

**FACULDADES INTEGRADAS DE ARACRUZ - FAACZ
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**BÁRBARA LETICIA PERONI
JOÃO BATISTA DOS SANTOS MAGALHÃES DE ALMEIDA
LENICE CAMPOS
PEDRO ROBERTO ARAUJO SANTOS FILHO**

**AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE FÓSFORO E NITROGÊNIO AMONÍACAL
UTILIZANDO O TANINO ASSOCIADO A LIGNINA NO TRATAMENTO DE
ESGOTO DOMÉSTICO**

ARACRUZ

2019

BÁRBARA LETICIA PERONI
JOÃO BATISTA DOS SANTOS MAGALHÃES DE ALMEIDA
LENICE CAMPOS
PEDRO ROBERTO ARAUJO SANTOS FILHO

**AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE FÓSFORO E NITROGÊNIO AMONIAICAL
UTILIZANDO O TANINO ASSOCIADO A LIGNINA NO TRATAMENTO DE
ESGOTO DOMÉSTICO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento de Engenharia Química da Faculdades Integradas de Aracruz, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof^a. M.Sc. Mário Sérgio da Rocha Gomes

ARACRUZ
2019

**BÁRBARA LETICIA PERONI
JOÃO BATISTA DOS SANTOS
LENICE CAMPOS
PEDRO ROBERTO ARAÚJO SANTOS FILHO**

**AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE FÓSFORO E NITROGÊNIO AMONICAL
UTILIZANDO O TANINO ASSOCIADO À LIGNINA NO TRATAMENTO DE
ESGOTO DOMÉSTICO**

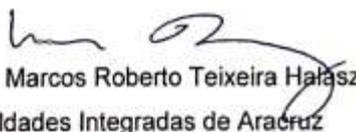
Trabalho de conclusão de curso apresentado à
coordenadoria do curso de Engenharia Química
das Faculdades Integradas de Aracruz, como re-
quisito parcial para a obtenção do título de Ba-
charel em Engenharia Química.

Aprovado em 11 de dezembro de 2019

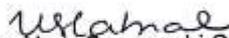
COMISSÃO EXAMINADORA



Prof. Me. Mario Sergio da Rocha Gomes
Faculdades Integradas de Aracruz
Orientador



Prof. Dr. Marcos Roberto Teixeira Hafsz
Faculdades Integradas de Aracruz
Examinador interno



Prof. Me. Uara Sarmenghi Cabral
Prefeitura Municipal de Aracruz
Examinador externo

AGRADECIMENTOS

Agradecemos primeiramente a Deus por sempre cuidar de nós, nos guiando e cuidando de todos os detalhes, pelas oportunidades e experiências que nos foram dadas e nos proporcionado mais uma etapa concluída em nossas vidas.

Aos familiares e amigos que nos deram força e suporte, para que pudéssemos assim manter o foco neste trabalho tão importante para nossa formação.

A nossa instituição FAACZ, aos professores e orientadores, que nos guiaram nessa jornada de aprendizado e pelos ensinamentos, que sem dúvidas iremos levar por toda nossa carreira sendo ela acadêmica ou profissional. Ao Serviço Autônomo de Água e Esgoto de Aracruz, a Suzano e seus colaboradores que contribuíram para que esse trabalho pudesse ser concluído.

Enfim, a todos que fizeram parte desta caminhada de maneira direta ou indiretamente para que nosso sonho se tornasse realidade.

RESUMO

Com a contínua e crescente degradação dos corpos d'água e a redução da disponibilidade hídrica, o tratamento das águas residuais pelo sistema de esgoto sanitário engloba a remoção de material sólido suspenso e nutrientes que provocam sabores, cheiros e a presença de microorganismos patogênicos. Devido a estas características nas estações de tratamento de esgoto (ETE's), normalmente, são utilizados coagulantes inorgânicos para a remoção de impurezas da água. Entretanto, alguns estudos evidenciam que os coagulantes químicos inorgânicos podem apresentar danos à saúde da população e ao meio ambiente. Neste sentido, a procura por coagulantes naturais é cada vez mais frequente. Uma outra problemática em relação aos resíduos sólidos, por exemplo, é o alto consumo de coco no Brasil, que tem gerado quantidades elevadas de cascas obtidas após o seu uso. Dentre as substâncias existentes na casca do coco, estão os taninos que são compostos fenólicos de grande interesse econômico e ecológico. Assim, o objetivo deste trabalho foi reaproveitar a casca do coco (*Cocos nucifera*) para a extração de taninos condensados utilizando água como solvente, visando a otimização do processo de associação de tanino como coagulante e a lignina, obtida como subproduto de efluentes das indústrias de papel e celulose, como floculante no tratamento em esgoto doméstico da ETE, localizada no município de Aracruz-ES por meio de um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), estudando as seguintes variáveis independentes da solução: pH, concentração de tanino (mg/L) e lignina (g/L). Tendo as variáveis de resposta definidas para a associação do tanino com a lignina e deles puros, sendo elas: nitrogênio amoniacal e fósforo. Em Jar-Test, as velocidades e tempos de mistura dos ensaios com o biocoagulante e biofloculante natural foram determinadas em velocidade inicial intensa de 100 rpm por 3 minutos, reduzindo-se a rotação a 10 rpm por 15 minutos e em repouso por 40 minutos para uma melhor sedimentação. Com essas condições operacionais, a melhor taxa de remoção de fósforo e nitrogênio amoniacal foi de 94,1012% e 88,7518%, respectivamente, em pH 7 e na concentração de tanino 422,50 mg/L e 3,00 g/L de lignina, afirmando a potencialidade da aplicação da associação do biocoagulante e biofloculante. Após essa definição de parâmetros ótimos foi realizado testes com o efluente de esgoto bruto coletado na ETE para análise dos mesmos parâmetros. Obtendo valor de remoção de fósforo de 97,5612% superando o valor de remoção obtidos pelo padrão analisado e 8,4615% de remoção para o nitrogênio amoniacal, demonstrando um valor inferior ao da solução padrão. Sendo assim, esta avaliação contribuiu para a minimização dos problemas ambientais, tecnológicos e socioeconômicos vigentes no tratamento de esgoto.

PALAVRAS-CHAVE: Coagulação/floculação, águas residuais, DCCR.

ABSTRACT

With the continuous and increasing degradation of water bodies and the reduction of water availability, the treatment of wastewater replaced by the sanitary sewage system includes suspended solid material and nutrients that cause flavors, smells and the presence of pathogenic microorganisms. Due to these characteristics in sewage treatment plants (ETE's), inorganic coagulants are usually used to remove impurities from water. However, some studies show that inorganic chemical coagulants can cause damage to the health of the population and the environment. In this sense, the demand for natural coagulants is increasingly frequent. Another problem is the high consumption of coconut in Brazil, which has generated high amounts of bark obtained after its use. Among the substances in coconut shell are tannins, which are phenolic compounds of great economic and ecological interest. Another material used in this work was the lignin obtained as a waste product by the pulp and paper industries. Thus, the objective of this work was to reuse the coconut shell (*Cocos nucifera*) for the extraction of condensed tannins using water as solvent and aiming to optimize the process of association of tannin as coagulant and lignin as flocculant in the domestic sewage treatment of WWTP, located in the municipality of Aracruz-ES through a Central Composite Rotational Design (CCRD), studying the following independent variables: pH, tannin concentration (mg/L) and lignin (g/L). Having the response variables defined for the association of tannin with lignin and pure of them, as follows: ammonia nitrogen and phosphorus. In Jar-Test, the speeds and mixing times of the biocoagulant and natural bioflocculant assays were determined at an intense initial speed of 100 rpm for 3 minutes, reducing the rotation to 10 rpm for 15 minutes and at rest for 40 minutes. better sedimentation. Under these operating conditions, the best ammonia phosphorus and nitrogen removal rate was 94.1012% and 88.7518%, respectively, at pH 7 and tannin concentration 422.50 mg / L and 3.00 g / L of lignin, affirming the potentiality of applying the combination of biocoagulant and bioflocculant. After this definition of optimal parameters, tests were performed with the raw sewage effluent collected at the WWTP for analysis of the same parameters. Obtaining phosphorus removal value of 97.5612% exceeding the removal value obtained by the analyzed standard and 8.4615% removal for ammonia nitrogen, demonstrating a lower value than the standard solution. Thus, this assessment contributed with environmental, technological and socioeconomic issues prevailing in the treatment of sewage.

Keywords: Coagulation / flocculation, wastewater, CCRD.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores de descarte de efluentes.....	20
Tabela 2 - Caracterização das soluções padrões	33
Tabela 3 - Codificação DCCR.....	36
Tabela 4 - Valores codificados e reais de pH, Tanino e Lignina	37
Tabela 5 - Cálculo do teor de taninos contidos na casca de Cocos Nucifera	40
Tabela 6 - Comparação de resultados da literatura	41
Tabela 7 - Valores experimentais e teóricos das análises do Tanino.	42
Tabela 8 - Valores experimentais e teóricos das análises da Lignina.....	42
Tabela 9 - Porcentagem de remoção de fósforo e nitrogênio amoniacal utilizando o tanino e a lignina	43
Tabela 10 - Porcentagem de remoção de fósforo e nitrogênio amoniacal utilizando o tanino e a lignina pura.	48
Tabela 11 - Valores de concentração de esgoto bruto e tratado	52

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Fluxograma das etapas do tratamento do esgoto.	17
Figura 2 - Modelo de estrutura tanino condensado.	21
Figura 3 - Modelo de estrutura tanino hidrolisado..	21
Figura 4 - Precursores das unidades básicas formadoras da lignina.	24
Figura 5 - Esquema de uma estrutura da lignina de <i>Eucalyptus grandis</i> (madeira dura)..	25
Figura 6 - (1) Esquematização de um plano em DCCR, (2) exemplo de superfície simulada do DCCR, (3) Superfície resposta na remoção de cor, turbidez, sólidos sedimentáveis e DQO..	28
Figura 7 - Fluxograma de etapas da metodologia adotada.	29
Figura 8 - Fluxograma de etapas da metodologia adotada.	29
Figura 9 - Fluxograma de etapas da metodologia adotada.	343
Figura 10 - Fluxograma de etapas da metodologia adotada.	34
Figura 11 - Biocoagulante obtido a partir da casca do coco verde..	4040
Figura 12 - Biocoagulante lignina..	40
Figura 13 - Adição de Cloreto Férrico e diluída.	42
Figura 14 - Gráficos de Pareto. a) Nitrogênio amoniacal (associação) removido, b) Fósforo (associação) removido.	45
Figura 15 - Plano e superfície de resposta para a remoção de Nitrogênio (associação) em função das variáveis independentes pH e Lignina.	45
Figura 16 - Plano e superfície de resposta para a remoção de Nitrogênio (associação) em função das variáveis independentes Tanino e pH.....	46
Figura 17 - Plano e superfície de resposta para a remoção de Nitrogênio (associação) em função das variáveis independentes Lignina e Tanino.....	46
Figura 18 - Plano e superfície de resposta para a remoção de Fósforo (associação) em função das variáveis independentes Lignina e Tanino.....	46
Figura 19 - Plano e superfície de resposta para a remoção de Fósforo (associação) em função das variáveis independentes Lignina e pH.	47
Figura 20 - Plano e superfície de resposta para a remoção de Fósforo (associação) em função das variáveis independentes Tanino e pH.....	47

Figura 21 - Gráficos de Pareto. a) Fósforo (tanino puro) removido, b) Fósforo (lignina pura) removida, c) Nitrogênio amoniacal (tanino puro), d) Nitrogênio amoniacal (lignina pura).....	49
Figura 22 - Plano e superfície de resposta para a remoção de Nitrogênio com Lignina pura em função das variáveis independentes Lignina e pH.	50
Figura 23 - Plano e superfície de resposta para a remoção de Nitrogênio com Tanino puro em função das variáveis independentes Tanino e pH.....	50
Figura 24 - Plano e superfície de resposta para a remoção de Fósforo com Lignina pura em função das variáveis independentes Lignina e pH..	51
Figura 25 - Plano e superfície de resposta para a remoção de Fósforo com Tanino puro em função das variáveis independentes Tanino e pH.	51
Figura 26 - Porcentagem de remoção..	52

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	14
2.1 OBJETIVO GERAL	14
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	14
3 REFERENCIAL TEÓRICO	15
3.1 TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS	15
3.1.1 Tratamento Preliminar	17
3.1.2 Tratamento Primário	17
3.1.3 Tratamento Secundário	18
3.1.4 Tratamento Terciário	19
3.2 FÓSFORO E NITROGÊNIO AMONÍACAL	19
3.3 TANINOS.....	20
3.4 LIGNINA	23
3.5 DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONAL.....	27
4 METODOLOGIA	29
4.1 PROCEDIMENTOS PARA OBTENÇÃO DE TANINOS.....	30
4.1.1 Coleta do Material	30
4.1.2 Preparação Preliminar da Casca de Coco	30
4.1.3 Extração do Tanino em Água Quente	30
4.2 LIGNINA	30
4.3 AVALIAÇÃO DO COAGULANTE E FLOCULANTE NATURAIS	30
4.3.1 Análise do pH	31
4.3.2 Análise de densidade	31
4.3.3 Análise qualitativa com Cloreto Férrico	31
4.3.4 Análise da concentração	31
4.4 PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DA SOLUÇÃO PADRÃO	33

4.5 ENSAIOS COM O TANINO E LIGNINA SEPARADOS	34
4.6 COLETA E CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE	34
4.7 ENSAIOS NO JAR TEST.....	35
4.7.1 Concentração e pH Ótimos	35
4.7.2 Método de Análise Estatística.....	35
4.8 MÉTODOS DE ANÁLISE QUÍMICA	37
4.8.1 Determinação do Nitrogênio Amoniacal	37
4.8.1.1 Solução Alcoólica de Fenol.....	37
4.8.1.2 Solução de Nitroprussiato de Sódio.....	38
4.8.1.3 Solução Oxidante	38
4.8.1.4 Preparação da curva de calibração de Nitrogênio Amoniacal	38
4.8.1.5 Procedimento	38
4.8.2 Determinação do Fósforo.....	39
4.8.2.1 Solução reativa de cor	39
4.8.2.2 Curva de calibração	39
4.8.2.3 Procedimento	39
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	40
5.1 PREPARO DO BIOCOALUGANTE E BIOFLOCULANTE	40
5.2 COMPARAÇÃO DO TEOR DE TANINOS CONTIDOS NA CASCA DO <i>Cocos nucifera</i> COM A LITERATURA	40
5.3 AVALIAÇÃO DO BIOCOAGULANTE	41
5.4 ANÁLISE DOS ENSAIOS EM JAR TEST E ANÁLISE ESTATÍSTICA	43
5.5 COMPARAÇÃO DA EFICIÊNCIA DA ASSOCIAÇÃO COM TANINO E LIGNINA PUROS	47
5.6 AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO COM O ESGOTO BRUTO	51
6 CONCLUSÃO	53
7 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	54
8 REFERÊNCIAS.....	55

1 INTRODUÇÃO

Quando se fala de tratamentos de águas residuais, datam-se indícios do recolhimento de amostras em meados do século XIX com a teoria do germe prevista por Koch-Pasteur, ganhando mais força no final do século XX devido às descobertas microbiológicas, assim iniciando os processos de tratamentos residuais aquosos (METCALF & EDDY, 1991).

Já nos tempos modernos Rosa, Vieira e Menaia (2009) constataram a existência de contaminantes no qual os processos de tratamento convencionais não dão respostas satisfatórias, como exemplo microrganismos resistentes à oxidação química e muitos microcontaminantes solúveis em água, sendo então necessária uma etapa de pós-tratamento, denominada “tratamento complementar”, nas estações de tratamento de água e esgoto para se alcançar a eficiência requerida no processo.

Tendo como um dos principais processos complementares neste tratamento a coagulação, tornando-se imprescindível estudos mais aprofundados sobre os diversos tipos de coagulantes. Em busca de um coagulante alternativo para o tratamento de esgoto, os taninos e alguns polímeros específicos têm sido alvo de pesquisas para uma possível substituição do sulfato de alumínio, sulfato ferroso ou cloreto férrico, devido às suas propriedades de insolubilidade e atuação como coagulante em água. Com resultados de eficiência igual ou superior ao do sulfato de alumínio o tanino tem se mostrado cada vez mais viável neste processo e até mesmo em remoção de corantes provenientes de empresas têxteis com altíssima eficácia melhorando assim o processo de filtração (BELTRÁN-HEREDIA; SÁNCHEZ-MARTÍN; MARTÍN-SÁNCHEZ; 2011).

