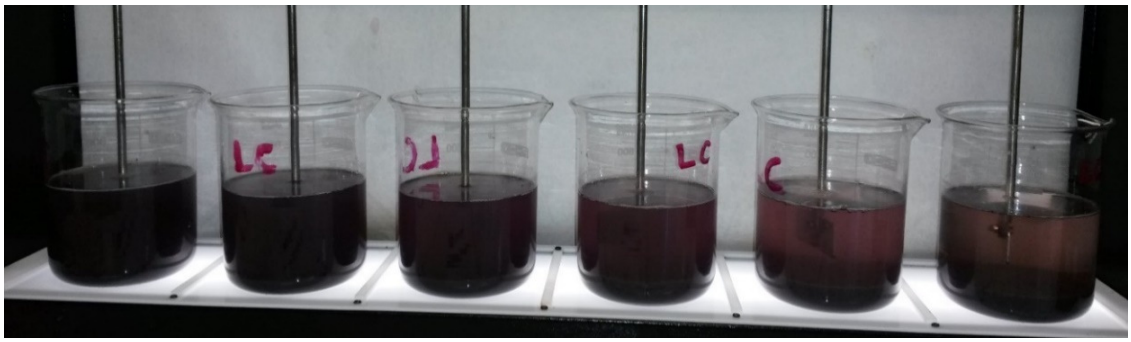


Figura 7 - Efluente E1 tratado com Tanfloc SM, da esquerda para direita com ensaios TSM E1 1 a TSM E1 6

Tabela 5 - Resultados das análises de cor, turbidez, COT e lodo e respectivas remoções do efluente E1 clarificado por coagulação/floculação com Tanfloc SM

Identificação	Concentração (ppm)	Parâmetro analisado (Unidade e Remoção %)							
		COR		TURBIDEZ		TOC		LODO	
		UA	%	NTU	%	mg/L	%	cm³	%
TSM1[a]	480	451	8%	340	86%	566	9%	173	14%
TSM2[a,b]	960	219	55%	250	90%	664	-7%	208	16%
TSM3[b,c]	1440	157	68%	130	95%	948	-52%	260	21%
TSM4[b,c]	1920	151	69%	70	97%	687	-10%	346	28%
TSM5[c]	2400	82	83%	28	99%	606	3%	363	29%
TSM6[c]	2880	84	83%	14	99%	702	-13%	330	26%

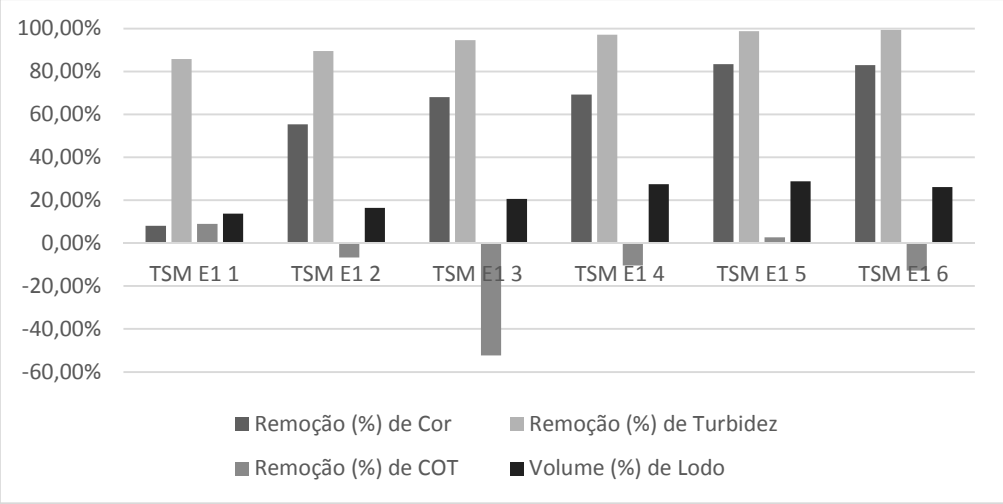


Gráfico 2 - Remoção (%) dos parâmetros analisados e formação de lodo para tratamento do efluente E1 com Tanfloc SM nas concentrações testadas

Analisando os resultados percebe-se que quanto maior foi a dosagem de Tanfloc SM, maiores foram a remoção de cor e turbidez e quantidade de lodo formado. Entre os valores tabelados, as amostras 5 e 6, de concentrações de 2.400 e 2.880 ppm de Tanfloc SM, resultaram em melhor remoção de cor, turbidez e pouco aumento nas taxas de COT, porém maiores volumes de lodo gerados. O aumento nas taxas de COT podem ser decorrentes de inconsistência analítica ou resultante do aumento de carga orgânica suspensa no meio.

Avaliando a remoção de cor (ANEXO 2), conclui-se que a amostra 1 foi a única que apresentou variação significativa em relação às demais amostras, por ter resultado

na menor remoção entre todos os demais valores (Tabela 10). Enquanto isso, a remoção de turbidez e COT mostram os melhores resultados nas amostras 4, 5 e 6, porém não é possível concluir diferença estatística entre estas amostras, logo, foram analisados novamente os resultados tabelados de remoção de cor e turbidez. Importante considerar que a amostra 5 e 6 apresentaram boa remoção de cor e turbidez, porém a amostra 5 apresentou pouca remoção de COT, enquanto a amostra 6 teve um aumento do COT no líquido clarificado. Importante ressaltar que os valores negativos em COT representam pontos de saturação de matéria orgânica suspensa no meio. Assim, as duas amostras, de concentrações 2.400 e 2.880 ppm, foram consideradas os melhores resultados deste ensaio.

Ensaios de coagulação com o **TANFLOC SH** apresentaram rápida decantação e efluentes clarificados, com as amostras 3 e 4 com melhores resultados visuais de clarificação (Figura 8). Com as coletas dos líquidos clarificados, foram obtidos os resultados (Tabela 6 e Gráfico 3).

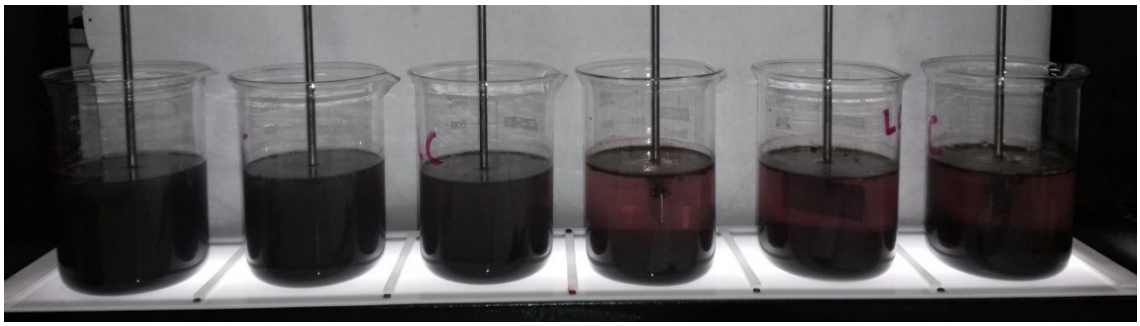


Figura 8 - Efluente E1 tratado com Tanfloc SH, da esquerda para direita com os ensaios TSH E1 1 a TSH E1 6

Tabela 6 - Resultados das análises de cor, turbidez, COT e lodo e respectivas remoções do efluente E1 clarificado por coagulação/floculação com Tanfloc SH

Identificação	Concentração (ppm)	Parâmetro analisado (Unidade e Remoção %)							
		COR		TURBIDEZ		TOC		LODO	
		UA	%	NTU	%	mg/L	%	cm³	%
TSH1[a]	480	490	0%	1100	54%	795	-28%	173	14%
TSH2[b]	960	133	73%	800	67%	474	24%	242	19%
TSH3[c]	1440	107	78%	400	83%	1145	-84%	294	23 %
TSH4[d,e]	1920	102	79%	21	99%	625	0%	283	22 %
TSH5[e]	2400	114	77%	45	98%	651	-5%	346	27%
TSH6[e]	2880	130	73%	27	99%	675	-8%	346	27%

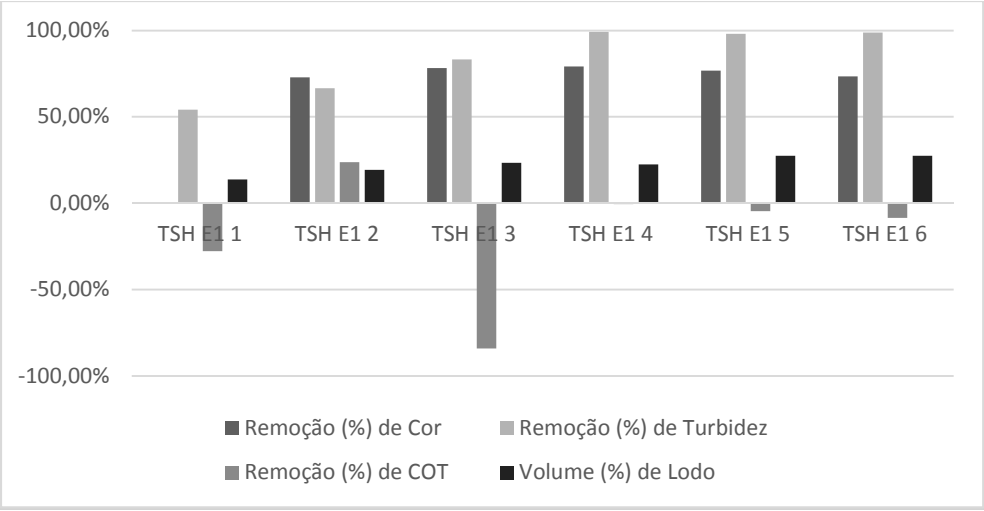


Gráfico 3 - Remoção (%) dos parâmetros analisados e formação de lodo para tratamento do efluente E1 com Tanfloc SH nas concentrações testadas

Apurando os resultados percebe-se que com aumento da dosagem de Tanfloc SH, a remoção de cor aumenta até atingir uma quantidade máxima de redução e, após, o percentual de cor passa a aumentar. O mesmo ocorre com a turbidez, porém esta, ao atingir um patamar, estabiliza-se, não variando consideravelmente. O aumento da dosagem acarretou em um aumento de volume de lodo com uma oscilação entre os valores de COT. Comparando os valores tabelados, a amostra 4, de concentração de 1.920 ppm de Tanfloc SH, resultou em melhor remoção de cor, turbidez e COT simultaneamente, e com valores intermediários de volumes de lodo.

Observou-se que os resultados com menor eficiência de remoção de turbidez (ANEXO 3), amostras 1 e 2, apresentam variação estatística em comparação aos demais resultados. Considerando a remoção de COT, é visto que a amostra 3 apresenta diferença entre as amostras 4, 5 e 6 em decorrência da elevação das taxas deste no efluente tratado, pois este é o ponto de saturação do meio com material orgânico suspenso. Assim, conclui-se que as amostras com melhores resultados são as amostras 4, 5 e 6 e verifica-se que seus valores são muito próximos, sendo considerados os melhores com o uso de Tanfloc SM no efluente E1.

O uso de **TANFLOC SE** apresentou rápida e uniforme decantação entre os efluentes tratados, não sendo possível verificar diferenças visuais entre os resultados

(Figura 9). Na Tabela 7 e Gráfico 4 estão os resultados obtidos a análise dos líquidos clarificados coletados.

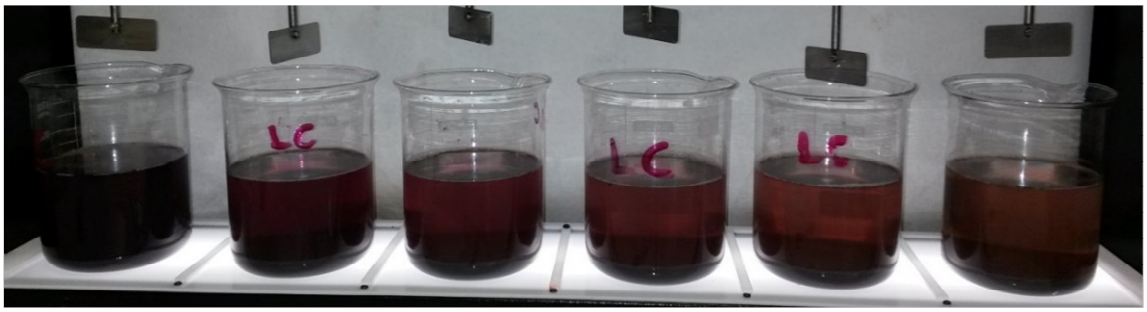


Figura 9 - Efluente E1 tratado com Tanfloc SE, da esquerda para direita com os ensaios TSE E1 1 a TSE E1 6

Tabela 7 - Resultados das análises de cor, turbidez, COT e lodo e respectivas remoções do efluente E1 clarificado por coagulação/floculação com Tanfloc SE

Identificação	Concentração (ppm)	Parâmetro analisado (Unidade e Remoção %)							
		COR		TURBIDEZ		TOC		LODO	
		UA	%	NTU	%	mg/L	%	cm³	%
TSE1[a]	480	148	70%	40	98%	531	15%	188	16%
TSE2[a]	960	206	58%	120	95%	1556	-150%	236	19%
TSE3[a,b]	1440	226	54%	200	92%	685	-10%	236	19%
TSE4[b]	1920	166	66%	350	85%	575	8%	251	19%
TSE5[c,d]	2400	195	60%	600	75%	815	-31%	236	18%
TSE6[d]	2880	205	58%	650	73%	684	-10%	220	17%

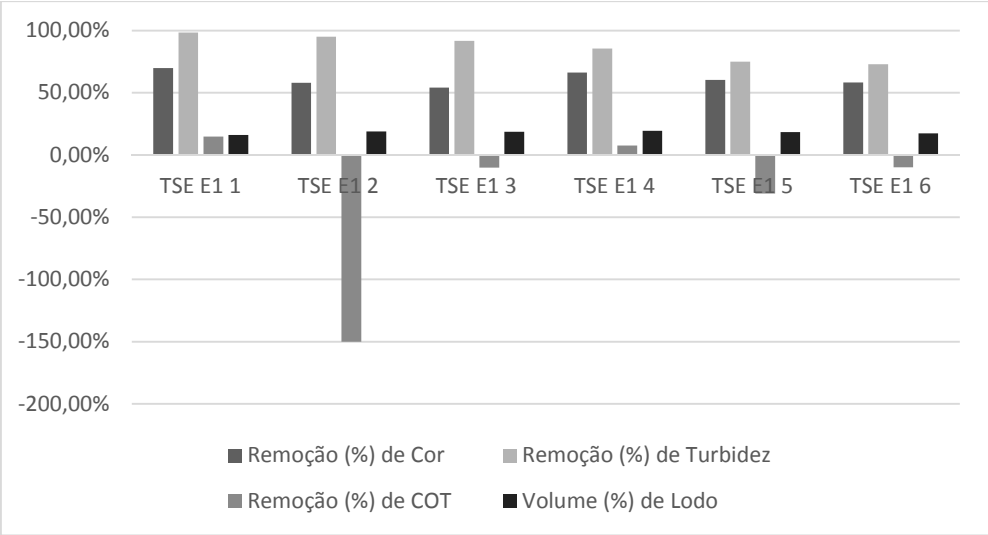


Gráfico 4 - Remoção (%) dos parâmetros analisados e formação de lodo para tratamento do efluente E1 com Tanfloc SE nas concentrações testadas

Averiguou-se que com aumento da dosagem de Tanfloc SE, ocorre um aumento de turbidez, pouca variação na quantidade de lodo formado e sem variação significativa entre os valores de remoção de cor, além de uma oscilação entre os valores de COT. O aumento da turbidez pode se dar ao aumento de sólidos suspensos no meio que não reagiram, ou reagiram rapidamente, com a matéria orgânica no efluente e o material residual elevou a turbidez do meio. Comparando os valores tabelados, a amostra 1, de concentração de 480 ppm de Tanfloc SE, resultou em valores mais satisfatórios.

Considerando a remoção de COT (ANEXO 4), percebe-se que a amostra 2 apresenta diferença estatística entre todas as demais por ter apresentado o valor mais elevado por ser a dosagem que mostra a saturação do meio com material orgânico. Assim, a amostra 1, de concentração 480 ppm, apresenta melhor resultado entre os ensaios realizados com este floculante.

A aplicação do **TANFLOC SG** apresentou características diferentes entre as concentrações utilizadas (Figura 10). Nos ensaios de 1 a 4 houve sedimentação quase completa enquanto os ensaios 5 e 6 mostraram sedimentação mais lenta, além de apresentar menor assentamento no lodo no ensaio 6. No ensaio 1 não houve variação visual quanto à remoção de cor. As amostras 3 a 6 apresentaram variação na cor do sobrenadante. Visualmente, as amostras de 2 a 4 apresentaram melhores resultados com menor volume de lodo depositado e um sobrenadante mais clarificado. Com a análise dos sobrenadantes coletados, temos os resultados da Tabela 8 e Gráfico 5.

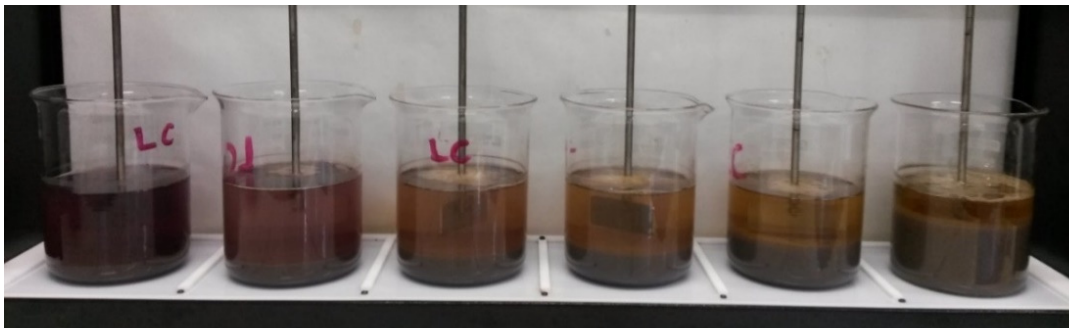


Figura 10 - Efluente E1 tratado com Tanfloc SG, da esquerda para direita com os ensaios TSG E1 1 a TSG E1 6

Tabela 8 - Resultados das análises de cor, turbidez, COT e lodo e respectivas remoções do efluente E1 clarificado por coagulação/floculação com Tanfloc SG

Identificação	Concentração (ppm)	Parâmetro analisado (Unidade e Remoção %)							
		COR		TURBIDEZ		TOC		LODO	
		UA	%	NTU	%	mg/L	%	cm³	%
TSG1	480	181	63%	40	98%	516	17%	236	20%
TSG2	960	141	71 %	18	99%	550	12%	283	23%
TSG3	1440	164	67%	26	99%	586	6%	361	29%
TSG4	1920	180	63%	50	99%	727	-17%	424	33%
TSG5	2400	201	59%	65	98%	787	-26%	534	41%
TSG6	2880	220	55%	150	94%	731	-17%	848	67%

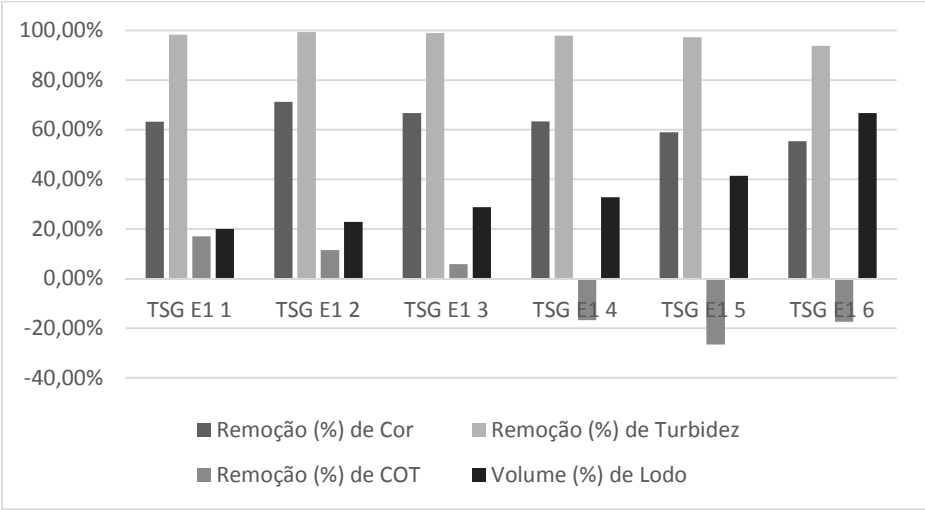


Gráfico 5 - Remoção (%) dos parâmetros analisados e formação de lodo para tratamento do efluente E1 com Tanfloc SG nas 6 concentrações testadas

Neste ensaio observou-se que com o aumento da dosagem de coagulante/floculante, a remoção de cor e turbidez atingem um patamar em 960 ppm e após inicia uma redução no percentual destas remoções. Quanto aos valores de COT, na concentração de 1.440 ppm há um percentual de remoção máximo atingido e, após saturação do meio, há um aumento de matéria orgânica suspensa que acarreta em acréscimo nos valores de COT. Quanto à formação de lodo em decorrência da remoção de material do meio.

