

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE FUNGICIDA E AMÔNIA NA NITRIFICAÇÃO DE EFLUENTE DE CURTUMES

Andressa Corso (*), Fábio Orssatto, Daiane Teixeira Schier, Gabriel Taccolini Papp

* Universidade Tecnológica Federal do Paraná (andressa.c.corso@gmail.com).

RESUMO

Embora o desenvolvimento das atividades industriais seja de interesse para economia de alguns países, é crescente a preocupação com os impactos ambientais gerados por estas atividades. A indústria de processamento do couro tem uma elevada importância na geração de renda e empregos de alguns países, em contrapartida, esse tipo de indústria gera em seus processos um efluente potencialmente poluidor ao meio ambiente. Por isso, se faz necessário um tratamento adequado do efluente a fim de, remover os poluentes antes do seu lançamento em corpos receptores. No entanto, em plantas de tratamento de efluentes de curtume, enfrenta-se o desafio de realizar o tratamento devido à complexidade do efluente. Dentre os poluentes encontrados em excesso pode-se citar o nitrogênio amoniacal, a maneira mais usual de removê-lo é através da nitrificação, no entanto, esse processo está sofrendo inibição por algum constituinte presente no efluente. Sendo assim, o presente estudo teve como objetivo avaliar a interferência do fungicida e do nitrogênio amoniacal em excesso no processo de nitrificação. Para isso, utilizou-se um sistema de reatores operando em sistema de batelada, com base em um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), composto de 17 ensaios. Após a realização dos ensaios e análise estatística dos dados, pode-se perceber que o fungicida em altas concentrações não interfere na remoção da DQO, no entanto, é altamente inibidor do processo de nitrificação, como o fungicida é um produto químico essencial para a preservação do couro, deve-se optar por um produto substituto menos agressivo, ou um tratamento separado para o efluente que contém o fungicida, a fim de evitar a contaminação de todo o efluente com esse produto.

PALAVRAS-CHAVE: Nitrificação, Inibição, Fungicida, Bactérias.

INTRODUÇÃO

O setor industrial é um grande consumidor de recursos naturais e um grande gerador de resíduos líquidos, sólidos e gasosos, que geralmente são descartados no meio ambiente no estado *in natura* ou sem tratamento adequado. Essa prática, torna o setor industrial responsável por grande parte dos impactos ambientais gerados, em países desenvolvidos ou em desenvolvimento (PASCOAL, et al, 2007).

As indústrias de curtumes se encontram entre as indústrias com elevado potencial poluidor. Estas indústrias foram criadas para atender a demanda da época, fabricação de calçados, tambores e instrumentos musicais. Com o passar dos anos, houve um aumento na diversidade de produtos derivados do couro, promovendo a expansão do número de indústrias (LAURENTI, ET al, 2016).

Em muitos países em desenvolvimento incluindo o Brasil, as indústrias de curtume possuem uma vasta participação no crescimento econômico e social (LOFRANO, et al, 2013). Para o CICB (Centro das Indústrias de Curtumes do Brasil, 2019), a indústria brasileira do couro tem movimentado a economia do país, conforme pode ser observado em seus indicadores: o país conta com aproximadamente 310 plantas de curtumes, 2.800 indústrias ligadas a esse ramo, e emprega mais de 50.000 trabalhadores. Ainda de acordo com o CICB (Centro das Indústrias de Curtumes do Brasil, 2019), os estados das regiões sul e sudeste são os maiores produtores de couro em território nacional. Exportando para 80 países, o setor movimenta cerca de US\$ 3,5 bilhões a cada ano, entre os principais destinos do couro produzido no Brasil destaca-se China, Estados Unidos e Itália.