De acordo com Carneiro (2006) o tanino pode ser extraído das raízes, madeira, folhas, frutos e cascas dos vegetais, mas não é possível mensurar a quantidade exata em cada parte entre as espécies e famílias semelhantes, uma vez que há vários fatores que influenciam em seus teores, dentre eles por exemplo o fator ambiental como o solo, condições climáticas e a forma de plantio.

Em relação aos tipos presentes o mesmo ainda afirmou que o tanino pode ser dividido em tanino hidrolisável e condensado, sendo os hidrolisáveis encontrados em alto teor nos frutos verdes e diminui à medida em que os mesmos amadurecem, e o condensado encontrado em quase todas as folhas e cascas de árvores de plantas folhosas em geral (CARNEIRO, 2006).

Visto a necessidade da extração do tanino condensado, a escolha da casca do coco (*Cocos nucifera*) para o atual projeto foi primordial tanto do ponto de vista ambiental quanto do produtivo, uma vez que de acordo com os dados levantados pelo IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística) e pelo SINDCOCO (Sindicato Nacional dos Produtores de Coco), em 2017 existiam 234 mil hectares de área plantada de coco no território brasileiro, todavia Machado, Damm, Fornari-Junior (2009) afirmam que cerca de 80% a 85% do peso bruto do fruto é considerado resíduo, que ocasionalmente pode ser despejado de forma indevida, mostra-se assim a necessidade do aproveitamento da matéria descartada como alternativa.

Nos últimos anos a produção de coco tem sido voltada para comercialização de água de coco, que representa 1,4% do consumo total de bebidas no Brasil. Este fato traz um sério problema ambiental, pois gera resíduos, levando até oito anos para se decompor. Um copo de 250 mL de água de coco gera mais de um quilo de resíduo. Este problema se agrava nos centros urbanos, onde esse resíduo é de difícil descarte, sendo enviado para lixões e aterros sanitários (OLIVEIRA, 2016).

Outro produto alternativo para o tratamento de água destinado ao saneamento básico é a lignina, atuando na função de floculante. Essa lignina é um polímero complexo derivado de unidades fenilpropanoides repetidas de formas irregulares interligadas por diferentes tipos de ligações e está presente na parede celular e lamela média dos vegetais (JESUS *et. al.*, 2015).

Este polímero vegetal é obtido principalmente como subproduto de processos industriais como a produção de celulose pelo método Kraft, onde ela é removida no final do procedimento (Li, GE, WAN, 2015).

Os aspectos pelo qual a lignina se sobressai em relação a outros biopolímeros para a remoção de resíduos em meio aquoso são: ela é produzida através do processo de deslignificação de plantas, devido a sua origem ser a chave para a proteção externa da estrutura das plantas a lignina apresenta uma boa biodegradabilidade e biocompatibilidade, além da capacidade de formar complexos com íons de metais pesados por possuir grupos funcionais como metóxi, aldeído, hidroxila e anéis fenólicos que atuam como locais de quelação (Li, GE, WAN, 2015).

Na presente pesquisa, foi realizado um estudo para a avaliação da utilização do polímero natural biodegradável lignina, como coadjuvante no processo de coagulação/floculação associado ao tanino adquirido através da extração de casca do *Cocos nucifera*.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a utilização de tanino associado a lignina como coagulante e floculante, visando promover a redução da concentração de fósforo e nitrogênio amoniacal em esgoto doméstico.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Extrair os taninos condensados a partir da casca do coco verde (*Cocos nucifera*) pelo método de extração de água quente;
- Avaliar a eficiência do tanino associado à lignina para diminuir os níveis de fósforo e nitrogênio amoniacal de uma ETE situada no município de Aracruz a partir da medição da concentração de tanino, lignina e pH em soluções padrão, utilizando o delineamento composto central rotacional para obter os parâmetros de resposta;
- Comparar a eficiência do tanino e a lignina associados e separados na remoção dos nutrientes destacados;
- Avaliar a eficiência do tanino associado à lignina na remoção do fósforo e nitrogênio amoniacal no esgoto bruto, utilizando as melhores condições determinadas pelos ensaios realizados com as soluções padrões.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

Os efluentes líquidos, resultantes de processos industriais ou de esgotos domésticos, quando não passam por um tratamento correto, podem acarretar a contaminação dos corpos hídricos durante o descarte, implicando uma série de problemas relacionados à saúde humana, risco de inúmeras doenças a exemplo: poliomielite, hepatite A, giardíase, disenteria amebiana, diarreia por vírus, febre tifóide, febre paratifóide, disenterias bacterianas (como a cólera), ancilostomíase (amarelão), ascaridíase (lombriga), teníase, cisticercose, filariose (elefantíase), esquistossomose entre outras (SCHLUSAZ, 2014).

Segundo a Fundação Nacional de saúde (FUNASA), a cada um real investido em saneamento, economiza-se quatro reais em medicina curativa. O esgoto é tão importante para melhorar o Índice de Desenvolvimento Humano (IDH) que um dos Objetivos de Desenvolvimento do Milênio (uma série de metas socioeconômicas que os países da ONU se comprometeram a atingir) é reduzir pela metade o número de pessoas sem rede de esgoto (FUNASA, 2014).

Sendo assim, as estações de tratamento de esgoto (ETE's) ajudam no controle da remoção dos principais poluentes presentes nas águas residuárias, a fim de retornarem ao corpo hídrico sem alteração de sua qualidade e obedecendo às legislações ambientais vigentes, também, a obter uma fonte reutilizável de água, para uso industrial e para uso doméstico.

3.1 TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS

Águas residuais, popularmente denominadas esgoto, é o termo utilizado para as águas que tiveram suas características naturais alteradas após o uso doméstico, comercial ou industrial. Trata-se de um resíduo com grau de impureza que varia de acordo com sua utilização, mas que sempre contém agentes contaminantes.

O tratamento dessas águas residuárias, consiste basicamente na remoção de impurezas como frações de sólidos em suspensão não sedimentáveis, microorganismos, gotículas de líquidos imiscíveis, entre outros. Estas impurezas são conhecidas como colóides, com dimensões entre 0,001 μm e 10 μm , que tendem a formar dispersões coloidais, devido a sua grande área superficial específica. Esses colóides em suspensão tendem a desprezar os efeitos gravitacionais, favorecendo o

fenômeno de superfície. Este fenômeno auxilia na adsorção de íons do meio na superfície dos colóides dando a eles uma carga eletrostática. Em decorrência desta carga surgem forças eletrostáticas repulsivas entre os colóides que impedem a aproximação e agrupamento dos mesmos, contribuindo para a dispersão coloidal (GUIMARÃES, 2013).

Analisando este cenário, teve-se a necessidade de reger uma legislação que se regulamentariza o despejo do efluente no meio ambiente. O CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) através da Resolução nº 430 de 2011 que altera a Resolução nº 357 de 2005, em seu Artigo 16, estabelece que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos hídricos, após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos nesta Resolução e em outras normas aplicáveis (BRASIL, 2011).

Com isso, o tratamento da água tem três principais finalidades, tais como a purificação para uso doméstico, o tratamento para uso industrial, e o tratamento de águas residuárias para o lançamento em corpos d'água (MANAHAN, 2013).

Tendo como o objetivo tratar o esgoto, segundo a citação do item 3.4 da norma NBR 12209 (1992), a ETE consiste em “um conjunto de unidades de tratamento, equipamentos, órgãos auxiliares, acessórios de sistemas de utilidades, cuja finalidade é a redução das cargas poluidoras do esgoto sanitário e condicionamento da matéria residual resultante do tratamento”.

Atualmente os processos de tratamento desses efluentes podem ser realizados por processos físico-químicos ou biológicos, que podem ser de dois tipos, processos aeróbicos ou anaeróbicos (BRAUN e HILGEMANN, 2014).

O tratamento das águas residuárias em uma estação de tratamento de esgoto é dividido na maioria das vezes em tratamento preliminar, tratamento primário, tratamento secundário e tratamento terciário como apresenta a figura 1, ocorrendo a possibilidade de uma grande variedade de combinações de sistemas de tratamento (RODRIGUES, 2016).



Figura 1 - Fluxograma das etapas do tratamento do esgoto. Fonte: Rodrigues, 2016; site SAAE.

3.1.1 Tratamento Preliminar

O tratamento preliminar utiliza processos mecânicos ou físicos, como gradeamento, caixa de areia e caixa de gordura com o objetivo de remoção de sólidos grosseiros, areia e gordura presente na tubulação do efluente, evitando o acúmulo de sólidos, material inerte e abrasivo nas tubulações e demais unidades da ETE (RODRIGUES, 2016).

3.1.2 Tratamento Primário

O tratamento primário envolve unidades de tratamento que adotam decantadores primários em métodos físico-químicos. Estes promovem a sedimentação das partículas coaguladas e floculadas durante a fase de precipitação (MACHADO, 2014).

Esses métodos físico-químicos de coagulação e floculação são indicados para desestabilizar e agregar as partículas coloidais, formando flocos maiores e mais densos, isso é possível com a adição de agentes coagulantes e/ou floculantes para auxiliar o tratamento (RODRIGUES, 2016).

A coagulação é uma etapa dos tratamentos utilizados nas ETE's, que visa remover os sólidos suspensos, para clarificar a água. Nesta fase é adicionado agentes coagulantes como sulfato de alumínio, cloreto férrico ou outro coagulante, seguido de uma agitação vigorosa da água (PALEARI, 2014).

A definição do coagulante frequentemente pauta-se em fatores de ordem econômica, relacionados à adequabilidade à água bruta, à tecnologia de tratamento, ao custo e à preservação dos tanques e dosadores (PALEARI, 2014). Segundo Ferrari (2015), ao longo das últimas décadas diversos sais têm sido

utilizados como coagulantes, estes não são biodegradáveis, e geram alta produção de lodos residuais, e são tóxicos.

Já a floculação ocorre após a etapa de coagulação, onde há uma mistura lenta da água, ocorrendo uma desestabilização das forças elétricas de repulsão e atração que interage entre as partículas, permitindo a aglutinação das impurezas contidas na água formando flocos maiores com densidade superior a da água (SOUZA e NUNES, 2014).

3.1.3 Tratamento Secundário

O tratamento secundário visa remover sólidos, matéria orgânica dissolvida (DBO solúvel), matéria orgânica em suspensão e nutrientes como nitrogênio (N) e fósforo (F), esta etapa é constituída por mecanismo puramente biológico, realizada por reações bioquímicas dos microrganismos, envolvendo sistemas aeróbicos e anaeróbicos (MACHADO, 2014).

Os sistemas aeróbicos são definidos como um sistema em que uma massa biológica cresce, flocula e é continuamente recirculada e colocada em contato com a matéria orgânica do esgoto em presença de oxigênio, sendo nutriente aos microrganismos, podendo ser proveniente de meio natural ou artificial, como os aeradores mecânicos ou difusores de ar injetado. Esses tipos de sistemas possuem a desvantagem de ter um consumo grande de energia e produzem mais lodo que os anaeróbios, além de maior manutenção e cuidados (SCHLUSAZ, 2014).

Já os reatores anaeróbios são sistemas que não fazem uso de oxigênio e não necessitam de fontes artificiais dele. Como esse processo é sem oxigênio, o nitrato passa a ser a principal fonte de nutriente para os microrganismos, sendo assim, os microrganismos que utilizam oxigênio no processo da respiração são responsáveis pela conversão do nitrato em nitrogênio molecular (N_2), ocorrendo, portanto, a desnitrificação do efluente. Quando os nitratos também se extinguem, os sulfatos serão convertidos em sulfetos e então o dióxido de carbono será convertido em metano, levando à degradação da matéria orgânica (SCHLUSAZ, 2014).

Esses sistemas anaeróbios na maioria das vezes têm resultados positivos, que se dá devido às características resultantes do processo, como baixo custo e produção de sólidos, simplicidade operacional, alta eficiência, condições ambientais favoráveis como altas temperaturas, entre outras (SCHLUSAZ, 2014).

Porém, em alguns casos pode ser inviável o lançamento direto do efluente anaeróbio no corpo receptor. Neste cenário, é necessário que seja incluída uma etapa de pós-tratamento para a remoção dos compostos orgânicos remanescentes no efluente anaeróbio (MACHADO, 2014).

Além disso, os principais reatores biológicos que são utilizados para o tratamento secundário são: reator anaeróbio UASB ou reator anaeróbio de fluxo ascendente (RAFA), lagoas de estabilização, lagoas aeradas, filtros biológicos e precipitação química (MACHADO, 2014).

Dentre os reatores aeróbios, existe os reatores de leito móvel com biofilme (MBBR), o mesmo pode ser classificado como um tratamento aeróbio que consiste em um tratamento biológico onde os microrganismos crescem aderidos ao meio suporte móvel na forma de biofilme. Os MBBRs têm apresentado bons resultados quando avaliado o seu potencial na remoção de matéria orgânica e nas etapas de nitrificação e desnitrificação e esse reator também se caracteriza por apresentar maior facilidade operacional (AMALDA, 2012; SOARES *et. al.*, 2014).

3.1.4 Tratamento Terciário

O tratamento terciário, conhecido como tratamento pós biológicos de polimento ou oxidação é destinado a remoção de microrganismos indesejáveis, como organismos patogênicos, coliformes e grupos de substâncias que não são removidos nas etapas primárias e secundárias, utilizando como por exemplo uso de cloro, ozônio, filtros de areia, osmose reversa e radiação ultravioleta (RODRIGUES, 2016).

3.2 FÓSFORO E NITROGÊNIO AMONIACAL

O nitrogênio e o fósforo são nutrientes essenciais a diversos processos metabólicos, e são muito utilizados na agricultura para enriquecimento do solo. São muito presentes em esgotos domésticos e efluentes de indústrias alimentícias e químicas em geral (REISMANN, VIEIRA, RODRIGUES, 2017).

Nesse contexto, esses nutrientes são na maioria contaminantes do meio aquático, por meio do escoamento superficial e carga proveniente das águas subterrâneas, além disso, as atividades humanas fortalecem esse processo. Este excesso de nutrientes como o fósforo e o nitrogênio em ambiente aquático causa um

desequilíbrio na proliferação de biomassa no meio ambiente, provocando o processo de eutrofização artificial (REISMANN, VIEIRA, RODRIGUES, 2017).

Sendo a eutrofização um fenômeno que causa, crescimento excessivo de plantas aquáticas que prejudicam a qualidade dos mananciais, por consequência ocasiona a diminuição do oxigênio da água, a morte de muitos peixes, a produção de gases tóxicos e causadores do efeito estufa. Diante disso, o fósforo é um fator determinante para esse processo, por esse motivo, é importante controlar sua entrada e sua acumulação nos cursos d'água (ASSIS, ARAÚJO, VONRÜCKERT, 2013).

De acordo com o a Resolução nº 430 de 2011 CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) (BRASIL, 2011), Art. 16-II, cita os valores padrões de lançamentos de efluentes, tornando legal assim, o lançamentos de efluentes em corpos hídricos, além desta, a Resolução CONAMA Nº 357 de 2005 discorre sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais, dividindo estes em 3 classes de água doce. Os valores de lançamento e enquadramento em classe são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Valores de descarte de efluentes.

	Resolução Conama Nº 430/2011	Resolução Conama Nº 357/2005		
	Padrões de lançamento de efluentes	Água doce Classe 1	Água doce Classe 2	Água doce Classe 3
Nitrogênio Amoniacal	20,0 mg/L N	0,5 mg/L N a 3,7 mg/L N	-	1,0 mg/L N a 13,3 mg/L N
Fósforo	-	0,020 mg/L P a 0,1 mg/L P	-	0,05 mg/L P a 0,15 mg/L P
pH	5,0 a 9,0	6,0 a 9,0	6,0 a 9,0	6,0 a 9,0

Fonte: CONAMA, 2005 e 2011.

Então, de acordo Ribeiro, Simoni, Pitol-Filho (2015) com a remoção de fósforo e de compostos nitrogenados dos efluentes domésticos, proporciona-se uma melhora da qualidade do corpo receptor tornando-o próprio para múltiplos usos, além de melhorar a qualidade de vida da população.

3.3 TANINOS

Segundo Paleari (2014) os taninos são caracterizados como moléculas fenólicas biodegradáveis com capacidade de formar complexos proteicos e outras macromoléculas e minerais, sendo eficiente na remoção de partículas presentes na água, além de possuir

propriedades que não alteram o pH da água tratada, já que não consome a alcalinidade do meio, sendo efetivo em uma ampla faixa de pH de 4,5 a 8,0.

Estes taninos estão presentes na forma hidrolisada e condensada em cascas, folhas e frutos vegetais, pode-se citar como fonte mais comum de taninos no Brasil a Acácia Negra, sendo a forma condensada responsável por mais de 90% da produção mundial de tanino (PIZZI, 2008).