Em relação à remoção de COT (ANEXO 5), avalia-se que há diferenças estatísticas entre dois grupos: as três primeiras amostras com menores concentrações e as três amostras com maiores concentrações. Desta forma, analisa-se a diferença estatística relacionada à turbidez e percebe-se que há uma variação entre as amostras 2 e 6. Então, conclui-se que a amostra 2, de concentração 960 ppm, apresenta melhor resultado entre todos os ensaios realizados com este floculante por apresentar uma melhor eficiência de remoção entre todos os parâmetros analisados, confirmando as análises visuais iniciais.

Os ensaios do efluente E1 com **TANFLOC POP** não apresentaram resultados visualmente significativos quanto à remoção de cor (Figura 11). Avaliando a clarificação do efluente, é possível perceber que as amostras 5 e 6 apresentaram maior remoção de turbidez. Os resultados dos parâmetros analisados nos líquidos clarificados estão descritos na Tabela 9 e Gráfico 6.

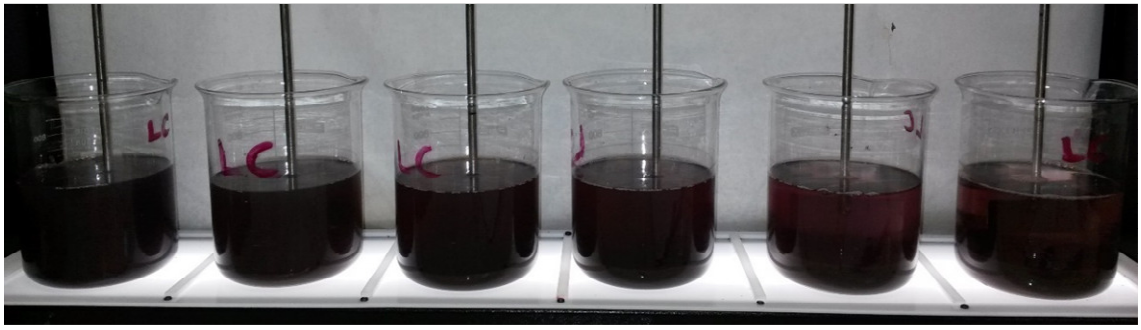


Figura 11 - Efluente E1 tratado com Tanfloc POP, da esquerda para direita com os ensaios TPOP E1 1 a TPOP E1 6

Tabela 9 - Resultados das análises de cor, turbidez, COT e lodo e respectivas remoções do efluente E1 clarificado por coagulação/floculação com Tanfloc POP

Identificação	Concentração (ppm)	Parâmetro analisado (Unidade e Remoção %)							
		COR		TURBIDEZ		TOC		LODO	
		UA	%	NTU	%	mg/L	%	cm³	%
TPOP1[a]	480	181	14%	40	90%	516	1%	236	11%
TPOP2[a,b]	960	141	46%	18	95%	550	4%	283	15%
TPOP3[a,b]	1440	164	64%	26	96%	586	5%	361	17%
TPOP4[a,b]	1920	180	58%	50	96%	727	-82%	424	21%
TPOP5[b]	2400	201	71%	65	99%	787	0%	534	27%
TPOP6[b]	2880	220	69%	150	99%	731	3%	848	27%

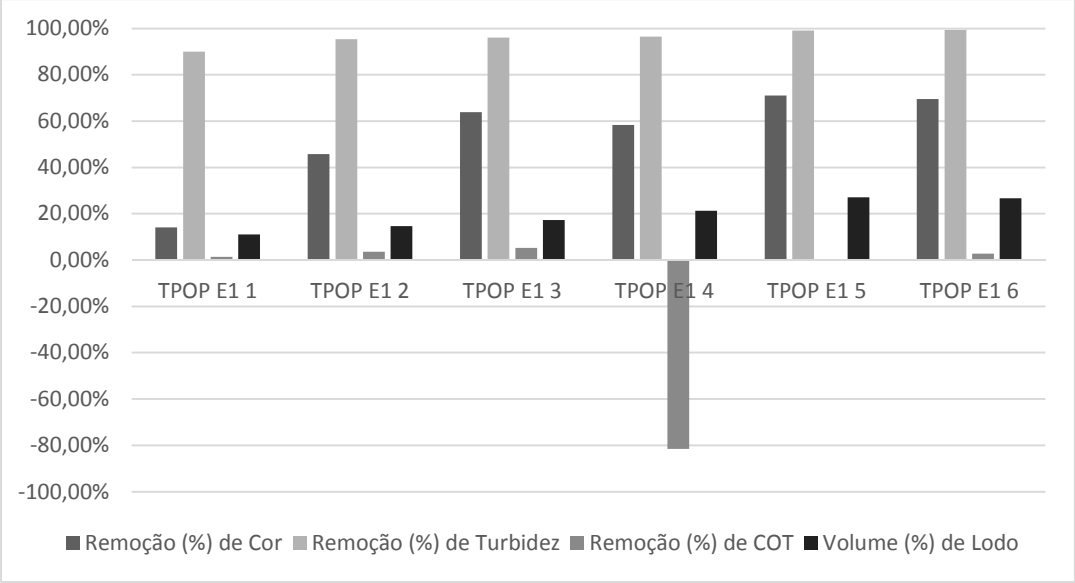


Gráfico 6 - Remoção (%) dos parâmetros analisados e formação de lodo para tratamento do efluente E1 com Tanfloc POP nas 6 concentrações testadas

Nos ensaios com o Tanfloc POP, é possível analisar que com aumento da dosagem de coagulante/floculante, há uma crescente remoção de cor, assim como um aumento na remoção de turbidez. Não houve uma variação significativa na remoção de COT, porém houve um pico de excesso deste verificado em 1.920 ppm podendo ser resultado de um erro analítico ou em decorrência de alguma reação química no meio. Houve um aumento crescente na quantidade de lodo, porém em uma quantidade pouco acentuada quando comparada com os demais taninos.

Analisando a remoção de COT (ANEXO 6), verifica-se uma diferença entre a amostra 4 e as demais amostras, porém isso pode ser resultante do valor analítico, onde houve um aumento nos valores de COT. Desta forma, analisando a diferença estatística relacionada à turbidez, percebe-se que há uma variação entre as amostras 5 e 6 com a amostra 1. Como a amostra 1 apresenta uma elevada turbidez, comparando com os demais resultados, conclui-se que as amostras 5 e 6, com concentrações de 2.400 e 2.880 ppm, apresentam melhores resultados entre todos os ensaios realizados com este floculante, confirmando as análises qualitativas visuais iniciais.

4.2.2. Análise estatística da clarificação do efluente com maior carga orgânica

A fim de encontrar os melhores coagulantes/floculantes a serem utilizados nas etapas seguintes de experimentos, foram comparados os melhores resultados obtidos nos ensaios.

Observando os resultados obtidos pelos percentuais de remoção dos parâmetros analisados (Tabela 10 e Gráfico 7), é possível verificar que a remoção de turbidez entre todos os coagulantes/floculantes utilizados apresentou valores muito próximos, assim como o volume de lodo formado.

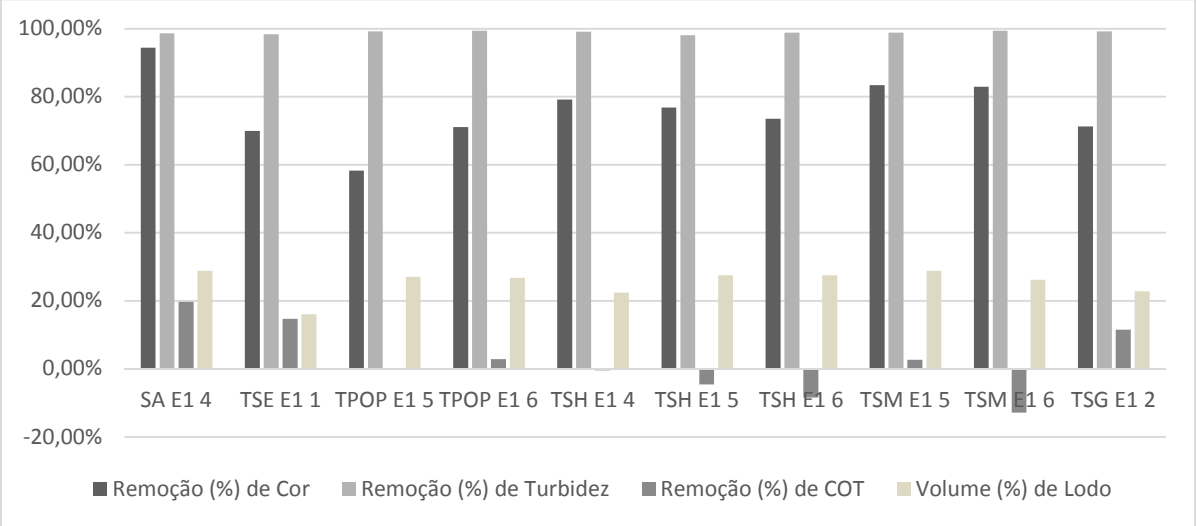


Gráfico 7 - Comparação de remoção (%) dos parâmetros analisados e formação de lodo dos melhores resultados dos experimentos de clarificação do Efluente E1

Tabela 10 - Comparação dos melhores resultados dos experimentos de clarificação do Efluente E1

Identificação	Concentração (ppm)	Parâmetro analisado (Unidade e Remoção %)							
		COR		TURBIDEZ		TOC		LODO	
		UA	%	NTU	%	mg/L	%	cm^3	%
TSE1	480	148	70%	40	98%	531	15%	188	16%
TSG2	960	141	71%	18	99%	550	12%	283	23%
SA4	1920	28	94%	33	99%	500	20%	363	29%
TSH4	1920	102	79%	21	99%	625	0%	283	22%
TSM5	2400	82	83%	28	99%	606	3%	363	29%
TSH5	2400	114	77%	45	98%	651	-5%	346	27%
TPOP5	2400	142	58%	20	99%	621	0%	361	27%
TSM6	2880	84	83%	14	99 %	702	-13%	330	26%
TSH6	2880	130	74%	27	99%	675	-8%	346	27%
TPOP6	2880	150	71%	14	99%	605	3%	361	27%

Considerando os valores de remoção de cor (ANEXO 7), o sulfato de alumínio apresenta maior remoção deste parâmetro, mas sem diferença estatística entre Tanfloc SH com concentração de 1.920 ppm e Tanfloc SM de 2.400 e 2.880 ppm, ou seja, também apresentaram bons resultados. Nestas condições, analisando o volume de lodo gerado, Tanfloc SH apresentou volume de lodo inferior quando comparado ao sulfato de alumínio e Tanfloc SM.

Observando-se a remoção de COT, o sulfato de alumínio novamente apresenta os melhores resultados aos demais valores, seguidos por Tanfloc SE na concentração de 480 ppm e Tanfloc SG na concentração de 960 ppm, porém, estes dois últimos, apesar de apresentarem maiores índices de remoção de COT, apresentaram pouca remoção de cor comparando ao Tanfloc SH e Tanfloc SM em todas as concentrações finais.

Logo, deu-se prioridade para escolha dos melhores coagulantes considerando a remoção de cor dos efluentes tratados, pois os valores de turbidez não apresentaram diferença estatística entre eles. Desta maneira, foram selecionados o Tanfloc SH e Tanfloc SM para testes de combinação com o sulfato de alumínio nos ensaios seguintes. Estudos mostraram que, quanto mais grupos fenólicos disponíveis na estrutura do tanino, mais efetiva é coagulação (Ying *et.al.*, 2010), assim pode-se supor que esses taninos apresentam maior quantidade de grupos fenólicos em sua composição comparando aos demais taninos.

Considerando que as concentrações finais de remoção de cor com melhores resultados estão em 1.920 ppm para sulfato de alumínio e Tanfloc SH, e 2.400 ppm para Tanfloc SM, e com intuito de aplicação da menor dosagem possível de coagulantes/floculantes para obter resultados satisfatórios, foi selecionada a concentração de 1.920 ppm como somatório das concentrações das dosagens serem utilizadas nas próximas etapas.

4.2.3. Análise da clarificação do efluente com menor carga orgânica

Será analisado o emprego do sulfato de alumínio, e dos taninos Tanfloc SH e Tanfloc SM no efluente com carga orgânica menor (E2), pois em uma segunda coleta de amostra para os experimentos, as características do efluente coletado eram diferentes do primeiro efluente testado.

Este efluente, com menor carga orgânica, apresentou resultados de coagulação/floculação com sulfato de alumínio muito satisfatórios com boa clarificação entre as amostras 2 e 4, com concentrações de 960 e 1.920 ppm, e com pouco volume de lodo formado (Figura 12). As demais amostras apresentaram bons resultados, porém com maior turbidez. Foram analisados os sobrenadantes coletados e obtidos os resultados da Tabela 11 e Gráfico 8.

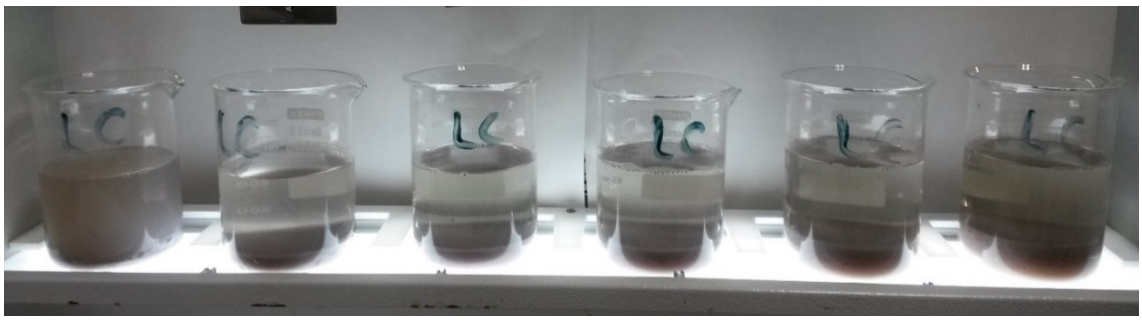


Figura 12 - Efluente E2 tratado com sulfato de alumínio, da esquerda para direita com os ensaios SA E2 1 a SA E2 6

Tabela 11 - Resultados das análises de cor, turbidez, COT e lodo e respectivas remoções do efluente E2 clarificado por coagulação/floculação com sulfato de alumínio

Identificação	Concentração (ppm)	Parâmetro analisado (Unidade e Remoção %)							
		COR		TURBIDEZ		TOC		LODO	
		UA	%	NTU	%	mg/L	%	cm³	%
SA E2 - 1	480	171	65%	4	98%	323	-174%	188	16%
SA E2 - 2	960	189	61 %	4	99%	302	-9%	220	18%
SA E2 - 3	1440	204	58%	11	96%	312	-13%	196	16%
SA E2 - 4	1920	193	60%	13	95%	273	1%	188	14%
SA E2 - 5	2400	169	65%	18	93%	297	-8%	173	13%
SA E2 - 6	2880	212	56%	32	88%	517	-87 %	141	11%

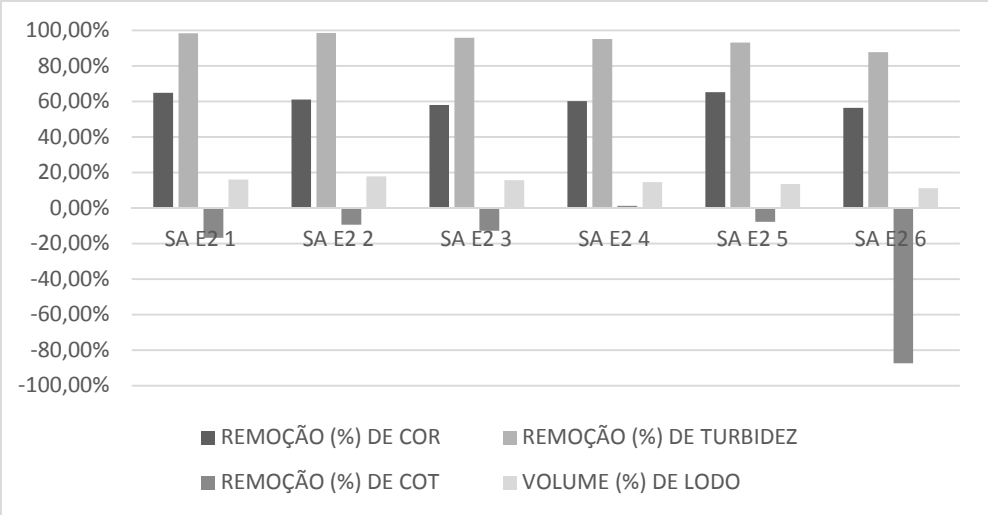


Gráfico 8 - Remoção (%) dos parâmetros analisados e formação de lodo para tratamento do efluente E2 com sulfato de alumínio nas 6 concentrações testadas

A partir do estudo dos resultados, se percebe que quanto maior a dosagem de sulfato de alumínio, maior o aumento de turbidez, provavelmente em decorrência deste efluente necessitar de uma dosagem inferior às dosagens utilizadas, verificando uma saturação do meio em maiores concentrações. O volume de lodo formado foi inferior ao tratamento do efluente E1 de maior carga. Os valores de remoção de cor ficaram constantes, provavelmente por ter presente no meio uma menor carga orgânica. O comportamento da remoção de COT apresenta linearidade quando há menor carga utilizando sulfato de alumínio, provavelmente por uma dificuldade de interação das moléculas suspensas no meio, em menor concentração neste efluente, enquanto que com

a dosagem próxima a 2880ppm representa o ponto em que há mais do que o limite de solubilidade de matéria orgânica no meio..

Avaliando os resultados (ANEXO 8), percebe-se que a dosagem na concentração de 960 ppm apresenta menor valor de COT e turbidez na menor concentração possível com uma boa remoção de cor, sendo então a amostra 2 o melhor resultado verificado.

Os resultados de coagulação/floculação com **Tanfloc SM** também foram muito satisfatórios com boa clarificação entre as amostras 2 e 5 e com pouco volume de lodo formado (Figura 13). As demais amostras apresentaram bons resultados, porém com maior turbidez, como ocorreu com o sulfato de alumínio, tendo seus resultados conforme Tabela 12 e Gráfico 9.