Embora as indústrias de curtumes tenham um elevado grau de importância na economia de alguns países, há uma crescente preocupação com a geração de impactos ambientais, em função do alto consumo de recursos naturais e da geração de efluentes líquidos, altamente contaminados por produtos químicos que são aplicados durante o processo produtivo (REDA, 2016). Ainda que atualmente as normas ambientais estão mais restritivas, muitas regiões que acomodam polos industriais o descarte incorreto de efluentes vem causados fortes impactos no ecossistema (BORBA, 2010).

Durante as etapas do processamento do couro são aplicados produtos químicos tais como: surfactantes, taninos naturais e sintéticos, óleos sulfonados, ácidos e corantes, que visam transformar a pele animal em um produto inalterável e imputrescível, resultando na geração de um efluente com elevadas concentrações de poluentes considerados tóxicos (SILVA, et al., 2015).

Devido à grande concentração de nitrogênio amoniacal nos efluentes de curtumes, há a necessidade de removê-lo para atender aos parâmetros de lançamento de efluentes. A forma mais comum de remover a amônia é através da nitrificação, que é a transformação biológica de nitrogênio amoniacal em nitrato. Entretanto, isto não ocorre nos reatores aeróbios, mesmo com aumento de aeração. Sendo assim, algum constituinte do efluente pode estar interferindo neste processo

Uma hipótese é a toxicidade do fungicida utilizado no tratamento do couro, sobre as bactérias nitrificantes. Segundo sua ficha de informações de segurança de produtos químicos (FISPQ) este produto é extremamente tóxico. Se comprovado sua interferência no processo de nitrificação, é possível propor um tratamento em separado para o efluente contendo este fungicida. Uma segunda hipótese é a interferência do excesso de amônia no efluente. Alguns estudos relatam que o excesso de amônia gera um nível alto de toxicidade do efluente, fazendo com que ocorra a interferência nos processos biológicos de tratamento.

OBJETIVOS

O objetivo principal do trabalho foi avaliar a interferência do excesso de nitrogênio amoniacal (amônia) e do fungicida no processo de nitrificação.

METODOLOGIA

Para a realização do estudo, utilizou-se um reator aeróbio operando em sistema de batelada, sendo construído em PVC (Policloreto de Vinila) com medidas de 250 mm de diâmetro, 300 mm de altura e volume de trabalho de 5 L. O reator foi conectado a um sistema de ar comprimido, o ajuste da vazão foi possível por meio de um rotâmetro acoplado ao reator.

Os ensaios foram realizados utilizando como substrato um efluente sintético, constituído por compostos orgânicos (proteínas, carboidratos e lipídeos) e inorgânicos. A composição do substrato foi adaptada da metodologia proposta por Torres (1992). As proteínas representavam 50% da DQO (Demanda Bioquímica de Oxigênio), os carboidratos correspondiam 40% da DQO e os lipídeos representavam 10% da DQO, os compostos utilizados para o preparo do efluente são descritas na Tabela 1. O efluente também foi enriquecido com as soluções de sais minerais, sendo cloreto de sódio (NaCl), cloreto de magnésio ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) e cloreto de cálcio ($CaCl_2 \cdot 2H_2O$). Além disso, foram adicionadas 3 gotas de detergente comercial para litro de solução, para emulsionar o óleo.

O substrato produzido tem como base uma DQO igual a 1.000 mg L^{-1} , sendo o efluente diluído na proporção de 1:20. Desta maneira os ensaios serão conduzidos a partir de uma concentração inicial de DQO de 50 mg L^{-1} . Para simular a presença de nitrogênio amoniacal no efluente produzido, foi adicionado cloreto de amônio, seguindo a relação de C: N = 2. Esta mesma relação foi utilizada pelos autores Do Canto et al. (2008), que avaliaram a viabilidade da nitrificação em um sistema de reatores em batelada, utilizando efluente sintético. Ainda foi realizada a correção da alcalinidade do sistema, por meio da adição de 150 mg L^{-1} de bicarbonato de sódio ($NaHCO_3$).

Tabela 1: Composição do efluente sintético. Fonte: Adaptado de Torres (1992).