Os taninos condensados baseiam-se em unidades monoméricas do tipo flavan-3-ol, como a figura 2, esse tipo de tanino não sofre hidrolização e se precipita na presença de formaldeído e ácido clorídrico segundo a reação de Stiasny (MANGRICH *et. al.* 2013).

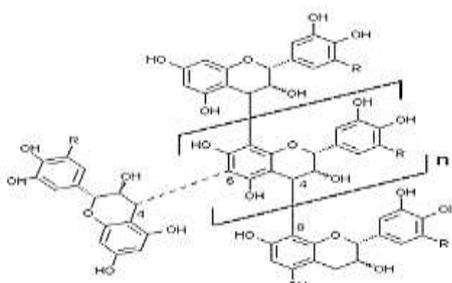


Figura 2 - Modelo de estrutura tanino condensado. Fonte: Carneiro *e.t al.*, 2009.

Já os taninos hidrolisáveis (Figura 3) são compostos formados pela esterificação de ácidos fenólicos com polióis. Estes taninos são chamados de hidrolisáveis, uma vez que suas ligações ésteres são passíveis de sofrerem hidrólise por ácidos fortes ou enzimas. Em solução desenvolvem coloração azul na presença de cloreto férrico, assim como o ácido gálico (ANJOS, 2016).

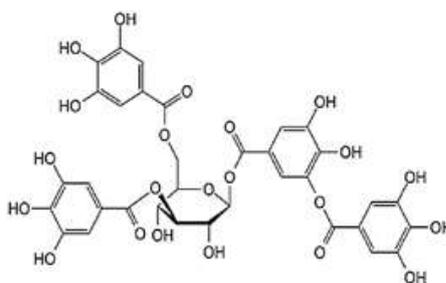


Figura 3 - Modelo de estrutura tanino hidrolisado. Fonte: Anjos, 2016.

Para propor alternativas nas estações de tratamento de águas (ETA) e de esgotos (ETE) das pequenas e grandes cidades, e em grandes projetos de despoluição de rios e lagoas nas áreas urbanas, pode-se usar taninos condensados para substituir polímeros sintéticos, sais de alumínio ou de ferro. Logo, a utilização de polímeros catiônicos orgânicos preparados a partir de produtos vegetais é bem comum, como o tanino extraído da *Acácia mearnsii* de Wildemann, acácia negra, planta de origem australiana (MANGRICH *et. al.* 2013).

Recentes estudos mostram a impressionante capacidade dos coagulantes derivados de resíduos vegetais de formarem taninos com a capacidade de remover fármacos presentes em águas. Testes feitos para a remoção de trimetoprima mostraram grande eficiência do novo coagulante na captação desse perigoso contaminante (MANGRICH *et. al.* 2013).

Outro resíduo vegetal que se apresenta como uma fonte alternativa de tanino, é a casca de coco, onde no trabalho realizado por Brígida e Rosa (2003) mostra a possibilidade de se obter até 8,35% de tanino *cocos nuciferas* por extração em água quente, em relação a massa seca de casca, um valor inferior em cerca de 50% se relacionarmos a acácia negra, mas ainda assim considerado alto se levado em conta a obtenção da matéria prima e também à comparação do teor de tanino com outros vegetais, como mostrados nos trabalhos de Santos *et. al.* (2018) e Alves *et. al.* (2018), onde apresentam valores possíveis para a extração de tanino em demais cascas usando o método de Brígida e Rosa (2003).

Pelo tanino ser um bom coagulante e visando acelerar a viabilidade da utilização nesses processos, uma grande quantidade de pesquisas tem sido feita nesta área. Um exemplo de estudo satisfatório foi o de Beltrán-Heredia e Sánchez-Martín (2009) no qual obtiveram valores satisfatórios sobre tratamento de efluentes municipais doméstico utilizando como agente floculante tanino extraído do *Cocos nucifera* mostrando a superioridade do mesmo, sobre floculantes a base de alumínio. Em seus testes foi possível observar resultados de eficiência superiores nos quesitos turbidez, DQO, DBO, além de observarem uma remoção de 30% dos surfactantes aniônicos e nenhum conteúdo excessivo de polifenóis foi observado na água tratada. Durante os estudos utilizando o coagulante orgânico, o fator temperatura também foi avaliado e com variação de 10 a 40°C não foi observado aumento ou piora na remoção da turbidez, não afetando a eficácia do processo.

Pelegrino (2011) utilizou-se o coagulante tanino Acquapol OF comercial 18, um polímero natural de caráter catiônico derivado da modificação do extrato aquoso vegetal da casca da Acácia negra para pós-tratamento de efluente de reator UASB por Flotação por Ar Dissolvido (FAD), mostrando boa eficiência de remoção nos parâmetros físico-químicos analisados, sempre que foi aplicada a dosagem apropriada de coagulante tanino, associado ou não a polímeros sintéticos.

Em outro trabalho realizado com o propósito de avaliar o tanino para remoção de nutrientes do esgoto sanitário de uma ETE utilizando o tanino comercial Tanfloc

SG, foi concluído que a aplicação do produto aumentou a capacidade de tratamento da ETE em 50%, alterando dos atuais 4 ciclos de 6h para, 6 ciclos de 4h, isto, em função do ganho da velocidade de sedimentação e do aumento da eficiência de remoção de DQO e nitrogênio total. Além disso, também tentou remover fósforo utilizando o tanino comercial Tanfloc SG, porém não obteve sucesso, com 16,4% de remoção com 40 mg/L, 2,9% com 80 mg/L e 7,2% com 160 mg/L desse tanino (RIBEIRO, SIMIONI, PITOL-FILHO, 2015).

3.4 LIGNINA

A palavra lignina vem do latim *lignum*, que significa madeira. Esta é a segunda matéria prima mais abundante no mundo, e o polímero fenólico aromático natural considerado mais abundante. Essa macromolécula pode ser obtida a partir de resíduos da indústria de papel e celulose, sendo a terceira substância macromolecular mais abundante e componente da madeira, ficando atrás, da celulose e hemicelulose (SANT'ANA, 2015).

O processo Kraft é o processo químico mais empregado para a produção de celulose de eucalipto. Esse processo utiliza, no cozimento da madeira, sulfeto e hidróxido de sódio, sendo o licor branco, como os agentes químicos ativos, em pH determinado e ajustado entre 13 e 14 no início do cozimento. Durante o cozimento, as fibras são separadas por meio da dissolução da lignina e de parte das hemiceluloses no licor de cozimento, transformando o licor branco em licor negro. Essas fibras lavadas são conhecidas como polpa marrom, pois, possuem uma coloração amarronzada devido à lignina ainda impregnada nas fibras. Dependendo do uso desejado, ele irá requerer uma pasta mais ou menos purificada e branqueada, portanto, a mesma deverá passar por um processo de branqueamento (SANT'ANA, 2015).

Nesse contexto, devido a lignina ser um subproduto de várias indústrias, principalmente na polpação e manufatura do papel, é preciso ser extraído e destiná-la a outros processos, que pode ser convertida quimicamente em produtos (ANWAR, GULFRAZ, IRSHAD, 2014).

Essa lignina tem estrutura cristalina que se repete sem que haja um padrão, podendo aceitar diversas configurações, que está presente na parede celular e na lamela média, parede primária e secundária das células diferenciadas, como fibras,

traqueídes, esclereídes, onde a lignina nas plantas exerce a função de transporte interno de água, nutrientes e metabólitos, bem como fornece rigidez à parede das células e também fornece proteção contra a ação de microorganismos. Existem três diferentes classes de lignina: as de madeira macia, madeira dura e lignina de gramíneas. Em geral as partículas de lignina têm carga negativa na água (SANT'ANA, 2015).

Essa macromolécula natural se origina da condensação desidrogenativa de três álcoois precursores: trans coniferílico, trans sinapílico e p-cumarílico, os quais dão origem às subestruturas, que são unidades básicas formadoras da lignina (monômeros), guaiacilpropano (G), siringil (S) e Phidroxifenilpropano (H), respectivamente como apresentada na figura 4 (JESUS *et. al.*, 2015).

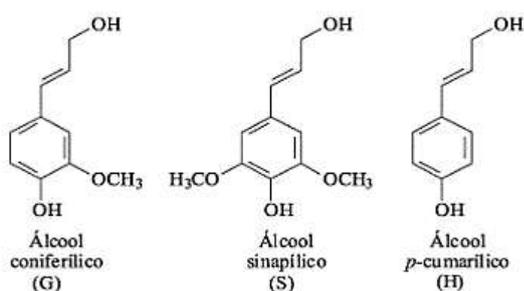


Figura 4 - Precursores das unidades básicas formadoras da lignina. Fonte: Jesus *et. al.*, 2015.

A presença destas diferentes unidades da lignina e o elevado número de combinações possíveis entre as unidades precursoras, forma-se um polímero bastante complexo. Na maioria dos estudos visando esclarecer a estrutura da lignina, empregam-se métodos de isolamento suaves procurando preservar ao máximo as ligações presentes, e todos os modelos de ligninas apresentados na literatura são construídos a partir de análises de grupos funcionais e espectroscópicas. Na Figura 5 ilustra-se um exemplo de um modelo estrutural de uma determinada lignina e suas ligações (LIN e DENCE, 1992 *apud* LINO, 2015).

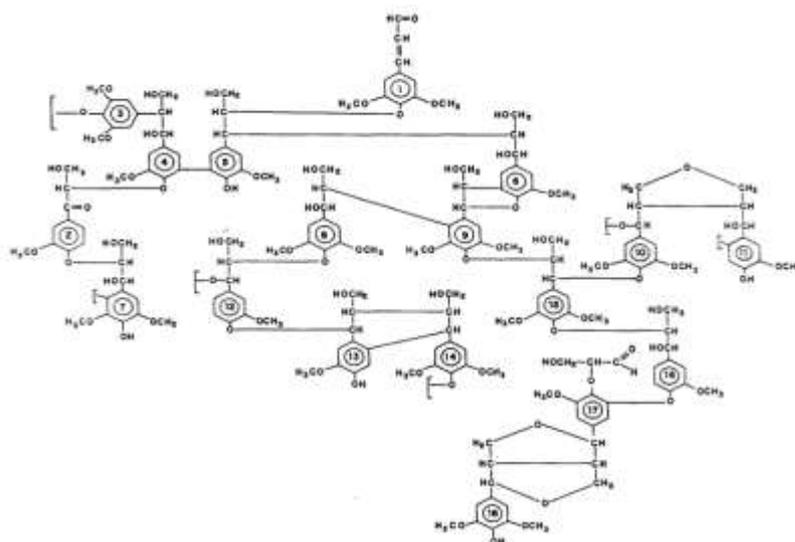


Figura 5 - Esquema de uma estrutura da lignina de *Eucalyptus grandis* (madeira dura). Fonte: Veloso, 1993.

A estrutura das ligninas pode ser diferente, dependendo de sua localização no vegetal, havendo também contribuição de fatores topoquímicos, que influenciam em sua formação. Esses fatores podem afetar a quantidade relativa da ocorrência e a estrutura das ligninas (ARAÚJO, 2015).

Então, uma das classificações possíveis para a lignina é estabelecida em função das espécies vegetais e dos padrões aromáticos de substituição, como exemplificadas (LINO, 2015):

- Lignina de Coníferas: São mais homogêneas, contendo quase que exclusivamente unidades guaiacila (Ligninas-G);
- Ligninas de Folhosas: Apresentam quantidades equivalentes de grupos guaiacila e siringila, e pequenas unidades p-hidroxifenila (Ligninas-GS);
- Ligninas de Gramíneas: Apresentam maior quantidade de unidades p-hidroxifenila que o encontrado em madeiras (coníferas ou folhosas), mas sempre em proporção menor que as outras unidades (Ligninas-GSH).

Segundo Guimes Filho *et. al.* (2008) polímeros são bons agentes auxiliares de coagulação/flotação durante o tratamento de água e esgoto. No caso de polímeros com elevado caráter de carga negativa, existe a necessidade do emprego inicial do coagulante primário na etapa de neutralização, uma vez que as partículas suspensas na água têm caráter aniônico devido à adsorção de íons hidroxila. As cargas positivas resultantes da adsorção dos íons alumínio são então neutralizadas pelo polieletrólito, levando à formação de flocos maiores que decantam mais rapidamente.

Os polímeros usados no tratamento de água e efluentes são normalmente sintéticos e solúveis em água. Quanto a sua natureza iônica, podem ser aniônicos ou catiônicos e a densidade de carga também é variável. Quando em meio aquoso, os polímeros aniônicos apresentam sítios negativos ao longo da cadeia, os catiônicos apresentam sítios positivos e os não-iônicos não apresentam sítios ionizáveis (KURITZA, 2012).

De acordo com Guo *et. al.* (2008) várias pesquisas foram desenvolvidas para estudar a aplicação da lignina como adsorvente no tratamento de resíduos, sendo um deles o de Scriban *et. al.* (2011), que comprovaram a eficiência da lignina Kraft para a remoção de metais pesados (Cr(VI), Cd(II), Cu(II), Zn(II)) presentes em solução aquosa, os autores ainda mencionaram que os resultados foram semelhantes aos obtidos com adsorventes preparados por diferentes substratos lignocelulósicos, a existência de grupos como metoxilicos, fenólicos e carboxílicos em sua estrutura, que são capazes de sorver metais, faz da lignina um atraente biossorvente para tal fim.

Guo ainda cita Harmita *et. al.* (2009), que avaliaram a capacidade de sorção e quais grupos estão presentes na superfície das ligninas Kraft e Organosolv que as torna capazes de interagir com os íons de cobre e cádmio. Os autores ainda determinaram a presença dos grupos funcionais, portanto, sugerem tratamentos adicionais e modificação superficial desses materiais para melhorar sua habilidade de captura desses íons, facilitando assim, a sua aplicabilidade nessa área.

Klapiszewski *et. al.* (2015) testaram uma combinação entre lignina Kraft e sílica objetivando obter um material com propriedades mistas dos dois precursores para aplicação como adsorvente para a remoção de metais perigosos (Ni^{2+} e Cd^{2+}). O híbrido obtido apresentou propriedades físico-químicas e estruturais importantes que o torna um adsorvente potencial para íons metálicos em meios aquosos.

Li *et. al.* (2015) mostraram que a resina de lignina xantato (lignina alcalina modificada, LXR) apresentou melhor capacidade de adsorção do que a lignina alcalina sem tratamento, devido a sua promissora estrutura de poros. Com base no seu baixo custo, sua fácil preparação e eficiência na remoção de Pb^{2+} de resíduos aquosos, os autores relataram que essa resina apresenta um grande potencial para aplicações em tratamento de resíduos aquosos contendo outros íons metálicos.

Eles também prepararam e avaliaram o desempenho de esferas porosas à base de lignina (através da mistura desta com alginato de sódio e epícloridrina) em relação a remoção de íons de chumbo em meio aquoso, constatando que estas

esferas apresentaram uma alta porosidade e um grande volume de poro, o que favoreceu a adsorção desses íons, exibindo assim uma boa eficiência na remoção de chumbo além de serem eficientes na remoção em tratamento contínuo de resíduos aquosos em coluna de leitos (LI *et. al.* 2015)

Em um estudo realizado para avaliar a lignina como potencial agente coagulante/floculante no tratamento de água em comparação com sulfato de alumínio e o polímero natural Tanfloc®, foi constatado que as ligninas de Klason das madeiras de *E. citriodora* e *P. taeda* são promissores agentes coagulantes no tratamento de águas, apresentando dados de redução de turbidez entre 90,3% e 98,6% para a variação do pH de 2,5 a 11,5 (SANTOS *et. al.*, 2018).

3.5 DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONAL

A crescente otimização e aperfeiçoamento dos produtos e processos minimiza custos e tempo, potencializando a produtividade e qualidade dos produtos. Para isso, uma ferramenta estatística tem sido amplamente utilizada, o planejamento estatístico do Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) (BARROS-NETO, SCARMINIO, BRUNS, 2010).

Esta é uma técnica de engenharia muito empregada para definir os parâmetros ótimos que determinadas variáveis têm sobre uma resposta de interesse (PADOVANI, 2014). Além disso, segundo Mendonça (2012) o DCCR tem a vantagem de fornecer um plano experimental com número reduzido de combinações entre os fatores, atribuindo a ele maior rentabilidade.

Os princípios do planejamento fatorial são investigados as influências das variáveis experimentais de interesse (também chamadas variáveis independentes ou fatores) e os efeitos de interação nas respostas. Se a combinação de k fatores é investigada em dois níveis, um planejamento fatorial consistirá em $2k$ experimentos (FERREIRA, 2012).