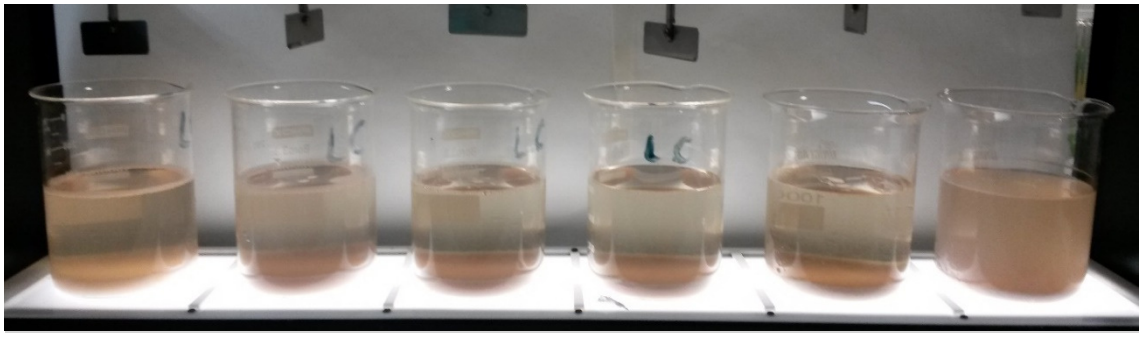


Figura 13 - Efluente E2 tratado com Tanfloc SM, da esquerda para direita com os ensaios TSM E2 1 a TSM E2 6

Tabela 12 - Resultados das análises de cor, turbidez, COT e lodo e respectivas remoções do efluente E2 clarificado por coagulação/floculação com Tanfloc SM

Identificação	Concentração (ppm)	Parâmetro analisado (Unidade e Remoção %)							
		COR		TURBIDEZ		TOC		LODO	
		UA	%	NTU	%	mg/L	%	cm³	%
TSM E2 - 1	480	192	60%	170	35%	1064	-285 %	94	8%
TSM E2 - 2	960	149	69%	6	98%	1487	-438%	204	16%
TSM E2 - 3	1440	155	68%	2	99%	1254	-354%	236	19%
TSM E2 - 4	1920	180	63%	2	99%	2689	-874%	267	21%
TSM E2 - 5	2400	148	70%	6	98%	1264	-358%	314	24 %
TSM E2 - 6	2880	175	64%	7	97%	602	-118%	330	26%

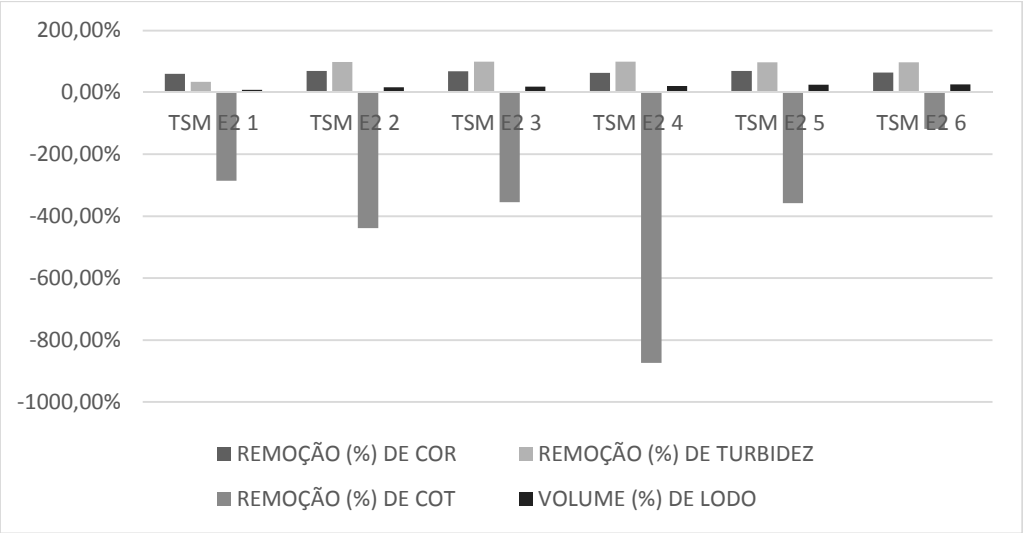


Gráfico 9 - Remoção (%) dos parâmetros analisados e formação de lodo para tratamento do efluente E2 com Tanfloc SM nas 6 concentrações testadas

Com base nos resultados, verifica-se que a remoção de cor se mantém uniforme mantendo-se entre 60 e 70%, enquanto que com o efluente de maior carga chegou a 83%, mostrando, neste caso, uma maior eficiência na remoção. Analisando a turbidez, é visto que presentam eficiência de remoção próximos, atingindo uma maior remoção em 1.440 ppm. Em todo o ensaio houve um grande acúmulo de COT com quantidade baixa de volume de lodo acumulado. O baixo volume de lodo acumulado e elevada quantidade de COT no sobrenadante mostra que, possivelmente, por não haver quantidade elevada de sólidos suspensos para formação de flocos e posterior decantação, este se manteve suspenso, elevando a carga orgânica do meio através da saturação. É possível que as concentrações utilizadas para esta espécie de tanino tenham atingido o limite máximo de efetividade, podendo ser eficiente em concentrações mais baixas que a utilizada.

Há uma diferença estatística entre a amostra 4 com as demais amostras devido ao excesso de COT nesta amostra (ANEXO 9), além da diferença entre a amostra 2 e 6. O melhor resultado obtido estatisticamente, em consequência da remoção de COT, foi com a concentração de 2.880 ppm. Este resultado pode ser em decorrência das elevadas dosagens em que os valores de COT passam a reduzir por uma interação entre as moléculas de tanino suspensas.

Com a avaliação dos resultados, percebe-se que a dosagem na concentração de 1.440 ppm apresenta menor valor de turbidez na menor concentração possível com uma boa remoção de cor, e valor menos elevado de COT. Logo, avaliando a dosagem, conclui-se que a amostra 3 foi a melhor.

As características de remoção de poluentes com **Tanfloc SH** apresentaram resultados de maior turbidez visual, desta forma é possível observar uma coagulação/floculação muito superior na amostra 2 (Figura 14). Houve clarificação nas demais amostras, mas a falta de foco da imagem prejudica a visualização. Devido a isso, será levada em consideração os valores analisados. Com a análise dos líquidos clarificados coletados, foram obtidos os resultados na Tabela 13 e Gráfico 10.

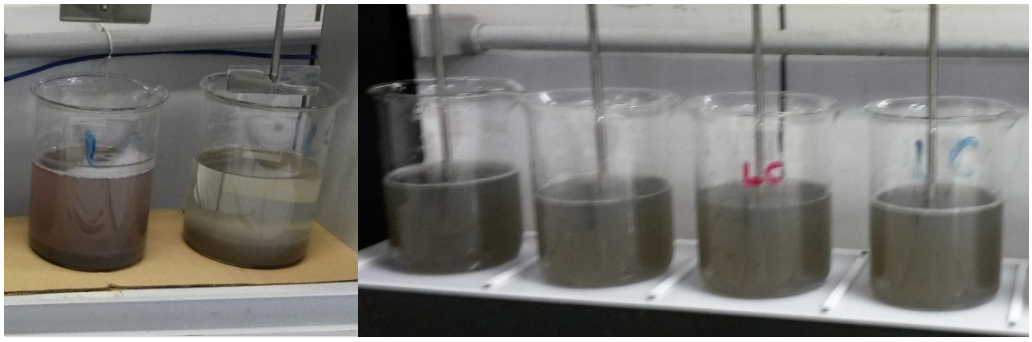


Figura 14 - Efluente E2 tratado com Tanfloc SH, da esquerda para direita com os ensaios TSH E2 1 a TSH E2 6

Tabela 13 - Resultados das análises de cor, turbidez, COT e lodo e respectivas remoções do efluente E2 clarificado por coagulação/floculação com Tanfloc SH

Identificação	Concentração (ppm)	Parâmetro analisado (Unidade e Remoção %)							
		COR		TURBIDEZ		TOC		LODO	
		UA	%	NTU	%	mg/L	%	cm³	%
TSH E2 1	480	140	45%	170	46%	304	-10%	251	22%
TSH E2 2	960	17	60%	6	93%	325	-18%	345	27%
TSH E2 3	1440	28	59%	2	89%	346	-25%	440	34%
TSH E2 4	1920	20	55%	2	92%	366	-32%	471	37 %
TSH E2 5	2400	8	59%	6	97%	423	-53%	518	39%
TSH E2 6	2880	12	60%	7	95%	452	-64%	550	41%

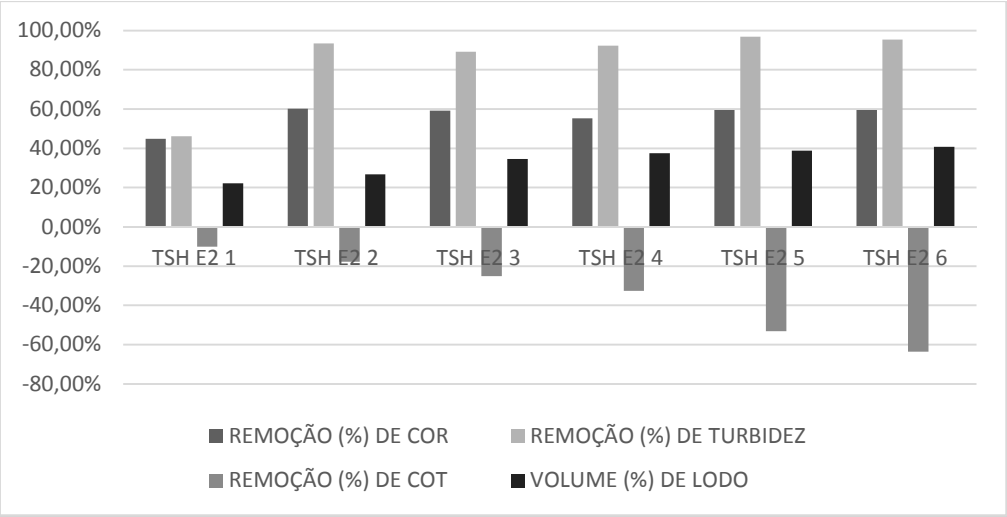


Gráfico 10 - Remoção (%) dos parâmetros analisados e formação de lodo para tratamento do efluente E2 com Tanfloc SH nas 6 concentrações testadas

Os valores de COT aumentam com o aumento da dosagem, elevando também o volume de lodo formado caracterizando excesso de taninos no tratamento e saturação do meio com material orgânico. Os demais parâmetros mantiveram-se aproximadamente constantes.

As diferenças entre as amostras (ANEXO 10) são referentes aos valores elevados obtidos nas amostras 5 e 6, consequentemente com os resultados menos satisfatórios, sem variação estatística entre os demais resultados. Assim, serão analisadas as diferenças obtidas nos valores de turbidez que apresentaram diferença da amostra 1 com todas as demais amostras, porém, novamente, este é o resultado menos satisfatório, verificando que as amostras com melhores resultados são as amostras 2, 3 e 4.

Com a avaliação dos resultados, percebe-se que a dosagem na concentração de 960 ppm apresenta menor valor de turbidez e maior remoção de cor na menor concentração possível com um volume de lodo formado baixo, além de um valor menos elevado de COT.

Avaliou-se que, em decorrência da menor carga orgânica no meio, é necessária uma menor dosagem de coagulante/floculante, porém, devido à menor interação com os

particulados suspensos no meio, os produtos dosados não reagem completamente com o meio, afetando os parâmetros de remoção e formação de lodo.

4.3. Experimentos de clarificação usando Taninos em combinação com sulfato de alumínio

Foram realizadas combinações de sulfato de alumínio com Tanfloc SM e com Tanfloc SH em testes para os três efluentes brutos E1, E2 e EA. Foram utilizadas proporções de 12,5%, 25%, 50%, 75% e 87,5% de cada coagulante/floculante resultando em um somatório de 1.920 ppm como concentração total e dando 5 amostras em cada ensaio.

4.3.1. Análise da clarificação do efluente com maior carga orgânica

Para a combinação **Sulfato de Alumínio com Tanfloc SM**, pode-se verificar um efluente clarificado e com pouca turbidez (Figura 15), obtendo a Tabela 14 e Gráfico 11, com análise dos líquidos clarificados coletados.

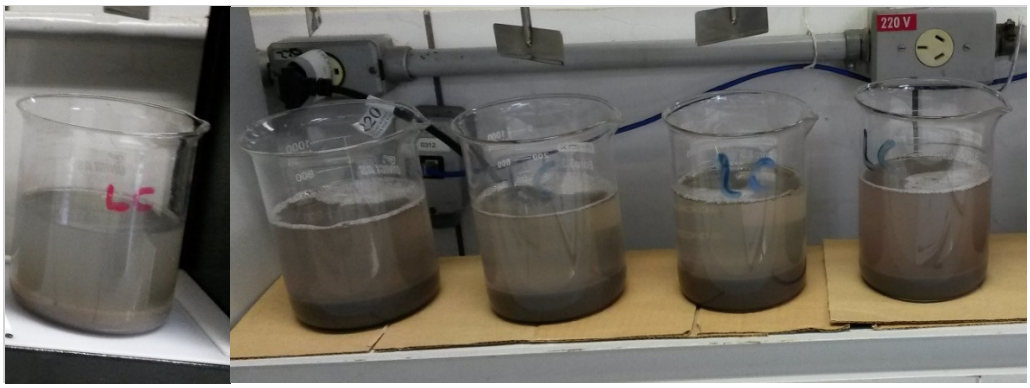


Figura 15 - Efluente E1 tratado com sulfato de alumínio combinado com Tanfloc SM, da esquerda para direita com as dosagens em proporções de 12,5%, 25%, 50%, 75% e 87,5% de cada coagulante/floculante

Tabela 14 - Resultados das análises de cor, turbidez, COT e lodo e respectivas remoções do efluente E1 clarificado por coagulação/floculação com sulfato de alumínio combinado com Tanfloc SM

Identificação	Concentração (ppm)		Parâmetro analisado (Unidade e Remoção %)							
			COR		TURBIDEZ		TOC		LODO	
	Sulfato de Alumínio	Tanino	UA	%	NTU	%	mg/L	%	cm³	%
SA + TSM E1 1	960	960	237	52%	37	98%	387	38%	330	27%
SA + TSM E1 2	480	1440	212	57%	22	99%	485	22%	361	28%
SA + TSM E1 3	240	1680	210	57%	14	99%	481	23%	345	29%
SA + TSM E1 4	1440	480	221	55%	65	97%	406	34%	298	31%
SA + TSM E1 5	1680	240	228	54%	80	97%	352	43%	236	18%

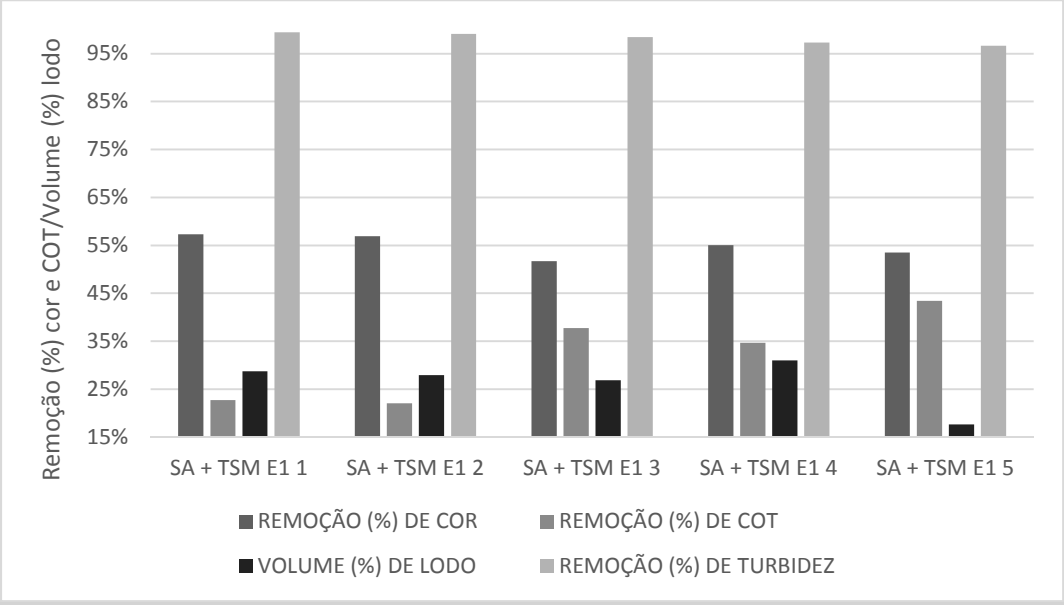


Gráfico 11 - Remoção (%) dos parâmetros analisados e formação de lodo para tratamento do efluente E1 com sulfato de alumínio e Tanfloc SM nas 5 concentrações testadas

Pode-se verificar que a remoção de cor, quando comparada com os coagulantes/floculantes puros, não atingiram os percentuais anteriores, mostrando uma redução na eficiência quando utilizados em mistura. Outro dado importante observado foi a remoção considerável de COT, também com uso de baixas dosagens de sulfato de alumínio e o aumento da fração de sulfato de alumínio na mistura promove um aumento

na remoção de COT. O sulfato de alumínio, quando utilizado puro, possui um alto poder de remoção de COT que é potencializado com o uso conjunto do tanino, sendo que apenas o tanino não possui uma boa eficiência para esta remoção. A interação química entre eles resulta em um maior aproveitamento da matéria orgânica suspensa para formação de flocos.

Há uma diferença estatística entre as amostras 1 e 2 por apresentarem os maiores valores de COT entre as amostras (ANEXO 11), porém estas duas amostras são as que apresentam também os melhores resultados de remoção de cor e turbidez. Assim, conclui-se que quanto maior a remoção de cor, menor a de turbidez, porém com um maior valor de COT e volume de lodo. Desta forma, devem-se priorizar os parâmetros desejados de remoção para tratamento do efluente, pois não é possível obter todos os parâmetros satisfatórios, uma vez que quanto maior é a dosagem de tanino, maior o COT no clarificado. Considerando que o intuito deste trabalho é utilizar a menor dosagem possível de sulfato de alumínio, constata-se que a amostra 3, com concentrações de 960 ppm de sulfato de alumínio e 960 ppm de Tanfloc SM, teve o melhor desempenho resultando em boa remoção de cor e turbidez sem obter valores elevados de lodo e COT.

Os ensaios realizados com **sulfato de alumínio combinado com Tanfloc SH** mostraram resultados visuais com remoção de turbidez e cor no líquido clarificado (Figura 16). Com a análise dos líquidos clarificados coletados, foram obtidos os resultados da Tabela 15 e Gráfico 12.

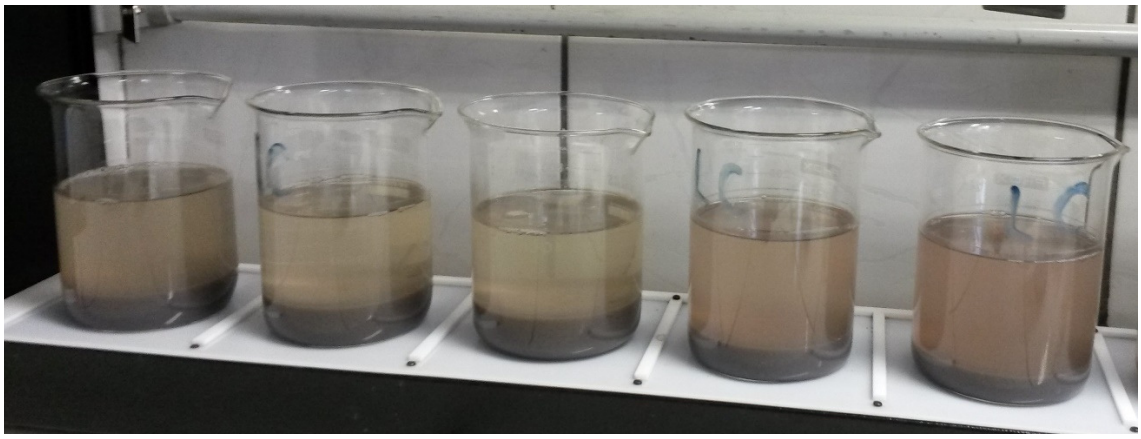


Figura 166 - Efluente E1 tratado com sulfato de alumínio combinado com Tanfloc SH, da esquerda para direita com as dosagens em proporções de 12,5%, 25%, 50%, 75% e 87,5% de cada coagulante/floculante

Tabela 15 - Resultados das análises de cor, turbidez, COT e lodo e respectivas remoções do efluente E1 clarificado por coagulação/floculação com sulfato de alumínio combinado com Tanfloc SH

Identificação	Concentração (ppm)		Parâmetro analisado (Unidade e Remoção %)							
			COR		TURBIDEZ		COT		LODO	
	Sulfato de Alumínio	Tanino	UA	%	NTU	%	mg/L	%	cm³	%
SA + TSH E1 1	240	1680	204	58%	20	99%	429	31%	345	28%
SA + TSH E1 2	480	1440	215	56%	25	99%	376	39%	361	28%
SA + TSH E1 3	960	960	289	41%	50	98%	452	27%	330	25%
SA + TSH E1 4	1440	480	232	53%	60	97%	452	27%	298	22%
SA + TSH E1 5	1680	240	231	53%	65	97%	414	33%	236	18%

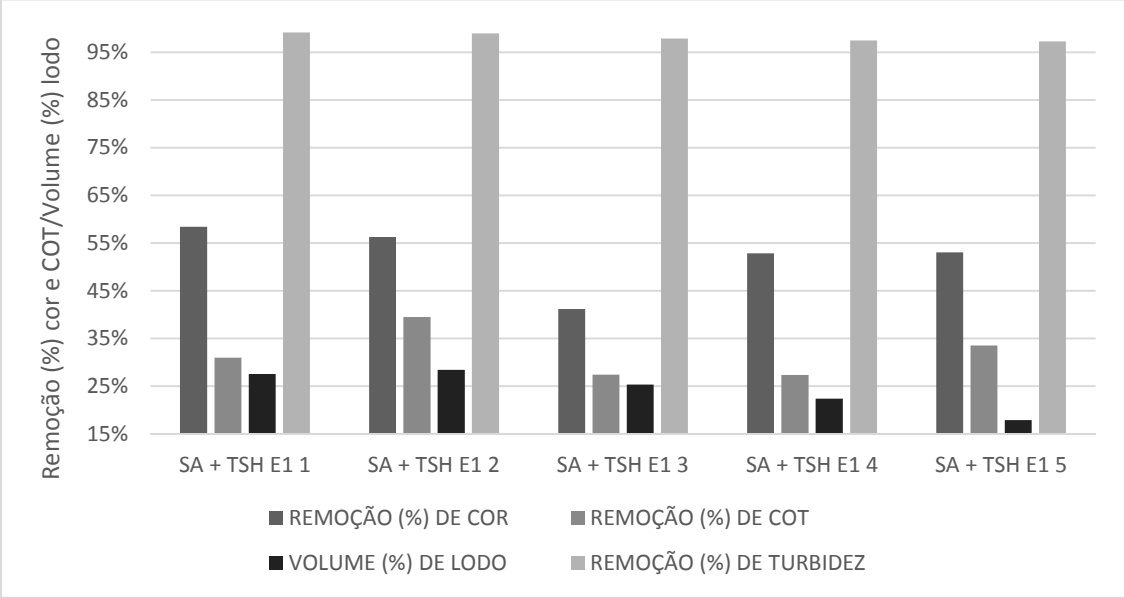


Gráfico 12 - Remoção (%) dos parâmetros analisados e formação de lodo para tratamento do efluente E1 com sulfato de alumínio e Tanfloc SH nas 5 concentrações testadas

No estudo destes resultados, pode-se verificar que essa combinação apresentou o mesmo comportamento, quanto à remoção dos parâmetros, que a combinação sulfato de alumínio e Tanfloc SM. A remoção de cor, quando comparada com os coagulantes/floculantes puros, não atingiu os mesmos percentuais. Também foi observado que também houve uma remoção considerável de COT, reduzindo os índices

de matéria orgânica no efluente tratado. Analisou-se que com o aumento da fração de sulfato de alumínio na composição, há um aumento na remoção de COT e que o uso do sulfato de alumínio, foi potencializado com o uso conjunto do tanino.