Composto	Fonte	Concentração para 500 mg L ⁻¹ de DQO
Proteínas	Extrato de carne (100%)	179 mg L ⁻¹
Carboidratos	Sacarose (20%)	36 mg L ⁻¹
	Amido comercial (60%)	112 mg L ⁻¹
	Celulose (20%)	41 mg L ⁻¹
Lipídeos	Óleo de soja (100%)	0,056 ml L ⁻¹
Sais minerais	Solução de NaCl (50 g L ⁻¹)	5 ml L ⁻¹
	Solução de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (1,4 g L ⁻¹)	5 ml L ⁻¹
	Solução de $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ (0,9 g L ⁻¹)	5 ml L ⁻¹

Para caracterização e monitoramento do efluente sintético, foram analisados alguns parâmetros, na Tabela 2, apresentase os parâmetros analisados e suas respectivas metodologias.

Tabela 2: Parâmetros físico-químicos analisados e suas respectivas metodologias. Fonte: Autor do trabalho.

Parâmetros analisados	Unidade	Método
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	mg L ⁻¹	Método 5220 D – Colorimétrico (APHA, 2012)
Nitrogênio Amoniacal	mg L ⁻¹	Método 4500-NH ₃ F – Fenato (APHA, 2012)
Nitrito	mg L ⁻¹	Kit Hach
Nitrato	mg L ⁻¹	Kit Hach
Oxigênio Dissolvido	mg L ⁻¹	Sonda Multiparâmetros DO-5519
Temperatura	°C	Sonda Multiparâmetros DO-5519
pH	Unidade de pH	Método 4500 H ⁺ (Potenciométrico)

Foram controladas as variáveis tempo de retenção hidráulica, volume de fungicida e concentração de nitrogênio amoniacal (amônia), sendo seus efeitos sobre a remoção DQO, remoção de nitrogênio amoniacal e conversão a nitrito e nitrato, avaliados utilizando-se um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR). Realizou-se um esquema fatorial de tratamentos 2², incluindo 4 ensaios fatoriais, 4 ensaios axiais e 3 repetições no ponto central, totalizando 17 ensaios, como apresenta Tabela 3.

O fluxo de aeração foi fixado em 6 L min⁻¹ para todos os ensaios do delineamento de tratamentos, sendo este definido a partir de ensaios preliminares. As amostras foram coletadas no início e ao final de cada ensaio, sendo possível verificar se houve a remoção de matéria orgânica, conversão de nitrogênio amoniacal em nitrito e ou nitrato e assim observar se o excesso de amônia e/ou fungicida interferem no processo de nitrificação.

Tabela 3: Delineamento dos tratamentos. Fonte: Autor do trabalho.

Ensaio	Tempo de retenção hidráulica		Volume de fungicida		Concentração de amônia	
	Valor codificado	Valor real (h)	Valor codificado	Valor real (ml)	Valor codificado	Valor real (mg L ⁻¹)
1	-1	24,1	-1	0,28	-1	40,2
2	1	59,9	-1	0,28	-1	40,2
3	-1	24,1	1	0,82	-1	40,2
4	1	59,9	1	0,82	-1	40,2
5	-1	24,1	-1	0,28	1	84,8
6	1	59,9	-1	0,28	1	84,8
7	-1	24,1	1	0,82	1	84,8
8	1	59,9	1	0,82	1	84,8
9	0	42	0	0,55	0	62,5
10	0	42	0	0,55	0	62,5
11	0	42	0	0,55	0	62,5
12	-1,68	12	0	0,55	0	62,5
13	1,68	72	0	0,55	0	62,5
14	0	42	-1,68	0,1	0	62,5
15	0	42	1,68	1	0	62,5
16	0	42	0	0,55	-1,68	25
17	0	42	0	0,55	1,68	100

RESULTADOS

Após a realização dos 17 ensaios do DCCR e análise dos resultados, foi observado um decréscimo nos valores de pH, em todos os ensaios. De acordo com Metcalf e Eddy (2003), os microrganismos responsáveis pelo processo de nitrificação se desenvolvem melhor com condições de pH entre 7,5 a 8, os ensaios realizados apresentaram valores de pH próximos desta condição. Para os 17 ensaios foi constatado o consumo da alcalinidade, o que é comum em processos de nitrificação.

