

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO “STRICTO SENSU” EM ENGENHARIA  
QUÍMICA – NÍVEL MESTRADO

DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE BIOCOAGULANTE MAGNÉTICO  
 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -MO PARA REMOÇÃO DO CORANTE REATIVO PRETO 5 EM MEIO  
AQUOSO SINTÉTICO E EFLUENTE REAL TÊXTIL

CAROLINA SAYURY MIYASHIRO

Dezembro – 2017  
Toledo, PR – Brasil

CAROLINA SAYURY MIYASHIRO

**DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE BIOCOAGULANTE MAGNÉTICO  
Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-MO PARA REMOÇÃO DO CORANTE REATIVO PRETO 5 EM MEIO  
AQUOSO SINTÉTICO E EFLUENTE REAL TÊXTIL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química em cumprimento parcial para obtenção aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof. Dr. Marcia Regina Fagundes Klen

Coorientadora: Prof. Dr. Rosângela Bergamasco

Dezembro – 2017  
Toledo, PR – Brasil

Catálogo na Publicação elaborada pela Biblioteca Universitária  
UNIOESTE/Campus de Toledo.  
Bibliotecária: Marilene de Fátima Donadel - CRB – 9/924

M685d 1 Miyashiro Carolina Sayury  
Desenvolvimento e aplicação de biocoagulante magnético Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-  
MO para remoção do corante reativo preto 5 em meio aquoso sintético e  
efluente real têxtil / Carolina Sayury Miyashiro. -- Toledo, PR : [s. n.],  
2017.

70 f. : il. (algumas color.), figs., tabs.

Orientadora: Profa. Dra. Márcia Regina Fagundes Klen

Coorientadora: Profa. Dra. Rosângela Bergamasco

Dissertação (Mestre em Engenharia Química) - Universidade  
Estadual do Oeste do Paraná. Campus de Toledo. Centro de  
Engenharias e Ciências Exatas.

1. Engenharia química - Dissertações 2. Corantes 3. Indústria têxtil  
4. Águas residuais -- Purificação -- Remoção de cor 5. Águas residuais -  
Purificação – Flocculação 6. Água - Purificação – Coagulação 7.  
Nanopartículas magnéticas 8. Óxido de ferro I. Klen, Márcia Regina  
Fagundes, orient. II. Bergamasco, Rosângela, coorient. III. T

CDD 20. ed. 677.029  
628.1622

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus por ter me colocado nesse caminho e me dado disposição e força para continuar sempre.

A minha mãe Lourdes e minha avó Ana, que estiveram ao meu lado com apoio incondicional por toda a minha vida.

A minha orientadora Marcia Regina Fagundes Klen por ter me recebido tão bem como orientada e ser uma pessoa sempre disponível e dedicada, além da amizade adquirida ao desenvolver de todo o trabalho.

A minha co-orientadora Rôselange Bergamasco pela interação por todo o apoio e contribuição para a realização deste trabalho.

Ao grupo de pesquisa do Laboratório LGCPA da Universidade Estadual de Maringá, que me proporcionou realizar minha pesquisa, e a todos os colegas que colaboraram.

Aos Professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, pela contribuição na formação de Mestre em Engenharia Química.

Ao meu grande amigo, Gustavo Afonso Pisano, que contribuiu com esta pesquisa e pelo apoio, incentivo e companheirismo.

As colegas e amigas Meline Gurtat e Sabrina Giordani pelo apoio e carinho de vocês.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

E a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

## SUMÁRIO

|             |  |           |
|-------------|--|-----------|
| <b>1</b>    | <b>INTRODUÇÃO</b>  | <b>1</b>  |
| <b>2</b>    | <b>OBJETIVO</b>  | <b>3</b>  |
| <b>2.1</b>  | <b>Objetivo Específico</b>   | <b>4</b>  |
| <b>3</b>    | <b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>   | <b>4</b>  |
| <b>3.1</b>  | <b>Processo da Indústria Têxtil</b>  | <b>4</b>  |
| <b>3.2</b>  | <b>Efluentes Têxteis</b>   | <b>6</b>  |
| <b>3.3</b>  | <b>Corante Têxtil</b>  | <b>8</b>  |
| <b>3.4</b>  | <b>Composição química dos azo-corantes</b>                                       | <b>10</b> |
| <b>3.5</b>  | <b>Corante Reativo Preto 5 (RP5)</b>   | <b>11</b> |
| <b>3.6</b>  | <b>Tratamento da indústria têxtil</b>  | <b>12</b> |
| <b>3.7</b>  | <b>Legislação Ambiental</b>  | <b>15</b> |
| <b>3.8</b>  | <b>Processo de Coagulação/Floculação/Sedimentação</b>                            | <b>15</b> |
| <b>3.9</b>  | <b>Coagulantes Químicos (Inorgânicos)</b>  | <b>17</b> |
| <b>3.10</b> | <b>Coagulantes Naturais (Orgânicos)</b>  | <b>17</b> |
| <b>3.11</b> | <b><i>Moringa Oleifera</i> Lam (MO)</b>  | <b>18</b> |
| <b>3.12</b> | <b>Nanocompostos</b>   | <b>20</b> |
| <b>3.13</b> | <b>Síntese de nanopartículas de Óxido de Ferro (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)</b> | <b>21</b> |
| <b>4</b>    | <b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>   | <b>29</b> |
| <b>4.1</b>  | <b>Preparo da água residual sintética contendo corante RP5</b>                   | <b>29</b> |
| <b>4.2</b>  | <b>Água residual têxtil</b>  | <b>30</b> |
| <b>4.3</b>  | <b>Preparo da <i>Moringa Oleifera</i></b>  | <b>30</b> |
| <b>4.4</b>  | <b>Extração da Proteica de MO</b>  | <b>31</b> |
| <b>4.5</b>  | <b>Caracterização do extrato salino de MO</b>                                    | <b>31</b> |
| <b>4.6</b>  | <b>Síntese de nanopartículas de ferro através da coprecipitação</b>              | <b>31</b> |
| <b>4.7</b>  | <b>Magnetometria Vibratória de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>                   | <b>32</b> |
| <b>4.8</b>  | <b>Preparo do Biocoagulante Magnético</b>  | <b>33</b> |

|        |   |    |
|--------|---|----|
| 4.9    | Ensaio de coagulação/floculação/sedimentação (C/F/S) .....  | 33 |
| 4.10   | Reutilização e regeneração do lodo .....  | 35 |
| 4.11   | Cinética de sedimentação .....  | 37 |
| 4.12   | Caracterização dos materiais .....  | 37 |
| 4.12.1 | Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Energia de Dispersão por Raio-x (EDS) .....             | 37 |
| 4.12.2 | Microscopia Eletrônica de Transmitância (MET) .....   | 37 |
| 4.12.3 | Difratometria de Raios-X (DRX) .....  | 38 |
| 4.12.4 | Determinação do diâmetro das nanopartículas de ferro (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) .....        | 38 |
| 4.12.5 | Espectroscopia infravermelha por transformada de Fourier (FTIR) .....                               | 39 |
| 4.13   | Potencial Zeta .....  | 39 |
| 4.14   | Carbono Orgânico Total (COT) .....  | 40 |
| 5      | RESULTADOS E DISCUSSÕES .....   | 41 |
| 5.1    | Caracterização da água residual sintética e do efluente real têxtil .....                           | 41 |
| 5.2    | Caracterização do extrato salino de MO .....  | 42 |
| 5.3    | Caracterização das Nanopartículas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> e Biocoagulante Magnético ..... | 43 |
| 5.4    | Ensaio em Jar-Test .....  | 49 |
| 5.4.1  | Análise de cor aparente após C/F/S .....  | 49 |
| 5.5    | Influência do pH .....  | 52 |
| 5.6    | Estudo cinético de sedimentação .....   | 54 |
| 5.7    | Estudo cinético para remoção de COT .....   | 55 |
| 5.8    | Estudo cinético do Potencial zeta .....   | 58 |
| 5.9    | Caracterização da regeneração do lodo sedimentado .....   | 59 |
| 6      | CONCLUSÃO .....   | 63 |
| 7      | REFÊRENCIAS .....   | 64 |

## LISTA DE FIGURAS

|  |   |
|--|---|
| Tabela 3.1- Caracterização de efluente de indústria têxtil bruto e após o tratamento. ....                     | 8   |
| Tabela 3.2- Caracterização de diferentes classes de corantes utilizados na aplicação da indústria têxtil. .... | 9   |
| Tabela 3. 3- Caracterização físico-química do corante RP5. ....  | 11  |
| Tabela 3. 4- Métodos de tratamento mais utilizados em pesquisas científicas para remoção de corantes.....      | 13  |
| Tabela 4.1- Caracterização físico-química do corante RP5.....  | <b>Erro! Indicador não definido...</b> 14 |
| Tabela 4. 3 - Condições operacionais em Jar-Test.....  | 35  |
| Tabela 5. 1: Caracterização físico-química da água residual sintética.....                                     | 41  |
| Tabela 5. 2: Caracterização físico-química do efluente real têxtil. ....                                       | 42  |
| Tabela 5. 3: Análise quantitativa de proteína das soluções salinas de MO.....                                  | 43  |
| Tabela 5. 4: Diferentes processos utilizados em pesquisas científicas para remoção de corantes.....            | 62  |

## LISTA DE FIGURAS

|  |                                      |
|--|--------------------------------------|
| Figura 3.1.1: Caracterização de diferentes classes de corantes utilizados na aplicação da indústria têxtil..   | 5                                    |
| Figura 3.2: Estrutura química característica de um grupo cromóforo azo-corante.  | 11                                   |
| Figura 3.3: Estrutura do corante RP5.  | 12                                   |
| Figura 3.4: Representação do tratamento de efluentes na indústria por coagulação/floculação.   | 16                                   |
| Figura 3.5: Partes da planta Moringa oleifera. (A) Árvore com vagens; (B) Flores; (C) Sementes; (D) Polpa da Semente.  | 18                                   |
| Figura 3.6: Quantificação dos tipos de métodos químicos estudados para obtenção das nanopartículas de óxido de ferro: número anual aproximado de publicações relacionadas aos métodos de obtenção. | 22                                   |
| Figura 3.7: Comportamento das partículas ferromagnéticas sob a aplicação de um campo magnético aplicado.   | 26                                   |
| Figura 3.8: Comportamento das partículas paramagnéticas sob a aplicação de um campo magnético aplicado.  | 27                                   |
| Figura 3.9: Comportamento das nanopartículas superparamagnéticas sob a aplicação de um campo magnético aplicado.   | 28                                   |
| Figura 4.1: Fluxograma do processo de tratamento d água residual sintética para remoção corante RP5.   | 29                                   |
| Figura 4.2: Estrutura do Corante RP5   | 30                                   |
| Figura 4.3: Partes do Fruto de MO (A) vagem, (B) casca (C) sementes (polpa).   | 30                                   |
| Figura 4.4: Processo de funcionalização de nanopartículas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> com extrato de MO para produção de biocoagulante magnético.  | 33                                   |
| Figura 4.5: Imã utilizado como campo magnético para auxiliar no processo de sedimentação após coagulação/floculação.   | 34                                   |
| Figura 4. 6: Água residual sintética antes do processo C/F/S e posterior com a bionanopartícula no processo de C/F/S.  | <b>Erro! Indicador não definido.</b> |

|  |    |
|--|----|
| Figura 4.7: Metodologia aplicada no processo de lavagem para refuncionalização do lodo. ....   | 36 |
| Figura 4.8: Metodologia aplicada no processo de lavagem para regeneração do lodo.....  | 52 |
| Figura 5.1: Micrografia e análise elementar do corante RP5.....  | 41 |
| Figura 5.2: Micrografia e análise elementar do ERT.....  | 56 |
| Figura 5.3 : (A) MET das nanopartículas Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (B) MET do biocoagulante magnético.....                       | 44 |
| Figura 5. 4: (A) MEV das nanopartículas Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> . (B) MEV do biocoagulante magnético.....                     | 44 |
| Figura 5.5: Difratoograma de raio-x nanopartículas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> e do biocoagulante magnético.....               | 45 |
| Figura 5. 6: Curva de nanopartículas com magnetização a temperatura ambiente versus o campo magnético aplicado. ....                 | 46 |
| Figura 5.7: Espectros de FTIR das nanopartículas e do biocoagulante magnético. ....  | 47 |
| Figura 5.8: Resultados de potencial zeta para extrato salino de MO, biocoagulante magnético e nanopartículas. ....                   | 48 |
| Figura 5.9: Análise de cor aparente variando o extrato de solução de MO em 0,5%, 1% e 2% MO. ....                                    | 49 |
| Figura 5.10: Análise de cor aparente variando nanopartículas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> em 0,5%, 1% e 2. ....                 | 50 |
| Figura 5.11: Análise de cor aparente da água residual após tratamento (C/F/S), variando concentração do biocogulante magnético. .... | 51 |
| Figura 5.12: Resultados obtidos para remoção de cor aparente variando faixa de pH de 4 a 12.....                                     | 53 |
| Figura 5.13: Resultados do estudo cinético para remoção de cor aparente. ...   | 54 |
| Figura 5.14: Resultados do estudo cinético para remoção de COT. ....   | 56 |
| Figura 5.15: Resultados do estudo cinético para a degradação de compostos absorvíveis.....   | 57 |
| Figura 5.16: Resultados do estudo cinético para análises de potencial zeta após C/F/S. ....  | 58 |
| Figura 5.17: A) MEV do biocogulante magnético. B) MEV do biocogulante magnético após C/F/S.....                                      | 59 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 5.18: Espectros de EDS do lodo sedimentado após C/F/S. ....          | 60 |
| Figura 5.19: Espectros de FTIR do corante RP5 e para o lodo regenerado. ... | 61 |

## LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS E ABREVIações

$\theta$  - ângulo de Bragg

$\lambda$  – comprimento de onda

**ARS** – Água Residual Sintética

**AC**- acetona

**C** – carbono

**C/imã**- com o imã

**CaCl<sub>2</sub>** – cloreto de cálcio

**cm** – centímetros

**C/F/S** – coagulação/floculação/sedimentação

**cos** – cosseno

**COT** – carbono orgânico total

**DQO** – decomposição química de oxigênio

**DBO** – decomposição bioquímica de oxigênio

**DRX** – difratometria de raio-x

**emu g<sup>-1</sup>** – unidade de energia magnética por grama

**EDS** – energia de dispersão por raio-x

**ERT** – Efluente Residual Têxtil

**FTIR** – espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

**Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>** - óxido de ferro

**FeO** – óxido de ferro

**g**- gramas

**H<sub>2</sub>O** – água

**HCl** – ácido clorídrico

**KCl** – cloreto de potássio

**KAm** - quilo ampére

**KBr** – brometo de potássio

**kDa** - quilodalton

**kV** – quilo volts

**LGCPA** – laboratório de gestão, controle e preservação ambiental

**L** – litros

**MEV** – microscopia eletrônica de varredura

**MET** – microscopia eletrônica de transmissão

**mg L<sup>-1</sup>** – miligrama por litro

**min** – minutos

**mg** – miligramas

**mgPtCo L<sup>-1</sup>** – miligramas de platino- cobalto por litro

**mV** – mili volts

**MO** – *Moringa Oleifera* Lam

**NaOH** – hidróxido de sódio

**NH<sup>3+</sup>** - amônia

**nm** – nanômetro

**NTU** - unidade nefélométrica de turbidez

**pH** – potencial hidrogeniônico

**RP5** – corante reativo preto 5

**S/imã**- sem imã

**rpm**- rotação por minuto

**VSM** - magnetometria de amostra vibracional

# DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE BIOCOAGULANTE MAGNÉTICO $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -MO PARA REMOÇÃO DO CORANTE REATIVO PRETO 5 EM MEIO AQUOSO SINTÉTICO E EFLUENTE REAL TÊXTIL

AUTORA: CAROLINA SAYURY MIYASHIRO

ORIENTADORA: PROF. DRA. MARCIA FAGUNDES KLEN

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual do Oeste do Paraná; Rua da Faculdade, 645; CEP: 85903-000–Toledo–PR, Brasil, setembro de 2017.

## RESUMO

Um biocoagulante ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -MO) magnético foi produzido pela associação de nanopartículas de óxido ferro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e extrato de *Moringa Oleífera* Lam (MO) em diferentes concentrações (0,5%, 1% e 2%), para avaliar sua performance na remoção do corante reativo preto 5 (RP5) em meio aquoso (água residuária sintética) e efluente real têxtil. A proteína da MO foi extraída com solução salina e as nanopartículas foram sintetizadas pelo método de coprecipitação. O biocoagulante foi caracterizado por difratometria de raio-X (DRX), magnetometria vibratória, espectroscopia por transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por dispersão de energia de Raios-X (MEV/EDS) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Para o processo de coagulação/floculação/sedimentação (C/F/S) os parâmetros operacionais estudados foram tempo de sedimentação, concentração do biocoagulante e pH. A eficiência do processo C/F/S foi determinada pela análise da cor aparente, absorvância, potencial zeta e carbono orgânico total (COT). Após determinar as melhores condições (concentração de MO 0,5%, dosagem

de biocoagulante  $100 \text{ mg L}^{-1}$  e pH 7) do processo C/F/S, foram realizados estudos cinéticos de sedimentação para água residuária sintética (ARS), efluente real têxtil (ERT), ambos com e sem campo magnético e o lodo recuperado e regenerado com o extrato salino de MO (com campo magnético). Na dosagem  $100 \text{ mgL}^{-1}$  de biocoagulante magnético em concentração de 0,5% de solução salina de MO foram obtidos remoções de cor aparente 82% no tempo de 20 min. O processo C/F/S apresenta dependência em relação ao pH do meio reacional, pois em pH 7 foram obtidos valores de remoção de cor de 83 % e 84 % em tempo de sedimentação 20 e 40 min., respectivamente. Demonstrando-se um material promissor na remoção de RP5 e no tratamento de ERT pois possui alta eficiência, preparo simples e condizentes com questões ambientais.

**Palavras Chave:** Coagulação/floculação/sedimentação, biocoagulante magnético, nanopartículas, Corante Reativo Preto 5.

**DEVELOPMENT AND APPLICATION OF  $Fe_3O_4$ -MO MAGNETIC BIOCOAGULANT FOR REMOVAL OF REACTIVE DYE BLACK 5 IN SYNTHETIC AQUEOUS MEAN AND REAL TEXTILE EFFLUENT**

AUTHOR: CAROLINA SAYURY MIYASHIRO

SUPERVISOR: PROF. DRA. MARCIA FAGUNDES KLEN

Master Thesis; Post Graduate Program Chemical Engineering; Western Paraná State University; Rua da Faculdade, 645; CEP: 85903-000 – Toledo–PR, Brazil, september of 2017.

**ABSTRACT**

A magnetic biocoagulant ( $Fe_3O_4$ -MO) was produced by the association of nanoparticles of iron oxide ( $Fe_3O_4$ ) and Moringa Oleífera Lam (MO) extract in different concentrations (0.5%, 1% and 2%), aiming to evaluate its performance in removal of the reactive dye black 5 (RP5) in aqueous medium (synthetic waste water) and real textile effluent. The MO protein was extracted with saline solution and the nanoparticles were synthesized by the coprecipitation method. The biocoagulant was characterized by X-ray diffractometry (XRD), vibration magnetometry, Fourier Infrared Transformer (FTIR) spectroscopy, scanning electron microscopy with X-ray energy dispersion spectroscopy (SEM / EDS) and transmission electron microscopy (MET). For the coagulation / flocculation / sedimentation process (C/F/S), the operational parameters studied were sedimentation time, biocoagulant concentration and pH. The efficiency of the

C/F/S process was determined by the analysis of the apparent color, absorbance, zeta potential and total organic carbon (TOC). After determining the best conditions (concentration of 0.5% MO, dosage of 100 mg L<sup>-1</sup> and pH 7) of the C/F/S process, sedimentation kinetic studies for synthetic wastewater (ARS), real effluent (ERT), both with and without magnetic field and the sludge recovered and regenerated with the saline extract of MO (with magnetic field). At the 100 mgL<sup>-1</sup> dosage of magnetic biocoagulant at a concentration of 0.5% MO saline, 89% apparent color removals were obtained in the time of 20 min. The C / F / S process shows dependence on the pH of the reaction medium, because at pH 7 color removal values of 83% and 84% were obtained in reaction time 20 and 40 min, respectively.

**Keywords:** Coagulation/flocculation/sedimentation, biocoagulant magnetic, nanoparticles, reactive dye Black 5.

## 2 INTRODUÇÃO

Os efluentes da indústria têxtil por apresentar várias etapas de lavagem possuem uma mistura complexa de compostos orgânicos (corantes, surfactantes, biocidas, niveladores) e compostos inorgânicos (sais, metais pesados, oxidantes) que são aplicados para tornar as fibras resistentes aos agentes físicos, químicos e biológicos (CRUZ, 2004).

Dentre esses compostos os corantes utilizados nas indústrias têxteis proporcionam elevada coloração além de não serem biodegradáveis devido sua massa molecular elevada. Sendo maioria destes compostos heterogêneos que apresentam uma alta quantidade de material tóxico, o que dificulta o tratamento, além de serem prejudiciais ao meio ambiente e a saúde humana (JUNIOR & PEREIRA 2013).

Os corantes podem ser classificados como ácidos, básicos, reativos, e de cuba, os reativos correspondem a 25% do mercado mundial. Entretanto, estes corantes caracterizam-se como substâncias potencialmente cancerígenas e que causam diversos malefícios a saúde humana (PRASAD, 2009; CHAVACO et al., 2017; LI et al., 2016).

A remoção de cor de águas residuais ou efluentes deste segmento, caracteriza-se como um processo complexo que exige técnicas e processos avançados capazes de remover a presença de poluentes recalcitrantes (SANTOS et al., 2016; TAVARES & PEREIRA, 2011).

Existem processos físico-químicos aplicados com o objetivo de clarificar efluentes, ao qual, são baseados na desestabilização do sistema coloidal formado. Dentre os processos físico químicos existentes, destacam-se o processo de coagulação/floculação e a separação de fases por flotação ou sedimentação (GHANDI, 2005).

O processo de C/F/S pode ser considerado um dos mais utilizados no tratamento de águas residuais, visto que, é um dos métodos mais eficientes na remoção de materiais particulados, por possui como característica fácil operação e economicidade, por consumir menos energia que os demais processos existentes (VERMA et al., 2012).

Um dos entraves relacionados a este processo consiste na utilização de coagulantes inorgânicos, derivados de metais como o alumínio que apesar de apresentarem alta eficiência, não são biodegradáveis e aumentam a quantidade de lodo formado, principalmente de lodo inorgânico, que possui alto teor de umidade e difícil manuseio. Quando em altas concentrações pode causar malefícios a saúde humana como mal de Alzheimer (GILPAVAS et al., 2017).

Assim, a busca por novos materiais coagulantes se faz relevante e necessária, especialmente no que tange a minimização dos impactos ambientais atrelados aos coagulantes inorgânicos (NORDMARK.,2016).

Os coagulantes naturais também conhecidos como polieletrólitos, apresentam característica de atração das partículas do meio, formando complexos gelatinosos, como ocorre em coagulantes derivados de sais de alumínio, e por serem materiais orgânicos são facilmente degradados ou eliminados termicamente. Além das vantagens a nível ambiental e econômico pelo baixo custo, são efetivos em uma vasta faixa de pH, o que suspende o uso de alcalinizantes e não necessita da adição de metais ao processo, diminuindo a formação de lodo (BORBA, 2001).

Em meio a variedade de produtos naturais encontradas em pesquisas (tanino, *Moringa oleífera*, cactos, sementes de Nirmali, casca de mandioca) (KURMAN et al., 2017), a semente de MO tem sido considerada como um dos melhores produtos naturais para tratamento de águas superficiais e residuais, várias pesquisas tem demonstrado a eficiência destas sementes na remoção de diversos corantes (reativo preto 5, reativo azul 5G, reativo vermelho 5G, vermelho congo e direto preto 19) (TIE et al., 2015; SENGIL & OZACAR 2009; SANTOS et al., 2016; SOUZA et al., 2016).

A *Moringa Oleífera* Lam é uma planta que possui em sua composição química proteínas catiônicas com alto peso molecular, capazes de desestabilizar partículas, formando flocos aglomerados reduzindo a quantidade de materiais particulados do meio. Evidenciando deste modo um produto vantajoso a ser mais explorado como coagulante (OKOLI et al., 2012).

Algumas pesquisas utilizando a funcionalização de nanopartículas com compostos naturais vem sendo avaliadas, com o objetivo de modificar as propriedades químicas, físicas e biológicas em relação a estrutura e área das nanopartículas superficiais. Essa modificação poderá aumentar o potencial

destes compostos, reduzir a utilização de elementos químicos, além de apresentar características magnéticas diminuindo o tempo de sedimentação quando aplicadas a um campo magnético (SANTOS et al., 2016).

As partículas de ferro em tamanho de escala nanométrica auxiliam na C/F/S pois permanecem em suspensão por um longo intervalo de tempo, o que pode auxiliar na formação de flocos (WU et al., 2008).

As nanopartículas magnéticas de óxido de ferro possuem uma vasta gama de vantagens, como baixa toxicidade, alta seletividade química, área superficial, alta magnetização e biocompatibilidade (CHEN et al., 2013).