Entre os resultados obtidos (ANEXO 12), considerando melhor remoção de turbidez e cor em equilíbrio com quantidade de COT no sobrenadante, conclui-se que a amostra 2, com 480 ppm de sulfato de alumínio e 1.440 ppm de Tanfloc SH, apresentaram melhor eficiência de remoção de cor e turbidez satisfatórias, porém com um grande volume de lodo gerado.

Comparando as duas combinações testadas, observa-se que os resultados avaliados são muito semelhantes, porém, o processo de coagulação/floculação utilizando baixas concentrações de sulfato de alumínio (240 e 480 ppm), resulta em remoções semelhantes de cor e turbidez com geração de lodo em quantidades similares, no entanto, utilizando o Tanfloc SH, atinge-se maiores remoções de COT. Assim, os melhores resultados foram da combinação sulfato de alumínio e Tanfloc SH, quando comparado com o uso dos coagulantes/floculantes puros.

4.3.2. Análise da clarificação do efluente com menor carga orgânica

Os ensaios realizados no efluente E2 com **sulfato de alumínio combinado com Tanfloc SM** mostraram um efluente muito clarificado e com pouca turbidez (Figura 17), com apresentação de bons resultados, porém sem conclusões qualitativas, analisando, então, os sobrenadantes coletados e obtidos os resultados da Tabela 16 e Gráfico 13.

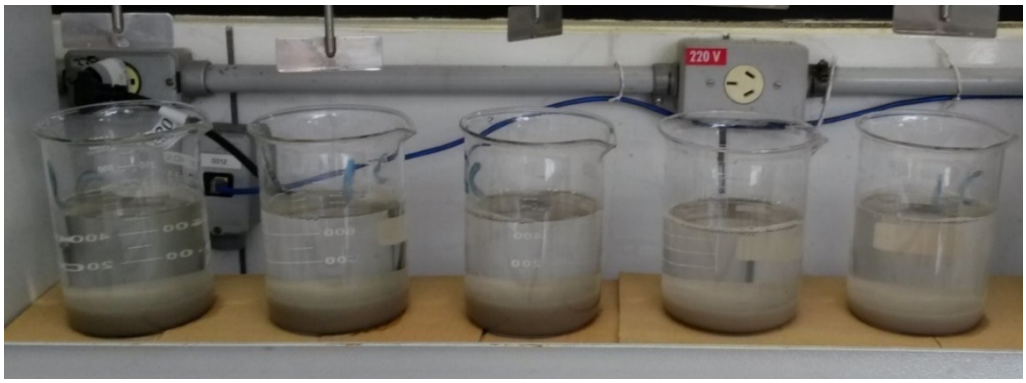


Figura 17 - Efluente E2 tratado com sulfato de alumínio combinado com Tanfloc SM, da esquerda para direita com as dosagens em proporções de 12,5%, 25%, 50%, 75% e 87,5% de cada coagulante/floculante

Tabela 16 - Resultados das análises de cor, turbidez, COT e lodo e respectivas remoções do efluente E2 clarificado por coagulação/floculação com sulfato de alumínio combinado com Tanfloc SM

Identificação	Concentração (ppm)		Parâmetro analisado (Unidade e Remoção %)							
			COR		TURBIDEZ		COT		LODO	
	Sulfato de Alumínio	Tanino	UA	%	NTU	%	mg/L	%	cm³	%
SA + TSM E2 1	240	1680	201	59%	4	98%	377	-37%	314	23%
SA + TSM E2 2	480	1440	198	59%	5	98%	362	-31%	298	22%
SA + TSM E2 3	960	960	225	54%	8	97%	305	-10%	283	20%
SA + TSM E2 4	1440	480	152	69%	11	96%	272	1%	236	19%
SA + TSM E2 5	1680	240	196	60%	16	94%	245	11%	157	11%

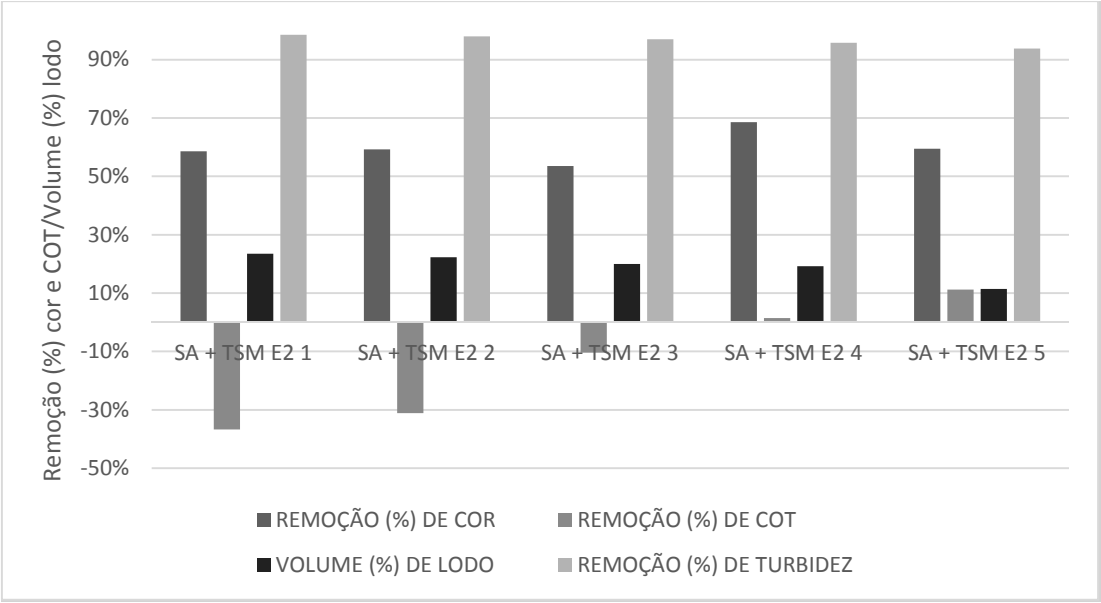


Gráfico 13 - Remoção (%) dos parâmetros analisados e formação de lodo para tratamento do efluente E2 com sulfato de alumínio e Tanfloc SM nas 5 concentrações testadas

Em comparação com os coagulantes/floculantes puros, pode-se verificar que a remoção de cor atingiu os percentuais próximos aos obtidos com o sulfato de alumínio, porém um pouco inferior aos obtidos com o Tanfloc SM. Ao analisar a remoção de turbidez, nota-se que o comportamento foi o mesmo que ocorreu com a remoção de cor, ou seja, percentuais próximos aos obtidos com o alumínio e ligeiramente inferiores aos resultados com o Tanfloc SM. Apesar da considerável remoção de COT quando adicionadas dosagens elevadas de sulfato de alumínio, os resultados são mais satisfatórios quando feito tratamento em combinação por apresentar maior linearidade nas dosagens dos tratamentos. O aumento de COT no meio mostra excesso nas dosagens de tanino, apresentando maior quantidade de matéria orgânica suspensa no efluente. O volume de lodo obtido foi próximo ao que foi verificado com Tanfloc SM puro e superior ao sulfato de alumínio puro. Quando utilizados em mistura, a interação química entre eles resulta em um maior aproveitamento da matéria orgânica suspensa para formação de flocos. Porém, verifica-se que, apesar desta interação eficiente, os melhores resultados são obtidos quando há maior quantidade de sólidos suspensos, obtendo um percentual de remoção de cor um pouco superior do que no efluente de menor carga, com remoção de turbidez e COT inferiores.

Avaliando os resultados, verifica-se que quanto maior a remoção de cor, menor a tendência de remoção de turbidez, porém com um maior valor de COT e maior volume de lodo, como concluído anteriormente. Analisando os parâmetros de remoção de turbidez e cor, conclui-se que utilizar baixas dosagens de sulfato de alumínio não se mostrou eficiente em efluente de baixa carga orgânica, não sendo possível atingir um melhor desempenho resultando em maior remoção de cor e turbidez sem obter os maiores valores de lodo e COT entre as amostras, como ocorreu com o efluente de maior carga. Os resultados estatísticos (ANEXO 13) mostram que a amostra 4 apresentou a diferença estatística com a amostra 3 na remoção de cor, com bons resultados com elevada remoção de cor e valores de COT próximos ao bruto, com pouca remoção, volume de lodo relativamente baixo, além de valor final de turbidez satisfatório.

Considerando baixas dosagens de sulfato de alumínio, em comparação com a amostra 4, os resultados obtidos mostraram maior remoção de turbidez, menor remoção de cor, elevados valores de COT e altos volumes de lodo, não apresentando resultados satisfatórios e em equilíbrio entre os parâmetros estudados.

Nos ensaios realizados no efluente E2 com **sulfato de alumínio combinado com Tanfloc SH** não foi possível obter conclusões qualitativas com a observação dos resultados sem análise quantitativa (Figura 18). Com a análise dos líquidos clarificados coletados, foram obtidos os resultados (Tabela 17 e Gráfico 14):

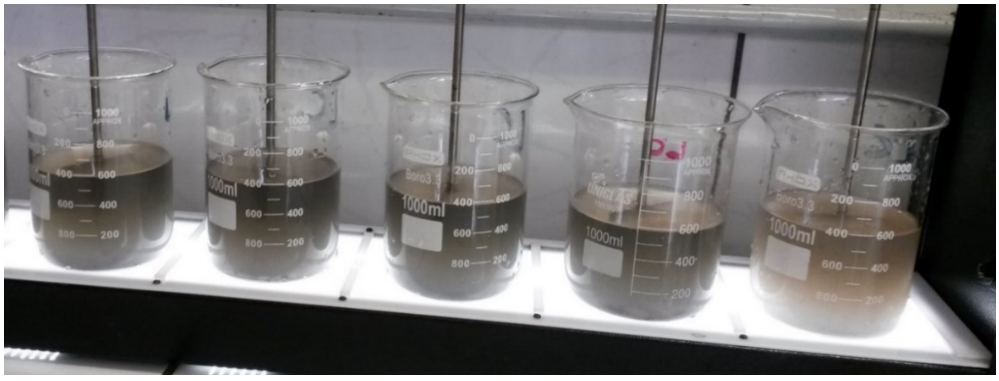


Figura 18 - Efluente E2 tratado com sulfato de alumínio combinado com Tanfloc SH, da esquerda para direita com as dosagens em proporções de 12,5%, 25%, 50%, 75% e 87,5% de cada coagulante/floculante.

Tabela 17 - Resultados das análises de cor, turbidez, COT e lodo e respectivas remoções do efluente E2 clarificado por coagulação/floculação com sulfato de alumínio combinado com Tanfloc SH

Identificação	Concentração (ppm)		Parâmetro analisado (Unidade e Remoção %)							
			COR		TURBIDEZ		COT		LODO	
	Sulfato de Alumínio	Tanino	UA	%	NTU	%	mg/L	%	cm³	%
SA + TSH E2 1	240	1680	197	59%	21	92%	345	-25%	393	32%
SA + TSH E2 2	480	1440	199	59%	16	94%	333	-217%	393	33%
SA + TSH E2 3	960	960	205	58%	23	91%	301	-9%	393	30%
SA + TSH E2 4	1440	480	213	56%	11	96%	297	-7%	345	26%
SA + TSH E2 5	1680	240	214	56%	10	96%	235	15%	298	23%

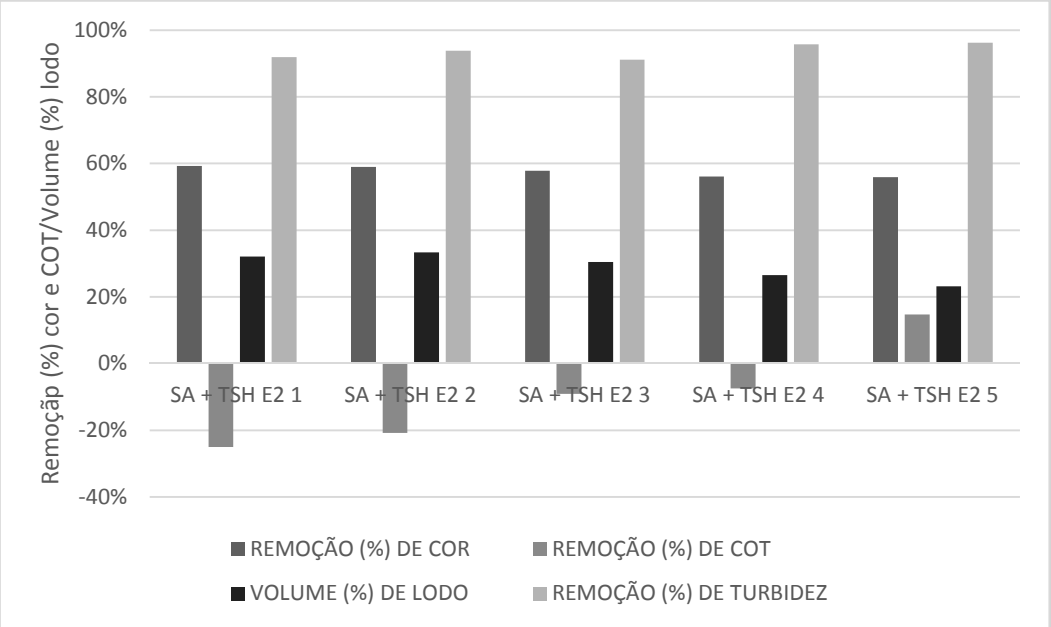


Gráfico 14 - Remoção (%) dos parâmetros analisados e formação de lodo para tratamento do efluente E2 com sulfato de alumínio e Tanfloc SH nas 5 concentrações testadas

Em comparação com os coagulantes/floculantes puros, pode-se avaliar que a remoção de cor atingiu os percentuais próximos aos obtidos com o Tanfloc SH, porém inferiores aos obtidos com o sulfato de alumínio. Ao analisar a remoção de turbidez,

nota-se que o comportamento foi oposto ao que ocorreu com a remoção de cor, ou seja, percentuais próximos aos obtidos com o alumínio e inferiores aos resultados com o Tanfloc SH. Examinando a remoção de COT, quando são adicionadas concentrações elevadas de sulfato de alumínio, os resultados são superiores ao uso do sulfato de alumínio puro e inferiores ao Tanfloc SH puro, observando que quanto maior a dosagem de tanino, maior o valor de COT. O volume de lodo obtido foi intermediário aos verificados com Tanfloc SM e sulfato de alumínio individualmente. Ao realizar a comparação entre o efluente de pouca carga e o efluente de alta carga com o uso das misturas, observa-se que a remoção de cor é ligeiramente maior ao que se viu no efluente de alta carga orgânica. No entanto, todos os demais parâmetros foram insatisfatórios para a remoção de menor carga orgânica com remoção inferior de turbidez, COT e maior volume de lodo formado (ANEXO 14).

Avaliando baixas dosagens de sulfato de alumínio, em comparação com a amostra 5, os resultados obtidos mostram maior remoção de cor, menor remoção de turbidez, elevados valores de COT e altos volumes de lodo, não apresentando resultados satisfatórios e em equilíbrio entre os parâmetros estudados por saturação do meio representado pelos valores negativos de COT. Comparando com a mistura utilizando Tanfloc SM, a remoção de cor foi superior enquanto a remoção de turbidez foi inferior, mantendo altos valores de COT e lodo formado.

Comparando o uso dos coagulantes/floculantes puros e os resultados obtidos, observa-se que, quando há uma baixa carga orgânica no efluente, há melhores resultados quando utilizado o sulfato de alumínio puro, pois, além de obter maior remoção de turbidez e cor, gera menor volume de lodo, porém sem remoção de COT satisfatória.

4.3.3. Análise da clarificação do efluente de acabamento

Nos ensaios realizados no efluente EA com **sulfato de alumínio combinado com Tanfloc SM,** pode-se observar que não houve uma clarificação satisfatória, apresentando melhores resultados nas amostras 4 e 5, com altas dosagens de sulfato de alumínio (Figura 19). Foram analisados os líquidos clarificados coletados e obtidos os resultados conforme Tabela 18 e Gráfico 15.

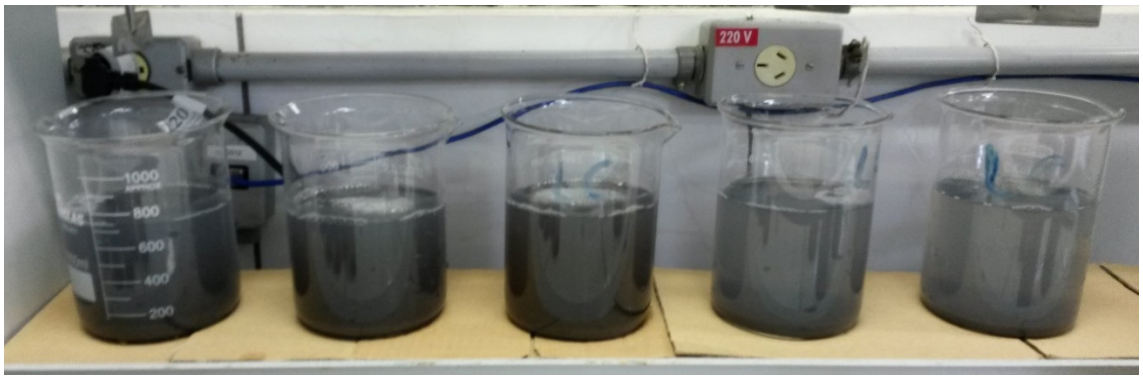


Figura 19 - Efluente EA tratado com sulfato de alumínio combinado com Tanfloc SM, da esquerda para direita com as dosagens em proporções de 12,5%, 25%, 50%, 75% e 87,5% de cada coagulante/floculante.