O DCCR, descrito por Rodrigues e Lemma (2009) é um delineamento simétrico, que para k fatores, é constituído por parte fatorial ($2k$), por um ou mais pontos centrais, por parte axial (k^3). Assim, um delineamento composto central rotacional para três fatores irá consistir em um planejamento fatorial 2^3 , com 8 ensaios mais 6 ensaios nas condições axiais e 3 repetições no ponto central (PC), totalizando 16 testes, podendo

ser representados por uma superfície quando determinados os valores da variável dependente, como demonstrado na Figura 6-1,2 e 3.

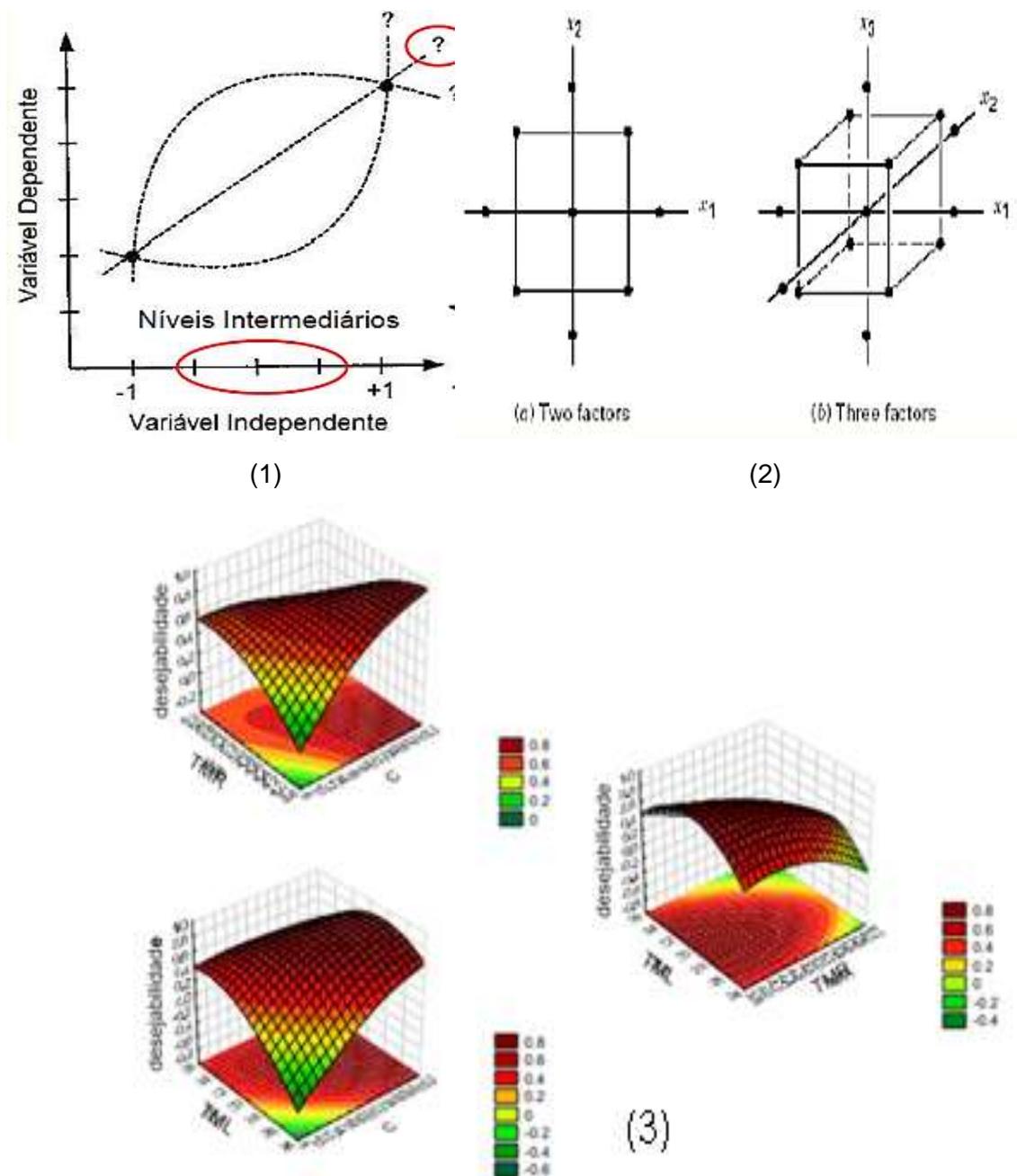


Figura 6 - (1) Esquematização de um plano em DCCR, (2) exemplo de superfície simulada do DCCR, (3) Superfície resposta na remoção de cor, turbidez, sólidos sedimentáveis e DQO. *Fonte: UTFPR s.d.;GENEVRO et. al. 2009.*

4 METODOLOGIA

Com o intuito de atender os objetivos geral e específicos propostos neste trabalho, a metodologia foi separada em 6 etapas principais, sendo elas demonstradas na Figura 7.



Figura 7- Etapas principais da metodologia adotada. Fonte: Arquivo pessoal, 2018.

Foram realizados ensaios com materiais distintos em laboratório de Pesquisa do Departamento de Engenharia Química das Faculdades Integradas de Aracruz (FAACZ), para traçar um estudo comparativo do desempenho de floculação/coagulação em esgoto como apresentado na figura 8.

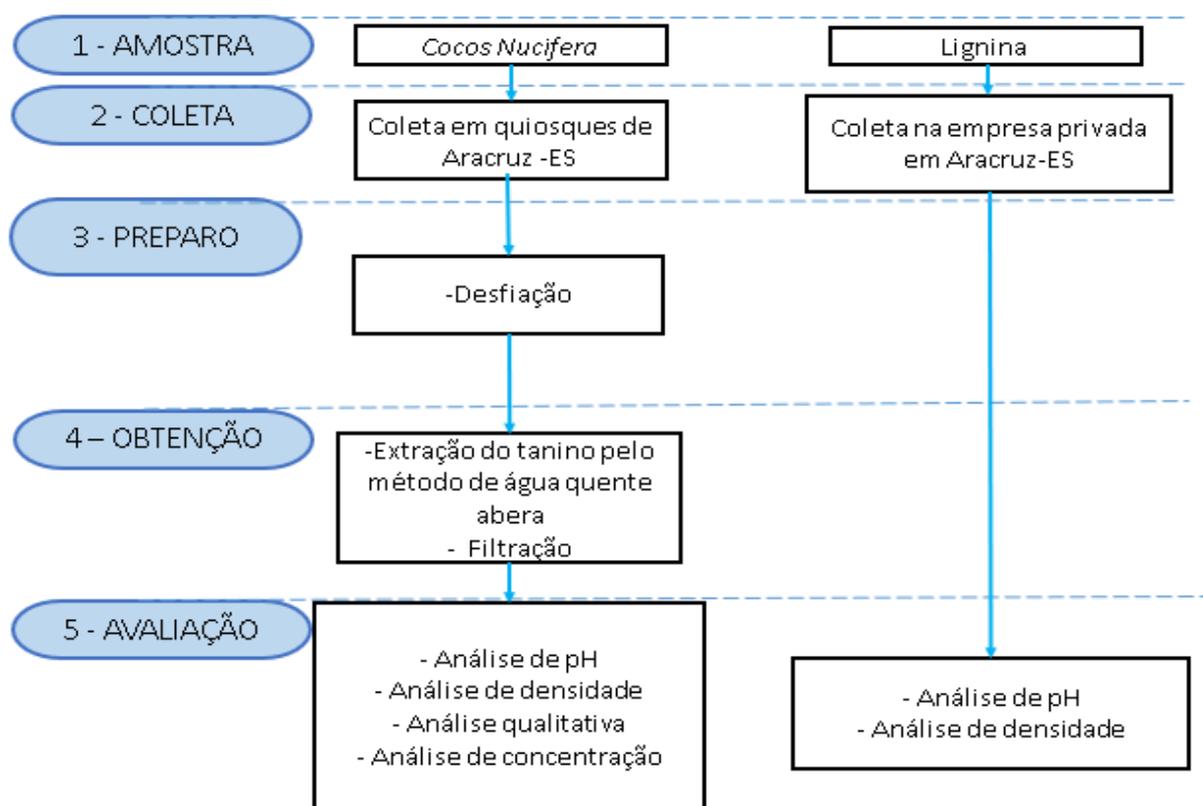


Figura 8 - Fluxograma de etapas da metodologia adotada. Fonte: Arquivo pessoal, 2018.

4.1 PROCEDIMENTOS PARA OBTENÇÃO DE TANINOS

4.1.1 Coleta do Material

A casca do coco verde (*Cocos Nucifera*) que foi utilizada para extração de tanino condensado foi coletada em quiosque de venda de água de coco, localizado na cidade de Aracruz no estado do Espírito Santo.

4.1.2 Preparação Preliminar da Casca de Coco

Após a sua coleta, a casca passou por um processo de moagem, e posteriormente foi posta para secar em temperatura ambiente.

4.1.3 Extração do Tanino em Água Quente

A extração do tanino foi realizada em triplicata, aplicando o método de extração em água quente aberto. Foi preparado uma amostra de 250 g em um recipiente, sendo em seguida adicionados 2,750 L de água destilada. Essa amostra passou por extração de água quente por 2 horas em um recipiente aberto.

Após, por filtração simples, o extrato (parte líquida) obtido foi transferido para um erlenmeyer e coberto com papel alumínio, para evitar contaminação e perda por volatilização do material (ALVES, ELOI, ARAUJO, 2017).

4.2 LIGNINA

A lignina foi doada por uma empresa privada situada no município de Aracruz-ES sendo obtida pelo processo Kraft em meio básico.

4.3 AVALIAÇÃO DO COAGULANTE E FLOCULANTE NATURAIS

Foi necessário realizar algumas análises no tanino e lignina, com intuito de medir os seguintes parâmetros: pH, cor, densidade e concentração. Sendo realizadas segundo os protocolos e métodos descritos no Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (APHA *et. al.*, 2012), ANVISA (2010) e Alves *et.al.* (2018).

4.3.1 Análise do pH

Para obtenção do valor de pH foi usado o pHmetro da marca PoliControl, modelo pH-250, que passou por calibração antes de cada análise. Em um béquer de 100 mL se adicionou 50 mL do coagulante *in natura* formado e posteriormente 50 mL de lignina, onde o eletrodo foi imerso medindo a diferença de potencial elétrico entre um eletrodo de referência e um eletrodo de trabalho.

4.3.2 Análise de densidade

Para o cálculo de densidade, utilizou-se a relação entre massa e o volume do coagulante, usando um picnômetro para obtenção do parâmetro necessário. O cálculo da densidade é obtido através da equação 01.

$$\rho = \frac{m_s}{V_s} \quad (01)$$

Onde:

- m_s = Massa do sólido, em gramas (g);
- V_s = Volume do sólido, em litros (L).

4.3.3 Análise qualitativa com Cloreto Férrico

Para identificar a classe de tanino, 2 mL de extrato final foi diluído em 10 mL de água e adicionado 3 gotas da solução de cloreto férrico 0 1% (p/v) em metanol (ANVISA, 2010).

4.3.4 Análise da concentração

A análise da concentração foi realizada, apenas para o tanino, segundo a metodologia proposta por Alves *et. al.* (2018), onde após as extrações do tanino, realizou-se secagem da fração sólida em estufa a 70°C até atingir peso constante. Com o peso inicial da amostra e o peso seco após extração foi possível determinar o teor de extrativos totais em água quente utilizando a equação 02.

$$TEA (\%) = \frac{P_i - P_f}{P_f} \times 100 \quad (02)$$

Onde:

- TEA = teor de extrativos em água quente, em porcentagem (%);
- P_i = peso inicial da amostra, em grama (g);
- P_f = peso seco em estufa, após as extrações em grama(g).

Em seguida, foi retirado uma alíquota de 50 mL, a qual foi adicionada 5 mL de formaldeído PA e 2,5 mL de ácido clorídrico concentrado, deixando-se descansar por um período de 24 horas. Sob essas condições os taninos condensados formam complexos insolúveis, que podem ser separados por filtração simples. O precipitado removido foi colocado em uma placa de petri previamente tarada, e pesando, obtém-se assim o Número de Stiasny em gramas. Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

A determinação do teor de sólidos totais presentes no extrato deu-se pela pesagem de uma amostra de 100mL de extrato e obtenção do peso após secagem de acordo com a equação 03.

$$TST(\%) = \left(\frac{PS}{PU} \right) \times 100 \quad (03)$$

Onde:

- TST = Teor de sólidos totais, em porcentagem (%);
- PS = Peso da alíquota seca em estufa, após a extração, em grama (g);
- PU = Peso inicial da alíquota, em gramas (g).

Com base no teor de sólidos totais obtido pela equação 03 e no Número de Stiasny (NS (g)), possibilitou-se a determinação do teor de taninos condensados no extrato, pela equação 04.

$$TTC (\%) = \frac{NS}{TST} \times 100 \quad (04)$$

Em que:

- TTC = Teor de taninos na solução, em porcentagem (%);
- NS = Número de Stiasny, em gramas (g).

O teor de taninos condensados, com a casca seca, foi determinado pela equação 05.

$$TCC (\%) = \frac{TEA \times TTC}{100} \quad (05)$$

Em que:

- TCC = teor de taninos condensados na casca, em porcentagem (%);
- TEA = teor de extrativos totais em água quente, em porcentagem (%);
- TTC= o teor de taninos condensados na solução, em porcentagem (%).

4.4 PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DA SOLUÇÃO PADRÃO

As soluções padrões utilizadas no experimento foram do tipo sintético, preparada em laboratório com base nos valores de nutrientes presente no esgoto recebido pela ETE de Piranema, cedidos pelo SAAE de Aracruz, como apresenta a tabela 2.

Tabela 2 - Caracterização das soluções padrões

Parâmetro	fev/18	mar/18	abr/18	mai/18	ago/18	set/18	nov/18	dez/18	fev/19	Média
Nitrogênio amoniacal (mg/L)	56,8	52	17,00	89	180	0,48	11,52	18,6	31,84	50,8
Fósforo total (mg/L)	10,3	11,62	1,735	5,445	11,17	9,33	13,81	28,54	28,69	13,4

Fonte: SAAE Aracruz, 2019.

Então, de posse dos valores médios de concentração apresentados na Tabela 2 os ensaios de coagulação/floculação utilizaram-se 50,8 mg/L para preparo da solução de nitrogênio amoniacal e 13,4 mg/L no preparo da solução de fósforo.

Após o preparo, a solução passou pelos processos apresentados na figura 9.

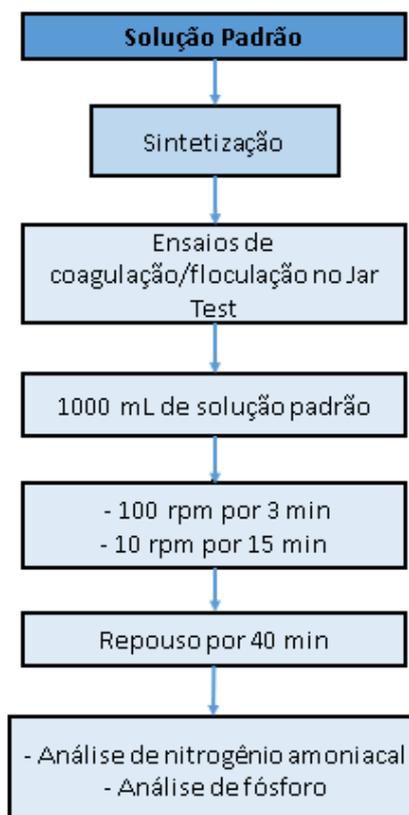


Figura 9 - Fluxograma de etapas da metodologia adotada. Fonte: Arquivo pessoal, 2019.

4.5 ENSAIOS COM O TANINO E LIGNINA SEPARADOS

Foram realizadas as mesmas análises de fósforo e nitrogênio amoniacal em solução padrão utilizando a lignina e o tanino separados para verificar a eficiência da associação.

4.6 COLETA E CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE

Após todos os ensaios terem sido realizados determinou-se as melhores condições de operações no tratamento e aplicou-se o mesmo no esgoto bruto.

O efluente sanitário analisado decorreu da coleta na estação de tratamento de esgoto (ETE) de Piranema, em Aracruz, e foram realizados os processos descritos na figura 10.