Uma das características importantes das nanopartículas no processo de C/F/S é sua magnetização, pois quando aplicado campo magnético os flocos formados são atraídos pela força eletrostática, sedimentando rapidamente, diminuindo o tempo de sedimentação (GILPAVAS et al., 2017).

Atualmente existem poucos estudos voltados a utilização do campo magnético no tratamento de águas residuais e efluentes, em águas residuais alguns pesquisadores descrevem a importância do campo magnético em partículas coloidais. Como no trabalho de Mohammed et al., (2014), utilizando campo magnético para remoção de cor aparente no óleo de palma, e Zhang et al., (2005) no tratamento de remoção de zinco descreveram os impactos da exposição do campo magnético aplicado em partículas coloidais comparando a presença e ausência do campo magnético.

Sendo assim, o biocoagulante magnético possibilitam novas aplicações e o surgimento de novos compostos fornecendo características como magnetismo, biocompatibilidade, biodegradabilidade do material orgânico auxiliando no emprego e reuso das nanopartículas, onde a regeneração pode vir a ser uma estratégia para saturar a capacidade de coagulação do material, diminuindo custos operacionais.

### **3 OBJETIVO**

O objetivo do presente estudo foi produzir um biocoagulante magnético a partir da extração das proteínas de MO, juntamente com nanopartículas superparamagnéticas, para remover o corante reativo preto 5 de uma água

residual sintética, e para tratamento do efluente real têxtil oriundo da lavagem de uma indústria têxtil pelo processo de coagulação/floculação e sedimentação magnética.

## **2.1 Objetivo Específico**

➤ Avaliar as características físico-químicas, do extrato salino de *Moringa oleifera*, bem como as nanopartículas de óxido de ferro por meio de técnicas de caracterização específicas.

➤ Avaliar a influência de um campo magnético afim na capacidade de magnetização das nanopartículas funcionalizadas com extrato proteico frente a remoção do corante RP5 em água residual sintética

➤ Analisar cor aparente, potencial zeta, remoção de compostos absorptivos e COT após o processo de C/F/S, averiguando a eficiência tanto do processo do biocogulante magnético quanto da aplicação de regeneração do biocogulante magnético.

➤ Aplicar as melhores condições encontradas no processo com estudo cinético, comparado a água residual sintética, efluente real e o lodo regenerado, avaliando a eficiência de remoção em relação aos parâmetros de cor aparente, COT, absorvância, e caracterização com FTIR e potencial zeta.

## **3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Neste tópico serão apresentados fundamentos teóricos julgados relevantes para o entendimento e para o desenvolvimento do trabalho realizado. Sendo assim, os princípios e definições dos processos são apresentados visando à compreensão do presente estudo.

### **3.1 Processo da Indústria Têxtil**

O processamento fabril da indústria têxtil gera uma quantidade de despejos altamente poluidores, estes contém uma elevada carga orgânica, com

cor acentuada e compostos químicos tóxicos, ao homem e ao meio ambiente. A quantidade de efluente gerado pode variar de acordo com as técnicas, operações utilizadas e a demanda do consumo de tecidos e corantes. (HASSEMER et al., 2002).

As atividades do segmento têxtil são atividades interdependentes, porém com relativo vínculo dentro do processo produtivo, o que permite empresas especializadas e com diferentes graus de atualização tecnológica. Sendo que dentro da indústria têxtil cada etapa de produção pode alimentar a etapa seguinte. Na figura 3.1 está representada um fluxograma que representa os processos principais da indústria têxtil.

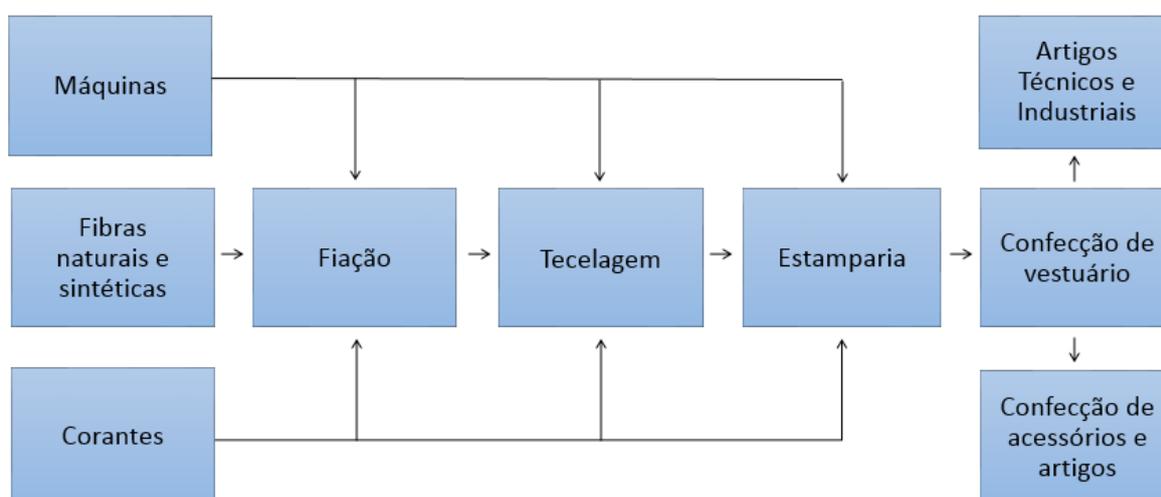


Figura 3. 1: Fluxograma dos principais processos da indústria têxtil. Fonte: FILHO et al., (1997).

De acordo com o fluxograma da indústria, o processo apresenta várias etapas adotando os segmentos de máquinas, fibras e vestuário sendo que o segmento de confecções do vestuário é o principal fator do setor. A etapa de confecção é um dos fatores que reúnem o maior número de empresas. A maior parte da produção nacional está concentrada nas regiões sul e sudeste, que ao total se aproximam a 86% (MOREIRA et al., 2014).

Existem etapas dentro da estamparia que são consideradas importantes, destaque em uma etapa de fixação do corante a fibra, pois nesta etapa são gerados a maior quantidade de efluentes com, aproximadamente 20 t/ano de corantes, e cerca de 20% desses corantes são descartados nos efluentes (DANEV & NAGAYAMA, 2011).

Dessa forma as empresas acabam gerando efluentes com forte coloração pois, parte do corante não se fixa completamente à fibra. Os corantes estão entre as substâncias mais agressivas ao meio ambiente, mesmo em pequenas concentrações, provocam poluição visual e alterações nos ciclos biológicos do meio aquático, principalmente a classes de corantes, azo e seus subprodutos (CISNEROS, et al., 2012).

Este grupo de corantes apresenta como característica uma alta solubilidade em água e o estabelecimento de uma ligação covalente entre o corante e a fibra, cuja ligação confere maior estabilidade na cor do tecido tingido quando comparado a outros tipos de corantes em que o processo de tingimento opera através de interações fortes (BARAKAT et al., 2011).

### **3.2 Efluentes Têxteis**

As indústrias têxteis geram um efluente com alta composição de cor e materiais orgânicos, devido que o processo de tingimento consiste em várias etapas do processo fabril têxtil. Quando descartados de maneira incorreta a ação de tais efluentes nas redes de esgoto comum, geram grandes problemas ambientais que exigem tratamentos mais drásticos e sensíveis, mediante as implicações causadas. Novos processos de remoção ou degradação destes compostos em efluentes têxteis vem sendo testados (HESPANHOL et al., 2002).

A economia de água em processos produtivos vem ganhando um espaço, devido ao valor agregado que tem sido atribuído a este bem, através de princípios como consumidor pagador e poluidor pagador incorporados na legislação. Dentro deste contexto, o setor têxtil apresenta um destaque, por seu potencial industrial instalado gerar grandes volumes de efluentes, os quais, quando não corretamente tratados, podem causar sérios problemas de contaminação ambiental (KUNZ et al., 2002; HESSEL et al., 2007).

Os efluentes têxteis apresentam como características toxicológicas uma grande quantidade de sólidos suspensos, temperatura elevada, grandes concentrações de DQO (demanda química de oxigênio), e quantidade de metais

pesados (ex. Cr, Ni ou Cu) que têm sido objeto de atenção crescente em alguns anos (NORDMARK et al., 2016).

A contaminação com corantes em efluentes aquosos de origem industrial apresenta uma problemática, pois não proporcionam alta biodegradabilidade e ainda tendem a suprimir as atividades fotossintética em habitats aquáticos, impedindo a penetração da luz solar. A remoção de corantes têxteis de efluentes industriais é um dos principais problemas em tecnologia de tratamento de águas (BALCI et al., 2011).

Segundo Pascoal et al., (2007), estima-se que 10% a 15% total da carga orgânica de corantes entram no meio ambiente através dos efluentes industriais. A carga orgânica liberada altera o ecossistema, devido ao aumento de turbidez na água, dificultando a penetração da radiação solar e a solubilidade dos gases. Além do que os corantes possuem compostos tóxicos em sua molécula, tais como, benzeno, tolueno, e etil-benzeno, naftaleno, antraceno e xileno. Esses compostos causam perigo de bioacumulação e riscos de eco-toxicidade, permanecendo por até 50 anos no meio ambiente.

Os efluentes têxteis são provenientes dos processos de polimento, tintura, estampagem e acabamento, uma vez que cada etapa distinta requer lavagens sucessivas. Em média de 60% a 90% do consumo de água total é gasto na lavagem (DANEV & NAGAYAMA, 2001).

Os efluentes de estamparias possuem substâncias adicionadas na lavagem para remover a sujeira das roupas. O sabão e outros detergentes presentes na água produzem uma suspensão relativamente estável contendo resíduos de sujeiras e fibras de tecidos (HAO et al., 2014). Na Tabela 3.1 estão apresentados os dados investigados a partir do processo de coagulação/floculação/sedimentação caracterizados do efluente bruto e tratado realizado em uma lavanderia têxtil, por Meriç et al., (2004).

Tabela 3. 1- Caracterização de efluente de indústria têxtil bruto e após o tratamento.

| <b>Parâmetro</b>                       | <b>Efluente Bruto</b> | <b>Efluente Tratado</b> |
|--|-----------------------|-------------------------|
| Sólidos Totais (mg L <sup>-1</sup> )   | 4620                  | 3810                    |
| % Sólidos Totais Voláteis              | 38                    | 22                      |
| pH                                     | 8,8                   | 8,3                     |
| DBO (mg L <sup>-1</sup> )              | 548                   | 387                     |
| DQO (mg L <sup>-1</sup> )              | 1596                  | 658                     |
| Cor aparente (mgPtCo L <sup>-1</sup> ) | 9488                  | 1625                    |
| Turbidez (NTU)                         | 2550                  | 562                     |

Os corantes residuais ligados aos auxiliares químicos orgânicos e inorgânicos são responsáveis pela cor, sólidos dissolvidos e valores de DQO e DBO elevado nos efluentes. Assim, a caracterização destes efluentes depende também dos corantes utilizados, da fibra e do método de tingimento (LEOCÁDIA et al., 2000; MERIÇ et al., 2004).

### **3.3 Corante Têxtil**

A indústria de corantes teve início no século XVI na Europa, com corantes de origem natural, criado por um químico inglês William Henry Perkin que a partir do alcatrão de hulha fez acidentalmente o corante lilás, e construiu uma fábrica próxima a Londres para comercializar seu corante. Após alguns anos surgiu em 1856 na Inglaterra novos corantes que começaram a ser fabricados sinteticamente (GUARANTI & ZANONI, 2000).

Dentro das classes dos corantes sabe-se que existem mais de 100 mil corantes disponíveis comercialmente, sendo sua maioria de origem sintética. Há vários anos vem aumentando a aplicabilidade dos corantes nos mais diversos setores, entre os quais se destacam indústrias têxteis, de tintas, alimentícias, plásticas, de cosméticos, gráfica, fotográfica (CONSTAPEL et al., 2009).

Os corantes são definidos como compostos orgânicos ou inorgânicos que conferem a uma determinada fibra alguma coloração, podendo reagir ou não com o tecido durante o processo de tingimento. A solubilidade atribuída aos corantes e a capacidade de interagir com a superfície de uma fibra, pode causar toxicidade (FORGACS et al., 2004).

Uma das substâncias que podem estar presentes nos corantes são os metais pesados, provenientes da própria molécula do corante, como, o cromo no caso de corantes ácidos e proveniente do dicromato de potássio utilizado na oxidação de corantes, o enxofre ou cobre nos corantes diretos, ou até mesmo outros materiais utilizados no processo de tingimento, como o mercúrio presente em vários reagentes químicos (HU et al., 2016).