Tabela 18 - Resultados das análises de cor, turbidez, COT e lodo e respectivas remoções do efluente de acabamento clarificado por coagulação/floculação com sulfato de alumínio combinado com Tanfloc SM

Identificação	Concentração (ppm)		Parâmetro analisado (Unidade e Remoção %)							
			COR		TURBIDEZ		COT		LODO	
	Sulfato de Alumínio	Tanino	UA	%	NTU	%	mg/L	%	cm³	%
SA + TSM EA 1	240	1680	183	8%	90	31%	875	-105%	79	66%
SA + TSM EA 2	480	1440	179	10%	120	89%	791	-86%	188	15%
SA + TSM EA 3	960	960	157	21%	85	35%	713	-67%	157	12%
SA + TSM EA 4	1440	480	167	16%	55	58%	742	-74%	94	7%
SA + TSM EA 5	1680	240	176	12%	45	65%	870	-104%	94	7%

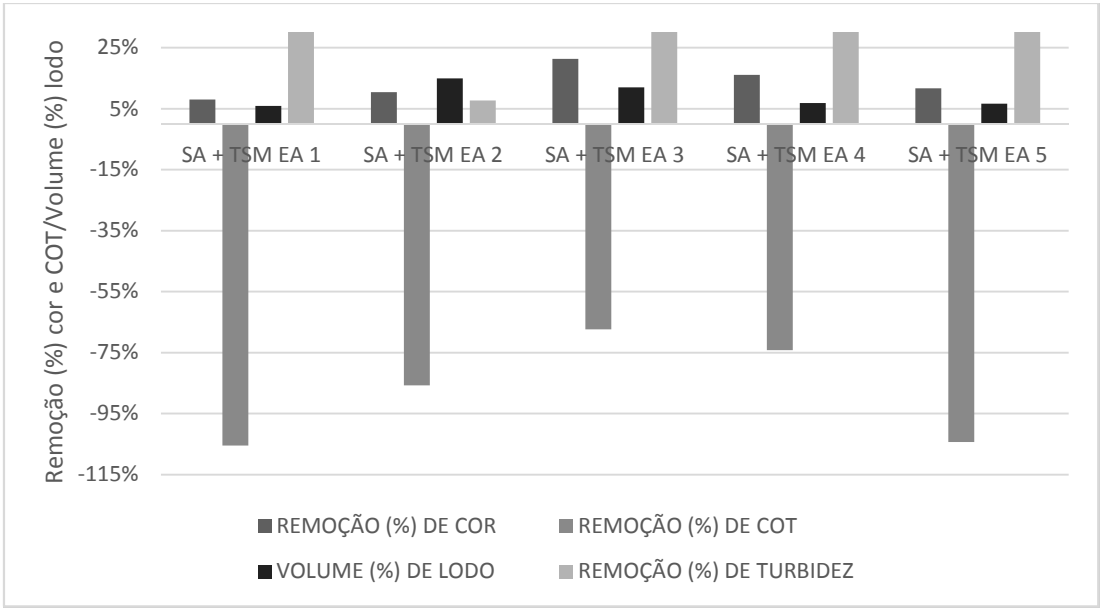


Gráfico 15 - Remoção (%) dos parâmetros analisados e formação de lodo para tratamento do efluente EA com sulfato de alumínio e Tanfloc SM nas 5 concentrações testadas

O uso da combinação de coagulantes/floculantes em efluentes de acabamento resulta em saturação de matéria orgânica no meio, verificada pelos valores negativos de COT, assim como baixos percentuais de remoções de turbidez e cor, entretanto há um baixo volume final de lodo, provavelmente em decorrência da matéria orgânica que se manteve em suspensão, aumentando os valores de COT. Considerando que este efluente não apresenta quantidade significativa de material suspenso devido à baixa carga orgânica do efluente, não houve interação das partículas para promover a decantação da matéria orgânica do meio, não promovendo uma remoção satisfatória dos parâmetros.

Analisando baixas dosagens de sulfato de alumínio nas misturas (ANEXO 15), percebe-se que o ensaio com 50% de sulfato de alumínio e 50% de Tanfloc SM, amostra 3, destacada pela análise estatística, apresentou maior eficiência na remoção de cor, remoção de turbidez intermediária, menor aumento das concentrações finais de COT e com um volume de lodo intermediário.

Avaliou-se que nos ensaios realizados no efluente EA com **sulfato de alumínio combinado com Tanfloc SH**, também não houve uma clarificação satisfatória nos ensaios, indicando que os resultados nas amostras 4 e 5 foram os melhores, porém com

altas dosagens de sulfato de alumínio (Figura 20). A partir da análise dos líquidos clarificados coletados, obteve-se os resultados da Tabela 19 e Gráfico 16.

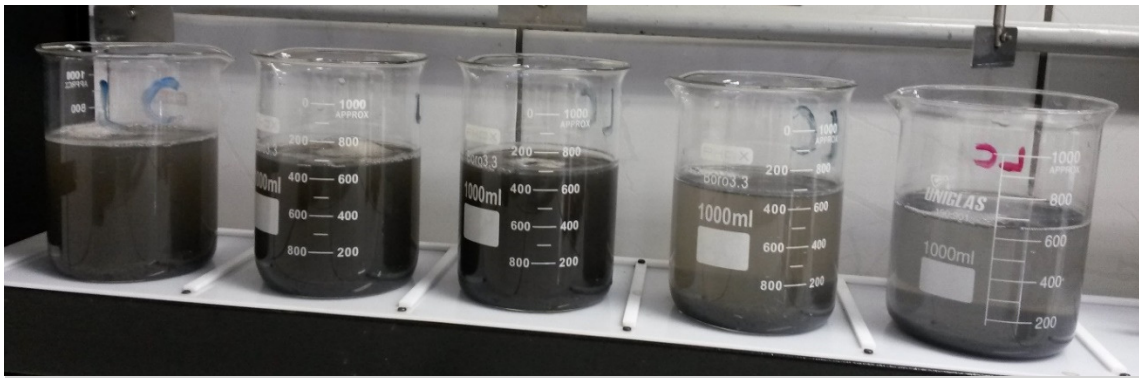


Figura 20 - Efluente EA tratado com sulfato de alumínio combinado com Tanfloc SH, da esquerda para direita com as dosagens em proporções de 12,5%, 25%, 50%, 75% e 87,5% de cada coagulante/floculante.

Tabela 19 - Resultados das análises de cor, turbidez, COT e lodo e respectivas remoções do efluente de acabamento clarificado por coagulação/floculação com sulfato de alumínio combinado com Tanfloc SH

Identificação	Concentração (ppm)		Parâmetro analisado (Unidade e Remoção %)							
			COR		TURBIDEZ		COT		LODO	
	Sulfato de Alumínio	Tanino	UA	%	NTU	%	mg/L	%	cm³	%
SA + TSH EA 1	240	1680	173	13%	190	-46%	481	-13%	183	7%
SA + TSH EA 2	480	1440	214	-8%	190	-46%	769	-80%	179	12%
SA + TSH EA 3	960	960	192	4%	45	65%	695	-63%	157	91%
SA + TSH EA 4	1440	480	178	11%	50	62%	801	-889%	167	100%
SA + TSH EA 5	1680	240	188	6%	34	74%	639	-50%	176	11%

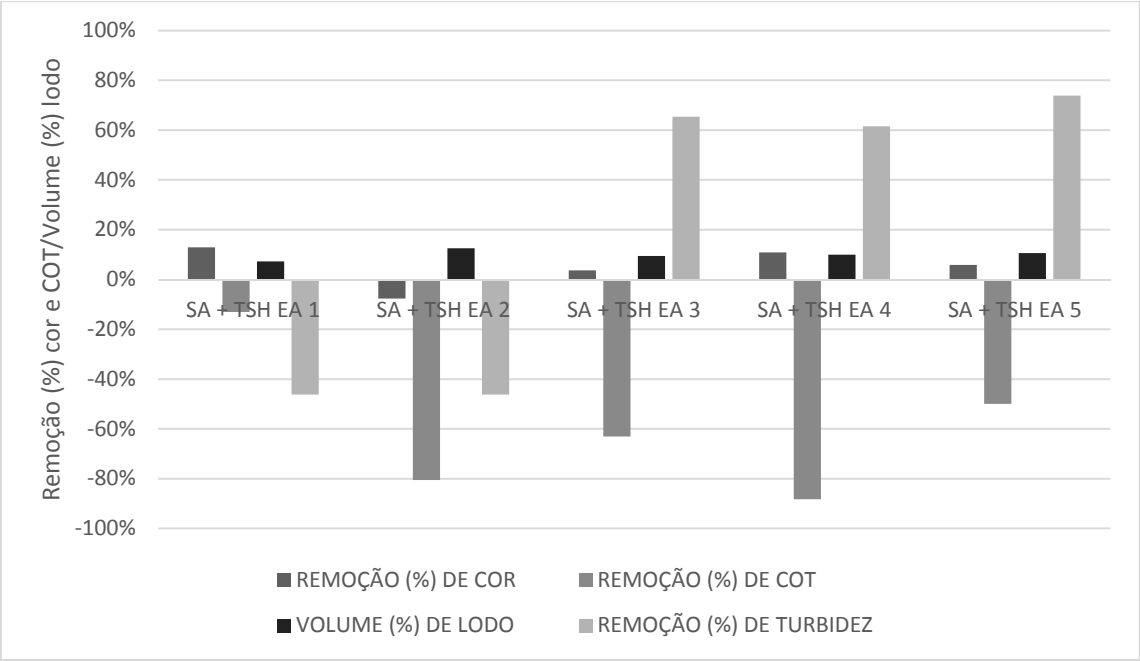


Gráfico 16 - Remoção (%) dos parâmetros analisados e formação de lodo para tratamento do efluente EA com sulfato de alumínio e Tanfloc SH nas 5 concentrações testadas

Constatou-se que o uso da mistura em efluentes de acabamento resultou em aumento nos valores de COT, aumentando a turbidez em elevadas dosagens de taninos (baixas dosagens de sulfato de alumínio). Houve também baixos percentuais de remoção de cor e, por conseguinte, gerou baixo volume de lodo. Percebe-se que apresenta uma diferença estatística entre as amostras 1 e 5 por indicar os menores valores de COT entre as amostras e sem diferença estatística entre as elas (ANEXO 16). Entre as duas amostras, a amostra 1 apresenta menor dosagem de sulfato de alumínio com maior remoção de cor, menor incremento na quantidade de COT resultante, porém altos valores de turbidez e volume de lodo. No entanto, analisando o ensaio com 50% de sulfato de alumínio e 50% de Tanfloc SH, amostra 3, e comparando à amostra 1, houve resultados com uma eficiência um pouco inferior na remoção de cor, remoção de turbidez muito superior, uma concentração maior de COT e com um volume de lodo inferior. Considerando a remoção de turbidez, a dosagem da amostra 3 é mais adequada, porém considerando remoção de COT aliada à remoção de cor com baixas dosagens de sulfato de alumínio, a amostra 1 é mais indicada. É provável que o aumento da dosagem de sulfato de alumínio favoreça a remoção de turbidez do efluente, enquanto o aumento da dosagem do tanino não é adequado, neste caso, para remoção de turbidez. Assim, a

combinação não apresentou percentuais de remoção satisfatórios, não sendo adequada para tratamento deste efluente.

4.4. Análise dos melhores resultados obtidos dos experimentos realizados

Foram determinados os melhores resultados (Tabela 20), a partir da análise estatística e priorizado remoções de cor e turbidez com a adição da menor dosagem de sulfato de alumínio possível, em conjunto com o percentual de remoção de COT. O volume de lodo foi utilizado para análise qualitativa dos resultados.

Através da análise de remoção de cor entre todos os resultados, avaliou-se que o uso do sulfato de alumínio apresentou melhor eficiência quando utilizado individualmente em um efluente de maior carga orgânica. A mistura de sulfato de alumínio com Tanfloc SM, em um efluente de menor carga orgânica, apresentou melhor eficiência, porém com altas dosagens de sulfato de alumínio, superiores ao uso individual do sulfato de alumínio. Altas concentrações de sulfato de alumínio geram elevado custo químico e altas concentrações de íons sulfatos em solução resultando em dificuldades nos tratamentos posteriores com aumento do nível de sólidos totais dissolvidos, além de aumento da turbidez e redução da eficiência de desinfecção (Zhang, 2012). A remoção de cor não foi eficiente em efluente de acabamento, provavelmente, devido aos baixos níveis de sólidos suspensos do efluente bruto. Isso faz com que não haja interação das moléculas suspensas para formação de flocos e posterior sedimentação. A remoção de turbidez foi muito satisfatória em todos os ensaios, com a exceção do efluente de acabamento devido os mesmos motivos citados anteriormente. É visto que quanto maior a carga orgânica do efluente, maior a eficiência de coagulação/floculação.

Os resultados obtidos na remoção de COT mostram que utilizar a combinação de sulfato de alumínio e taninos aumenta a eficiência de remoção deste parâmetro em percentuais superiores ao alcançado com o uso de sulfato de alumínio individualmente. Quanto maior a turbidez inicial do meio, maior o percentual de remoção de COT, logo, não houve resultados satisfatórios com a aplicação em efluente de acabamento. O uso

dos coagulantes/floculantes individualmente não apresentou a mesma eficiência que em combinação.

Analisando o volume de lodo gerado, verifica-se que a formação de lodo não apresenta diferença significativa entre as amostras analisadas. Estudos mostraram que uma combinação de taninos com sulfato de alumínio produz lodo com maior facilidade de filtração (Beltrán-Heredia, 2010). Nos experimentos em que há menor turbidez final com coagulantes/floculantes combinados, há menor resistência específica do lodo formado, favorecendo a sua filtração.

Avaliando estatisticamente os resultados finais, conclui-se que todos os resultados são satisfatórios e não diferenciam-se entre si.

Tabela 20 – Percentuais de remoção de parâmetros dos melhores resultados de clarificação

	%REMOÇÃO			
COAGULANTES/ FLOCULANTES	**COR (UA)**	**TURBIDEZ (NTU)**	**TOC (mg/L)**	**VOLUME DE LODO**
SA E1 4	94%	99%	20%	29%
TSM E1 5	83%	99%	3%	29%
TSH E1 4	79%	99%	0%	22%
SA E2 2	61%	99%	-9%	18%
TSM E2 3	68%	99%	-354%	19%
TSH E2 2	60%	93%	-18%	27%
SA + TSM E1 3	52%	98%	38%	27%
SA + TSH E1 2	56%	99%	39%	28%
SA + TSM E2 4	69%	96%	1%	19%
SA + TSH E2 5	56%	96%	15%	23%
SA + TSM EA 3	21%	35%	-67%	12%
SA + TSH EA 1	13%	-46%	-13%	7%

Conclusões

Quando comparados os usos individuais de sulfato de alumínio e taninos no tratamento físico-químico de efluentes em curtume, os testes realizados com sulfato de alumínio combinado com taninos mostraram que esta combinação é eficiente na remoção de cor, turbidez e COT, em efluentes com elevada turbidez inicial, atingindo percentuais de remoção próximos à aplicação individual destes produtos, porém utilizando dosagens inferiores de sulfato de alumínio.

Os resultados obtidos nos testes com aplicação individual de sulfato de alumínio e taninos em efluente com elevada carga orgânica (E1) mostraram que o sulfato de alumínio é altamente eficiente na remoção de cor, turbidez e COT. A remoção de turbidez foi eficiente com a aplicação de todos os taninos utilizados, assim como remoção de cor, apresentando melhor eficiência o uso dos taninos Tanfloc SM e Tanfloc SH, os quais foram empregados em combinação com sulfato de alumínio.

Ao realizar os tratamentos em um efluente com menor carga orgânica (E2) com o sulfato de alumínio, Tanfloc SM e Tanfloc SH, verificou-se que, em decorrência da menor carga orgânica no meio, foi necessária uma menor dosagem de coagulante/floculante, porém, devido à menor interação com os particulados suspensos no meio, por apresentar menor turbidez e menor carga orgânica, os produtos dosados não reagiram completamente com o meio, afetando os parâmetros de remoção e formação de lodo. Assim, os percentuais de remoção dos parâmetros analisados resultam em valores inferiores aos obtidos com os experimentos com o efluente de maior carga, porém estatisticamente iguais.

Quando testada a combinação de sulfato de alumínio com Tanfloc SM e Tanfloc SH observou-se que, em comparação com o uso dos coagulantes/floculantes puros, quanto maior a carga orgânica do efluente, maior é a eficiência de coagulação/floculação na remoção de poluentes do efluente, atingindo elevados percentuais de remoção de cor com a combinação de sulfato de alumínio e Tanfloc SM, de turbidez com a mesma combinação anterior, e COT com a aplicação da combinação com Tanfloc SH, reduzindo os percentuais de sulfato de alumínio na aplicação dos produtos no tratamento.

O efluente E2 apresentou bons resultados para remoção de poluentes, tanto quanto feito o uso dos coagulantes/floculantes individualmente como quando aplicado o uso combinado destes. No entanto, não foram obtidos resultados satisfatório quando feito o uso de baixas dosagens de sulfato de alumínio. A aplicação da combinação de sulfato de alumínio e taninos resultou em condições de remoção de cor, turbidez e COT estatisticamente iguais à aplicação individual.

A remoção de cor não foi eficiente em efluente de acabamento (EA), assim como remoção de turbidez e COT, devido aos baixos níveis de sólidos suspensos analisados. Isso faz com que não haja interação das moléculas suspensas para formação de flocos e posterior decantação.

Assim, conclui-se que é possível realizar, de forma eficiente e satisfatória, o uso combinado de sulfato de alumínio e taninos de forma a reduzir as dosagens de sulfato de alumínio, obtendo os mesmos resultados de remoção de cor, turbidez e remoções superiores de COT quando comparadas com a aplicação de todos os coagulantes/floculantes individualmente.

As sugestões para trabalhos futuros são:

a) Estudos analisando remoções de DBO, DQO, sólidos totais, entre outros parâmetros, nos testes realizados;
b) Teste de misturas de outros taninos estudados com sulfato de alumínio;
c) Avaliar a variação de velocidade das misturas a fim de verificar o impacto na remoção dos parâmetros;
d) Avaliar o impacto da mistura dos efluentes analisados;
e) Verificar o impacto da variação de temperatura nos resultados finais;
f) Realizar análises avaliando o potencial zeta dos efluentes e clarificados resultantes;
g) Relacionar potencial zeta com viscosidade intrínseca e peso molecular;
h) Analisar em *Jar Test* condições de mistura e difusão.

Referências Bibliográficas

ANJOS. A. Capítulo 7: Análise de Variância, p. 116. Disponível em: <http://www.est.ufpr.br/ce003/material/cap7.pdf>. Acesso em: 05 jul. 2016.

ANTOV, M.G.; CIBAN, M.B.S.; PRODANOVIC, J.M. Evaluation of the efficiency of natural coagulant obtained by ultrafiltration of common bean seed extract in water turbidity removal. Ecological Engineering, v. 49, p. 48-52, 2012.

AQUIM, P. M. Balanço de Massa: Uma ferramenta para otimizar os processo de ribeira e curtimento. 2004. 196 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Engenharia Química, Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

AQUIM, P.M. Gestão em Curtumes: Uso Integrado e Eficiente da Água. 2009. 159 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

AQUIM, P.M.; GUTTERRES, M.S.; TRIERWEILER, J.O.; Assessment of Water Management in Tanneries. JSLTC, v. 94, p. 253, 2010.

AQUIM, P.M.; GUTTERRES, M.S.; TRIERWEILER, J.O.; NASCIMENTO, L.F. A demanda de água e o impacto ambiental em curtumes. In: V Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental: Gestão Integrada do Ambiente, 2006. Porto Alegre. V Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental: Gestão Integrada do Ambiente, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS QUÍMICOS E TÉCNICOS DA INDÚSTRIA DO COURO (ABQTIC). Guia Brasileiro do Couro. 22ª Edição, 2015. p.305.

BASKAN, M.B.; PALAB A. A statistical experiment design approach for arsenic removal by coagulation process using aluminum sulfate. Desalination, v. 254, p. 42-48, 2010.

BELTRÁN-HEREDIA, J.; SÁNCHEZ-MARTÍN, J.; DÁVILA-ACEDO, M.A. Optimization of the synthesis of a new coagulant from a tannin extract. Journal of Hazardous Materials, v. 186, p. 1704-1712, 2011.

BELTRÁN-HEREDIA, J.; SÁNCHEZ-MARTÍN, J.; GÓMEZ-MUÑOZ, M.C. New coagulant agents from tannin extracts: Preliminary optimisation studies. Chemical Engineering Journal, v. 162, p. 1019-1025, 2010.

BELTRÁN-HEREDIA, J.; SÁNCHEZ-MARTÍNA, J.; MUÑOZ-SERRANO, A.; PERESB, J.A. Towards overcoming TOC increase in wastewater treated with Moringa oleifera seed extract. Chemical Engineering Journal, v. 188, p. 40-46, 2012.

BRAZ, R.; PIRRA, A.; LUCAS, M.S., PERES, J.A. Combination of long term aerated storage and chemical coagulation/flocculation to winery wastewater treatment. Desalination, v. 263, p. 226-232, 2010.