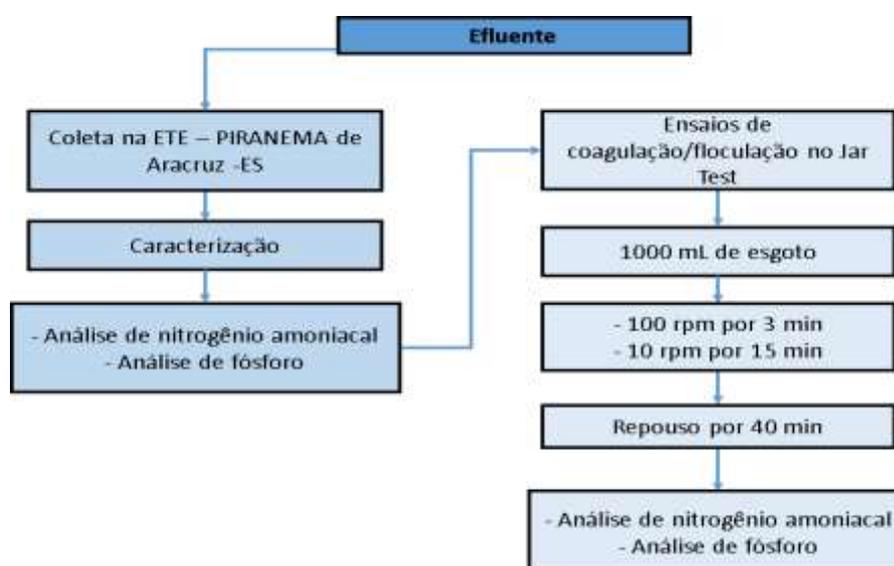


Figura 10 - Fluxograma de etapas da metodologia adotada. Fonte: Arquivo pessoal, 2019.

O mesmo foi armazenado em bombonas de 20L por no máximo 24h. Antes de iniciar o ensaio de coagulação, a amostra foi analisada com os parâmetros de interesse, sendo eles: nitrogênio amoniacal e fósforo total. Durante os ensaios, os parâmetros foram analisados e comparados de acordo com a legislação que regulamenta o lançamento de efluentes, CONAMA 357/2005, complementada e alterada pela Resolução nº 430 de 2011 para aplicação em efluentes sanitários.

4.7 ENSAIOS NO JAR TEST

Foram realizados ensaios em batelada de variações de dosagens de concentração e pH em escala laboratorial que simula as condições ótimas de dosagem do biocoagulante e biofloculante que acontece numa estação de tratamento real. Utilizando o equipamento Jar Test, da marca Milan, modelo JT 102, contendo seis jarros de capacidade de 2 L cada, além de conter o controle digital da velocidade de agitação das pás.

Para as condições do ensaio em 1000 mL de esgoto foi determinada uma velocidade inicial intensa de 100 rpm por 3 minutos que proporcionou uma mistura rápida entre os reagentes para acelerar o início de formação dos flocos, após esse tempo, reduziu-se a rotação para melhorar a constituição dos flocos e o agrupamento das impurezas, equivalente a 10 rpm por 15 minutos. Finalmente, a rotação foi desligada e deixada em repouso por 40 minutos. Após realizar esse ensaio de coagulação/floculação no Jar test, mediu-se novamente os parâmetros descritos na figura 9 (SIQUEIRA *et. al.*, 2018).

4.7.1 Concentração e pH Ótimos

A dosagem foi combinada à uma faixa de valores de pH que varia de acordo com uma escala de extremos, partindo de 4,5 a 8,0 (PELEGRINO, 2011). De acordo com Landim (2013), as correções de pH nas soluções padrões e no efluente bruto foi feita com a adição de HCl 1M e 0,1M, e NaOH 1M e 0,1M para atingir os valores de teste calculados via DCCR. A partir desses testes, foi avaliada a faixa de pH que pode apresentar coagulação e, se o pH do efluente precisa ser ajustado antes de adicionar o coagulante.

A faixa de concentração de tanino utilizado no DCCR, teve como valor máximo de 720 mg/L obtidos por Alves *et. al.* (2018), e como mínimo 125 mg/L. Já para a lignina, segundo Rong *et. al.* (2013), a dosagem ideal recomendada é de 1 g/L, mas considerando o tanino adicionado, foi adotado uma variação de 0,5 a 3 g/L onde pode-se avaliar o efeito da lignina na mistura.

4.7.2 Método de Análise Estatística

As análises dos parâmetros operacionais ótimos foram realizadas por meio do programa Statistica 11, os quais foram obtidos por meio do método estatístico de

Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), sendo que o resultado nos forneceram uma análise comparativa dos dados além do uso de análise de gráficos de superfície.

Os valores codificados ($\pm 1,68179$, 0 e ± 1) utilizados na Tabela 3 são valores definidos pela literatura para um DCCR de 3 variáveis independentes (concentração de tanino (mg/L) e lignina (g/L) e o pH), e 1 dependente (porcentagem de remoção). Esse código $\pm 1,68179$ é utilizado para representar a condição mínima e máxima dos fatores avaliados. Sendo, o valor mínimo (-1,68179), médio (0) e máximo (+1,68179) das variáveis, assim como a interpolação linear entre eles (+1 e -1) são apresentados.

Tabela 3 - Codificação DCCR

Variáveis	pH	Tanino (mg/L)	Lignina (g/L)
-1,68179	0,0000	125,0000	0,5000
-1	2,8378	245,6051	1,0067
0	7,0000	422,5000	1,7500
1	11,1622	599,3949	2,4933
1,68179	14,0000	720,0000	3,0000

Fonte: Arquivo pessoal, 2019.

A Tabela 4 apresenta a combinação dos pontos definidos na metodologia proposta.

Tabela 4 - Valores codificados e reais de pH, Tanino e Lignina

Ensaio	VALORES CODIFICADOS			VALORES REAIS		
	pH	Concentração de Tanino (mg/L)	Concentração da Lignina (g/L)	pH	Concentração de Tanino (mg/L)	Concentração da Lignina (g/L)
1	-1,000	-1,000	-1,000	2,84	245,60	1,00
2	-1,000	-1,000	1,000	2,84	245,60	2,50
3	-1,000	1,000	-1,000	2,84	599,40	1,00
4	-1,000	1,000	1,000	2,84	599,40	2,50
5	1,000	-1,000	-1,000	11,16	245,60	1,00
6	1,000	-1,000	1,000	11,16	245,60	2,50
7	1,000	1,000	-1,000	11,16	599,40	1,00
8	1,000	1,000	1,000	11,16	599,40	2,50
9	-1,682	0,000	0,000	0,00	422,50	1,75
10	1,682	0,000	0,000	14,00	422,50	1,75
11	0,000	-1,682	0,000	7,00	125,00	1,75
12	0,000	1,682	0,000	7,00	720,00	1,75
13	0,000	0,000	-1,682	7,00	422,50	0,50
14	0,000	0,000	1,682	7,00	422,50	3,00
15	0,000	0,000	0,000	7,00	422,50	1,75
16	0,000	0,000	0,000	7,00	422,50	1,75

Fonte: Arquivo pessoal, 2019.

Com estes parâmetros estabelecidos foi possível realizar experimentos, buscando analisar os efeitos da lignina associada ao biocoagulante de tanino.

4.8 MÉTODOS DE ANÁLISE QUÍMICA

4.8.1 Determinação do Nitrogênio Amoniacal

A determinação do nitrogênio amoniacal seguiu a metodologia proposta por Fonseca (2017). Para o preparo das soluções utilizadas experimentalmente, foram necessários:

4.8.1.1 Solução Alcoólica de Fenol

Misturou-se 1g de fenol, de pureza $\geq 89\%$, com álcool etílico a 95% até completar 100 mL medidos em balão volumétrico (FONSECA, 2017).

4.8.1.2 Solução de Nitroprussiato de Sódio

Dissolveu-se 0,5 g de nitroprussiato de sódio em água destilada, até completar 100 mL em balão volumétrico. A solução foi guardada em frasco escuro e possui estabilidade de um mês (FONSECA, 2017).

4.8.1.3 Solução Oxidante

Misturou-se 2 g de Citrato de sódio, 1 g de hidróxido de sódio e 2,5 mL de hipoclorito de sódio e completou-se a solução com água destilada até 100 mL em balão volumétrico (FONSECA, 2017).

4.8.1.4 Preparação da curva de calibração de Nitrogênio Amoniacal

Para a curva de calibração, preparou-se padrões com concentrações de 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 e 4,0 mg.L⁻¹ a partir da solução de cloreto de amônio e a preparação do branco foi feito substituindo a solução padrão de amônio, mais os reagentes, sendo eles: solução alcoólica de fenol, solução de nitroprussiato de sódio e solução oxidante (FONSECA, 2017).

4.8.1.5 Procedimento

Em balões volumétricos de 100 mL, a temperatura ambiente, preparou-se padrões de concentrações 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 e 4,0 mg L⁻¹ de nitrogênio amoniacal. Em seguida, acrescentaram-se os reagentes na ordem para desenvolver a cor azul do indofenol, sendo: 2 mL de solução alcoólica de fenol, 2 mL de solução de nitroprussiato de sódio e 5 mL de solução oxidante. O volume de cada padrão foi completado com água destilada até o volume de 100 mL (FONSECA, 2017). Mediu-se a amostra antes de completar 30 minutos com comprimento de onda 685 nm, determinada pela varredura espectrofotométrica.

4.8.2 Determinação do Fósforo

A determinação do fósforo se deu no laboratório segundo a metodologia proposta pelo Standard Methods 4500 – P I *In-line UV/Persulfate Digestion and Flow Injection Analysis for Total Phosphorus*.

4.8.2.1 Solução reativa de cor

Misturou-se 50 mL de Ácido Sulfúrico 5N, 5 mL de tartarato de antimônio e potássio 2,74g/L, 15 mL de molibdato de amônio 40 g/L, e 30 mL de ácido ascórbico 0,1 M (FONSECA, 2017).

4.8.2.2 Curva de calibração

Para curva de calibração, adaptado de Fonseca (2017), preparou-se padrões de 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 e 4,0 mg/L a partir da solução padrão de fósforo de 1000 mg/L. Em seguida, foi transferido 50 mL de cada um dos padrões para Erlenmeyer de 150 mL e procedeu registrando as respectivas absorbâncias.

4.8.2.3 Procedimento

Transferiu-se 50 mL da amostra para um Erlenmeyer de aproximadamente 150 mL e adicionou-se 10 mL da solução de persulfato de potássio 50 g/L e conduziu a ebulição em constante agitação. Reduzindo o volume para aproximadamente 10 mL. Após, a solução foi resfriada à temperatura ambiente e neutralizada com NaOH 1 N até aparecer uma tonalidade rosa, em seguida descoloriu-se com H₂SO₄ e transferiu-se a solução para balão volumétrico de 50 mL. Completou-se o volume do balão com água, homogeneizando. Transferiu-se a solução contida no balão para Erlenmeyer de 150 mL, adicionando 8 mL da solução reativa de cor, homogeneizou-se e foi deixada em repouso por 10 minutos. Mediu-se a amostra antes de completar 30 minutos com comprimento de onda 875 nm, determinada pela varredura espectrofotométrica.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 PREPARO DO BIOCOALUGANTE E BIOFLOCULANTE

A extração do tanino da casca dos cocos *nucifera* em água quente foi eficiente devido a sua alta solubilidade em solventes polares, apesar de existir diversos componentes da matéria prima no extrato. O biocoagulante extraído é apresentado na Figura 11.



Figura 11 - Biocoagulante obtido a partir da casca do coco verde. Fonte: Arquivo pessoal, 2019.

A lignina utilizada foi demonstrada sua característica visual na Figura 12.



Figura 12 - Biofloculante lignina. Fonte: Arquivo pessoal, 2019.

5.2 COMPARAÇÃO DO TEOR DE TANINOS CONTIDOS NA CASCA DO *Cocos nucifera* COM A LITERATURA

Após realizar a extração em água quente aberto, com 250 g de casca de coco verde em 2,7500 L de água, foi possível calcular o teor de taninos contido na casca (TCC), através das equações 2, 3, 4 e 5. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Cálculo do teor de taninos contidos na casca de *Cocos Nucifera*

TEOR DE TANINOS					
CASCA DE COCO	NS (g)	TEA (%)	TST (%)	TTC (%)	TCC (%)

250g	1,8780	38,8900	26,3394	7,1300	2,7728
------	--------	---------	---------	--------	--------

Fonte: Arquivo pessoal, 2019.

Analisando os teores de taninos da Tabela 5, observa-se que a extração do tanino pelo método de extração em água quente aberta utilizada neste trabalho não sofreu muita interferência levando em consideração que a concentração de taninos obtidas obtida de 713,29 mg/L foi bem próximo da concentração de taninos obtidos por Alves *et. al.* (2018) de 720 mg/L de tanino em uma extração em água quente fechada. Outro ponto importante a comentar é que os resíduos resultantes após a extração, a casca do coco, porém podem ser prensados e utilizados na fabricação de vasos para jardinagem.

Para critérios de comparação a Tabela 6 apresenta os valores de teores de extrativos em água quente e teor de taninos condensados no extrato.

Tabela 6 - Comparação de resultados da literatura

Massa de Casca	Tipo de Casca	TEA (%)	TTC (%)	Fonte
40 g	Coco	19,9000	6,1000	Alves <i>et. al.</i> ,2018
40 g	Laranja	37,9000	1,2000	Santos <i>et.al.</i> ,2018
10 g	Pau Pereira	15,1500	8,8900	Santos <i>et.al.</i> ,2018
10 g	Açoita Cavalo	33,7000	17,5200	Santos <i>et.al.</i> ,2018
10 g	Angico Cangalha	13,9500	76,1600	Santos <i>et.al.</i> ,2018

Fonte: Arquivo pessoal, 2019.

Através dos dados obtidos da literatura apresentados na Tabela 6 analisa-se que o *Cocos nucifera* extraído em nosso trabalho apresentou maior teor de taninos condensados em comparação com outros trabalhos de mesma espécie e de outros tipos de cascas obtidas na literatura.

5.3 AVALIAÇÃO DO BIOCOAGULANTE

Para verificar qual tipo de tanino foi extraído, adicionou-se Cloreto Férrico a uma amostra diluída desse extrato, onde a solução apresentou-se na coloração esverdeada e não na cor azulada que seria tanino hidrolisado, confirmando assim o tanino obtido como condensado, demonstrado na figura 13.



Figura 13 - Adição de Cloreto Férrico e diluída. Fonte: Arquivo pessoal, 2019.

Após preparo do coagulante realizaram-se as algumas análises para comparar com a literatura, verificando se o tanino foi obtido de maneira correta. Os valores obtidos das análises e os valores teóricos estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Valores experimentais e teóricos das análises do Tanino.

Análise	Experimental	Teórico	Fonte
pH	5,0600	1,6400	Alves, Elloi, Araujo, 2017
Densidade	1,0180	1,1600	Alves, Elloi, Araujo, 2017
Concentração	713,2900 mg/L	720,0000 mg/L	Alves <i>et. al.</i> , 2018

Fonte: Arquivo pessoal, 2019.

A partir dos dados demonstrados na tabela 7 percebeu-se que o pH apresentou um valor distante do teórico. Isso pode ter ocorrido, pois, esse valor de pH pode variar de acordo com a matéria prima, sendo a matéria prima utilizada o *Eucalyptus urograndis*, de acordo com Alves, Elloi e Araujo (2017). A densidade apresentou valores próximos, em que essa diferença pode-se dar por erros de leitura. Já a cor obtida foi a mesma de Alves *et. al.* (2018) e Alves, Elloi e Araujo (2017). Além disso, a concentração obtida também foi próxima de Alves *et. al.*, 2018 que pode ter ocorrido por perda de volatilização.

Para se conhecer a lignina as mesmas análises de pH, densidade e cor foram realizadas a fim de caracterizá-la, visando obter o maior conhecimento sobre esse polímero natural proveniente do processo kraft, objetivando a máxima eficiência na associação da lignina com o biocoagulante tanino. Sendo esses valores apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Valores experimentais e teóricos das análises da Lignina

Análises	Experimental	Teórico	Fonte
pH	11,1200	12,1900	Lopes, 2018
Densidade	1,0040	1,0620	Lopes, 2018
Cor	Castanho	Castanho	Lopes, 2018

Fonte: Arquivo pessoal, 2019.

Através da tabela 8 é possível perceber que os valores de pH e densidade da lignina encontrada são próximos a literatura de acordo com a expectativa comprovando que a lignina que nos foi doada, foi obtida pelo processo kraft em meio básico.

5.4 ANÁLISE DOS ENSAIOS EM JAR TEST E ANÁLISE ESTATÍSTICA

Na tabela 9 estão apresentados os ensaios de coagulação e os resultados obtidos de remoção de nitrogênio amoniacal e fósforo a serem utilizados para modelagem gráfica.