A classificação dos corantes pode ser determinadas de acordo com a estrutura química, ou método pelo qual é fixado a fibra têxtil. Na Tabela 3.2 de acordo com um estudo realizado por (VERMA et al., 2012) estão representadas as classes dos corantes suas características, interações e aplicações.

Tabela 3. 2 - Caracterização de diferentes classes de corantes utilizados na aplicação da indústria têxtil. Fonte: Beltrán-Héredia et al., 2012.

| <b>Classe</b> | <b>Características</b>     | <b>Substrato (fibras)</b>                          | <b>Interação corante-fibras</b>      | <b>Método de aplicação</b>   |
|---------------|----------------------------|--|--------------------------------------|--|
| Ácido         | Aniônico, solúvel em água  | Nylon, Lã, seda                                    | Eletrostática. Ligação de hidrogênio | Aplicado a partir de banhos neutros e ácidos.  |
| Básico        | Catiônico, solúvel em água | Nylon modificado                                   | Atração Eletrostática                | Aplicado a partir de banhos ácidos.  |
| Direto        | Aniônico, solúvel em água. | Algodão, nylon e couro                             | Forças intermoleculares              | Aplicado a partir de banhos neutros ou ligeiramente alcalinos contendo eletrólitos adicionais.   |
| Reativo       | Aniônico, solúvel em água  | Algodão, nylon, seda e lã                          | Ligação Covalente                    | O site reativo no corante reage com o grupo funcional na fibra para ligar o corante covalentemente sob influência do calor e do pH (alcalino). |
| Enxofre       | Coloidal, insolúvel        | Algodão, viscosa                                   | Ligação Covalente                    | Substrato aromático revestido com sulfeto de sódio e reoxidado para produtos insolúveis contendo enxofre em fibras.                            |
| Cuba          | Coloidal, insolúvel        | Viscosa, algodão                                   | Impregnação e oxidação               | Corantes insolúveis em água solubilizados por redução com hidrossulfito de sódio, depois esgotados em fibras e reoxidados                      |
| Disperso      | Baixa solubilidade em água | Poliéster, poli-amida, acetato, plástico, acrílico | Mecanismo de estado sólido hidrófobo | As dispersões aquosas finas são frequentemente aplicadas por métodos de pressão de alta  |

Observa-se na Tabela 3.2 que os corantes reativos são amplamente utilizados para colorir o algodão, contribuindo atualmente com metade do mercado mundial de fibras têxteis. A utilização de corantes reativos na fixação de cor em algodão apresenta desvantagens, devido a menor interação do algodão com o corante, causando assim, uma alta perda de corantes reativos para o efluente (SHI & ZHITOMIRSKY, 2015).

Segundo Kim et al., (2004), os corantes têxteis reativos são classificados como um grupo eletrolítico (reativo) capaz de formar ligações covalentes com grupos hidroxilas das fibras celulósicas, com grupos amina, hidroxila e tióis das fibras proteicas e também com grupos amina das poliamidas.

Atualmente existem numerosos tipos de corantes reativos, porém, os principais contêm o grupamento azo e antraquinona como grupos cromóforos e os grupos clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila como grupos reativos. São corantes com alta solubilidade em água e maior permanência de cor ao tecido. O grande problema envolvendo estes corantes são as dificuldades para remoção das moléculas que não se fixam as fibras e deste modo, acabam sendo eliminados na etapa de lavagem (HOLANDA et al., 2015).

### **3.4 Composição química dos azo-corantes**

As características dos corantes são baseadas em sua estrutura química e aplicação, que são compostos por cromóforos que confere a coloração. O tingimento ocorre por substituição de elétrons que intensifica a cor (KOYUNCU, 2002).

A classe dos corantes azoicos constitui mais da metade do mercado mundial têxtil, sendo estimados mais de 60 % (FORGACS et al., 2004). O grupo dos azo-corantes apresentam como um dos principais do mercado devido à alta resistência a luz, calor, água e suor. A determinação do nome azo é proveniente das ligações presentes em sua estrutura (-N=N-), dentro do grupamento cromóforo (DUMAN et al., 2016).

Os grupamentos cromóforos são importantes pois conferem ao tecido alta coloração devido sua ligação a fibra, esse grupo é responsável por transmitir propriedades da dissociação eletrolítica, que denominam a separação da molécula do corante em seus componentes ou átomos, formando sais com ácido ou álcali. Estes grupos tendem a pertencer a classe dos corantes reativos, ácidos, básicos, diretos, mordentes, pigmentados, aniônicos, de enxofre e dispersos. Na figura 3.2 está representado grupamento cromóforo.

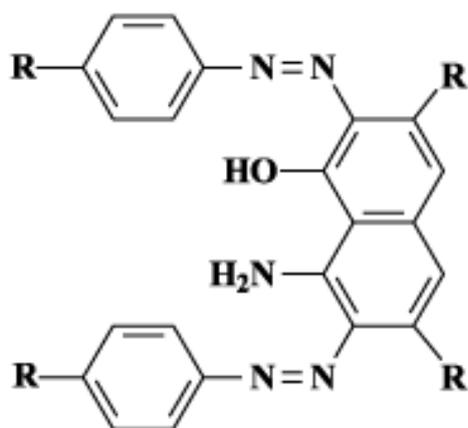


Figura 3. 2: Estrutura química característica de um grupo cromóforo azo-corante.

Para formação dos corantes azo ocorre processos químicos que envolvem transferência de grupos di-azo de uma amina aromática e posteriormente o acoplamento de uma amina ou fenol. A síntese envolve reagentes de baixo custo, e disponíveis em abundância, como fenóis e aminas, e solvente utilizado na sua dissolução a água. Por estes motivos os azo-corantes ocupam um lugar de destaque comercialmente (AGHABABAIE et al., 2016).

### 3.5 Corante Reativo Preto 5 (RP5)

No presente trabalho, o RP5 foi escolhido como representante de azo-corantes por ser extensivamente utilizado na indústria têxtil. As características gerais e a estrutura molecular do corante encontram-se respectivamente na Tabela 3.3 e Figura 3.3.

Tabela 3. 3 - Caracterização físico-química do corante RP5.

|   |                                     |
|---|-------------------------------------|
| Composição Química                        | $C_{26} H_{21} N_5 Na_4 O_{19} S_6$ |
| Peso molecular ( $g\ mol^{-1}$ )          | 991                                 |
| Grupo cromóforo                           | Azo                                 |
| Classe                                    | Vinilsulfona                        |
| Comprimento de onda absorvância máx (nm). | 597-650                             |

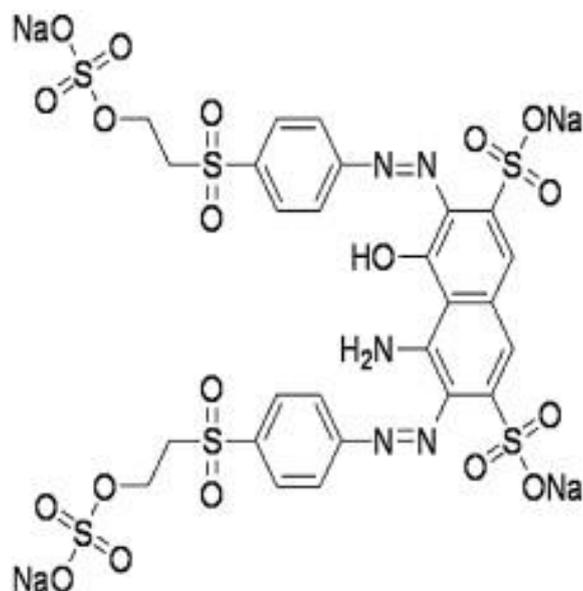


Figura 3. 3: Estrutura do corante RP5.

### 3.6 Tratamento do Efluente Têxtil

Os processos mais empregados no tratamento de efluentes têxteis são os biológicos e físico-químicos. O método biológico baseia-se na degradação do corante pela ação enzimática de microrganismos, através de processos bioquímicos. O emprego de métodos biológicos e químicos combinados no tratamento de efluentes têxteis tem mostrado grande eficiência em relação a toxicidade. No entanto, os corantes reativos, devido a sua complexa estrutura química, são resistentes à degradação biológica, dificultando a remoção de cor dos efluentes (DA FONSCECA et al. 2006; BHAUMIK et al., 2016; KHALIL, 2015).

Os tratamentos dos efluentes têxteis são bastante complexos, pois entre 10% a 15% dos corantes não são fixados a fibra. Além de outros compostos

presentes no meio aumentarem os valores de DBO e DQO, concentração de matéria orgânica, metais pesados e causar variação do pH (DUMAM et al., 2016).

Devido à grande etapa de lavagens subsequentes também podem conter características heterogêneas, orgânicas, cloradas e uma grande quantidade de sólidos suspensos (CISNEROS, et al., 2002). Na Tabela 3.4 estão apresentados alguns métodos de remoção de corantes em efluentes têxteis, bem como suas vantagens e desvantagens.

Tabela 3. 4 - : Métodos de tratamento mais utilizados em pesquisas científicas para remoção de corantes.

| <b>Método empregado</b> | <b>Descrição</b>   | <b>Vantagens</b>                                       | <b>Desvantagens</b>   | <b>Referências</b>   |
|-------------------------|--|--|---|--|
| Foto-fenton             | Oxidação usando $H_2O_2$ -Fe(II)   | Descoloração efetiva de corantes solúveis e insolúveis | Geração de lodo e difícil manipulação                                 | Hao et al., 2000; Arslan e Balcioglu, 2001; Meriç et al., 2004       |
| Fotoquímico             | Oxidação utilizando $H_2O_2$ -UV   | Produção nula de lodo                                  | Formação de subprodutos   | Konstantinou e Albanis, 2004; Hai et al., 2007                       |
| Sonólise                | Decomposição de corante através da produção de radicais livres por ultra-som | Minimização da produção de lodo                        | Requer alta quantidade de oxigênio dissolvido, elevando os custos     | Adewuyi, 2001; Arslan-Alaton, 2003                                   |
| Adsorção                | Remoção de cor através de material sólido por interações moleculares         | Excelente remoção em uma grande quantidade de corantes | Difícil regeneração do material, disposição dispendiosa de adsorvente | Hao et al., 2000; Fu e Viraraghavan, 2001; Hai et al., 2007          |
| Filtragem em membrana   | Separação física   | Remoção de todas as classes de corante                 | Produção de lodo concentrado e alto custo                             | Marcucci et al., 2001 ; Barredo-Damas et al., 2006                   |
| Troca de íons           | Resina de permuta de íons  | Fácil regeneração                                      | Não é eficaz para todos os corantes                                   | Slokar e Marechal, 1998; Robinson et al., 2001; Hai et al., 2007     |
| Eletro-coagulação       | Tratamento baseado em ânodo e cátodo   | Boa remoção de tinta                                   | Alto custo e menor confiabilidade do eletrodo                         | Chen et al., 2005; Merzouk et al., 2010; Phalakornkul e et al., 2010 |

|                                 |   |   |   |  |
|---------------------------------|---|---|---|--|
| Irradiação                      | Tratamento baseado em radiação ionizante        | Oxidação efetiva apenas em escala laboratorial  | Alto custo, não é eficaz para todos os corantes.                                | Robinson et al., 2001; Hai et al., 2007  |
| Processo Biológico              | Tratamento baseado na degradação microbiológica | Ambientalmente eficaz                           | Processo lento, necessidade de nutrientes, precisão na temperatura, operacional | Lin e Peng, 1996; Sandhya e Swaminathan, 2006; Togo et al., 2008   |
| Coagulação e floculação química | Adição de coagulantes e floculantes             | Economicamente viável, excelente remoção de cor | Produção de lodo  | Hao et al., 2000; Fu e Viraraghavan, 2001; Aboulhassan et al., 2006; Gao et al., 2007; Ciabatti et al., 2010 |

Dentro dos processos apresentados na Tabela 3.4 a oxidação não se aplica a todos os tipos de corantes, pois produz grande quantidade de subprodutos e ocorre a limitação de penetração de luz UV (ultravioleta). Já com a sonólise ocorre a remoção de cor pela destruição das ligações químicas presentes nas estruturas dos corantes, com a auxílio da produção de radicais livres, entretanto, envolve alto custo de eletricidade, devido à alta quantidade de oxigênio dissolvido (KONSTANTINO & ALBANIS, 2004; LIANG et al., 2014).

A remoção de todos os corantes ocorre nos processos de adsorção, filtração em membranas e eletro-floculação, entretanto, esses métodos possuem algumas limitações: a adsorção em relação ao descarte do subproduto formado, a filtração e a eletro-coagulação, os custos são muito elevados para remoção de corante pois utilizam membranas caras, e a eletro-floculação alto custo da eletricidade e geração de poluentes secundários (MERIÇ et al., 2004; SADRI et al., 2010).