BROWN, A.M. A new software for carrying out one-way ANOVA post hoc tests. Computer Methods and Programs in Biomedicine, v. 79, p 89-95, 2005.

CENTRO DAS INDÚSTRIAS DE CURTUME DO BRASIL, CICB, Exportações Brasileiras de Couros e Peles, Março 2016. P.7

CENTRO DAS INDÚSTRIAS DE CURTUMES DO BRASIL. Estudo do setor de curtumes, p. 68, 2013. Disponível em: <http://http://www.cicb.org.br/wp-content/uploads/2014/11/estudo-IEMI.pdf>. Acesso em: 17 jun. 2016.

CHENG, W.P; CHI, F.H. A study of coagulation mechanisms of polyferric sulfate reacting with humic acid using a fluorescence-quenching method. Water Research, v. 36, p. 4583-4591, 2002.

CHING, K.T.; WONG, T.Y.; WEI, C.I.; HUANG, Y.W.; LIN, Y. Tannins and human health: a review. Crit. Rev. Food Sci. Nutr., v. 38, p. 421-464, 1998.

CORBITT, R.A. IN: H.B. CROWFORD AND D. GLEASON. Stand Handbook of Environment Engineering, McGraw Hill, Nova York, p. 671-698. 1989.

CUI, X.; ZHOU, B.D.; FAN, W.; HUO, B.M.; CRITTENDEN, J.C.D.; YU, Z.; JU, P.; WANG Y. The effectiveness of coagulation for water reclamation from a wastewater treatment plant that has a long hydraulic and sludge retention times: A case study. Chemosphere, v. 157, p. 224-231, 2016.

DIXIT, S.; YADAV, A.; DWIVEDI, P.D.; DAS, M. Toxic hazards of leather industry and technologies to combat threat: a review. Journal of Cleaner Production, v. 87, p. 39-49, 2015.

DUAN, J.; GREGORY, J.; WARK, A.B.I. Coagulation by hydrolysing metal salts. Advances in Colloid and Interface Science, v. 100-102, p. 475-502, 2003.

FERRARI-LIMA, A.M.; MARQUES, R.G.; FERNANDES-MACHADO, N.R.C.; GIMENES, M.L. Photodegradation of petrol station wastewater after coagulation/flocculation with tannin-based coagulante. Catalysis Today, v. 209, p. 79-83, 2013.

FUCK, W.F. Influência do teor de cromo e do tipo de óleo na formação de cromo hexavalente no couro. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

GAO, B.; YUE, Q. Effect of ratio and OH−/Al3+ value on the characterization of coagulant poly-aluminum-chloride-sulfate (PACS) and its coagulation performance in water treatment. Chemosphere, v. 61, p. 579-584, 2005.

GRAHAM,N.; GANGA, F.; FOWLER, A.G.; WATTS, M. Characterisation and coagulation performance of a tannin-based cationic polymer: A preliminary assessment. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, v. 327, p. 9-16, 2008.

GUTTERRES, M. Material de aula de Tecnologia do Couro, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Departamento de Engenharia Química, 2016.

GUTTERRES, M.; AQUIM, P.M. Chapter 5: Wastewater reuse focused on industrial applications. Book Wastewater Reuse and Management, Editora Springer, Londres, 2013.

GUTTERRES, M.; AQUIM, P.M.; PASSOS. J.B.; TRIERWEILER, J.O. Water reuse in tannery beamhouse process. Journal of Cleaner Production, v. 18, p. 1545-1552, 2010.

GUTTERRES, M.; BENVENUTI, J.; FONTOURA, J.T.; ORTIZ-MONSALVE, S. Characterization of Raw Wastewater from Tanneries. JSLTC, v. 99,p. 280, 2015.

GUTTERRES, M.; MELLA, B. Chapter 16: Chromium in Tannery Wastewater. Book Heavy Metals in Water: Presence, Removal and Safety, Editora Royal Society of Chemistry, 2015.

HARLEMAN, D.R.F.; MURCOTT, S. The role of physical–chemical wastewater treatment in the mega-cities of the developing world. Water Science and Technology, v. 40, p. 75-80, 1999.

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

HAYDAR, S.; AZIZ, J.A. Coagulation–flocculation studies of tannery wastewater using combination of alum with cationic and anionic polymers. Journal of Hazardous Materials, v. 168, p. 1035-1040, 2009.

HENSON, R.N. Analysis of Variance (ANOVA). Acquisition Methods, Methods and Model, v. 1, p 477-481, 2015.

HUANG, M.; WANG, Y.; CAI, J.; BAI, J.; YANG, H.; LI, A. Preparation of dual-function starch-based flocculants for the simultaneous removal of turbidity and inhibition of Escherichia coli in water. Water Research, v. 98, p. 128-137, 2016.

JARUSUTTHIRAKA, C.; AMYB, G. Understanding soluble microbial products (SMP) as a component of effluent organic matter (EfOM). Water Research, v. 41, p. 2787-2793, 2007.

JORFI, S.; BARZEGAR, G.; AHMADI, M.; SOLTANI, R.D.C.; HAGHIGHIFARD, N.A.J. Enhanced coagulation-photocatalytic treatment of Acid red 73 dye and real textile wastewater using UVA/synthesized MgO nanoparticles. Journal of Environmental Management, v. 177, p. 111-118, 2016.

KANAGARAJA, J.; SENTHILVELANA, T.; PANDAB, R.C.; KAVITHAA, S. Eco-friendly waste management strategies for greener environment towards sustainable development in leather industry: a comprehensive review. Journal of Cleaner Production, v. 89, p. 1-17, 2015.

KIM, S.C. Application of response surface method as an experimental design to optimize coagulation–flocculation process for pre-treating paper wastewater. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, v. 38, p. 93-102, 2016.

LAMB, L.H.; DINIZ, E.R.; CRUZ, J.G.H.; HASS. Aplicação de Tanino Catiônico em Tratamento de Efluentes de Curtume. M.E.A. XVI Encontro Nacional dos Químicos e Técnicos da Indústria do Couro. Foz do Iguaçu, 2003.

LEE A.C.S; ROBINSON, J.; CHONG, M.F. A review on application of flocculants in wastewater treatment. Process Safety and Environmental Protection, v. 9, p. 489-508, 2014.

LIANG, C.; SUN, N.S.; LI, F.; ONG, Y.; CHUNG, T. Treatment of highly concentrated wastewater containing multiple synthetic dyes by a combined process of coagulation/flocculation and nanofiltration. Journal of Membrane Science, v. 469, p. 306-315, 2014.

LOFRANO A.G; MERIÇ B.M.; ZENGIN C.G.E; ORHON C.D. Chemical and biological treatment technologies for leather tannery chemicals and wastewaters: A review. Science of the Total Environment, v.461-462, p. 265-281, 2013.

MANCOPES, F.Influência dos processos de engraxe e acabamento na modificação da estrutura e nas propriedades do couro. Dissertação de mestrado, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

MATOS, E.A. Emprego de tanino vegetal no tratamento de águas de abastecimento e residuárias. Trabalho de Conclusão em Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

MELLA, B.; GLANERT, A.C.C.; GUTTERRES, M. Removal of Chromium from Tanning Wastewater by Chemical Precipitation and Electrocoagulation. JSLTC, v.100, p. 55, 2016.

MELLA, B.; GLANERT, A.C.C.; GUTTERRES. Removal of chromium from tanning wastewater and its reuse. Process Safety and Environmental Protection, v. 95, p. 195-201, 2015.

MENDA, M.; MARTINHO, L.A.P.; MONTEIRO, A. Conselho Regional de Química – IV Região. Corantes e Pigmentos. 2011. Disponível em: <http://www.crq4.org.br/quimicaviva_corantespigmentos>. Acesso em: 04 junho 2016.

METCALF & EDDY, I AECOM et al (Org.). Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery. 5. ed. Ásia: Mcgraw-hill Edication, v.2, 2014.

MONTGOMERY, D.C. RUNGER, G.C. Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros, Quarta edição, LTC, 2009.

MUTHURAMAN, G.; SASIKALA, S. Removal of turbidity from drinking water using natural coagulants. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, v. 20, p. 1727-1731, 2014.

NEWCOMBE, G.; MORRISON, J.; HEPPLEWHITE, C.; KNAPPE, D.R.U. Simultaneous adsorption of MIB and NOM onto activated carbon II. Competitive effects. Carbon, v. 40, p. 2147-2156, 2002.

NIETO, P.J.G.; GARCÍA-GONZALO, E.; FERNÁNDEZ, J.R.A.; MUÑIZ, C.D. Hybrid PSO–SVM-based method for long-term forecasting of turbidity in the Nalón river basin: A case study in Northern Spain. Ecological Engineering, v. 73, p. 192-200, 2014.

ODEGAARD, H. Optimised particle separation in the primary step of wastewater treatment. Water Science and Technology, v. 37, p. 43-53, 1998.

OLLÉ, L.; BAQUERO, G.; SOLÉ, M.; CUADROS, R.; BACARDIT, A. Application of highly carboxylate resins in aqueous emulsion for leather coating avoiding the use of isopropyl alcohol. Journal of Cleaner Production, v. 129, p. 23-29, 2016.

ORTIZ-MONSALVE, S. Estudos de descoloração de corantes pelo couro para isolado nativo *Trametes Villosa SC10*. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

ÖZACAR, M.; ŞENGIL, I.A. Effectiveness of tannins obtained from valonia as a coagulant aid for dewatering of sludge. Water Research, v. 34, p. 1407-1412, 2000.

PICCIN, J.S.; GOMES, C.S.; MELLA, B.; GUTTERRES, M. Color removal from real leather dyeing effluent using tannery waste as an adsorbent. Journal of Environmental Chemical Engineering, v.4, p. 1061-1067, 2016.

PICCIN, J.S.; GOMES, C.S.; FERIS, L.A.; GUTTERRES, M. Kinetics and isotherms of leather dye adsorption by tannery solid waste. Chemical Engineering Journal, v. 183, p. 30-38, 2012.

PUCHANA-ROSERO, M.J.; ADEBAYO, M.A.; LIMA, E.C.; MACHADO, F.M.; THUE, P.S.; VAGHETTIA, J.C.P.; UMPIERRES, C.S.; GUTTERRES, M. Microwave-

assisted activated carbon obtained from the sludge of tannery-treatment effluent plant for removal of leather dyes. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 504, p. 105-115, 2016.

RAO, R.J.; CHANDRABABU, N.K.; MURALIDHARAN, C.; UNNI NAIR B.; RAO P.G.; RAMASAMI T. Recouping the wastewater: a way forward for cleaner leather processing. Journal of Cleaner Production, v. 11, p. 591–599, 2002.

REBHUN, M.; LURIE, M. Control of organic matter by coagulation and floc separation. Wat. Sci. Technol., v. 27, p. 1-20, 1993.

REICH, G. The structural changes of collagen during the leather making processes - 1998 Atkin Memorial Lecture. J. Soc. Leath, v. 83, pp. 63-79, 1999.

REVISTA DO COURO: ABQTIC. Novo Hamburgo: Abqtic, v. 242, 2015. p. 52.

SÁNCHEZ-MARTÍN, J. Optimum Coagulant from Acacia mearnsii de Wild for Wastewater Treatment. Chemical engineering & technology, v. 34, p. 2069-2076, 2011.

SÁNCHEZ-MARTÍN, J.; BELTRÁN-HEREDIA, J.; SOLERA-HERNÁNDEZ, C. Surface water and wastewater treatment using a new tannin-based coagulant. Pilot plant trials. Journal of Environmental Management, v. 91, p. 2051-2058, 2010.

SANTOS, L.M. Influência das propriedades dos óleos e das variáveis do processo de engraxe na obtenção de couros macios. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

SARAVANABHAVAN, S.; THANIKAIVELAN, P.; RAO, J.R.; NAIR, B.U.; RAMASAMI, T. Natural Leathers from Natural Materials: Progressing toward a New Arena in Leather Processing. Environ. Sci. Technol., v. 38, p. 871-879, 2004.

SATHISHA, M.; MADHAN, B.; SREERAM, K.J.; RAO, J.R.; NAIRA, B.U. Alternative carrier medium for sustainable leather manufacturing – a review and perspective. Journal of Cleaner Production, v. 112, p. 49-58, 2016.

SILVA, I.V. Utilização de hidrolisado proteico de couro como produto recurtente. Seminário do Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

SILVA, L.F.; BARBOSA, A.D.; PAULA, H.M.; ROMUALDO, L.L.; ANDRADE, L.S. Treatment of paint manufacturing wastewater by coagulation/electrochemical methods: Proposals for disposal and/or reuse of treated water. Water Research, 2016.

SILVA, R.C. Influência da massa molar e estrutura de polímeros acrílicos monodispersos como recurtentes em couro. Dissertação de mestrado, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

SONG, Z.; WILLIAMS, C.J.; EDYVEAN, R.G.J.. Treatment of tannery wastewater by chemical coagulation. Desalination. [s.l], p. 249-259. 2003.

SRINIVASAN, S.V.; REMA, T.; CHITRA, K.; BALAKAMESWARI, K.S.; SUTHANTHARARAJAN, R.; MAHESWARI, B.U.; RAVINDRANATH, E.; RAJAMANI, S. Decolourisation of leather dye by ozonation. Desalination, v. 235, p. 88-92, 2009.

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

STREIT, K.F.; FERREIRA, J.Z.; BERNARDES, A.M; PINHO, M.N. Ultrafiltration/Nanofiltration for the Tertiary Treatment of Leather Industry Effluents. Environmental science & technology, v.43, p.9130-9135, 2009.

STUMM, W.; MORGAN, J. J. Chemical aspects of coagulation. Am. Wat. Wks Ass, v. 54, p. 971-991, 1962.

SUNDARA, S.; VIJAYALAKSHMI, N.; GUPTA, S.; RAJARAM, R.; RADHAKRISHNAN, G. Aqueous dispersions of polyurethane–polyvinyl pyridine cationomers and their application as binder in base coat for leather finishing. Progress in Organic Coatings, v. 56, p. 178-184, 2006.

TIPPING, E.; WOOF, C.; WAITERS, P.B.; OHNSTAD, M. Conditions required for the precipitation of aluminum in acidic natural Waters. Water Research, v. 22, p. 585-592, 1988.

UMAR, M.; RODDICK, F.; FAN, L. Impact of coagulation as a pre-treatment for UVC/H2O2-biological activated carbon treatment of a municipal wastewater reverse osmosis concentrate. Water Research, v. 88, p. 12-19, 2016.

UNEP. Tannery and the environment: a technical guide to reducing the environmental impact of tanning operations. UNEP/IEO, UN Publication series III, Paris, 1991.

VAN BENSCHOTEN, J.E.; EDZWALD, J.K. Measuring aluminum during water treatment: methodology and application. J. Am. Water Works Ass., p. 71-78, 1990.

VANDEVIVERE, P. C.; BIANCHI, R.; VERSTRAETE, W. Treatment and Reuse of Wastewater from the Textile Wet-processing Industry: Review of Emerging Technologies. J. Chem. Technol. Biotechnol., v. 72, p. 289, 1998.

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 Management, v. 93, p. 154-168, 2012.

WANG, L.; XU, X. Global testing method for clustering means in ANOVA. Journal of the Korean Statistical Society, v. 43, p. 381-392, 2014.

WEI, Y.; DING, A.; DONG, L.; TANG, Y.; YU, F.; DONG, X. Characterisation and performance of an inorganic coagulant—poly-magnesium-silicate-chloride in treatment of simulated dyeing wastewater. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, v. 470, p. 137-141, 2015.

WINTER, C. Caracterização de filmes poliméricos utilizados em acabamento de couros. Dissertação de mestrado, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

XU, H.; NING, H.; CHEN, Y.; FAN, B.H.; SHI, B. Sulfanilamide-conjugated polyurethane coating with enzymatically-switchable antimicrobial capability for leather finishing. Progress in Organic Coatings, v. 76, p. 924-934, 2013.

YANG, Z.; GAO, B.; CAO, B.; XU, W.; KEY, Q.Y.S. Effect of OH/Al3+ ratio on the coagulation behavior and residual aluminum speciation of polyaluminum chloride (PAC) in surface water treatment. Separation and Purification Technology, v. 80, p. 59-66, 2011.

YING, C. Emerging usage of plant-based coagulants for water and wastewater treatment: a review. Process Biochemistry, v. 45, p. 1437-1444, 2010.

ŻARŁOK,J.; ŚMIECHOWSKI, K.; MUCHA, K.; TĘCZA, A. Research on application of flax and soya oil for leather fatliquoring. Journal of Cleaner Production, v. 65, p. 583-589, 2014.

ZHANG, F.; WANG, Y.; CHU, Y.; GAO, B.; YUE, Q. Reduction of organic matter and trihalomethane formation potential in reclaimed water from treated municipal wastewater by coagulation and adsorption. Chemical Engineering Journal, v. 223, p. 696-703, 2013.

ZHANG, X.; YANG, Z.; WANG, Y.; GAO, B.; YUE, Q. The removal efficiency and reaction mechanism of aluminum coagulant on organic functional groups-carboxyl and hydroxyl. Chemical Engineering Journal, v. 211-212, p. 186-194, 2012.

ZHAO, H.; HU, C.; LIU, H.; QU, J. Role of aluminum speciation in the removal of disinfection byproduct precursors by a coagulation process. Environ. Sci. Technol., v. 42, p. 5752–5758, 2008.

ZHAO, Y.X.; GAO, B.Y.; SHON, H.K.; CAO, B.C. Coagulation characteristics of titanium (Ti) salt coagulant compared with aluminum (Al) and iron (Fe). Journal of Hazardous Materials, v. 185, p. 1536-1542, 2011.

ZIMPEL, F. Desempenho de coagulantes combinados para tratamento de efluentes de curtume. Dissertação de mestrado – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

Anexos

ANEXO 1

Análise estatística Anova de fator único para efluente E1 tratado com sulfato de alumínio

Grupo	*Contagem*	*Soma*	*Média*	*Variância*
Cor	6	651,82	108,64	4363,58
Turbidez (NTU)	6	214,80	35,80	577,84
Carbono Total (mg/L)	6	3745,30	624,22	26647,75
Carbono Inorgânico (mg/L)	6	219,26	36,54	1749,64
COT (mg/L)	6	3526,05	587,67	21379,21

ANOVA

Fonte da variação	*SQ*	*gl*	*MQ*	*F*	*valor-P*	*F crítico*
Entre grupos	2168453,55	4,00	542113,39	49,54	0,00	2,76
Dentro dos grupos	273590,12	25,00	10943,60			
Total	2442043,68	29,00				

Diferença mínima significativa entre os resultados obtidos na análise estatística Anova para cor, turbidez, carbono total, carbono inorgânico e COT.

DMS	
q	4,4
QMR	10943,6
n	6,0
DMS	**186,6**

Diferença entre os valores dos resultados de clarificação com sulfato de alumínio para o efluente E1

Diferença entre as médias					
	Cor (UA)	**Turbidez (NTU)**	**Carbono Total (mg/L)**	**Carbono Inorgânico (mg/L)**	**COT (mg/L)**
SA E1 1-SA E1 2	126,73	45	-228,9	71,41	**-300,31**
SA E1 1-SA E1 3	122,57	43	129,4	95,89	33,51
SA E1 1-SA E1 4	**200,54**	47	184,2	104,24	79,96
SA E1 1-SA E1 5	117,15	60	175	107,805	67,195
SA E1 1-SA E1 6	149,55	70,2	177	105,8	71,2
SA E1 2-SA E1 3	-4,16	-2	358,3	24,48	**333,82**
SA E1 2-SA E1 4	73,81	2	413,1	32,83	**380,27**
SA E1 2-SA E1 5	-9,58	15	403,9	36,395	**367,505**
SA E1 2-SA E1 6	22,82	25,2	405,9	34,39	**371,51**
SA E1 3-SA E1 4	77,97	4	54,8	8,35	46,45
SA E1 3-SA E1 5	-5,42	17	45,6	11,915	33,685
SA E1 3-SA E1 6	26,98	27,2	47,6	9,91	37,69
SA E1 4-SA E1 5	-83,39	13	-9,2	3,565	-12,765
SA E1 4-SA E1 6	-50,99	23,2	-7,2	1,56	-8,76
SA E1 5-SA E1 6	32,4	10,2	2	-2,005	4,005

ANEXO 2

Análise estatística Anova de fator único de efluente E1 tratado com Tanfloc SM

Grupo	*Contagem*	*Soma*	*Média*	*Variância*
Cor	6	1143,7	190,62	18941,81
Turbidez (NTU)	6	832	138,677	17101,87
Carbono Total (mg/L)	6	4702,4	783,73	26021,37
Carbono Inorgânico (mg/L)	6	529,94	88,32	3582,77
COT (mg/L)	6	4172,46	695,41	17918,34

ANOVA

Fonte da variação	*SQ*	*gl*	*MQ*	*F*	*valor-P*	*F crítico*
Entre grupos	3E+06	4	662497,59	39,63	1,7739E-10	2,75
Dentro dos grupos	417831	25	16713,23			
Total	3E+06	29				

Diferença mínima significativa entre os resultados obtidos na análise estatística Anova para cor, turbidez, carbono total, carbono inorgânico e COT.