Tabela 9 - Porcentagem de remoção de fósforo e nitrogênio amoniacal utilizando o tanino e a lignina

Ensaio	pH	Concentração de Tanino (mg/L)	Concentração da Lignina (g/L)	Nitrogênio Amoniacal	Fósforo
				Eficiência de Remoção (Associação)	Eficiência de Remoção (Associação)
1	2,8400	245,6000	1,0000	70,9047%	94,1850%
2	2,8400	245,6000	2,5000	87,6870%	94,4286%
3	2,8400	599,4000	1,0000	74,2288%	94,1942%
4	2,8400	599,4000	2,5000	76,0991%	94,1563%
5	11,1600	245,6000	1,0000	83,0991%	92,6687%
6	11,1600	245,6000	2,5000	81,2843%	93,4234%
7	11,1600	599,4000	1,0000	85,4139%	94,5779%
8	11,1600	599,4000	2,5000	83,2194%	93,8392%
9	0,0000	422,5000	1,7500	80,9556%	93,8347%
10	14,0000	422,5000	1,7500	82,9833%	93,6221%
11	7,0000	125,0000	1,7500	76,3399%	94,2482%
12	7,0000	720,0000	1,7500	78,3954%	93,3729%
13	7,0000	422,5000	0,5000	67,7056%	94,2643%
14	7,0000	422,5000	3,0000	88,7518%	94,1012%
15	7,0000	422,5000	1,7500	82,5343%	94,6549%
16	7,0000	422,5000	1,7500	82,5343%	82,5343%

Fonte: Arquivo pessoal, 2019.

Comparando os valores obtidos com a resolução do CONAMA nº 430 de 2011 foi possível analisar que todos os ensaios com associação estão de acordo com os critérios estabelecidos.

Conforme a tabela 9, percebe-se que a melhor remoção do nitrogênio foi referente ao ensaio 14 que apresentou 88,75% de eficiência, ocorrendo em pH 7,0,

com concentração de 422,50 mg/L de tanino e 3,00 g/L de lignina. Porém para o fósforo, a melhor remoção foi no ensaio 15 de 94,65%, em pH 7,0, com concentração de 422,50 mg/L de tanino e 1,75 g/L de lignina.

Nota-se, nos ensaios 14 e 15, que a quantidade da lignina para a remoção de fósforo não influenciou, pois dobrando a massa de lignina se obteve uma diferença de remoção de 0,5537%. Porém para o nitrogênio amoniacal, o aumento da quantidade de lignina representou uma diferença maior de aproximadamente 6,2175%. Como a diferença de remoção de fósforo foi pequena, pode ser considerada insignificante, então, para se padronizar utilizou-se pH 7,0, com concentração de 422,50 mg/L de tanino e 3,00 g/L de lignina.

Esse valor de pH neutro (7), é um valor mais utilizado em todo meio, além de não precisar efetuar a dosagem de ácido ou solução alcalina para correção até o pH adequado.

A análise de otimização para esse processo de coagulação/floculação, avaliando a influência das variáveis pH e concentração dos agentes de coagulação e floculação ocorreu pela condução dos testes previstos utilizando o software Statistica para o planejamento fatorial fracionado, combinando os diferentes valores das variáveis, como exposto em procedimentos experimentais da Tabela 9.

A partir da avaliação do percentual de remoção de Nitrogênio Amoniacal e Fósforo em cada teste, pode-se determinar a significância estatística de cada parâmetro, permitindo a seleção daqueles que realmente modificam o processo de tratamento.

No gráfico de Pareto, as barras horizontais que ultrapassam a linha vermelha possuem efeito significativo sobre a resposta. As respostas deste estudo são apresentadas na figura 14 para nível de significância de 5%.

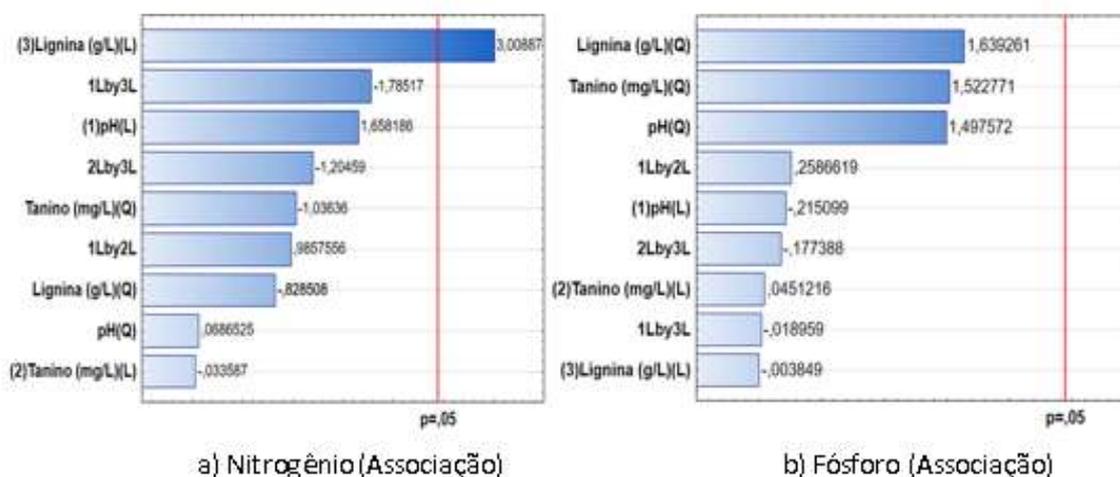
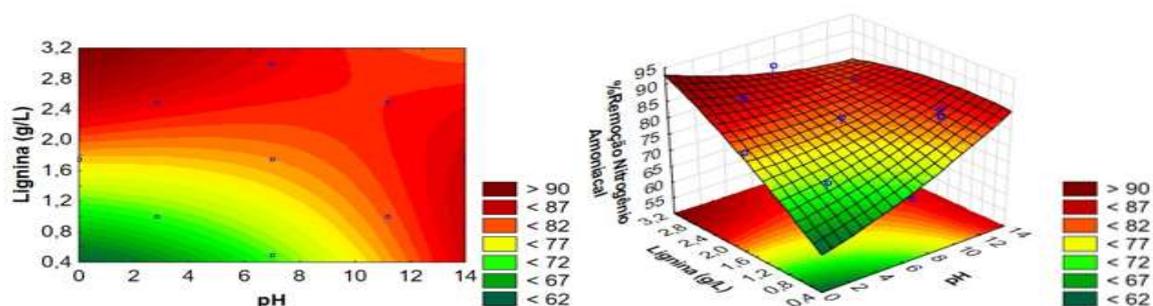


Figura 14 - Gráficos de Pareto. a) Nitrogênio amoniacal (associação) removido, b) Fósforo (associação) removido. Fonte: Arquivo Pessoal, 2019.

Verificando a figura 14, nota-se que há a indicação das variáveis significativas ($p < 0,05$), onde na figura 14 (a), o efeito linear (L) da concentração da lignina (g/L) ultrapassou a linha vermelha, sendo considerada significativa para remoção do nitrogênio amoniacal durante a associação. Já para a remoção de fósforo, figura 14 (b), todas as variáveis utilizadas não influenciaram. Além disso, as várias interações entre os fatores principais (1Lby2L, 1Lby3L e 2Lby3L) também não apresentaram mudanças.

A partir dos gráficos de Pareto presentes na figura 13, foi possível perceber que as variáveis pH, concentração de tanino e concentração de lignina devem ter um estudo mais aprofundado.

As Figuras 15, 16, 17 demonstram o plano e as superfícies de resposta para o DCCR referente a remoção de nitrogênio utilizando a associação do biocoagulante e biofloculante. O percentual de remoção de nitrogênio amoniacal nas soluções padrões é apresentado em função dos parâmetros estudados, agrupados dois a dois.



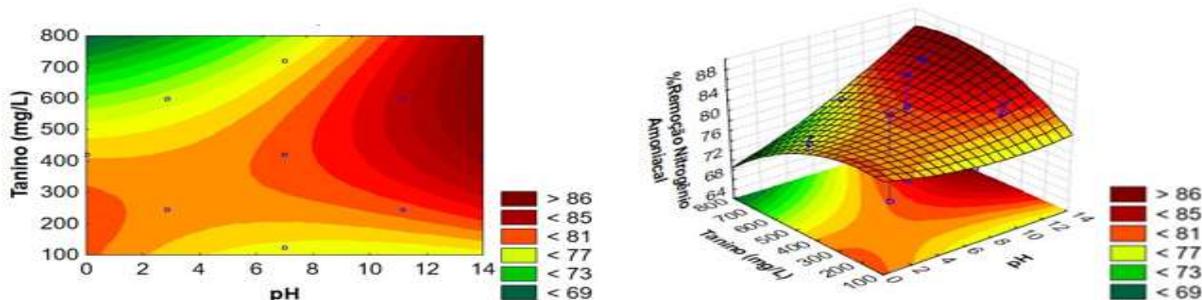


Figura 16 - Plano e superfície de resposta para a remoção de Nitrogênio (associação) em função das variáveis independentes Tanino e pH. Fonte: Arquivo pessoal, 2019.

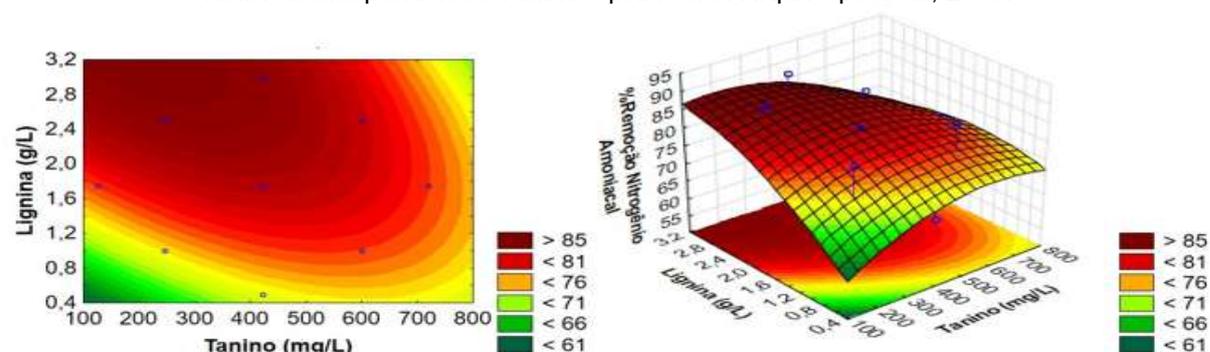


Figura 17 - Plano e superfície de resposta para a remoção de Nitrogênio (associação) em função das variáveis independentes Lignina e Tanino. Fonte: Arquivo pessoal, 2019.

Conforme a Figura 17 é possível analisar que para maximizar a eficiência de remoção de nitrogênio amoniaco utilizando a associação de tanino e lignina, deve haver um aumento na variável tanino. Porém, ao avaliar o efeito da variável pH nas figuras 15 e 16 percebe-se que ao reduzi-lo obtém-se uma menor remoção desse nutriente, tendo uma melhor com pH alto.

As figuras 18, 19 e 20 demonstram o plano e as superfícies de resposta para o DCCR referente a remoção de fósforo utilizando a associação do biocoagulante e biofloculante. O percentual de remoção de fósforo nas soluções padrões é apresentado em função dos parâmetros estudados, agrupados dois a dois.

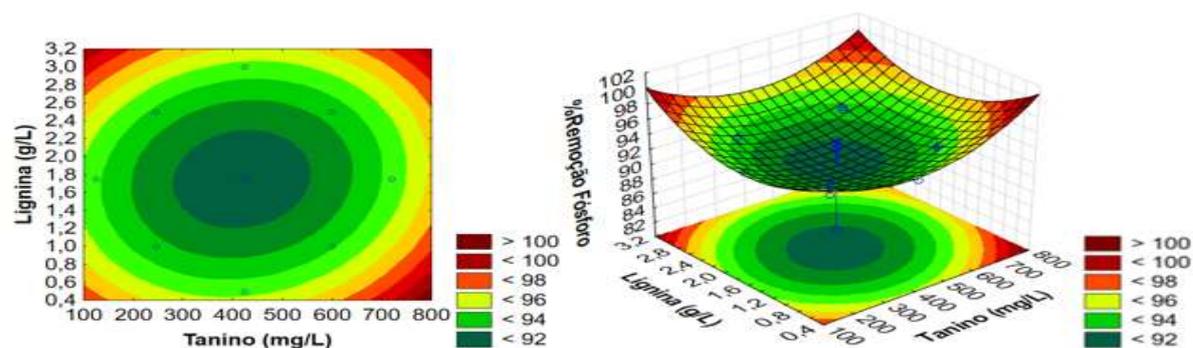


Figura 18 - Plano e superfície de resposta para a remoção de Fósforo (associação) em função das variáveis independentes Lignina e Tanino. Fonte: Arquivo pessoal, 2019.

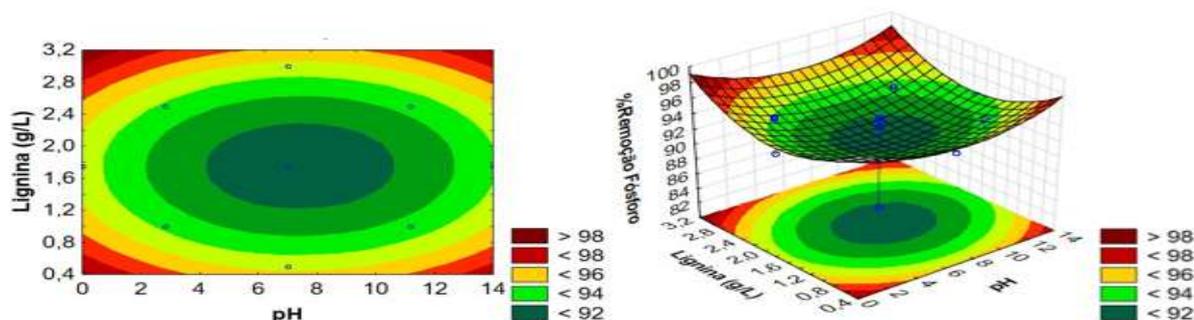


Figura 19 - Plano e superfície de resposta para a remoção de Fósforo (associação) em função das variáveis independentes Lignina e pH. Fonte: Arquivo pessoal, 2019.

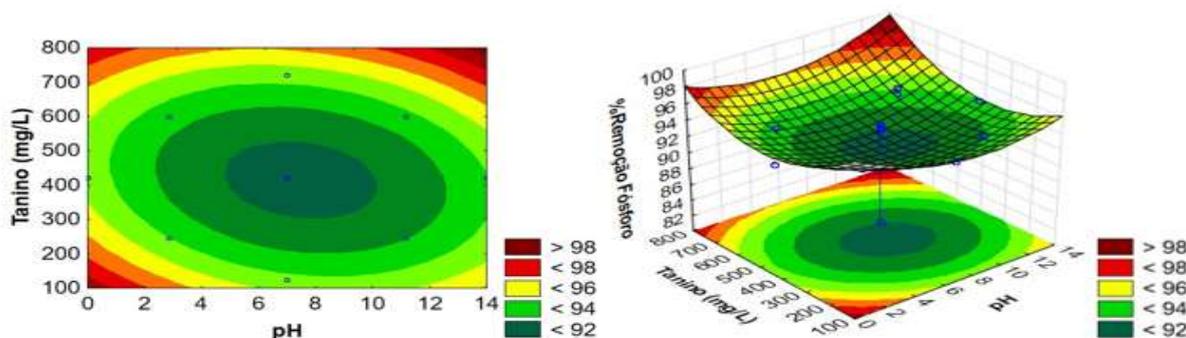


Figura 20 - Plano e superfície de resposta para a remoção de Fósforo (associação) em função das variáveis independentes Tanino e pH. Fonte: Arquivo pessoal, 2019.

Como pode ser analisado na figura 18 o aumento da concentração do tanino e da lignina resultou em uma melhora da remoção e na Figura 19, é possível perceber que para maximizar a remoção do fósforo deve-se aumentar a concentração de Lignina e realizar a diminuição do pH. Já na figura 20, é necessário um aumento da concentração do tanino e um aumento de pH.

5.5 COMPARAÇÃO DA EFICIÊNCIA DA ASSOCIAÇÃO COM TANINO E LIGNINA PUROS

Para verificar se a associação proposta pelo trabalho é viável, foram realizadas as mesmas análises utilizando os mesmos parâmetros para ambos os coagulantes isolados. Os dados obtidos estão dispostos na tabela 10.

Tabela 10 - Porcentagem de remoção de fósforo e nitrogênio amoniacal utilizando o tanino e a lignina pura.