De acordo com Hidaka et al. (2002), o oxigênio dissolvido é um dos parâmetros mais relevantes na nitrificação. Segundo esse autor, concentrações inferiores a 2 mg L⁻¹ podem limitar parcial ou totalmente a nitrificação. A partir da análise dos dados obtidos, pode-se constatar que, os níveis de oxigênio dissolvido se encontram acima do nível mínimo para o processo de nitrificação.

Segundo Fontenot et al. (2007) temperaturas entre 22°C e 30°C estimulam o crescimento das bactérias nitrificantes. Verificou-se que em alguns ensaios, a temperatura um pouco abaixo da temperatura mínima citada pelo autor, no entanto esse parâmetro não foi considerado um fator inibidor à atividade das bactérias nitrificantes desse estudo, pois, foi possível observar em ensaios com a temperatura considerada ideal, que a nitrificação também sofreu inibição. Ressaltando que a variação da temperatura do efluente ocorreu em função da variação da temperatura ambiente.

O sistema mostrou-se eficiente na remoção de DQO e de nitrogênio amoniacal em todos os ensaios como exibe a Tabela 4. As maiores remoções de nitrogênio amoniacal ocorreram nas condições do ponto central 42 horas, 0,55 mL de fungicida e 62,5 mg L⁻¹, ensaios 9, 10, 11. No entanto a produção de nitrito e nitrato ocorreu em apenas em um dos ensaios, o qual apresenta o menor volume de fungicida e a concentração média de nitrogênio amoniacal, ensaio 14. Pode-se constatar que o fungicida inibiu a conversão do nitrogênio amoniacal à nitrito e posteriormente a nitrato, indicando que o nitrogênio amoniacal foi removido por outros meios, e não pelo processo de nitrificação.

Tabela 4: Remoção de DQO e nitrogênio amoniacal. Fonte: Autor do trabalho.

Ensaio	Remoção de DQO (%)	Remoção de amônia (%)
1	15,96	9,23
2	20,52	24,94
3	23,24	9,64
4	34,77	25,38
5	15,63	8,67
6	20,56	23,74
7	25,30	8,80
8	35,00	25,04
9	18,26	35,25
10	18,56	35,23
11	18,35	35,30
12	17,02	7,44
13	41,71	31,58
14	24,16	8,43
15	30,41	7,63
16	28,23	3,51
17	21,41	3,25

Sendo assim, não foi possível prosseguir com a análise estatística para as variáveis de estudo remoção de nitrogênio amoniacal, conversão à nitrito e nitrato. Apenas para a variável DQO foi possível realizar a análise estatística, a qual apresentou remoção em todos os ensaios, enfatizando uma maior remoção no ensaio 13, com o maior tempo de retenção hidráulica como pode ser observado na Tabela 4.

Na Tabela 5 são apresentados os efeitos dos fatores estudados sobre a remoção de DQO. O efeito de um fator pode ser entendido como a variação causada na resposta, ao percorrer todos os níveis desse fator, independente dos demais fatores (RODRIGUES & IEMMA, 2009).

O tempo de retenção hidráulica (termo linear e quadrático) e o volume de fungicida (termo linear) apresentaram efeito significativo sobre a remoção de DQO, uma vez que o p-valor obtido é inferior ao nível de significância adotado, de 10%.

Devido a variabilidade inerente ao processo de tratamento de efluentes que envolve microrganismo, consideram-se significativos os parâmetros com p-valores menores que 10% (RODRIGUES & IEMMA, 2009).