O processo de coagulação/floculação demonstra ser uma tecnologia vantajosa pois apresenta uma excelente remoção de cor aparente dentro de uma vasta variedade de corantes. Apesar da produção de lodo seja a principal limitação desse processo, a utilização de outros materiais como coagulantes naturais podem minimizar essa entrave otimizando o processo, aumentando seu custo-benefício em relação aos outros métodos, tornando uma opção atraente para tratamento de águas residuais têxteis (HASSEMER et al 2012; SOTO et al., 2006).

### **3.7 Legislação Ambiental**

A legislação ambiental consisti em um processo rigoroso na estação de tratamento de efluentes industriais, devido sua complexidade e especificidade de parâmetros. Uma vez que dependendo do material tratado as características podem ser modificadas, bem como de um país para outro e até mesmo de um estado pro outro (GIORDANO, 2004).

Em países desenvolvidos como Estados Unidos, Canadá e Austrália possuem sua própria legislação nacional, outros países como Turquia e Marrocos aderiram os padrões europeu, já a Tailândia aderiu os padrões dos Estados Unidos. Países como Índia, Paquistão e Malásia os valores de despejos recomendados não são obrigatórios (ROBINSON et al., 2001).

No Brasil de acordo com a resolução do CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente nº 430 os efluentes devem atingir o regulamento padrão exigido pela lei, não interferindo no modo de tratamento aplicado. Para lançamentos de efluentes, deve-se obrigatoriamente respeitar as condições de lançamento conforme a Resolução “CONAMA nº 430, de 13 de Maio de 2011”. Segundo a Resolução Federal o descarte de efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderá ser realizado direta ou indiretamente, nos corpos hídricos, após o devido tratamento e desde que atendam as condições, padrões e exigências dispostas na Resolução.

Conforme o Art.16 os critérios estabelecidos pelo órgão ambiental, o efluente não deverá causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor (EL-GOHARY et al., 2010).

### **3.8 Processo de Coagulação/Floculação/Sedimentação**

Entre os vários tipos de tratamentos de efluentes, a coagulação e floculação são técnicas que têm sido empregadas com sucesso na remoção de corantes. Diversos resíduos orgânicos e industriais vem sendo testados para uma possível reutilização, diminuindo os custos e geração de subprodutos (MAGDALENA et al., 2015).

O mecanismo de C/F/S apresenta vários fatores em que devem ser minuciosamente estudados para maiores eficiências e precisão no processo como, dosagem de coagulante, pH do efluente, natureza das substâncias produtoras de cor e turbidez. O método e a dosagem ideal da quantidade de coagulante são definidos principalmente em função, da viabilidade econômica e características do efluente (VAZ et al. 2010).

O processo mais comum aplicado nas indústrias relacionado a coagulação consiste basicamente na correção de pH, seguido da separação dos flocos por decantação e algumas empresas utilizam processos posteriores como de filtração. Após isso, o efluente industrial passa por um tratamento biológico, sendo utilizados sistemas anaeróbios ou aeróbios (MARCHETTI et al. 2014). Na figura 3.4 é demonstrado o processo de tratamento de efluentes por coagulação/floculação.

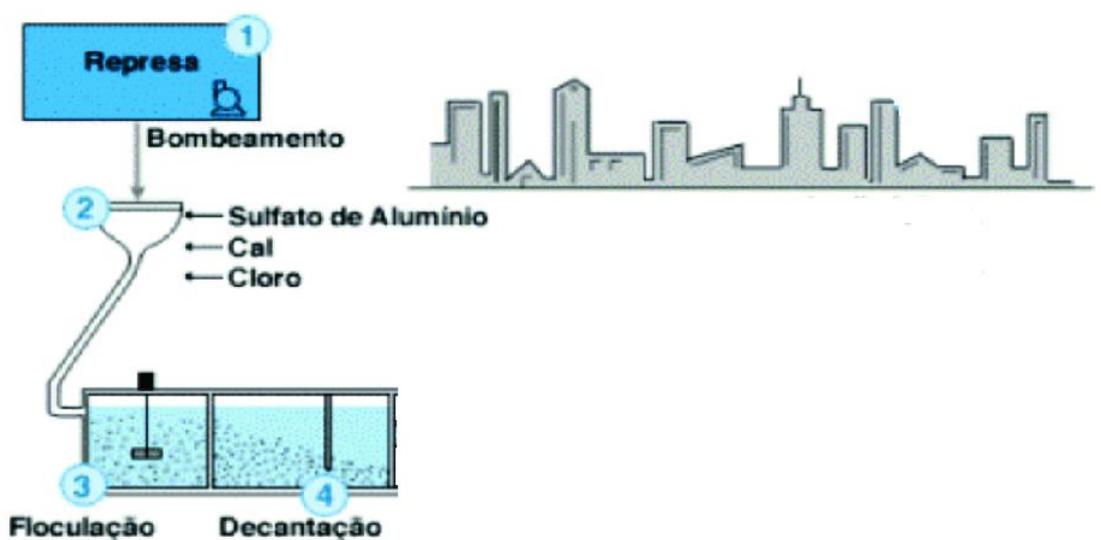


Figura 3. 4: Representação do tratamento de efluentes na indústria por coagulação/floculação. Fonte: FUNGARO, 2011.

No tratamento de água e águas residuais, a carga de coagulação implica o passo onde as partículas são desestabilizadas através do coagulante, onde as cargas positivas se chocam com as cargas negativas ocorrendo a formação de pequenos agregados pelo movimento browniano (RENAULT et al., 2009).

O processo subsequente em que os grandes agregados são formados pela ação do cisalhamento é denominado por floculação. No tratamento

convencional, este processo é seguido por decantação, que remove a maioria das impurezas particuladas. Algumas indústrias com alta carga orgânica de materiais utilizam outros processos subsequentes como filtração, onde as partículas restantes são removidas ainda mais (SIMATE et al., 2015).

### **3.9 Coagulantes Químicos (Inorgânicos)**

Entre os coagulantes inorgânicos os sais de ferro e alumínio estão entre os mais utilizados para tratamento de águas residuais e esgoto, porém, para que estes coagulantes obtenham um bom desempenho eles dependem de alguns fatores como pH, temperatura e a natureza da solução. Além disso o sulfato de alumínio apresenta baixo custo, facilidade de utilização e ampla disponibilidade comercial (BRIAN, 1995).

Estudos com coagulantes inorgânicos, apontam que os sais de alumínio estão relacionados ao mal de Alzheimer, apesar de não ser o principal causador dessa doença, os sais de alumínio aceleram o processo degenerativo (BONGIOVANI et al., 2016; NDABIGENGESERE et al., 1998).

### **3.10 Coagulantes Naturais (Orgânicos)**

Os coagulantes de origem orgânica natural, como polieletrólitos são compostos que possuem características químicas constituídas de grandes cadeias moleculares, dotados de sítios com cargas positivas ou negativas (CHOY et al., 2016). Porém, apenas os polieletrólitos catiônicos, que apresentam cargas positivas, podem ser utilizados no tratamento de efluentes ou águas residuais, em indústrias que produzem efluentes com cargas inorgânicas ou orgânicas negativas, sendo uma proposta promissora utilizando os mesmos como coagulantes primários (BERGAMASCO et al., 2011).

Os coagulantes poliméricos podem ser catiônicos, aniônicos ou não iônicos, sendo os dois primeiros são designados por polieletrólitos. Alguns trabalhos relataram que essa característica do coagulante são efetivas em uma faixa ampla de pH (BHATIA et al., 2007; REZENDE et al., 2016).

O alto uso de polímeros industriais no tratamento de efluentes líquidos requer pesquisas em relação a aplicabilidade de produtos alternativos e naturais, que possam oferecer a mesma eficiência e reduzir os custos envolvidos. A substituição desses produtos por outros alternativos tem se tornado um grande desafio, uma vez que poucos trabalhos de pesquisa têm sido desenvolvidos neste âmbito (KWAAMBWA et al., 2015).

Para o tratamento de efluentes industriais, a utilização de polieletrólitos naturais, apresenta algumas vantagens em relação aos compostos químicos sintéticos, como biodegradabilidade, não-toxicidade, e produz menos lodo com teor de metais mais baixos. O extrato proteico da sementes de MO é um dos principais representantes no grupo de produtos naturais (ULLAH et al., 2015).

Contudo, a presença de um polieletrólito orgânico natural na água, pode aumentar o teor de matéria orgânica e causar o aparecimento de sabores e odores indesejáveis, caso essa matéria orgânica não seja eliminada durante as fases da coagulação/floculação/sedimentação (NORDMARK et al., 2016).

### 3.11 *Moringa Oleifera* Lam (MO)

A planta MO é uma árvore tropical que cresce naturalmente na Índia, região Sul-Saariana e América do Sul. Pertence à família *Moringaceae*, composta apenas de um gênero (*Moringa*) e 14 espécies (OKUDA et al., 2001). Tradicionalmente em pequenas comunidades rurais é conhecida como “Lírio Branco” (GALLÃO et al., 2006).

Quase todas as partes da planta (folhas, flores, sementes, raízes e cascas) podem ser utilizadas (Figura 3.5).



Figura 3. 5: Partes da planta *Moringa oleifera*. (A) Árvore com vagens; (B) Flores; (C) Sementes; (D) Polpa da Semente.

Essa planta pode ser utilizadas como alimento, para fins medicinais e terapêuticos, preparação de cosméticos, lubrificantes mecânicos e para elaboração de biodiesel (NDABIGENGESERE & NARASIAH 1998).

O desenvolvimento da MO como coagulante natural oferece vantagens para muitos países em desenvolvimento, como, tratamento sustentável de água, diminuindo a importação e distribuição de produtos químicos para tratamento, criação de novas culturas de rendimento para os agricultores e as oportunidades de emprego (KATAYON et al., 2006).

Segundo Bongiovani et al., (2016), o uso de coagulantes naturais, extraídos da MO, apresentam vantagens em relação aos coagulantes químicos, quanto a geração de menor volume de lodo, a biodegradabilidade maior e baixo risco ambiental. O lodo gerado no processo, após sua estabilização, pode ser utilizado como fertilizante.

Diferentes métodos de preparação da MO são propostos por pesquisadores para melhorar a eficiência da remoção de turbidez, cor aparente e compostos absortivos, tais como: utilização da MO em pó, preparação da solução por extração aquosa, preparação da solução por extração salina e procedimentos de utilização deste coagulante natural sem o óleo (MADRONA et al., 2010; BHATIA et al., 2007; CARVALHO et al., 2016).

As sementes contêm cerca de 37% de proteínas, 20% de lipídeos e 16% de carboidratos. O polieletrólito catiônico é solúvel em água, com pesos moleculares que variam de 3 a 16 kDa. Essas proteínas em meio aquoso apresentam uma menor eficiência em relação a extração com sal, pois os compostos ativos como as proteínas catiônicas possuem maior afinidade por sais divalentes, esse fato pode estar relacionado a densidade das cargas com mecanismo de cisalhamento que aumenta a solubilidade de componentes ativos na semente (NORDMARK et al., 2016).

A maioria dos corantes azo são moléculas orgânicas de grupo funcional -N=N- são muito estáveis e de difícil degradação ambiental, esses corantes são altamente utilizados nas indústrias têxteis. De acordo com um estudo de Prasad et al., (2009) utilizando sais (KCl, NaCl) para extração da proteína de MO para

remoção de cor aparente com efluente de lavagem de destilaria, obtive-se resultados satisfatórios que demonstraram vantagens de se utilizar o sal invés da água na extração da proteína.

### **3.12 Nanocompostos**

No ano de 1989 a empresa IBM marca sua presença no desenvolvimento da nanotecnologia, manipulando 35 átomos de xenônio, em uma placa de níquel. Esta imagem foi amplamente divulgada, anunciando um novo estágio na nanotecnologia. Na década de 90 dando continuidade aos avanços neste campo, foi desenvolvido em 1991 os nanotubos de carbono, e em 1992 se expandiu para os nanocones (VARGAS et al., 2005).

A nanotecnologia atualmente pode ser definida como um campo científico multidisciplinar baseado no desenvolvimento, na caracterização, produção e aplicação de estruturas, dispositivos, sistemas com forma e tamanho na escala nanométrica. Podem apresentar propriedades químicas, físico-químicas e comportamentais diferentes daquelas apresentadas em escalas maiores (LUO et al., 2010).

Com a inovação da nanotecnologia, a síntese de materiais baseia-se em um novo aspecto de desenvolvimento e possibilidades, como realização de um novo material, desenvolvendo novas rotas de síntese para compósitos inéditos, formados por combinações binárias e ternárias de materiais (INVERNIZZI et al., 2012).