Ph	Concentração de Tanino (mg/L)	Concentração da Lignina (g/L)	Nitrogênio Amoniacal		Fósforo	
			Lignina Pura	Tanino Puro	Lignina Pura	Tanino Puro
2,8400	245,6000	1,0000	56,3140%	70,9435%	92,7376%	92,1334%
2,8400	599,4000	2,5000	68,1194%	72,8416%	92,3459%	92,9777%
11,1600	245,6000	1,0000	80,0065%	30,0224%	92,7215%	95,3131%
11,1600	599,4000	2,5000	63,4898%	37,4668%	92,1850%	95,3131%
0,0000	422,5000	1,7500	85,9092%	51,4945%	92,5228%	91,5843%
14,0000	422,5000	1,7500	85,8491%	65,3185%	92,1793%	92,0690%
7,0000	125,0000	1,7500	89,2611%	50,1797%	91,9564%	92,8214%
7,0000	720,0000	1,7500	89,2611%	53,0593%	91,9564%	91,8140%
7,0000	422,5000	0,5000	80,1685%	42,4668%	93,3097%	93,1316%
7,0000	422,5000	3,0000	90,2379%	42,4668%	93,1408%	93,1316%
7,0000	422,5000	1,7500	89,2611%	42,4668%	91,9564%	91,8140%

Fonte: Arquivo pessoal, 2019.

Comparando os dados obtidos na tabela 9 e 10 é possível analisar que para o mesmo pH 7,00 e concentração de lignina 3,00 g/L, a lignina pura removeu 90,2379% de nitrogênio amoniacal e 93,3097% de fósforo mostrando-se ser mais eficiente que a associação na remoção de nitrogênio amoniacal. Já o tanino puro teve uma melhor remoção de 42,4668% de nitrogênio amoniacal, e na avaliação para o fósforo a remoção foi de 93,3116%, sendo ambas as porcentagens de remoção do fósforo inferior a associação.

A representatividade de cada variável na remoção do nitrogênio amoniacal e fósforo utilizando o Tanino puro e a Lignina pura pode ser vista no diagrama de Pareto (Figura 21), ao nível de 5 % de significância, para ambos os coagulantes estudados separadamente.

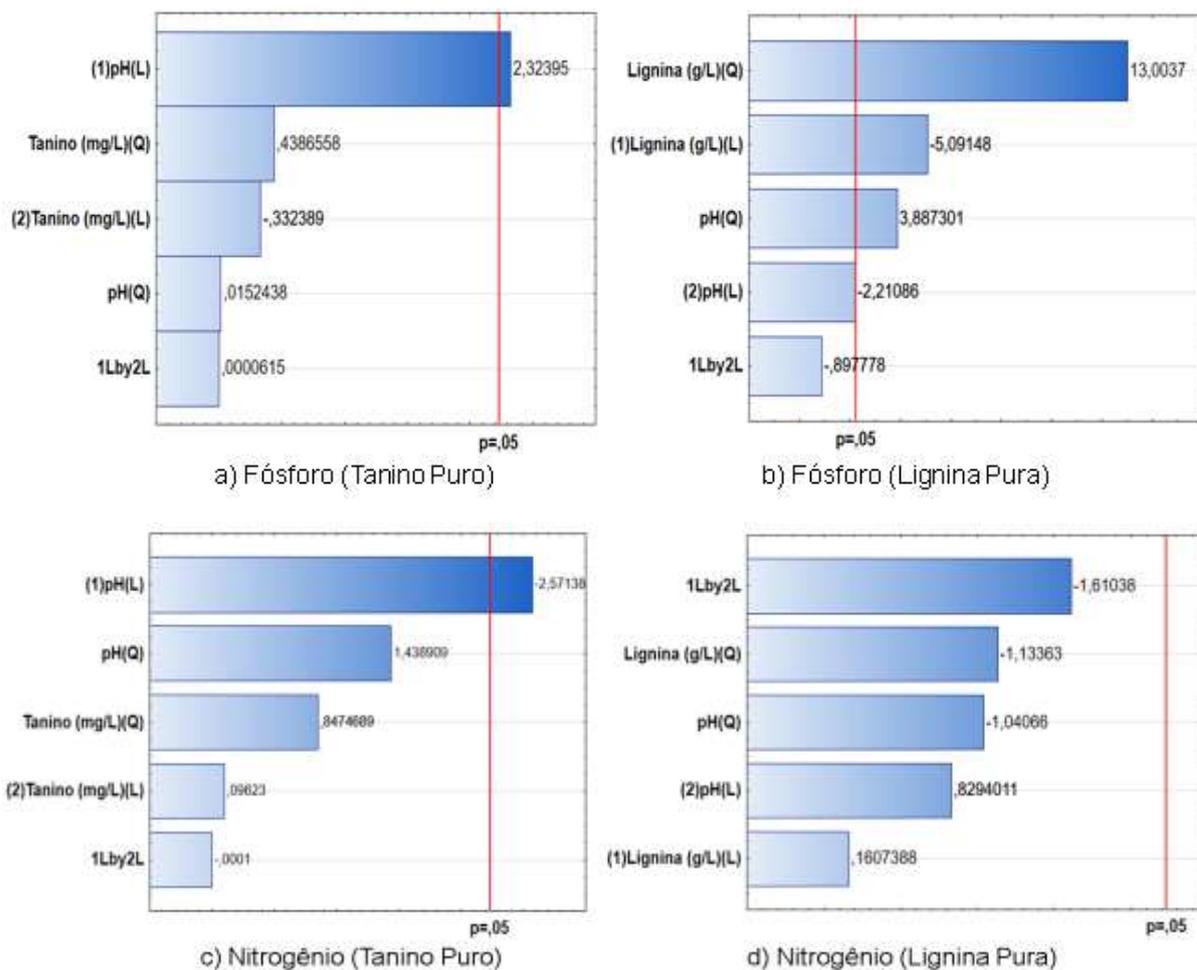


Figura 21 - Gráficos de Pareto. a) Fósforo (tanino puro) removido, b) Fósforo (lignina pura) removida, c) Nitrogênio amoniacal (tanino puro), d) Nitrogênio amoniacal (lignina pura). Fonte: Arquivo pessoal, 2019.

Para remoção de fósforo, na figura 21 (a), percebe-se que apenas o efeito linear (L) do pH mostrou significância, quando foi utilizado o tanino puro. Quando foi utilizado a lignina pura, figura 21 (b), verifica que os efeitos lineares (L) e quadrático (Q) da concentração de lignina (g/L) e os efeitos linear (L) e quadrático (Q) do pH foram considerados significativos na redução de fósforo.

Já na remoção de nitrogênio amoniacal, apenas o efeito linear (L) do pH mostrou significância quando tratado com tanino puro, as outras variáveis mostraram-se ser insignificantes na remoção do mesmo, como mostra a figura 21 (c). Quando tratado com lignina pura, verificou-se que todas as variáveis são insignificantes na remoção do nitrogênio amoniacal.

Figura 22 apresenta os valores de remoção do nitrogênio amoniacal relacionado a utilização da lignina em função das variáveis independentes.

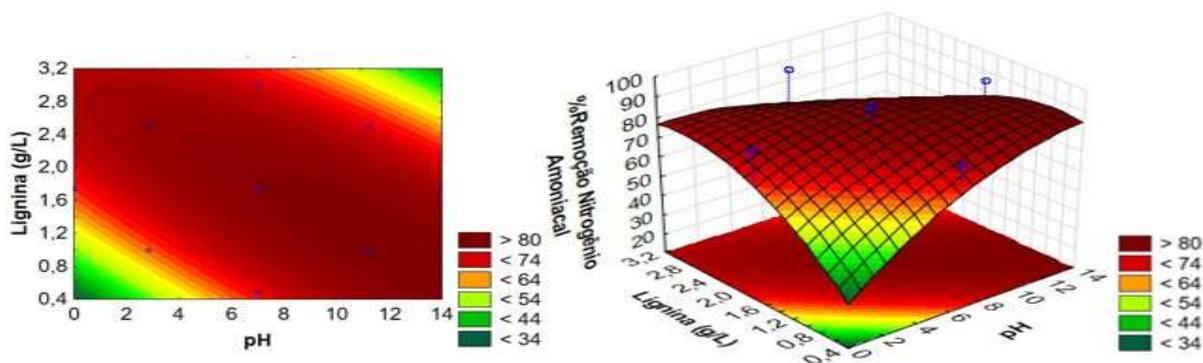


Figura 22 - Plano e superfície de resposta para a remoção de Nitrogênio com Lignina pura em função das variáveis independentes Lignina e pH. Fonte: Arquivo pessoal, 2019.

Conforme a Figura 22, não é indicado o aumento ou diminuição extrema de ambas variáveis, a concentração da Lignina e do pH, pois ocorre uma menor remoção de nitrogênio amoniacoal.

A remoção de nitrogênio amoniacoal utilizando o tanino está apresentado na figura 23.

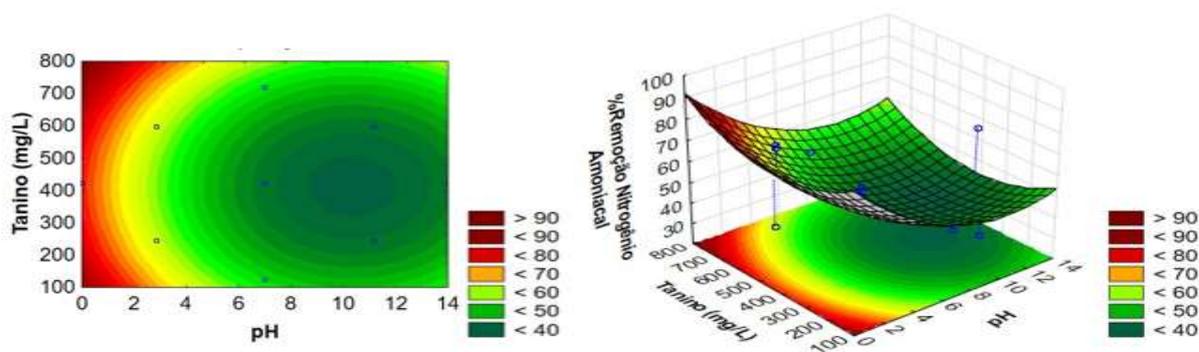


Figura 23 - Plano e superfície de resposta para a remoção de Nitrogênio com Tanino puro em função das variáveis independentes Tanino e pH. Fonte: Arquivo pessoal, 2019.

O gráfico de resposta, apresentado na figura 23, demonstra que ao utilizar uma concentração de pH e tanino alto há uma redução em sua eficiência de remoção.

A figura 24 mostra o gráfico de superfície e plano da remoção de fósforo utilizando a lignina.

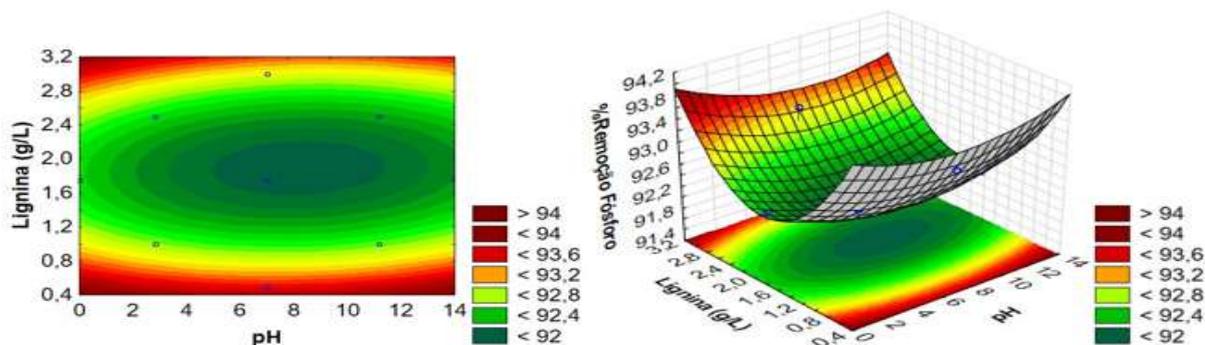


Figura 24 - Plano e superfície de resposta para a remoção de Fósforo com Lignina pura em função das variáveis independentes Lignina e pH. Fonte: Arquivo pessoal, 2019.

A superfície de contorno na figura 24, observa-se um efeito de crescimento da remoção de fósforo quando se utiliza valores de concentração muito baixos e muito altos para qualquer pH.

A figura 25 apresenta a superfície de contorno para remoção de fósforo utilizando o tanino.

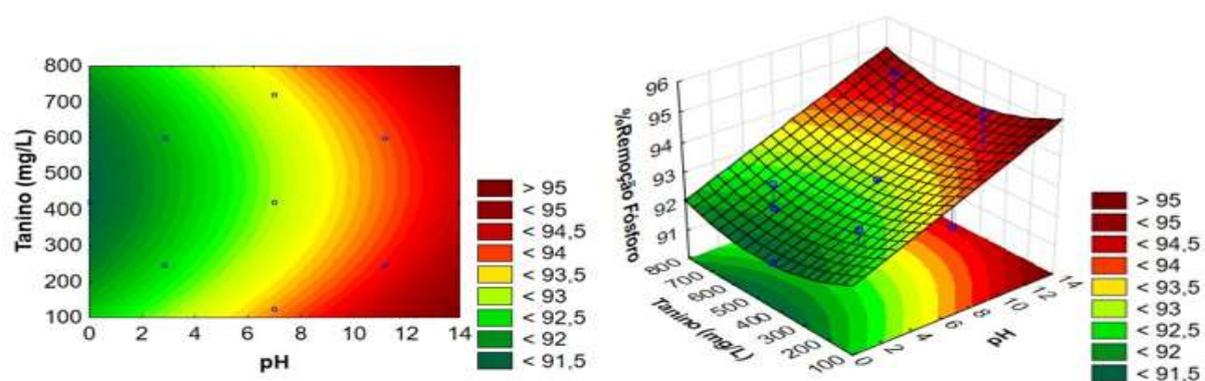


Figura 25 - Plano e superfície de resposta para a remoção de Fósforo com Tanino puro em função das variáveis independentes Tanino e pH. Fonte: Arquivo pessoal, 2019.

Pela análise da Figura 25, verifica-se a necessidade de utilizar pH alto e a concentração de tanino muito alta ou muito baixa. Apresentando-se ser mais viável economicamente utilizar tanino em menor concentração.

5.6 AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO COM O ESGOTO BRUTO

Após determinar as condições de trabalhos ideais para remoção de fósforo e nitrogênio amoniacal, o mesmo processo foi realizado nas amostras de esgoto bruto coletados na ETE. Após o tratamento as amostras foram encaminhadas a empresa privada Suzano que realizou as seguintes análises: fósforo, nitrogênio amoniacal e pH. Os resultados das análises obtidas estão apresentados na tabela 11.

Tabela 11 - Valores de concentração de esgoto bruto e tratado

Parâmetros	Esgoto Bruto	Tratado com a Associação
Nitrogênio amoniacal (mg/L)	52,0000	47,6000
Fósforo (mg/L)	91,3000	2,2267
pH	7,0700	6,9197

Fonte: Suzano, 2019.

Com os valores de concentração da tabela 11, foi possível calcular as porcentagens de remoção como apresentado na Figura 26.

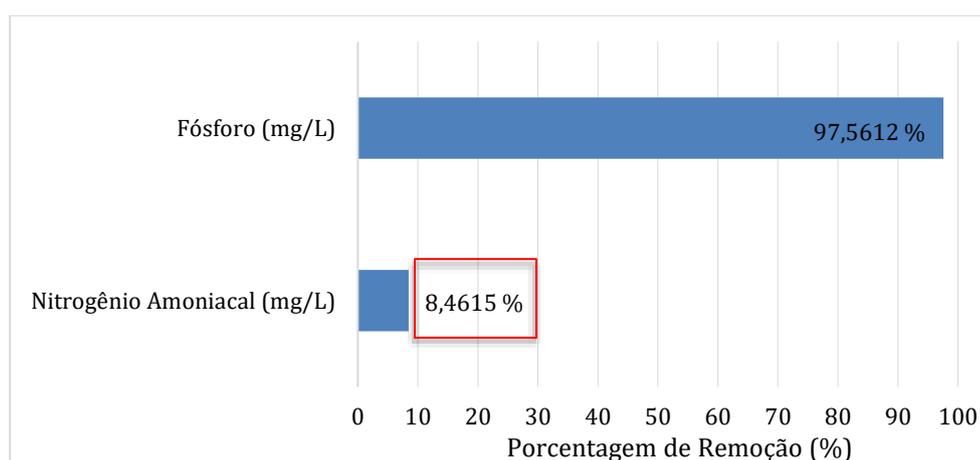


Figura 26 - Porcentagem de remoção. Fonte: Suzano, 2019.

Na Figura 26, é possível analisar que a remoção de fósforo foi de aproximadamente 97,5612 % e para o nitrogênio amoniacal a remoção foi de 8,4615%, esse desfalque pode ser devido a substâncias presente no esgoto bruto que interferiram no processo dificultando a coagulação/floculação desse nutriente. De acordo com os padrões de lançamento de efluentes, o esgoto tratado não poderia ser descartado pois a concentração de nitrogênio amoniacal está acima do valor permitido de descarte. Já o fósforo, não possui um valor definido para descarte, porém ocorreu uma grande redução da concentração.