O tempo de retenção hidráulica (termos linear e quadrático), volume de fungicida (termos linear e quadrático), concentração de nitrogênio amoniacal (termo quadrático), interação entre as variáveis: tempo de retenção hidráulica e volume de fungicida, volume de fungicida e concentração de nitrogênio amoniacal, apresentaram efeito positivo sobre a variável resposta, ou seja, a passagem do nível mais baixo para o nível mais alto dos fatores estudados aumentou a remoção de DQO. A Tabela 6 apresenta a análise de variância (ANOVA) para a remoção de DQO.

Tabela 5: Análise dos efeitos para a remoção de DQO. Fonte: Autor do trabalho.

Fatores	Efeito	p-valor
Média	18,64572	0,000233
Tempo de retenção hidráulica (L)	10,58267	0,004224
Tempo de retenção hidráulica (Q)	6,06536	0,067014
Volume de fungicida (L)	8,22878	0,014306
Volume de fungicida (Q)	4,59144	0,145090
Concentração de amônia (L)	-1,38626	0,602432
Concentração de amônia (Q)	2,84470	0,343515
Tempo de retenção hidráulica x Volume de fungicida	2,93500	0,405962
Tempo de retenção hidráulica x Concentração de amônia	-0,36500	0,915533
Volume de fungicida x Concentração de amônia	0,64500	0,851460

Tabela 6: Análise de variância para a remoção de DQO. Fonte: Autor do trabalho.

Fatores	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	p-valor
Tempo de retenção hidráulica (L)	382,0301	1	382,0301	0,004224
Tempo de retenção hidráulica (Q)	103,3980	1	103,3980	0,067014
Volume de fungicida (L)	230,9817	1	230,9817	0,014306
Volume de fungicida (Q)	59,2511	1	59,2511	0,145090
Concentração de amônia (L)	6,5553	1	6,5553	0,602432
Concentração de amônia (Q)	22,7442	1	22,7442	0,343515
Tempo de retenção hidráulica x Volume de fungicida	17,2285	1	17,2285	0,405962
Tempo de retenção hidráulica x Concentração de amônia	0,2665	1	0,2665	0,915533
Volume de fungicida x Concentração de amônia	0,8321	1	0,8321	0,851460
Resíduo	154,2773	7	22,0396	
Total	920,3760	16		

Como pode ser observado na Tabela 6, para a análise de variância (ANOVA), apenas o tempo de retenção hidráulica (termo linear e quadrático) e o volume de fungicida (termo linear) influenciaram significativamente sobre a remoção de DQO, uma vez que, o p-valor obtido é menor que o nível de significância adotado, de 10%. Entretanto, os termos não significativos foram mantidos no modelo matemático, como forma de aumentar a proporção da variabilidade total das respostas explicadas pelo modelo de regressão.

Sendo assim para a variável DQO gerou-se um modelo quadrático representativo do processo, obtido a partir do ajuste estatístico dos resultados correspondentes a todos os ensaios do delineamento de tratamentos. O modelo matemático codificado ajustado a partir dos dados experimentais, para o percentual de remoção de DQO é apresentado na Equação 1.

$$\text{Remoção de DQO (\%)} = 18,64 + 5,29 x_1 + 3,02 x_1^2 + 4,11 x_2 + 2,29 x_2^2 - 0,69 x_3 + 1,42 x_3^2 + 1,46 x_1 x_2 - 0,18 x_1 x_3 + 0,32 x_2 x_3 \quad \text{equação (1)}$$

Em que:

X_1 : valor codificado de tempo de retenção hidráulica;

X_2 : volume de fungicida;

X_3 : concentração de amônia.

Na Tabela 7 é possível observar a Análise de Variância (ANOVA), para a validação estatística do modelo representativo do processo de remoção de DQO. O modelo matemático representativo do processo é estatisticamente significativo, apresentando p-valor de 0,0369, menor do que o nível de significância adotado (10%), explicando a variabilidade total das respostas em 84,2%. Nesse contexto, pode-se inferir que o modelo matemático possui um bom ajuste estatístico aos dados experimentais.