DMS	
q	4,37
QMR	16713
n	6
DMS	230,64

Diferença entre os valores dos resultados de clarificação com Tanfloc SM para o efluente E1

Diferença entre as médias					
	Cor (UA)	**Turbidez (NTU)**	**Carbono Total (mg/L)**	**Carbono Inorgânico (mg/L)**	**COT (mg/L)**
TSM E1 1-TSM E1 2	**232,19**	90	-7,7	89,96	-97,66
TSM E1 1-TSM E1 3	**294,4**	210	-393,6	-12	**-381,6**
TSM E1 1-TSM E1 4	**299,99**	**270**	-16,2	104,24	-120,44
TSM E1 1-TSM E1 5	**369,55**	**312**	21,4	60,71	-39,31
TSM E1 1-TSM E1 6	**367,49**	**326**	4,1	139,75	-135,65
TSM E1 2-TSM E1 3	62,21	120	-385,9	-101,96	**-283,94**
TSM E1 2-TSM E1 4	67,8	180	-8,5	14,28	-22,78
TSM E1 2-TSM E1 5	137,36	222	29,1	-29,25	58,35
TSM E1 2-TSM E1 6	135,3	**236**	11,8	49,79	-37,99
TSM E1 3-TSM E1 4	5,59	60	377,4	116,24	**261,16**
TSM E1 3-TSM E1 5	75,15	102	415	72,71	**342,29**
TSM E1 3-TSM E1 6	73,09	116	397,7	151,75	**245,95**
TSM E1 4-TSM E1 5	69,56	42	37,6	-43,53	81,13
TSM E1 4-TSM E1 6	67,5	56	20,3	35,51	-15,21
TSM E1 5-TSM E1 6	-2,06	14	-17,3	79,04	-96,34

ANEXO 3

Análise estatística Anova de fator único para efluente E1 tratado com Tanfloc SH

Grupo	*Contagem*	*Soma*	*Média*	*Variância*
Cor	6	1076,93	179,49	23363,25
Turbidez (NTU)	6	2393	398,83	211757,37
Carbono Total (mg/L)	6	5029,5	838,25	52872,79
Carbono Inorgânico (mg/L)	6	665,42	110,90	1256,52
COT (mg/L)	6	4364,08	727,34	52454,19

ANOVA

Fonte da variação	*SQ*	*gl*	*MQ*	*F*	*valor-P*	*F crítico*
Entre grupos	2510614,351	4	627653,5879	9,184167303	0,0001044	2,75871
Dentro dos grupos	1708520,672	25	68340,8269			
Total	4219135,024	29				

Diferença mínima significativa entre os resultados obtidos na análise estatística Anova para cor, turbidez, carbono total, carbono inorgânico e COT.

DMS	
q	4,37
QMR	68340,82
n	6
DMS	**466,39**

Diferença entre os valores dos resultados de clarificação com Tanfloc SH para o efluente E1

Diferença entre as médias					
	COR (UA)	TURBIDEZ (NTU)	CARBONO TOTAL (mg/L)	CARBONO INORGÂNICO (mg/L)	COT (mg/L)
TSH E1 1-TSH E1 2	357,47	300	403,1	82,55	320,55
TSH E1 1-TSH E1 3	383,37	**700**	-262	88,25	-350,25
TSH E1 1-TSH E1 4	388,33	**1079**	255,2	85,28	169,92
TSH E1 1-TSH E1 5	376,49	**1055**	178,6	34,3	144,3
TSH E1 1-TSH E1 6	360,29	**1073**	167,6	47,4	120,2
TSH E1 2-TSH E1 3	25,9	400	-665,1	5,7	-670,8
TSH E1 2-TSH E1 4	30,86	**779**	-147,9	2,73	-150,63
TSH E1 2-TSH E1 5	19,02	**755**	-224,5	-48,25	-176,25
TSH E1 2-TSH E1 6	2,82	**773**	-235,5	-35,15	-200,35
TSH E1 3-TSH E1 4	4,96	379	517,2	-2,97	**520,17**
TSH E1 3-TSH E1 5	-6,88	355	440,6	-53,95	**494,55**
TSH E1 3-TSH E1 6	-23,08	373	429,6	-40,85	**470,45**
TSH E1 4-TSH E1 5	-11,84	-24	-76,6	-50,98	-25,62
TSH E1 4-TSH E1 6	-28,04	-6	-87,6	-37,88	-49,72
TSH E1 5-TSH E1 6	-16,2	18	-11	13,1	-24,1

ANEXO 4

Análise estatística Anova de fator único de efluente E1 tratado com Tanfloc SE

Grupo	*Contagem*	*Soma*	*Média*	*Variância*
Cor	6	1145,43	190,91	832,17
Turbidez (NTU)	6	1960,00	326,67	64146,67
Carbono Total (mg/L)	6	5212,60	868,77	146545,52
Carbono Inorgânico (mg/L)	6	367,76	61,29	964,43
COT (mg/L)	6	4844,84	807,47	144209,24

ANOVA

Fonte da variação	*SQ*	*gl*	*MQ*	*F*	*valor-P*	*F crítico*
Entre grupos	3E+06	4	804872,54	11,28	2,2745E-05	2,71
Dentro dos grupos	2E+06	25	71339,60			
Total	5E+06	29				

Diferença mínima significativa entre os resultados obtidos na análise estatística Anova para cor, turbidez, carbono total, carbono inorgânico e COT.

DMS	
q	4,37
QMR	71340
n	6
DMS	**476,51**

Diferença entre as médias					
	ÁREA	TURBIDEZ (NTU)	CARBONO TOTAL (mg/L)	CARBONO INORGÂNICO (mg/L)	TOC (mg/L)
TSE1-TS2	-58,41	-80	-1023,4	1,81	**-1025,21**
TSE1-TS3	-77,98	-160	-114,1	40,71	-154,81
TSE1-TS4	-18,01	-310	-74,1	-29,84	-44,26
TSE1-TS5	-47,54	**-560**	-286,7	-2,49	-284,21
TSE1-TS6	-57,35	**-610**	-98,7	54,41	-153,11
TSE2-TSE3	-19,57	-80	909,3	38,9	**870,4**
TSE2-TSE4	40,4	-230	949,3	-31,65	**980,95**
TSE2-TSE5	10,87	**-480**	736,7	-4,3	**741**
TSE2-TSE6	1,06	**-530**	924,7	52,6	**872,1**
TSE3-TSE4	59,97	-150	40	-70,55	110,55
TSE3-TSE5	30,44	-400	-172,6	-43,2	-129,4
TSE3-TSE6	20,63	-450	15,4	13,7	1,7
TSE4-TSE5	-29,53	-250	-212,6	27,35	-239,95
TSE4-TSE6	-39,34	-300	-24,6	84,25	-108,85
TSE5-TSE6	-9,81	-50	188	56,9	131,1

ANEXO 5

Análise estatística Anova de fator único para efluente E1 tratado com Tanfloc SG

Grupo	*Contagem*	*Soma*	*Média*	*Variância*
Cor	6	1087,25	181,21	757,57
Turbidez (NTU)	6	349,00	58,17	2304,97
Carbono Total (mg/L)	6	4531,00	755,17	8417,07
Carbono Inorgânico (mg/L)	6	634,24	105,71	1527,90
COT (mg/L)	6	3896,76	649,46	12631,41

ANOVA

Fonte da variação	*SQ*	*gl*	*MQ*	*F*	*valor-P*	*F crítico*
Entre grupos	3E+06	4	640759,28	124,95	3,8435E-16	2,71
Dentro dos grupos	128195	25	5127,78			
Total	3E+06	29				

Diferença mínima significativa entre os resultados obtidos na análise estatística Anova para cor, turbidez, carbono total, carbono inorgânico e COT.

DMS	
q	4,37
QMR	5127,8
n	6
DMS	**127,75**

TabDiferença entre os valores dos resultados de clarificação com Tanfloc SG para o efluente E1

Diferença entre as médias					
	COR (UA)	TURBIDEZ (NTU)	CARBONO TOTAL (mg/L)	CARBONO INORGÂNICO (mg/L)	COT (mg/L)
TSG E1 1-TSG E1 2	39,7	22	-15,8	18,7	-34,5
TSG E1 1-TSG E1 3	17,36	14	-19,4	50,8	-70,2
TSG E1 1-TSG E1 4	0,49	-10	-174,1	36,7	**-210,8**
TSG E1 1-TSG E1 5	-20,49	-25	-217,8	53,43	**-271,23**
TSG E1 1-TSG E1 6	-38,61	-110	-100,7	113,93	**-214,63**
TSG E1 2-TSG E1 3	-22,34	-8	-3,6	32,1	-35,7
TSG E1 2-TSG E1 4	-39,21	-32	-158,3	18	**-176,3**
TSG E1 2-TSG E1 5	-60,19	-47	-202	34,73	**-236,73**
TSG E1 2-TSG E1 6	-78,31	**-132**	-84,9	95,23	**-180,13**
TSG E1 3-TSG E1 4	-16,87	-24	-154,7	-14,1	**-140,6**
TSG E1 3-TSG E1 5	-37,85	-39	-198,4	2,63	**-201,03**
TSG E1 3-TSG E1 6	-55,97	-124	-81,3	63,13	**-144,43**
TSG E1 4-TSG E1 5	-20,98	-15	-43,7	16,73	-60,43
TSG E1 4-TSG E1 6	-39,1	-100	73,4	77,23	-3,83
TSG E1 5-TSG E1 6	-18,12	-85	117,1	60,5	56,6

ANEXO 6

Análise Estatística Anova de fator único de efluente E1 tratado com Tanfloc POP

Grupo	*Contagem*	*Soma*	*Média*	*Variância*
Cor	6	1362,34	227,06	11150,39
Turbidez (NTU)	6	564,00	94,00	6706,00
Carbono Total (mg/L)	6	4831,30	805,22	44324,76
Carbono Inorgânico (mg/L)	6	544,73	90,79	2752,97
COT (mg/L)	6	4156,97	692,83	45805,69

ANOVA

Fonte da variação	*SQ*	*gl*	*MQ*	*F*	*valor-P*	*F crítico*
Entre grupos	3E+06	4	701223,43	31,66	1,8722E-09	2,75
Dentro dos grupos	553699	25	22147,96			
Total	3E+06	29				

Diferença mínima significativa entre os resultados obtidos na análise estatística Anova para cor, turbidez, carbono total, carbono inorgânico e COT.

DMS	
q	4,37
QMR	22148
n	6
DMS	**265,5**

Diferença entre os valores dos resultados de clarificação com Tanfloc SG para o efluente E1

Diferença entre as médias					
	COR (UA)	TURBIDEZ (NTU)	CARBONO TOTAL (mg/L)	CARBONO INORGÂNICO (mg/L)	COT (mg/L)
TPOP E1 1-TPOP E1 2	155,7	130	72,2	-71,48	14,08
TPOP E1 1-TPOP E1 3	244,71	145	56,6	-97,08	24,08
TPOP E1 1-TPOP E1 4	217,3	155	-485,9	-99,87	**-515,63**
TPOP E1 1-TPOP E1 5	**280,19**	220	0,5	-121,7	-7,4
TPOP E1 1 -TPOP E1 6	**272,18**	226	-16,1	-154,6	8,9
TPOP E1 2-TPOP E1 3	89,01	15	-15,6	-25,6	10
TPOP E1 2-TPOP E1 4	61,6	25	-558,1	-28,39	**-529,71**
TPOP E1 2-TPOP E1 5	124,49	90	-71,7	-50,22	-21,48
TPOP E1 2-TPOP E1 6	116,48	96	-88,3	-83,12	-5,18
TPOP E1 3-TPOP E1 4	-27,41	10	-542,5	-2,79	**-539,71**
TPOP E1 3-TPOP E1 5	35,48	75	-56,1	-24,62	-31,48
TPOP E1 3-TPOP E1 6	27,47	81	-72,7	-57,52	-15,18
TPOP E1 4-TPOP E1 5	62,89	65	486,4	-21,83	**508,23**
TPOP E1 4-TPOP E1 6	54,88	71	469,8	-54,73	**524,53**
TPOP E1 5-TPOP E1 6	-8,01	6	-16,6	-32,9	16,3

ANEXO 7

Análise estatística Anova de fator único para efluente E1

Grupo	*Contagem*	*Soma*	*Média*	*Variância*
Cor	10	1119,96	112,00	1527,29
Turbidez (NTU)	10	260,00	26,00	113,78
Carbono Total (mg/L)	10	6996,10	699,61	7362,68
Carbono Inorgânico (mg/L)	10	932,48	93,25	2437,64
COT (mg/L)	10	6063,62	606,36	4063,32

ANOVA *Fonte da variação*	*SQ*	*gl*	*MQ*	*F*	*valor-P*	*F crítico*
Entre grupos	4E+06	4	1016091,78	327,67	1,2043E-32	2,57
Dentro dos grupos	139542	45	3100,94			
Total	4E+06	49				

Diferença mínima significativa entre os resultados obtidos na análise estatística Anova para cor, turbidez, carbono total, carbono inorgânico e COT.

DMS	
q	4,7
QMR	3100,9
n	10
DMS	**82,765**

Diferença entre os valores dos resultados de clarificação para o efluente E1

Diferença entre as médias					
	COR (UA)	TURBIDEZ (NTU)	CARBONO TOTAL (mg/L)	CARBONO INORGÂNICO (mg/L)	COT (mg/L)
SA E1 4-TSE E1 1	**-120,2**	-7	-89,8	-58,9	-30,9
SA E1 4-TPOP E1 5	**-114,4**	13	-229,8	-108,54	**-121,26**
SA E1 4-TPOP E1 6	**-122,4**	19	-246,4	-141,44	**-104,96**
SA E1 4-TSH E1 4	-74,63	12	-194	-68,76	**-125,24**
SA E1 4-TSH E1 5	**-86,47**	-12	-270,6	-119,74	**-150,86**
SA E1 4-TSH E1 6	**-102,7**	6	-281,6	-106,64	**-174,96**
SA E1 4-TSM E1 5	-54,15	5	-184,2	-78,23	**-105,97**
SA E1 4-TSM E1 6	-56,21	19	-201,5	0,81	**-202,31**
TSE E1 1-TPOP E1 5	5,81	20	-140	-49,64	**-90,36**
TSE E1 1-TPOP E1 6	-2,2	26	-156,6	-82,54	-74,06
TSE E1 1-TSH E1 4	45,54	19	-104,2	-9,86	**-94,34**
TSE E1 1-TSH E1 5	33,7	-5	-180,8	-60,84	**-119,96**
TSE E1 1-TSM E1 5	66,02	12	-94,4	-19,33	-75,07
TSE E1 1-TSM E1 6	63,96	26	-111,7	59,71	**-171,41**
TPOP E1 5-TPOP E1 6	-8,01	6	-16,6	-32,9	16,3
TPOP E1 5-TSH E1 4	39,73	-1	35,8	39,78	-3,98
TPOP E1 5-TSH E1 5	27,89	-25	-40,8	-11,2	-29,6
TPOP E1 5-TSH E1 6	11,69	-7	-51,8	1,9	-53,7
TPOP E1 5-TSM E1 5	60,21	-8	45,6	30,31	15,29
TPOP E1 5-TSM E1 6	58,15	6	28,3	109,35	-81,05

Diferença entre as médias (continuação...)					
	COR (UA)	TURBIDEZ (NTU)	CARBONO TOTAL (mg/L)	CARBONO INORGÂNICO (mg/L)	COT (mg/L)
TPOP E1 6-TSH E1 4	47,74	-7	52,4	72,68	-20,28
TPOP E1 6-TSH E1 5	35,9	-31	-24,2	21,7	-45,9
TPOP E1 6-TSH E1 6	19,7	-13	-35,2	34,8	-70
TPOP E1 6-TSM E1 5	68,22	-14	62,2	63,21	-1,01
TPOP E1 6-TSM E1 6	66,16	0	44,9	142,25	**-97,35**
TSH E1 4-TSH E1 5	-11,84	-24	-76,6	-50,98	-25,62
TSH E1 4-TSH E1 6	-28,04	-6	-87,6	-37,88	-49,72
TSH E1 4-TSM E1 5	20,48	-7	9,8	-9,47	19,27
TSH E1 4-TSM E1 6	18,42	7	-7,5	69,57	-77,07
TSH E1 5-TSH E1 6	-16,2	18	-11	13,1	-24,1
TSH E1 5-TSM E1 5	32,32	17	86,4	41,51	44,89
TSH E1 5-TSM E1 6	30,26	31	69,1	120,55	-51,45
TSH E1 6-TSM E1 5	48,52	-1	97,4	28,41	68,99
TSH E1 6-TSM E1 6	46,46	13	80,1	107,45	-27,35
TSM E1 5-TSM E1 6	-2,06	14	-17,3	79,04	**-96,34**
TSG E1 2-SA E1 4	**113,73**	-15	170,2	119,44	50,76
TSG E1 2-TSE E1 1	-6,44	-22	80,4	60,54	19,86
TSG E1 2-TPOP E1 5	-0,63	-2	-59,6	10,9	-70,5
TSG E1 2-TPOP E1 6	-8,64	4	-76,2	-22	-54,2
TSG E1 2-TSH E1 4	39,1	-3	-23,8	50,68	-74,48
TSG E1 2-TSH E1 5	27,26	-27	-100,4	-0,3	**-100,1**
TSG E1 2-TSH E1 6	11,06	-9	-111,4	12,8	**-124,2**
TSG E1 2-TSM E1 5	59,58	-10	-14	41,21	-55,21
TSG E1 2-TSM E1 6	57,52	4	-31,3	120,25	**-151,55**

ANEXO 8

Análise estatística Anova de fator único de efluente E2 tratado com sulfato de alumínio

Grupo	*Contagem*	*Soma*	*Média*	*Variância*
Cor	6	1137,57	189,60	297,27
Turbidez (NTU)	6	82,1	13,68	109,53
Carbono Total (mg/L)	6	2067,8	344,63	8086,55
Carbono Inorgânico (mg/L)	6	43,739	7,29	45,33
COT (mg/L)	6	2024,061	337,34	8054,21

Fonte da variação	*SQ*	*gl*	*MQ*	*F*	*valor-P*	*F crítico*
Entre grupos	656592,57	4	164148,14	49,46	1,60956E-11	2,76
Dentro dos grupos	82964,42	25	3318,58			
Total	739556,99	29				

Diferença mínima significativa entre os resultados obtidos na análise estatística Anova para cor, turbidez, carbono total, carbono inorgânico e COT.

DMS	
q	4,45
QMR	3318,58
n	5,00
DMS	**114,64**

Diferença entre os valores dos resultados de clarificação com sulfato de alumínio para o efluente E2

Diferença entre as médias					
	COR	TURBIDEZ (NTU)	CARBONO TOTAL (mg/L)	CARBONO INORGÂNICO (mg/L)	COT (mg/L)
SA E2 1- SA E2 2	-18	0,7	38,4	17,991	20,409
SA E2 1- SA E2 3	-33,24	-6,6	24,6	13,614	10,986
SA E2 1- SA E2 4	-22,1	-8,6	61,7	11,954	49,746
SA E2 1- SA E2 5	1,91	-13,6	43,8	18,546	25,254
SA E2 1- SA E2 6	-40,8	-27,6	-180,7	14,036	**-194,736**
SA E2 2 - SA E2 3	-15,24	-7,3	-13,8	-4,377	-9,423
SA E2 2 - SA E2 4	-4,1	-9,3	23,3	-6,037	29,337
SA E2 2 - SA E2 5	19,91	-14,3	5,4	0,555	4,845
SA E2 2 - SA E2 6	-22,8	-28,3	-219,1	-3,955	**-215,145**
SA E2 3 - SA E2 4	11,14	-2	37,1	-1,66	38,76
SA E2 3 - SA E2 5	35,15	-7	19,2	4,932	14,268
SA E2 3 - SA E2 6	-7,56	-21	-205,3	0,422	**-205,722**
SA E2 4 - SA E2 5	24,01	-5	-17,9	6,592	-24,492
SA E2 4 - SA E2 6	-18,7	-19	-242,4	2,082	**-244,482**
SA E2 5 - SA E2 5	-42,71	-14	-224,5	-4,51	**-219,99**

ANEXO 9

Análise estatística Anova de fator único de efluente E2 tratado com Tanfloc SM

Grupo	*Contagem*	*Soma*	*Média*	*Variância*
Cor	6	998,83	166,47	336,52
Turbidez (NTU)	6	192,2	32,03	4572,89
Carbono Total (mg/L)	6	8511,3	1418,55	483705,22
Carbono Inorgânico (mg/L)	6	151,799	25,30	518,96
COT (mg/L)	6	8359,501	1393,25	491454,60

Fonte da variação	*SQ*	*gl*	*MQ*	*F*	*valor-P*	*F crítico*
Entre grupos	12838977,71	4	3209744,43	16,37	1,04756E-06	2,76
Dentro dos grupos	4902940,943	25	196117,64			
Total	17741918,65	29				

Diferença mínima significativa entre os resultados obtidos na análise estatística Anova para cor, turbidez, carbono total, carbono inorgânico e COT.