Sendo assim, pesquisas relacionadas à nanociência e nanotecnologia torna esta área um novo patamar do conhecimento, com o objetivo de superar desafios globais apresentados em microescala. Dentre os temas centrais destas políticas, destacam-se a área da saúde, cosmética e ambiental, incluindo o desenvolvimento de vários materiais inovadores no mercado mundial (DIMER et al., 2013).

De acordo com pesquisas relacionadas com o mercado mundial após o surgimento da nanotecnologia o desenvolvimento de pesquisas e materiais

desenvolvidos em escala industrial aumentou gradativamente, conforme os dados encontrados em estudos literários. O Brasil destinou cerca de 190 milhões de dólares entre 2004 a 2009 pelo Ministério da Ciência e Tecnologia. Para o México foram cerca de 60 milhões de dólares entre 2005 a 2010. No Chile foram investidos aproximadamente 30 bilhões entre 2005 a 2010 (SAEEDI et al., 2017; LAURETH & INVERNIZZI, 2012).

Em relação ao Brasil o início da nanotecnologia se deu por volta do ano de 2000 tendo em vista estimular o desenvolvimento tecnológico. O incentivo a este campo científico-tecnológico se deu pela organização do workshop 'Tendências em Nanociências e Nanotecnologias', promovido pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), no qual foram analisadas as capacidades científicas existentes e as necessidades para estimular a pesquisa na área (NKUKWANA et al., 2014).

A partir disso observou-se a utilização de vários procedimentos como as microscopias de alta resolução e miniaturização, os procedimentos de auto arranjo e as sínteses químicas de nanopartículas. Estes procedimentos requerem uma base conceitual e interdisciplinar, uma vez que os materiais em microescala necessitam de uma manipulação minuciosa (EL-GOHARY et al., 2010).

### **3.13 Síntese de nanopartículas de Óxido de Ferro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )**

Cerca de 90% das nanopartículas produzidas são através de métodos químicos como microemulsão, síntese hidrotérmica, disposição eletroquímica, sonoquímica e coprecipitação. Na Figura 3.6 estão apresentadas pesquisas com síntese de nanopartículas de óxido de ferro com grande ênfase no número de publicações do método de coprecipitação, que ocorre devido à elevada qualidade das partículas produzidas (MAHMOUDI et al., 2011).

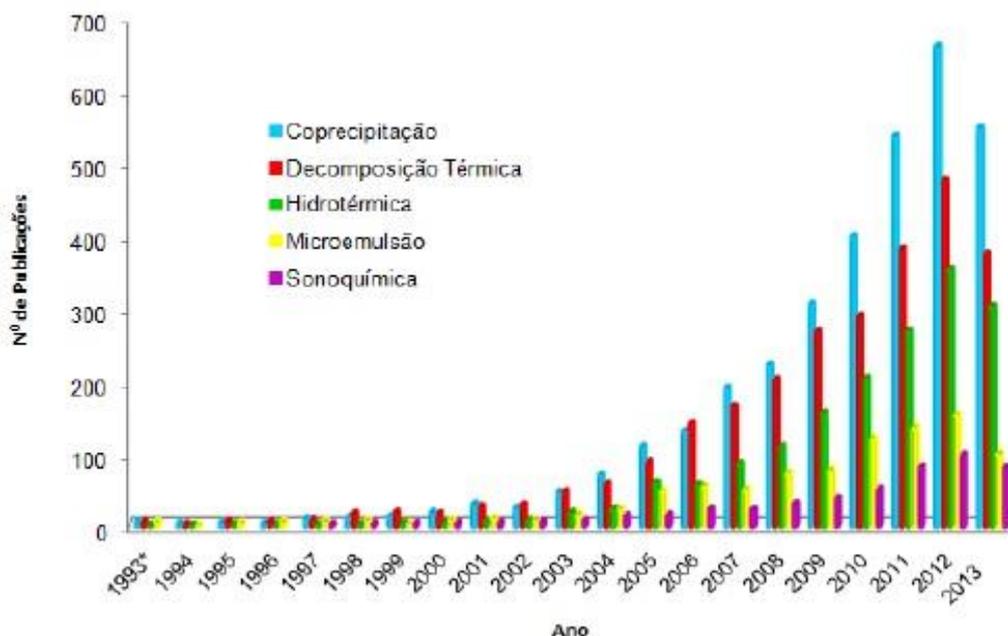


Figura 3. 6: Quantificação dos tipos de métodos químicos estudados para obtenção das nanopartículas de óxido de ferro: número anual aproximado de publicações relacionadas aos métodos de obtenção. Fonte: SAEEDI et al.,(2017).

Observa-se na Figura 3.6 um aumento na demanda de produção de nanopartículas com o passar dos anos. A produção por coprecipitação apresenta destaque entre os demais. Para a obtenção de nanopartículas se faz necessário o domínio da morfologia, principalmente em relação ao tamanho de partículas, essa característica tem correlação com as propriedades físico-químicas e magnéticas (RASHAD et al., 2012).

A coprecipitação consiste na formação por cristalização por fases denominados, nucleação e o crescimento de partículas. Esses dois processos determinam o tamanho das partículas obtidas. Se a nucleação predomina, o resultado é um número grande de partículas pequenas, entretanto, se o crescimento predomina, o resultado será um número pequeno de partículas maiores (LAURETH & INVERNIZZI, 2012).

O método de coprecipitação possui várias vantagens em relação aos demais métodos: homogeneidade química, reação ocorre a temperatura ambiente, partículas pequenas, e uniformes com fraca ou nenhuma aglomeração, equipamento para a produção de baixo custo, economia de tempo,

fácil ampliação de escala industrial, e como desvantagens possui morfologia irregular e oxidação (SANTOS et al., 2016).

Dentre as classes dos óxidos de ferro, sabe-se que existem 16 classes diferentes os quais são divididos em óxidos, hidróxidos ou óxi-hidróxidos. Os óxidos de ferro são compostos de ferro juntamente com oxigênio e/ou hidroxila, sendo que na maioria dos compostos estão presentes no estado trivalente com apenas três compostos – FeO, Fe(OH)<sub>2</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (WU et al., 2008).

As nanopartículas são materiais que possuem alta capacidade de interagir com diferentes moléculas biológicas devido suas propriedades de elevada área específica e a grande variedade de possibilidades de funcionalização da superfície (AMSTAD et al., 2009).

A característica superficial das nanopartículas pode ser facilmente modificada através da adição de camadas orgânicas, com polímeros e até com metais ou óxidos por impregnação. Esses compostos trazem vantagens como diminuir custos, aumentar a pureza e homogeneidade do material sintetizado, segurança do processo, e aumentar a reprodução em escala industrial (APHA/AWWA/WEF, 2012).

As vantagens de se utilizar nanopartículas de óxido de ferro são o tamanho reduzido, que além de aumentam a proporção de sítios ativos da superfície, o tempo de contato é reduzido diminuindo o consumo de energia devido a rápida interação entre as moléculas (CHIN & YAAKOB 2007).

### **3.14 Classificação dos grupos de nanopartículas de óxido de ferro**

Atualmente os óxidos de ferro podem apresentar características estruturais cristalinas através de diferentes composições químicas como hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), maghemita ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) que são as principais classes representantes. Podem ser encontradas naturalmente no meio ambiente como material particulado proveniente de poluentes atmosféricos e erupções vulcânicas, ou podem ser sintetizadas quimicamente, para aplicações específicas (TEJA e KOH 2009).

### *Hematitas*

As partículas hematitas podem apresentar coloração vermelha, violeta e até mesmo cinza, essa alteração na coloração é característica da alteração do tamanho das partículas, que tem como característica arranjo hexagonal e podem ser sintetizadas pela nucleação em processos sonoquímicos, contendo cerca de 70 % de Fe (PEREIRA 2010).

### *Magnetitas*

As magnetitas são um dos principais minerais de ferro, contendo 72% de Fe em sua composição, possuem estruturas cristalinas como espinélio invertido e podem apresentar uma composição variável nas temperaturas acima de 1000°C, devido ao fato que sua rede pode dissolver íons de oxigênio. Essa partícula difere dos demais óxidos/hidróxidos de ferro, pois contém tanto ferro divalente quanto trivalente em sua estrutura, e possui uma coloração preta, uma das principais vantagens em tratamentos de águas residuais é a capacidade de oxidação completa de contaminantes e compostos simples (QU et al., 2013).

### *Maghemitas*

As partículas de maghemitas podem ser obtidas através do processo de oxidação da magnetita, sendo natural ou induzido acarretando em uma característica de estrutura cristalina cubica de face centrada e coloração marrom-avermelhada (ZAIDI et al., 2014).

## **3.15 Aplicação do campo magnético**

A separação magnética é um processo bastante inovador que vem sendo utilizado em diversas áreas científicas e apresentam vantagens em relação ao tempo dos demais processos de separação (centrifugação ou filtração). Embora na literatura não apresente muitos trabalhos, a separação magnética, desse método tem grande potencial para expandir em pesquisas (GÓMEZ-PASTORA et al., 2017).

O campo magnético apresenta uma propriedade física que auxilia na purificação da água influenciando as propriedades físicas dos contaminantes. Além disso, sua combinação com outros processos permite uma tecnologia de purificação eficiente (MAHMOUD et al., 2013).

Existem separadores magnéticos a base de ímãs (permanentes, supercondutores e eletroímãs), que podem aumentar ou diminuir a eficiência do processo dependendo da força do material aplicado. O desenvolvimento neste campo ajuda a oferecer redução no custo operacional relacionado a outros tipos de ímãs (MEDVEDEVA et al., 2013).

Os ímãs permanentes são compostos a base de ferro, níquel e cobalto são considerados ímãs magnéticos de forças fracas, no entanto ímãs multipolares apresentam vantagens com campos superiores (XU et al., 2012).

Ímãs supercondutores são formados por o nióbio, alumínio, estanho ou chumbo, o campo magnético é gerado entre uma rede de elétrons que é perturbada ao entrar em contato com outro elétron ocorrendo uma atração efetiva entre os dois resultando em uma corrente elétrica por um supercondutor, como não existem colisões entre os elétrons a rede, caracterizada pela resistividade nula (ROCHA et al., 2004).

Os eletroímãs são formados por fios elétricos que geram campo magnético dentro de sua cavidade na passagem de corrente elétrica e apresenta uma força maior em relação aos ímãs permanentes. A terceira categoria é dos ímãs supercondutores formados por ligas metálicas embasadas em óxido de cobre a força magnética deste ímã pode ser duas vezes maior do que as outras classes (AMBASHTA & SILLANPÄÄ 2010).

A sedimentação de partículas férricas em água é um processo complexo devido à formação de agregação dos grânulos e a estabilidade de um sistema coloidal sob um campo magnético externo. Esse processo pode ser definido através da soma das interações eletrostáticas, energia de van der Waals e energia das interações magnéticas (PHENRAT et al., 2007).

Segundo trabalho de Yin et al., (2012) em um estudo variando pH e tempo de sedimentação utilizando separação magnética com nanopartículas de óxido de ferro para remoção de cromo, foi possível obter uma remoção de

mais de 70 % em um tempo de sedimentação de 20 minutos. A agregação das partículas com a polarização magnética é fortemente afetada através das forças de atração magnética, que podem ser alteradas com a força do campo magnético externo.

Existem alguns comportamentos que caracterizam materiais de acordo com o tipo de arranjo dos dipolos magnéticos e a interação interna. Os principais tipos de comportamentos são ferromagnéticos, paramagnéticos e superparamagnéticos (VARGAS et al., 2005).

### *Ferromagnéticos*

Os ferromagnéticos mantem a orientação dos dipolos magnéticos mesmo quando o campo magnético é retirado. Este comportamento confere elevado nível de magnetização ao material, mesmo à temperatura ambiente, o alinhamento apresenta forte vibrações térmicas não podem destruí-lo (HOUSHIAR et al., 2014).

O que diferencia os materiais ferromagnéticos dos paramagnéticos é a orientação dos dipolos magnéticos em relação a um campo magnético externo. Os ferromagnéticos mantem a orientação dos dipolos magnéticos mesmo quando o campo magnético é retirado (TEJA & KOH 2009). Na Figura 3.7 estão representados a direção do campo aplicado, e permanecem alinhados mesmo em sua ausência.

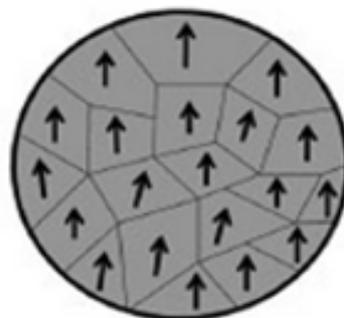


Figura 3. 7: Comportamento das partículas ferromagnéticas sob a aplicação de um campo magnético aplicado.