Tabela 7: Validade estatística do modelo proposto para a remoção de DQO. Fonte: Autor do trabalho.

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	p-valor	R ²
Regressão	823,2858	9	91,476	0,0370	0,840
Resíduos	154,4353	7	22,062		
Total	977,7211	16			

Na Figura 1, 2 e 3 são apresentadas as superfícies de respostas de remoção de DQO. Pode ser visualizado que as superfícies de resposta não apresentaram uma faixa aproximada para as melhores condições de remoção de DQO. No entanto, observando as Figuras percebe-se que valores mais elevados do tempo de retenção hidráulica favorecem a remoção de DQO e que o volume de fungicida aumenta a remoção de DQO, visto que, o fungicida aplicado eleva a quantidade de matéria orgânica presente nos reatores, no entanto aumentar o volume de fungicida para elevar a remoção de DQO é inviável, posto que esse produto químico interfere negativamente na nitrificação.

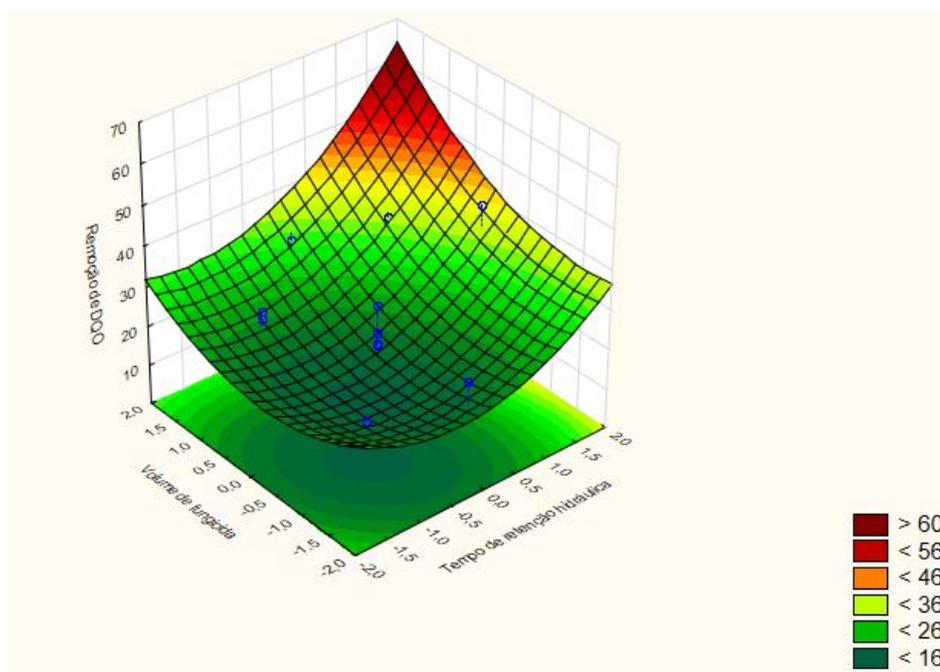


Figura 1: Superfície resposta para remoção de DQO (tempo de retenção hidráulica versus volume de fungicida). Fonte: Autor do trabalho.