DMS	
q	4,45
QMR	196117,64
n	5,00
DMS	**881,32**

Diferença entre valores dos resultados de clarificação com Tanfloc SM para efluente E2

Diferença entre as médias					
	COR	TURBIDEZ (NTU)	CARBONO TOTAL (mg/L)	CARBONO INORGÂNICO (mg/L)	COT (mg/L)
TSM E2 1 -TSM E2 2	43,05	164,5	-419	4,37	-423,37
TSM E2 1 -TSM E2 3	36,53	168,4	-184	6,46	-190,46
TSM E2 1 -TSM E2 4	12,05	167,8	-1577	48,239	**-1625,239**
TSM E2 1 -TSM E2 5	44,21	164	-160	40,414	-200,414
TSM E2 1 -TSM E2 6	17,03	163,1	506,7	45,658	461,042
TSM E2 2 -TSM E2 3	-6,52	3,9	235	2,09	232,91
TSM E2 2 -TSM E2 4	-31	3,3	-1158	43,869	**-1201,869**
TSM E2 2 -TSM E2 5	1,16	-0,5	259	36,044	222,956
TSM E2 2 -TSM E2 6	-26,02	-1,4	925,7	41,288	**884,412**
TSM E2 3 -TSM E2 4	-24,48	-0,6	-1393	41,779	**-1434,779**
TSM E2 3 -TSM E2 5	7,68	-4,4	24	33,954	-9,954
TSM E2 3 -TSM E2 6	-19,5	-5,3	690,7	39,198	651,502
TSM E2 4 -TSM E2 5	32,16	-3,8	1417	-7,825	**1424,825**
TSM E2 4 -TSM E2 6	4,98	-4,7	2083,7	-2,581	**2086,281**
TSM E2 5 -TSM E2 6	-27,18	-0,9	666,7	5,244	661,456

ANEXO 10

Análise estatística Anova de fator único de efluente E2 tratado com Tanfloc SH

Grupo	*Contagem*	*Soma*	*Média*	*Variância*
Cor	6	1268,23	211,37	816,37
Turbidez (NTU)	6	225,4	37,57	2564,01
Carbono Total (mg/L)	6	2564,7	427,45	485,95
Carbono Inorgânico (mg/L)	6	349,61	58,27	1569,83
COT (mg/L)	6	2215,09	369,18	3289,38

Fonte da variação	*SQ*	*gl*	*MQ*	*F*	*valor-P*	*F crítico*
Entre grupos	748807,36	4	187201,84	107,27	2,33129E-15	2,76
Dentro dos grupos	43627,72	25	1745,11			
Total	792435,09	29				

Diferença mínima significativa entre os resultados obtidos na Análise Estatística Anova para cor, turbidez, carbono total, carbono inorgânico e COT.

DMS	
q	4,45
QMR	1745,11
n	6
DMS	**75,89**

Diferença entre valores dos resultados de clarificação com Tanfloc SH para efluente E2

Diferença entre as médias					
	COR	TURBIDEZ (NTU)	CARBONO TOTAL (mg/L)	CARBONO INORGÂNICO (mg/L)	COT (mg/L)
TSH E2 1 - TSH E2 2	73,65	**123**	10,2	31,69	-21,49
TSH E2 1 - TSH E2 3	69,08	**112**	0,4	42,14	-41,74
TSH E2 1 - TSH E2 4	50,55	**120**	8,6	70,87	-62,27
TSH E2 1 - TSH E2 5	70,44	**131,6**	-22,1	96,71	**-118,81**
TSH E2 1 - TSH E2 6	71,01	**128**	-46,6	101,38	**-147,98**
TSH E2 2 - TSH E2 3	-4,57	-11	-9,8	10,45	-20,25
TSH E2 2 - TSH E2 4	-23,1	-3	-1,6	39,18	-40,78
TSH E2 2 - TSH E2 5	-3,21	8,6	-32,3	65,02	**-97,32**
TSH E2 2 - TSH E2 6	-2,64	5	-56,8	69,69	**-126,49**
TSH E2 3 - TSH E2 4	-18,53	8	8,2	28,73	-20,53
TSH E2 3 - TSH E2 5	1,36	19,6	-22,5	54,57	**-77,07**
TSH E2 3 - TSH E2 6	1,93	16	-47	59,24	**-106,24**
TSH E2 4 - TSH E2 5	19,89	11,6	-30,7	25,84	-56,54
TSH E2 4 - TSH E2 6	20,46	8	-55,2	30,51	**-85,71**
TSH E2 5 - TSH E2 6	0,57	-3,6	-24,5	4,67	-29,17

ANEXO 11

Análise estatística Anova de fator único de efluente E1 tratado com sulfato de alumínio combinado com Tanfloc SM

Grupo	*Contagem*	*Soma*	*Média*	*Variância*
Cor	5	1108,22	221,64	133,92
Turbidez (NTU)	5	218,00	43,60	792,30
Carbono Total (mg/L)	5	2175,70	435,14	3592,74
Carbono Inorgânico (mg/L)	5	64,33	12,87	88,32
COT (mg/L)	5	2111,37	422,27	3437,70

ANOVA

Fonte da variação	*SQ*	*gl*	*MQ*	*F*	*valor-P*	*F crítico*
Entre grupos	804857,14	4	201214,29	125,06	7,48753E-14	2,87
Dentro dos grupos	32179,87	20	1608,99			
Total	837037,01	24				

Diferença mínima significativa entre os resultados obtidos na análise estatística Anova para cor, turbidez, carbono total, carbono inorgânico e COT.

DMS	
q	4,24
QMR	1608,99
n	5
DMS	**76,06**

Diferença entre os valores dos resultados de clarificação com sulfato de alumínio combinado com Tanfloc SM para efluente E1

Diferença entre as médias					
	COR	TURBIDEZ (NTU)	CARBONO TOTAL (mg/L)	CARBONO INORGÂNICO (mg/L)	COT (mg/L)
(SA + TSM E1 1)-(SA + TSM E1 2)	1,98	8	-14,6	-18,446	3,846
(SA + TSM E1 1)-(SA + TSM E1 3)	27,67	23	-98,7	-4,96	**-93,74**
(SA + TSM E1 1)-(SA + TSM E1 4)	-11,34	-51	97,6	22,872	74,728
(SA + TSM E1 1)-(SA + TSM E1 5)	-18,73	-66	139,4	10,64	**128,76**
(SA + TSM E1 2)-(SA + TSM E1 3)	25,69	15	-84,1	13,486	**-97,586**
(SA + TSM E1 2)-(SA + TSM E1 4)	-9,36	-43	83	4,426	**78,574**
(SA + TSM E1 2)-(SA + TSM E1 5)	-16,75	-58	124,8	-7,806	**132,606**
(SA + TSM E1 3)-(SA + TSM E1 4)	16,33	-28	-1,1	17,912	-19,012
(SA + TSM E1 3)-(SA + TSM E1 5)	8,94	-43	40,7	5,68	35,02
(SA + TSM E1 4)-(SA + TSM E1 5)	-7,39	-15	41,8	-12,232	54,032

ANEXO 12

Análise estatística Anova de fator único de efluente E1 tratado com sulfato de alumínio combinado com Tanfloc SH

Grupo	*Contagem*	*Soma*	*Média*	*Variância*
Cor	5	1170,93	234,19	1076,69
Turbidez (NTU)	5	220,00	44,00	417,50
Carbono Total (mg/L)	5	2123,86	424,77	991,97
Carbono Inorgânico (mg/L)	5	156,74	31,35	543,27
COT (mg/L)	5	2123,86	424,77	991,97

ANOVA

Fonte da variação	*SQ*	*gl*	*MQ*	*F*	*valor-P*	*F crítico*
Entre grupos	749661,02	4	187415,25	233,02	1,80525E-16	2,87
Dentro dos grupos	16085,59	20	804,28			
Total	765746,60	24				

Diferença mínima significativa entre os resultados obtidos na análise estatística Anova para cor, turbidez, carbono total, carbono inorgânico e COT.

DMS	
q	4,24
QMR	804,28
n	5
DMS	**53,78**

Diferença entre os valores dos resultados de clarificação com sulfato de alumínio combinado com Tanfloc SH para efluente E1

Diferença entre as médias					
	COR	TURBIDEZ (NTU)	CARBONO TOTAL (mg/L)	CARBONO INORGÂNICO (mg/L)	COT (mg/L)
(SA + TSH E1 1)-(SA + TSH E1 2)	10,61	5	-53,01	-2,99	-53,01
(SA + TSH E1 1)-(SA + TSH E1 3)	**84,87**	30	22,36	-29,46	22,36
(SA + TSH E1 1)-(SA + TSH E1 4)	-27,45	-40	-22,92	-14,48	-22,92
(SA + TSH E1 1)-(SA + TSH E1 5)	-26,3	-45	15,51	42,6912	15,51
(SA + TSH E1 2)-(SA + TSH E1 3)	**74,26**	25	75,37	-26,47	**75,37**
(SA + TSH E1 2)-(SA + TSH E1 4)	-16,84	-35	-75,93	-17,47	**-75,93**
(SA + TSH E1 2)-(SA + TSH E1 5)	-15,69	-40	-37,5012	39,7012	-37,50
(SA + TSH E1 3)-(SA + TSH E1 4)	**57,42**	-10	-0,56	-43,94	-0,56
(SA + TSH E1 3)-(SA + TSH E1 5)	**58,57**	-15	37,87	13,2312	37,87
(SA + TSH E1 4)-(SA + TSH E1 5)	1,15	-5	38,43	57,1712	38,43

ANEXO 13

Análise estatística Anova de fator único de efluente E2 tratado com sulfato de alumínio combinado com Tanfloc SM

Grupo	*Contagem*	*Soma*	*Média*	*Variância*
Cor	5	971,86	194,37	694,21
Turbidez (NTU)	5	43,60	8,72	24,14
Carbono Total (mg/L)	5	1645,70	329,14	3517,84
Carbono Inorgânico (mg/L)	5	83,95	16,79	8,66
COT (mg/L)	5	1561,75	312,35	3224,86

ANOVA

Fonte da variação	*SQ*	*gl*	*MQ*	*F*	*valor-P*	*F crítico*
Entre grupos	478208,67	4	119552,17	80,02	5,14972E-12	2,87
Dentro dos grupos	29878,84	20	1493,94			
Total	508087,51	24				

Diferença mínima significativa entre os resultados obtidos na análise estatística Anova para cor, turbidez, carbono total, carbono inorgânico e COT.

DMS	
q	4,24
QMR	1493,94
n	5
DMS	**73,29**

Diferença entre os valores dos resultados de clarificação com sulfato de alumínio combinado com Tanfloc SM para efluente E2

Diferença entre as médias					
	COR	TURBIDEZ (NTU)	CARBONO TOTAL (mg/L)	CARBONO INORGÂNICO (mg/L)	COT (mg/L)
(SA + TSM E2 1)-(SA + TSM E2 2)	-2,8	1,3	-18,7	-3,36	-15,34
(SA + TSM E2 1)-(SA + TSM E2 3)	24,54	3,9	-78	-5,28	**-72,72**
(SA + TSM E2 1)-(SA + TSM E2 4)	48,37	-7,2	113,2	7,84	**105,36**
(SA + TSM E2 1)-(SA + TSM E2 5)	4,31	-12,2	137,9	5,67	**132,23**
(SA + TSM E2 2)-(SA + TSM E2 3)	27,34	2,6	-59,3	-1,92	-57,38
(SA + TSM E2 2)-(SA + TSM E2 4)	45,57	-5,9	94,5	4,48	**90,02**
(SA + TSM E2 2)-(SA + TSM E2 5)	1,51	-10,9	119,2	2,31	**116,89**
(SA + TSM E2 3)-(SA + TSM E2 4)	**72,91**	-3,3	35,2	2,56	32,64
(SA + TSM E2 3)-(SA + TSM E2 5)	28,85	-8,3	59,9	0,39	59,51
(SA + TSM E2 4)-(SA + TSM E2 5)	-44,06	-5	24,7	-2,17	26,87

ANEXO 14

Análise estatística Anova de fator único de efluente E2 tratado com sulfato de alumínio combinado com Tanfloc SH

Grupo	*Contagem*	*Soma*	*Média*	*Variância*
Cor	5	1027,81	205,56	57,94
Turbidez (NTU)	5	80,80	16,16	34,33
Carbono Total (mg/L)	5	1665,30	333,06	1796,77
Carbono Inorgânico (mg/L)	5	153,33	30,67	56,50
COT (mg/L)	5	1511,97	302,39	1830,95

ANOVA

Fonte da variação	*SQ*	*gl*	*MQ*	*F*	*valor-P*	*F crítico*
Entre grupos	440878,48	4	110219,62	145,93	1,69864E-14	2,87
Dentro dos grupos	15105,99	20	755,30			
Total	455984,47	24				

Diferença mínima significativa entre os resultados obtidos na Análise Estatística Anova para cor, turbidez, carbono total, carbono inorgânico e COT.

DMS	
q	4,24
QMR	755,30
n	5
DMS	**52,11**

Diferença entre os valores dos resultados de clarificação com sulfato de alumínio combinado com Tanfloc SH para efluente E2

Diferença entre as médias					
	COR	TURBIDEZ (NTU)	CARBONO TOTAL (mg/L)	CARBONO INORGÂNICO (mg/L)	COT (mg/L)
(SA + TSH E2 1)-(SA + TSH E2 2)	1,8	-5	-25,7	-13,84	-11,86
(SA + TSH E2 1)-(SA + TSH E2 3)	7,17	2	-56,6	-12,42	-44,18
(SA + TSH E2 1)-(SA + TSH E2 4)	-15,7	10	65,5	16,83	48,67
(SA + TSH E2 1)-(SA + TSH E2 5)	-16,34	11,2	111,9	2,03	**109,87**
(SA + TSH E2 2)-(SA + TSH E2 3)	5,37	7	-30,9	1,42	-32,32
(SA + TSH E2 2)-(SA + TSH E2 4)	-13,9	5	39,8	2,99	36,81
(SA + TSH E2 2)-(SA + TSH E2 5)	-14,54	6,2	86,2	-11,81	**98,01**
(SA + TSH E2 3)-(SA + TSH E2 4)	-8,53	12	8,9	4,41	4,49
(SA + TSH E2 3)-(SA + TSH E2 5)	-9,17	13,2	55,3	-10,39	**65,69**
(SA + TSH E2 4)-(SA + TSH E2 5)	-0,64	1,2	46,4	-14,8	**61,2**

ANEXO 15

Análise estatística Anova de fator único de efluente EA com sulfato de alumínio combinado com Tanfloc SM

Grupo	*Contagem*	*Soma*	*Média*	*Variância*
Cor	5	861,67	172,33	110,30
Turbidez (NTU)	5	395,00	79,00	892,50
Carbono Total (mg/L)	5	4017,70	803,54	5704,28
Carbono Inorgânico (mg/L)	5	26,77	5,35	8,98
COT (mg/L)	5	3990,93	798,19	5379,87

ANOVA

Fonte da variação	*SQ*	*gl*	*MQ*	*F*	*valor-P*	*F crítico*
Entre grupos	3140027,88	4	785006,97	324,49	7,02436E-18	2,87
Dentro dos grupos	48383,70	20	2419,19			
Total	3188411,58	24				

Diferença mínima significativa entre os resultados obtidos na Análise Estatística Anova para cor, turbidez, carbono total, carbono inorgânico e COT.

DMS	
q	4,34
QMR	2419,19
n	5
DMS	**95,46**

Diferença entre os valores dos resultados de clarificação com sulfato de alumínio combinado com Tanfloc SM para efluente EA

Diferença entre as médias					
	COR	TURBIDEZ (NTU)	CARBONO TOTAL (mg/L)	CARBONO INORGÂNICO (mg/L)	COT (mg/L)
(SA + TSM EA 1)-(SA + TSM EA 2)	-4,76	30	-90,5	-6,68	-83,82
(SA + TSM EA 1)-(SA + TSM EA 3)	-26,52	-5	-166,2	-4,182	**-162,018**
(SA + TSM EA 1)-(SA + TSM EA 4)	16,16	35	136,5	3,441	**133,059**
(SA + TSM EA 1)-(SA + TSM EA 5)	7,29	45	4,6	-0,473	5,073
(SA + TSM EA 2)-(SA + TSM EA 3)	-21,76	-35	-75,7	2,498	-78,198
(SA + TSM EA 2)-(SA + TSM EA 4)	11,4	65	46	-3,239	49,239
(SA + TSM EA 2)-(SA + TSM EA 5)	2,53	75	-85,9	-7,153	-78,747
(SA + TSM EA 3)-(SA + TSM EA 4)	-10,36	30	-29,7	-0,741	-28,959
(SA + TSM EA 3)-(SA + TSM EA 5)	-19,23	40	-161,6	-4,655	**-156,945**
(SA + TSM EA 4)-(SA + TSM EA 5)	-8,87	10	-131,9	-3,914	**-127,986**

ANEXO 16

Análise estatística Anova de fator único de efluente EA tratado com sulfato de alumínio combinado com Tanfloc SH

Grupo	*Contagem*	*Soma*	*Média*	*Variância*
Cor	5	944,9	189,0	258,2
Turbidez (NTU)	5	509,0	101,8	6516,2
Carbono Total (mg/L)	5	3415,1	683,0	16253,8
Carbono Inorgânico (mg/L)	5	29,9	6,0	17,8
COT (mg/L)	5	3385,2	677,0	16006,5

ANOVA

Fonte da variação	*SQ*	*gl*	*MQ*	*F*	*valor-P*	*F crítico*
Entre grupos	2110003,76	4	527500,94	67,54	2,49671E-11	2,87
Dentro dos grupos	156210,03	20	7810,50			
Total	2266213,79	24				

Diferença mínima significativa entre os resultados obtidos na Análise Estatística Anova para cor, turbidez, carbono total, carbono inorgânico e COT.

DMS	
q	4,24
QMR	7810,50
n	5
DMS	**167,58**

Diferença entre os valores dos resultados de clarificação com sulfato de alumínio combinado com Tanfloc SH parra efluente EA

Diferença entre as médias					
	ÁREA	TURBIDEZ (NTU)	CARBONO TOTAL (mg/L)	CARBONO INORGÂNICO (mg/L)	COT (mg/L)
(SA + TSH EA 1)-(SA + TSH EA 2)	41,04	0	283,6	-4,085	**287,685**
(SA + TSH EA 1)-(SA + TSH EA 3)	18,51	-145	211,3	-2,009	**213,309**
(SA + TSH EA 1)-(SA + TSH EA 4)	-4,11	140	-327,3	-7,126	**-320,174**
(SA + TSH EA 1)-(SA + TSH EA 5)	-14,28	156	-157,9	-0,442	-157,458
(SA + TSH EA 2)-(SA + TSH EA 3)	-22,53	-145	-72,3	2,076	-74,376
(SA + TSH EA 2)-(SA + TSH EA 4)	36,93	140	-43,7	-11,211	-32,489
(SA + TSH EA 2)-(SA + TSH EA 5)	26,76	156	125,7	-4,527	130,227
(SA + TSH EA 3)-(SA + TSH EA 4)	14,4	-5	-116	-9,135	-106,865
(SA + TSH EA 3)-(SA + TSH EA 5)	4,23	11	53,4	-2,451	55,851
(SA + TSH EA 4)-(SA + TSH EA 5)	-10,17	16	169,4	6,684	162,716