### *Paramagnéticos*

São classificados como paramagnéticos aqueles materiais em que na ausência de um campo magnético aplicado não apresentam-se alinhados aleatoriamente no espaço (HUANG et al 2017).

Quando o campo externo é removido das amostras paramagnéticas, a agitação térmica faz com que os momentos de dipolo magnético tenham novamente direções aleatórias. As forças magnéticas entre os átomos são muito fracas para manter o alinhamento. Os materiais paramagnéticos apresentam valores reduzidos e positivos de susceptibilidade magnética (FARIA 2005).

Conforme a Figura 3.8 as partículas se alinham no sentido do campo magnético e quando na ausência as orientações são aleatórias, de maneira que o material não possui nenhuma magnetização resultante.



Figura 3. 8: Comportamento das partículas paramagnéticas sob a aplicação de um campo magnético aplicado.

### *Superparamagnéticas*

O comportamento magnético depende fortemente das suas dimensões no caso das partículas superparamagnéticas a orientação dos seus momentos magnéticos não são estáveis e seu comportamento magnético é descrito como sendo a magnetização de pequenas partículas formadas por grandes agregados de átomos, em sistemas superparamagnéticos, um exemplo de superparamagnetismo são as magnetitas (MAHMUNDI et al., 2009).

A obtenção de pó de magnetita apresenta melhor energia de superfície em escalas nanométricas, pois o potencial químico das partículas aumenta com a diminuição do tamanho (CARVALHO et al., 2013).

As partículas superparamagnéticas, a orientação dos seus momentos magnéticos não são estáveis e o seu comportamento magnético é descrito como sendo a magnetização de pequenas partículas formadas por grandes agregados de átomos, em sistemas superparamagnéticos (RANI & VARMA 2015).

As ações dessas forças com as partículas pequenas podem formar grandes agregados em meio aquoso. Se as partículas carregam momentos magnéticos, como no caso da magnetita, as forças de atração magnética são muito fortes e excedem outras interações. As forças eletrostáticas dependem da carga da camada dupla na superfície da partícula que podem ser variadas pelo sinal e pelo valor quando o pH do meio é alterado (MEDVEDEVA et al., 2015).

Nanopartículas superparamagnéticas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  apresentam magnetização quase instantânea sob a ação de campo magnético possibilitando a rápida e precisa movimentação e posicionamento. Este caráter associativo resulta em efeitos físicos que normalmente não são observados para sistemas nanoparticulados, como a sedimentação e, quando submetidos a um campo magnético, ocorre a aglomeração em massa. Um exemplo dessa observação foi relatado no trabalho de Santos et al., (2015). Na Figura 3.9 está ilustrado o comportamento das partículas superparamagnéticas.

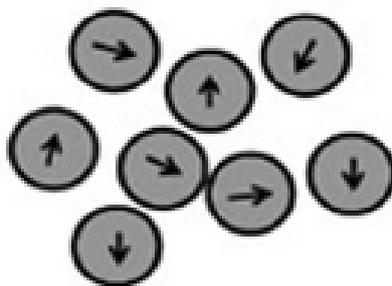


Figura 3. 9: Comportamento das nanopartículas superparamagnéticas sob a aplicação de um campo magnético aplicado.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente estudo foi realizado no Laboratório de Gestão, Controle e Preservação Ambiental (LGCPA) do Departamento de Engenharia Química na Universidade Estadual de Maringá (UEM), onde foram conduzidos os ensaios de C/F/S. As etapas do processo para remoção do corante RP5 seguiram de acordo com o fluxograma na Figura 4.1.

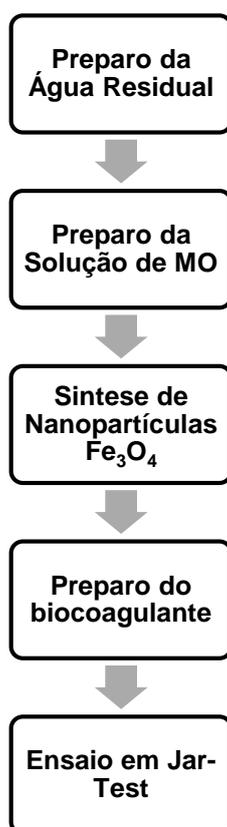


Figura 4. 1: Fluxograma do processo de tratamento de ARS para remoção do corante RP5.

### 4.1 Preparo da água residual sintética contendo corante RP5

O corante RP5 utilizado para simular a água residual sintética foi cedido pela empresa Texpal química, sua estrutura molecular está ilustrada na Figura 4.2.

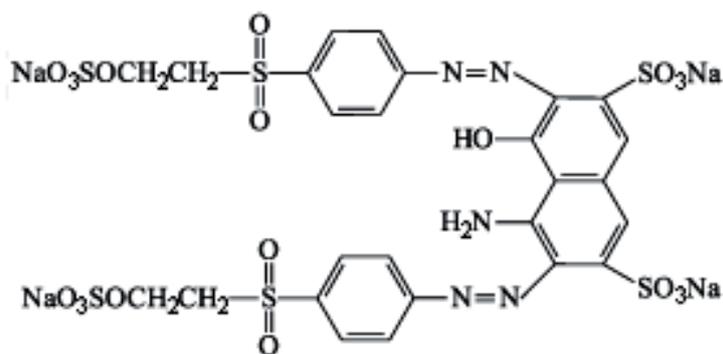


Figura 4. 2: Estrutura do Corante RP5

#### 4.2 Água residual têxtil

O efluente real têxtil utilizado no processo de C/F/S com sedimentação magnética foi obtido da lavagem de vestuários em tecidos jeans e foram coletados na entrada da estação de tratamento da própria empresa, situada na cidade de Pérola, localizada no noroeste do estado do Paraná.

#### 4.3 Preparo da *Moringa Oleifera*

Os frutos de MO foram cedidos pela Universidade Federal de Sergipe – UFS, Aracajú, Sergipe, Brasil. As partes dos frutos: vagem, cascas e sementes (polpa) foram separadas (Figura 4.3), e as sementes foram descascadas permanecendo apenas a polpa. Em seguida, as sementes foram trituradas.



Figura 4. 3: Partes do Fruto de MO (A) vagem, (B) casca (C) sementes (polpa).

#### **4.4 Extração da Proteína de MO**

Foram preparadas soluções salinas para extração da proteína da MO utilizando solução de cloreto de potássio (KCl), cloreto de magnésio ( $MgCl_2$ ) e cloreto de cálcio ( $CaCl_2$ ), com concentração de  $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ . Para tanto pesou-se 0,5, 1 e 2 g de MO que foram adicionados a 100 mL de cada solução e homogeneizados por 30 min, de acordo com Khalil, (2015). As misturas foram filtradas à vácuo, resultando em soluções de concentração 0,5%, 1% e 2% de extrato de proteína de MO.

#### **4.5 Caracterização do extrato salino de MO**

Realizou-se análises de potencial zeta para determinar as cargas elétricas. O método de Brandfort foi utilizado para determinar a quantidade de proteína extraída para cada sal de KCl,  $CaCl_2$ ,  $MgCl_2$  e  $H_2O$ .

#### **4.6 Síntese de nanopartículas de ferro através da coprecipitação**

Conforme a metodologia sugerida por Khalil et al., (2015) e Rashad et al., (2012) com modificações as nanopartículas magnéticas foram sintetizadas a partir de um método de coprecipitação, onde foram dissolvidos em um béquer 2,8 g de  $FeSO_4$  e 1,1 g de  $Fe(NO_3)_3$  em 10 mL de água destilada, o sistema foi mantido sob agitação, adicionando 1,2 g de hidróxido de sódio (NaOH), onde ocorreu a precipitação das nanopartículas.

A solução com precipitado foi agitada por 15 minutos para garantir a homogeneidade da solução. O material precipitado foi lavado com água destilada e acetona ( $C_3H_6O$ ) para retirada de materiais suspensos e maior dispensabilidade das partículas no meio, e seco em estufa a  $50^\circ \text{ C}$  onde permaneceu por 24 horas. Na Figura 4.4 está representado o esquema de coprecipitação de nanopartículas.

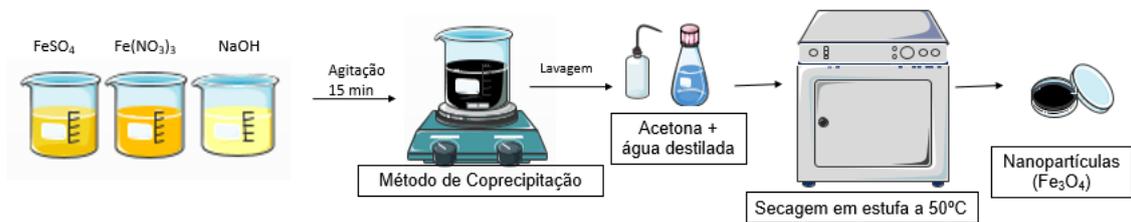


Figura 4.4: Método de coprecipitação de nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

#### 4.7 Magnetometria Vibratória de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

A magnetização das nanopartículas foram determinadas a partir da medida obtida mediante a exposição a um campo magnético, utilizando um magnetômetro de amostra vibratória (VSM) (Lakeshore). As medições foram determinadas em uma quantidade conhecida de amostra.

#### 4.8 Preparo do Biocoagulante Magnético

Adicionou-se 20 mL da solução de MO de 0,5%, 1% e 2% com 0,05 g de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Conforme a metodologia proposta por Santos et al., (2017), com modificações a mistura foi sonicada por 5 min para dissolução das nanopartículas e em seguida permaneceu sob a agitação por 2 horas para obtenção do biocoagulante magnéticas. Na Figura 4.5 está representado um esquema da funcionalização dos materiais. Para os ensaios de jar-test variou-se a dosagem de biocoagulante magnético em soluções de 100, 300 e 600  $\text{mg L}^{-1}$ .

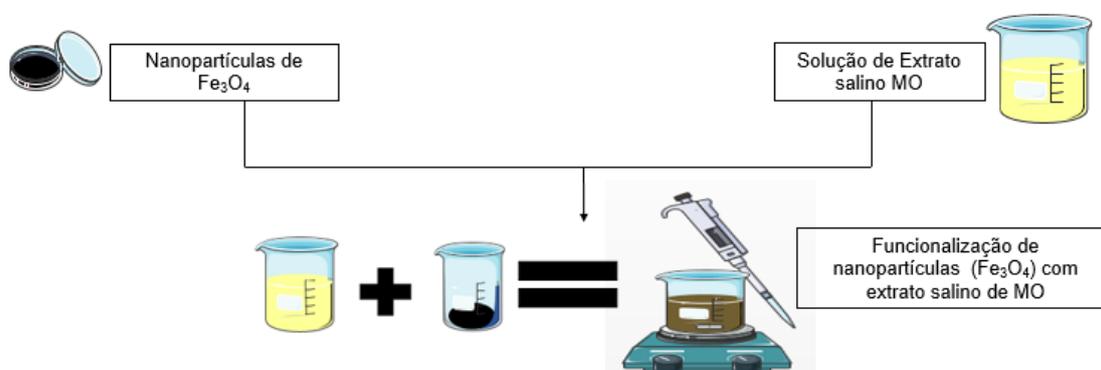


Figura 4. 5: Processo de funcionalização de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  com extrato de MO para produção de biocoagulante magnético.

#### 4.9 Ensaio de coagulação/floculação/sedimentação (C/F/S)

Os experimentos de C/F/S foram realizados em um jar-test da marca Nova Ética modelo (Ls – 218LDB), as condições experimentais foram adaptadas de Junior et al., (2012), (Tabela 4.1). No processo C/F/S foram testados diferentes dosagens de biocoagulante magnético a partir da equação 4.1 (100, 300 e 600  $\text{mg L}^{-1}$ ).

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$$

Equação (4.1)

Onde,  $C_1$  é a concentração inicial de MO e  $V_1$  volume de extrato salino de MO utilizada para preparar o biocoagulante,  $C_2$  é a concentração de

biocoagulante que se deseja adicionar e  $V_2$  é o volume de ARS e ERT a ser tratado.

Para os melhores resultados alcançados replicou-se a melhor condição variando a faixa de pH de 4 a 12 afim de observar a influência do mesmo no processo de C/F/S. Após a etapa de coagulação e floculação, ocorreu a sedimentação sob um campo magnético de 400 Ka para aumentar a eficiência nos tempos de 20 e 40 minutos de sedimentação. A Figura 4.6 ilustra o imã utilizado como campo magnético para os experimentos.