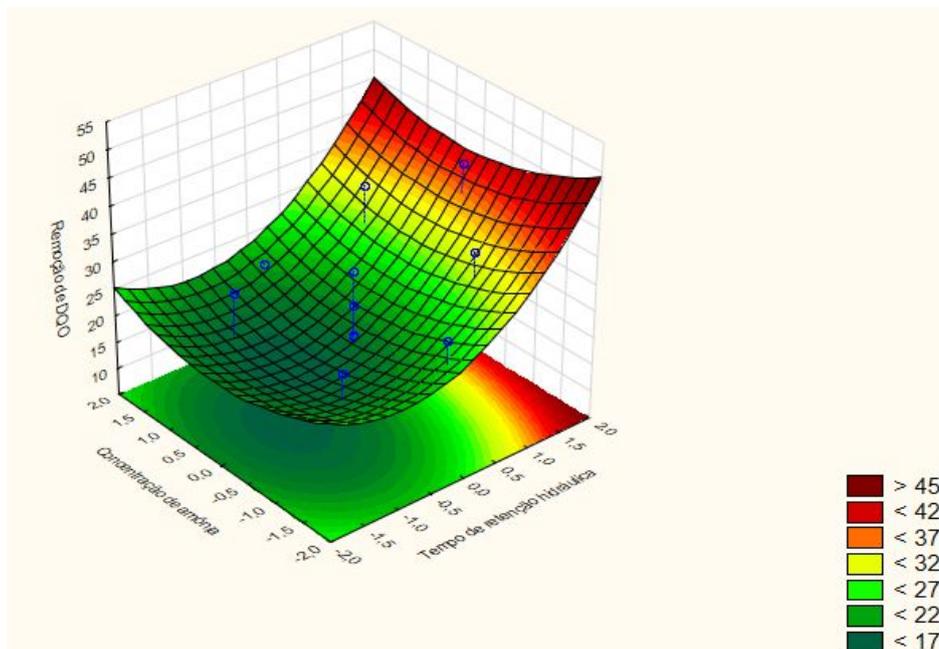


Figura 2: Superfície resposta para remoção de DQO (tempo de retenção hidráulica *versus* concentração de amônia). Fonte: Autor do trabalho.

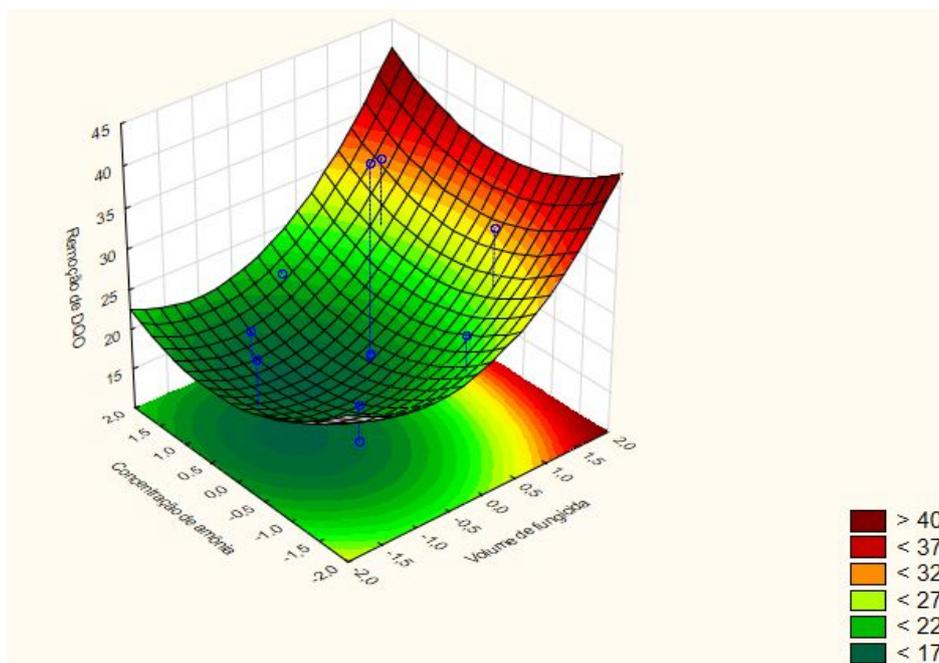


Figura 2: Superfície resposta para remoção de DQO (volume de fungicida *versus* concentração de amônia). Fonte: Autor do trabalho.