6 CONCLUSÃO

O objetivo de obter tanino condensado a partir da casca do coco utilizando água como extrator e o método de Stiansy para quantificação foi alcançado pois, apresentou bons resultados estando de acordo com os valores da literatura e também foi verificado pelo teste com cloreto férrico, que a única coloração presente foi a verde, indicando a presença dessa classe de taninos desejada.

Em relação a remoção dos nutrientes propostos pode se observar que é necessário um equilíbrio na dosagem de Tanino e Lignina para assim, obter uma remoção relevante sem a necessidade de fazer muitas correções no efluente antes de seu tratamento. Com ensaios atingindo remoção de nitrogênio amoniacal em torno de 94,1012% e 88,7518% de fósforo em pH 7, pode-se considerar que apesar serem necessários estudos mais aprofundados, esta remoção atende os valores padrões para lançamento de efluente, onde o nitrogênio amoniacal deve ter concentração máxima de 20 mg/L N e o fósforo não apresenta um padrão definido pela Resolução nº 430 CONAMA 2011.

Contudo, em uma segunda etapa de análises, quando aplicados biocoagulantes e biofloculantes em efluente bruto os valores de remoção foram altos para remoção de fósforo sendo que o valor de 97,5612% de redução da concentração de fósforo no efluente após o tratamento mostra uma eficiência na remoção deste nutriente, dado sua concentração inicial que é 6 vezes maior que a concentração da solução padrão analisada na primeira etapa do trabalho.

E menos expressivos para remoção de nitrogênio amoniacal, com um valor de 8,4615 % de redução da concentração de nitrogênio amoniacal.

7 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Promover o estudo de coagulação/floculação em Jar Test, com diferentes tempos de agitação e decantação, utilizando esses biocoagulantes e biofloculantes em estudo.
- Avaliar a eficiência dos biocoagulantes e biofloculantes no esgoto bruto, em amostras coletadas em diferentes estações do ano, sendo elas em períodos chuvosos e secos.
- Realizar análise econômica para verificar a viabilidade do tanino associado a lignina em estudos frente aos biocoagulantes e biofloculantes comerciais existentes no mercado.
- Promover o estudo de coagulação/floculação de outros parâmetros de outros descartes de efluentes utilizando o tanino e a lignina.
- Realizar ensaios de coagulação/floculação utilizando a lignina e o tanino separados no esgoto bruto.

8 REFERÊNCIAS

- ABNT. “**Projeto de estações de tratamento de esgoto sanitário**”. Rio de Janeiro, 1992. (NBR 12209). 12pg.
- ALVES, G. de B., SILVA, P. L. R., OLIVEIRA, M. G. de., OLIVEIRA, C. C. de., GONÇALVES, G. T. “**Casca do coco verde: fonte de tanino para controle de coliformes**”. São Paulo, 2018.
- ALVES, I. P. ELOI, M. R. ARAUJO, Y. B. de. “**Estudo da utilização do coagulante catiônico sintetizado a partir de taninos extraídos da casca de *Eucalyptus urograndis* no tratamento de água**”. Faculdades Integradas de Aracruz, 2017.
- ALMADA, R. B. “**Avaliação de reatores de leito móvel com biofilme (MBBR) em série para tratamento de diferentes efluentes de refinaria de petróleo visando ao reúso industrial**”. Rio de Janeiro, 2012.
- ANJOS, P. S. dos. “**Aplicação de sulfato de alumínio e taninos vegetais na coagulação-floculação de efluentes de curtume**”. Programa de pós-graduação em engenharia química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2016.
- ANVISA. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Farmacopeia Brasileira, v. 2. 5ª Ed. Brasília. 2010.
- ANWAR, Z.; GULFRAZ, M.; IRSHAD, M. “**Agro-industrial lignocellulosic biomass a key to unlock the future bio-energy: A brief review. Journal of Radiation Research and Applied Sciences**”. v.7, n.2, p.163-173, 2014.
- APHA. “**Standard methods for the examination of water and wastewater**”. 2012.
- ARAÚJO, A. C. C. A. de. “**Composição química monomérica da lignina da madeira de *Eucalyptus spp*, para produção de carvão vegetal**”. Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Madeira da Universidade Federal de Lavras, MG, 2015.
- ASSIS, M.A., ARAÚJO, A. C. P de., VONRÜCKERT, G. “**O processo de eutrofização e a participação do fósforo**”. 15ª Semana de Iniciação Científica e 6ª Semana de Extensão: Ciência para o Desenvolvimento Regional. Centro Universitário do Leste de Minas Gerais – Unileste, 2013.

BELTRÁN-HEREDIA, J.; SÁNCHEZ-MARTÍN, J. **“Municipal wastewater treatment by modified tannin flocculant agent. Desalination”**. v. 249, n. 1, 2009.

BELTRÁN-HEREDIA, J.; SÁNCHEZ-MARTÍN, J.; MARTÍN-SÁNCHEZ, C. **“Remediation of dye-polluted solutions by a new tannin-based coagulant”**. Ind. Engin. Chem. Res., v.50, 2011.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional de Meio Ambiente, CONAMA. **“Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011”**. Dispõe sobre condições, parâmetros, padrões e diretrizes para gestão do lançamento de efluentes em corpos de água receptores, alterando parcialmente e complementando a **“Resolução nº 357, de 17 de março de 2005”**. Brasília, 2011.

BRAUN, A.; HILGEMANN, M. **“Avaliação de diferentes coagulantes para a remoção de fósforo em efluente de indústria de laticínios”**. Tecnológica, v. 18, n. 1, Lajeado, Rio Grande do Sul, 2014.

BRÍGIDA, A. I. S. ROSA, M. de F. **“Determinação do Teor de Taninos na Casca de Coco Verde (Cocos nucifera)”**. Fortaleza, Ceará, 2003.

CARNEIRO, A.C.O., **“Efeito da hidrólise ácida e sulfitação de taninos de Eucalyptus grandis W. Hillex Maiden e Anadenanthera peregrina Speg, nas propriedades dos adesivos”**. Tese. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal. Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2006.

CARNEIRO, A. de C. O.; BENEDITO, R. V.; FREDERICO, P. G. U.; CARVALHO, A. M. L.; VIADURRE, G. B. **“Propriedades de chapas de aglomerado fabricadas com adesivo tânico de angico-vermelho (Anadenanthera peregrina) e uréia-formadeído”**. Revista Árvore, Pós-Graduação em Ciência Florestal da UFV, Viçosa, Minas Gerais 2009.

FERRARI, C. T. R. R. da. **“Universidade tecnológica federal do paraná programa de pós-graduação em tecnologia de alimentos”**. Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira - PR, 2015.

FERREIRA, R. P. **“Uso de coagulantes naturais como pré-tratamento de efluente de laticínio”**. Graduação em engenharia química da Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. Lorena, 2012.

FONSECA, A. L. **“Determinação do índice de nitrato, nitrito e nitrogênio amoniacal na água da lagoa de extremoz/RN”**. Graduação em engenharia química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2017.

FUNASA, Fundação Nacional de Saúde. **“Edital de chamamento público Nº 1/2014”**. 2014. Disponível em: <http://www.funasa.gov.br/site/wp-content/uploads/2011/10/edital_prorrogacao.pdf>. Acesso 12 de novembro de 2018.

GENEVRO, G. M., VAZ, L.G.L., FAGNANI, K.C., FAGUNDES-KLEN, VEIT, M.R., M.T., DA SILVA, E.A. (Estudo da remoção de cor e turbidez em um efluente de galvanoplastia utilizando diferentes agentes coagulantes) In Anais do Congresso da Academia Trinacional de Ciências, Foz do Iguaçu, 2008

GUIMARÃES, P. S. **“Tratamento de águas residuárias oriundas da purificação do biodiesel por coagulação empregando sulfato de alumínio e quitosana: avaliação preliminar”**. 2013. 78 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Dissertação de Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, 2013.

GUIMES-FILHO, R.; ASSUNÇÃO, R. M. N. de; MARQUES, F. C. A.; CORRENTE, N. G.; MEIRELES, C.S.da. **“Síntese de Poliestireno Sulfonado para Aplicações no Tratamento de Água Produzido a Partir de Copos e Bandejas descartáveis de Poliestireno”**. Quim. Nova, Vol. 31, No. 8. Minas Gerais, 2008.

GUO, X.; ZHANG, S.; SHAN, X. **“Adsorption of metal ions on lignin. Journal of Hazardous Materials”**, v.151, n.1, p.134–142, 2008.

HARMITA, H.; KARTHIKEYAN, K.G.; PAN, X. **“Copper and cadmium sorption onto kraft and organosolv lignins. Bioresource Technology”**. v.100, n.24, p.6183–6191, 2009.

JESUS, R. A., OLIVEIRA, G. K. C., SANTOS, T. T., SILVA, D. P., & RUZENE, D. S. **“Aplicabilidade da lignina no tratamento de resíduos aquosos”**. Anais do VII SIMPROD, 2015.

KLAPISZEWSKI, Ł.; BARTCZAK, P.; WYSOKOWSKI, M.; JANKOWSKA, M.; KABAT, K.; JESIONOWSKI, T. **“Silica conjugated with kraft lignin and its use as a novel ‘green’ sorbent for hazardous metal ions removal. Chemical Engineering Journal”**. v.260, p.684–693, 2015.

KURITZA, J. C. "**Aplicação da coagulação, floculação e sedimentação como pós-tratamento de efluente de uma indústria de papel e celulose.**" Irati, PR: Unicentro 147, 2012.

LANDIM, A. S. "**Investigação da utilização dos polímeros reciclados quimicamente poliestireno sulfonado, de copos plásticos, e hemicelulose catiônica, de palha de milho, como auxiliares de coagulação no tratamento do esgoto industrial**". Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, 2013.

LOPES, M. S. "**Obtenção e caracterização de ligninas e nanopartículas de lignina klason e kraft**". Pósgraduação em Engenharia Florestal, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2018

LI, Z.; GE, Y.; WAN, L. "**Fabrication of a green porous lignin-based sphere for the removal of lead ions from aqueous media. Journal of Hazardous Materials**". v.285, 2015.

LINO, A. G. "**Composição química e estrutural da lignina e lipídios do bagaço e palha da cana-de-açúcar**". Tese (Pós-Graduação) - Universidade Federal de Viçosa, M G, 2015.

LIN, S.Y.; DENCE, C. W. "**Methods in lignin chemistry**". New York: Springer-Verlag, 1992.578 p.

MACHADO, K. C.; DAMM, D. D.; FORNARI-JUNIOR, C. C. M. F. "**Reaproveitamento tecnológico de resíduo orgânico: casca de coco verde na produção de gabinetes ecológicos de computadores**". In: Fórum Internacional de Resíduos Sólidos, 2. Porto Alegre, 2009.

MACHADO, G. B. "**Processos de tratamento de esgoto sanitário**". Portal resíduos sólidos. Disponível em: <<https://portalresiduossolidos.com/processos-de-tratamento-de-esgoto-sanitario/>>. 2017. Acesso em 18 de setembro de 2018.

MANAHAN, S. E. "**Química Ambiental**". 9. ed. Porto Alegre: Bookman, 2013, p. 912.

MANGRICH, A. S. DOUMER, M. E, MALLMANN, A. S., WOLFCAL, C. R. "**Química verde no tratamento de águas: uso de coagulante derivado de tanino de *Acacia mearnsii***". Revista Virtual de Química, v. 6, n. 1, p. 2-15, 2013.

MENDONÇA, L. A. **“Desempenho do delineamento composto central em experimentos com alto coeficiente de variação”**. 68 f. Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Estatística Aplicada e Biometria da Universidade Federal de Viçosa, MG, 2012.

METCALF & EDDY. **“Water Resources and Environmental Engineering”**. McGraw – Hill, 1991.

BARROS-NETO, B. de. SCARMINIO, L. S.; BRUNS, R. E. **“Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria”**. 4a ed. Porto Alegre: Bookman, 414 f, 2010.

OLIVEIRA, F. M. de. **“Resíduos agroindustriais como adsorventes para remoção de azul de metileno em meio aquoso”**. Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Goiás-Regional Catalão, 2016.

PADOVANI, C. R. **“Delineamento de experimentos”**. Cultura Acadêmica Editora. São Paulo, 128 f, 2014.

PALEARI, T. H. **“Coagulantes naturais e coagulante químico para o tratamento de efluente de indústria de café solúvel”**. Trabalho de Conclusão de Curso, do Curso Superior de Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Câmpus Londrina, 2014.

PELEGRINO, E. C. F. **“Emprego de coagulante à base de tanino em sistema de pós-tratamento de efluente de reator uasb por flotação”**. 2011. 155 f. Tese (Doutorado) - Curso de programa de pós-graduação em hidráulica e saneamento, Universidade de São Paulo Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos - SP, 2011.

PIZZI, A. **“Tannins: major sources, properties and applications”**. In: BELGACEM; GANDINI (Eds.). Monomers, polymers and composites from renewable resources. Elsevier: Amsterdam, 2008.

RIBEIRO, M. R. P., SIMIONI, PITOL-FILHO, D. L. **“Uso de tanino para remoção de nutrientes do esgoto sanitário da estação de tratamento de efluentes Nereu Ramos em Jaraguá do Sul - SC”**. Revista E-Tech: Tecnologias para Competitividade Industrial, Florianópolis, v. 8, n. 1, p. 161-177, 2015.

RODRIGUES, M. F. **“Avaliação da eficiência de coagulantes e floculantes na remoção de fósforo em efluentes de frigorífico de suínos”**. Trabalho de conclusão de curso de engenharia ambiental e sanitária. Pelotas - RS, 2016.

RODRIGUES, M. I., LEMMA, A. F. **“Planejamento de Experimentos & Otimização de Processos”**. 2 ed. Campinas, SP: Editora AMIC, 2009.

RONG, H., GAO, B., ZHAO, Y., SUN, S., YANG, Z., WANG, Y., YUE, Q., LI, Q. **“Advanced lignin-acrylamide water treatment agent by pulp and paper industrial sludge: Synthesis, properties and application”**. Journal of Environmental Sciences, China, 2013.

REISMANN, H., VIEIRA, B., & RODRIGUES, T. M. II-580- **“Remoção de nitrogênio e fósforo em efluentes: principais técnicas existentes, características, oportunidades e desafios para o tratamento terciário de efluentes”**. Congresso ABES - FENASAN, 2017.

ROSA, M. J., VIERA, P. E. MENAIA, J. **“O tratamento de água para consumo humano face a qualidade da água de origem. Instituto Regulador de Águas e Resíduos e Laboratório Nacional de Engenharia Civil”**, 2009.

ROSA, M., VIEIRA, P., MENAIA, J. **“O tratamento de água para consumo humano face à qualidade da água de origem”**. 2009.

SANT'ANA, E. C. **“Estudo da remoção de cor e matéria orgânica recalcitrante dos efluentes de uma indústria de extração de celulose kraft com o objetivo de reuso”**. Trabalho de conclusão de curso de engenharia sanitária e ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2015.

SANTOS, A. A. R.; PIMENTA, F. F.; SILVA, K. F.; COTTA, M. F; CHAVES, R. C. B.; COSTA, V. C. C. **“Comparação da quantidade de tanino condensado extraído da casca do coco verde (cocos nucifera L.) E da casca da laranja-pêra (citrus sinensis L. Osbeck)”**. Congresso Brasileiro de Engenharia Química, São Paulo, 2018.

SCHLUSAZ, M. **“Avaliação da eficiência da estação de tratamento de efluentes (ete – ronda, ponta grossa – pr) através da análise de parâmetros físico-químicos”**. Trabalho de conclusão de curso de engenharia química da universidade tecnológica federal do paraná departamento acadêmico de engenharia química. Ponta Grossa, 2014.

SINDCOCO. **“Boletim conjuntural Importações de coco ralado e de suposta água de coco”**. Recife, 2017. 9 p. Disponível em: <<http://www.sindcoco.com.br/imgs/pdf/informativos/55.pdf>>. Acesso em: 17 sep. 2018.

SIQUEIRA, A. P. S., SILVA, C. N., REZENDE, L. C. S. H., MILANI, R. G., YAMAGUCHI, N. U. **“Análise da Performance dos Coagulantes Naturais Moringa Oleifera e Tanino como Alternativa ao Sulfato de Alumínio para o Tratamento de Água”**. Maringá, 2018

SOARES, A. M., ROSA, B. V., CARVALHO, F. L., SILVEIRA, D. D., NICOLODI, J. Z. **“Estudo do Desempenho do Reator de Leito Móvel com Biofilme (MBBR) na Remoção da Carga Orgânica de Efluente Hospitalar”**. Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Campinas, 2014.

SOUZA, B. P. da., NUNES, G. A. **“Sulfonação de Poliestireno”**. Universidade do Vale do Paraíba. São José dos Campos, 2014.