CONCLUSÕES

A nitrificação tem se mostrado uma técnica eficiente na remoção de nitrogênio amoniacal em efluentes de maneira geral, porém, nesse estudo foi possível observar que algum constituinte presente no efluente está inibindo a atividade das bactérias nitrificantes. Com base nos resultados obtidos, verificou-se a perturbação do fungicida e/ou do nitrogênio amoniacal no processo de nitrificação, no entanto não foi possível identificar a partir de qual concentração esses constituintes começam a influenciar no processo de desenvolvimento das bactérias nitrificantes.

A partir dessas informações, será possível determinar uma nova faixa de estudo para as variáveis independentes, que permita identificar com mais detalhes qual a concentração mínima de fungicida e/ou do nitrogênio amoniacal se torna inibidor ao processo de nitrificação. Assim será possível tomar decisões para a melhoria do tratamento do efluente gerado

com medidas de produção mais limpa, optando pela substituição destes produtos no processo industrial, ou realizar o tratamento segregado do efluente que conter fungicida e/ou nitrogênio amoniacal em excesso.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Pascoal, S. A. **Aplicação de radiação UV artificial e solar no tratamento fotocatalítico de efluentes de curtume.** Química Nova, v. 30, p. 1082 - 1087, 2007.
2. Laurenti, R.; Redwood, M.; Puig, R.; Frostel, B. **Measuring the environmental footprint of leather processing technologies.** Journal of Industrial Ecology. v. 5, p. 1180 - 1187, 2016.
3. Lofrano, G.; Meriçe, S.; Zengin, G. E.; Orhon. **Chemical and biological treatment technologies for leather tannery chemicals and wastewaters: A review.** Science of the Total Environment. v. 461, p. 265 - 281, 2013.
4. **Centro das Indústrias de Curtumes do Brasil.** Disponível em: <<http://www.cicb.org.br/cicb/dados-do-setor>>. Acesso em: 20/09/20.
5. Reda, A. H. **Physico-chemical characterization of tannery effluent and its impact on the nearby river.** Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology. v. 8, p. 44 – 50, 2016.
6. Borba, F. H. **Aplicação dos processos foto-fenton e eletrofloculação no tratamento de efluente de curtume.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2010.
7. Silva, B. C.; et al. **Determinação de doses letais de efluente de curtume em camundongos C57Bl/6J.** Multi-Science Journal. v. 1 p. 25 - 49, 2015.
8. Torres, P. **Desempenho de um reator anaeróbico de manta de lodo (UASB) de bancada no tratamento de substrato sintético simulando esgotos sanitários.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento. Universidade de São Paulo, São Carlos, 1992.
9. Do Canto, C. S. A. **Feasibility of nitrification/denitrification in a sequencing batch biofilm reactor with liquid circulation applied to post-treatment.** Bioresource Technology. v. 99, p. 644 – 654, 2008.
10. American Public Health Association – APHA; American Water Works Association – AWWA; Water Environment Federation – WEF. **Standard Methods For The Examination Of Water And Wastewater.** 22 ed., Washington, DC: APHA, 2012
11. Metcalf, L.; Eddy, H. P. **Wastewater engineering treatment, disposal and reuse.** 3 ed. New York: Mc Graw Hill, 2003.
12. Hidaka, T.; Yamada, H.; Kawamura, M.; Tsuno, H. **Effect of dissolved oxygen conditions on nitrogen removal in continuously fed intermittent-aeration process with two tanks.** Water Science and Technology. v. 45, p. 181-188, 2002.
13. Fontenot, Q.; Bonvillain, C.; Kilgen, M.; Boopathy, R. **Effects of temperature, salinity, and carbon: nitrogen ratio on sequencing batch reactor treating shrimp aquaculture wastewater.** Bioresource Technology. v. 98, p. 1700 - 1703, 2007.
14. Rodrigues, M. R.; Jemma, A. F. **Experimental desing and process optimization.** 2 ed. São Paulo, 2014.