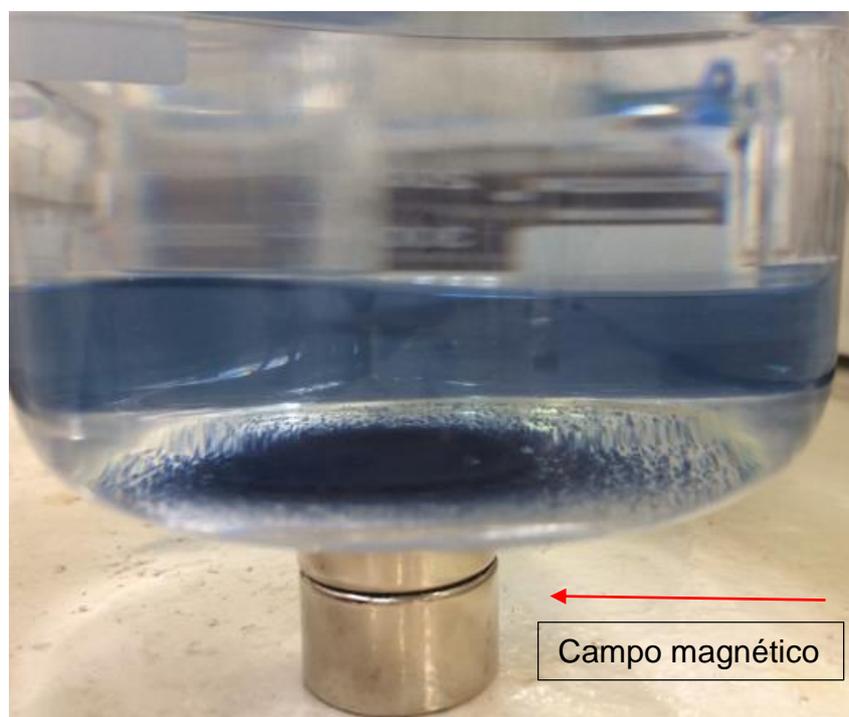


Figura 4. 6: Imã utilizado como campo magnético para auxiliar no processo de sedimentação após coagulação/floculação.

Tabela 4. 1: Condições operacionais em Jar-Test.

| <b>Condições Operacionais</b>   |    |
|---------------------------------|----|
| Rotação de mistura rápida (rpm) | 95 |
| Tempo de coagulação (min)       | 2  |
| Rotação de mistura lenta (rpm)  | 35 |
| Tempo de floculação (min)       | 20 |

Fonte: JUNIOR et al., (2012)

A eficiência do processo de C/F/S foi determinada através da capacidade de remoção de cor aparente e COT, a partir da equação 4.2.

$$\% \text{ Eficiência de remoção } \frac{(C_i - C_f)}{C_i}$$

Equação (4.2).

Onde  $C_i$  e  $C_f$  são os valores inicial e final, respectivamente, para cada parâmetro.

#### **4.10 Reutilização e regeneração do lodo**

Para os ensaios de reutilização e regeneração do lodo sedimentado resultante do processo de C/F/S, o material foi retirado do fundo do recipiente e tratado de duas formas diferentes, afim de verificar a influência da acetona na lavagem. O primeiro tratamento foi realizado com água destilada e acetona, conforme a lavagem das nanopartículas  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  para remoção do excesso de revestimento oriundo do processo anterior (conforme metodologia descrita anteriormente no item 4.4) o lodo lavado foi regenerado utilizando a melhor condição de extrato salino obtido nos ensaios anteriores de 0,5% de MO e aplicados aos ensaios de C/F/S para ARS e ERT.

Para o segundo tratamento foi realizado uma lavagem apenas com água destilada, após essa etapa o lodo foi regenerado conforme descrito acima e aplicados em novos ensaios de C/F/S com ARS conforme ilustrado na Figura 4.8.

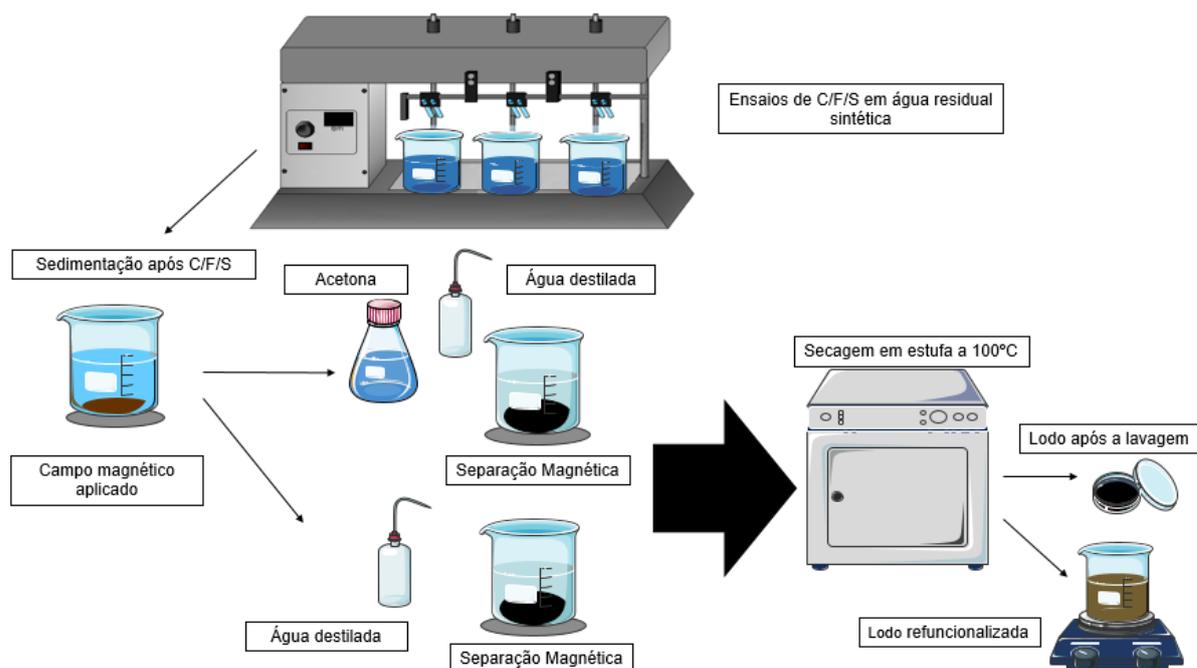


Figura 4.8: Metodologia aplicada no processo de lavagem para regeneração do lodo.

As avaliações dos parâmetros de remoção foram realizadas utilizando as mesmas condições operacionais (Tabela 4.3). O potencial de regeneração dos coagulantes foi estudado a partir das análises (cor aparente e COT) e caracterizados por EDS, FTIR e potencial zeta.

#### **4.11 Cinética de sedimentação**

Após determinar a melhor condição em relação a concentração do extrato de MO e a dosagem de coagulante adicionada nos ensaios de C/F/S, realizou-se o estudo cinético. Para verificar a influência do tempo no processo de sedimentação. O tempo de estimado foi variado de 10 a 40 min. As alíquotas das amostras foram coletadas nos tempos de 10, 20, 30 e 40 min, sendo avaliadas quanto à eficiência de remoção de cor aparente, COT e absorvância, para cada tempo de sedimentação.

#### **4.12 Caracterização dos materiais**

##### **4.12.1 Microscopias Eletrônica de Varredura (MEV) e Energia de Dispersão por Raio-x (EDS)**

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) gera imagens de alta resolução com aumento de até  $2 \times 10^5$  vezes, evidenciando a morfologia externa de uma amostra e sua composição elementar por energia de dispersão de raio-X (EDS). A imagem é formada pela incidência de um feixe de elétrons na superfície da amostra, que resulta na emissão de elétrons secundários retro espalhados que são absorvidos pelos Raios-X característicos (VERSIANI, 2008).

A avaliação das características morfológicas das amostras de nanopartículas de óxido de ferro e do biocoagulante magnético foram realizadas no equipamento Microscope SS50 Superscan (Shimadzu).

##### **4.12.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)**

A microscopia eletrônica de transmissão apresenta uma resolução maior em relação aos demais microscópios devido ao comprimento de onda dos elétrons, que são absorvidos pela amostra, através dessa análise é possível visualizar estrutura molecular de proteínas e estruturas grandes (BONGIOVANI et al., 2016).

As amostras de nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e do biocogulante magnético foram preparadas em um grid de cobre (Cu) sob uma fina película de carbono no equipamento (com malha de 200) (FCF200-Cu, Electron Microscopy Science). Em seguida as amostras foram observadas no microscópio JEOL JEM-1400 TEM de 120 kV.

#### 4.12.3 Difratomia de Raios-X (DRX)

A difração de raios X (DRX) corresponde a uma técnica de caracterização microestrutural de materiais. O método consiste em incidir na amostra Radiação-X monocromática e a interferência construtiva da radiação refletida ou difratada nos planos cristalinos presentes na amostra traduz-se no aparecimento de um pico de difração (JENKINS & SNYDER 2012).

Para avaliar a presença de fases cristalinas e/ou amorfas nos materiais de estudo, foram obtidos difratogramas de raios-x (DRX) utilizando um difratômetro D8-Advance (Bruker). As amostras foram expostas ao raio-x com o ângulo 2θ variando entre 5° e 80°, no passo de 0,2°, com lâmpada de tubo de cobre de Kα 1,5406 Å. A voltagem e a corrente aplicadas foram 40 kV e 30 mA, respectivamente.

#### 4.12.4 Determinação do diâmetro das nanopartículas de ferro (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>).

As nanopartículas foram caracterizadas pelo método contínuo de varredura a partir da difratometria de raio-X (DRX), em um difratômetro Siemens D-5000 com radiação Cu-Kα monocromada. O diâmetro das partículas foi determinado a partir de equação Scherrer (4.3) utilizando a largura do maior pico de referência no ângulo θ.

$$d = \frac{0,89 \lambda}{(B \cos \theta)}$$

Equação (4.3).

Onde:

$\lambda$  comprimento de onda;

B a largura total a meia máxima (FWHM) do pico;

$\theta$  o ângulo de Bragg.

#### **4.12.5 Espectroscopia infravermelha por transformada de Fourier (FTIR)**

A espectroscopia na região do infravermelho é utilizada para identificar grupos funcionais de uma amostra, de acordo com as ligações químicas das substâncias que possuem frequências de vibração específicas, que correspondem a níveis de energia da molécula, denominados de níveis vibracionais. Essas frequências dependem da superfície de energia potencial da molécula, da geometria molecular, das massas dos átomos e eventualmente do acoplamento. No caso, se a molécula recebe luz com a mesma energia de uma dessas vibrações, então a luz será absorvida desde que sejam atendidas determinadas condições do pré-tratamento da amostra (BONGIOVANI et al., 2016).

Para avaliar os grupos funcionais presentes nas amostras da nanopartícula de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e do biocogulante magnético foram caracterizados sob a forma de pastilhas de brometo de potássio (KBr) contendo aproximadamente 1% da amostra e 99% de KBr, as amostras foram homogeneizadas, maceradas e fragmentadas em forma de pastilha. As amostras foram determinadas utilizando um espectrômetro FTIR-BOMEN 100 com 21 scans/min e uma resolução de  $4 \text{ Cm}^{-1}$ . Os espectros de FTIR foram obtidos na gama de 4000 a  $400 \text{ cm}^{-1}$  no modo de absorbância.

#### **4.13 Potencial Zeta**

As análises de potencial zeta foram realizadas utilizando o equipamento Analisador de Partículas Delsa™ Nano UI 3.73 de Beckman Coulter Delsa (TM)

Nano Zeta Potential e Submicron Particle Size Analyzer, seguindo as instruções do fabricante.

#### **4.14 Carbono Orgânico Total (COT)**

As análises foram realizadas no equipamento total organic carbon analyzer (TOC) Shimadzu. Para determinação da quantidade de carbono orgânico total (COT) o preparo das amostras seguiu os procedimentos sugeridos pelo fabricante.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Caracterização da água residual sintética e do efluente real têxtil

A avaliação dos parâmetros físico-químicos (cor aparente, COT, e potencial zeta) para caracterização da água residual sintética estão representados na Tabela 5.1 logo na sequencia está apresentado a micrografia de varredura da ARS na Figura 5.1

Tabela 5, 1: Caracterização físico-química da água residual sintética.

| Parâmetros                              | Valores                             |
|---|-------------------------------------|
| Composição Química                      | $C_{26} H_{21} N_5 Na_4 O_{19} S_6$ |
| Peso molecular ( $g\ mol^{-1}$ )        | 991                                 |
| pH                                      | 6,79                                |
| Absorbância ( $mg\ L^{-1}$ )            | 0,298                               |
| Cor aparente ( $mgPtco\ L^{-1}$ )       | 149                                 |
| Comprimento de onda $\lambda$           | 600                                 |
| Carbono orgânico Total ( $mg\ L^{-1}$ ) | 0,13                                |
| Potencial Zeta (mV)                     | -0,53                               |

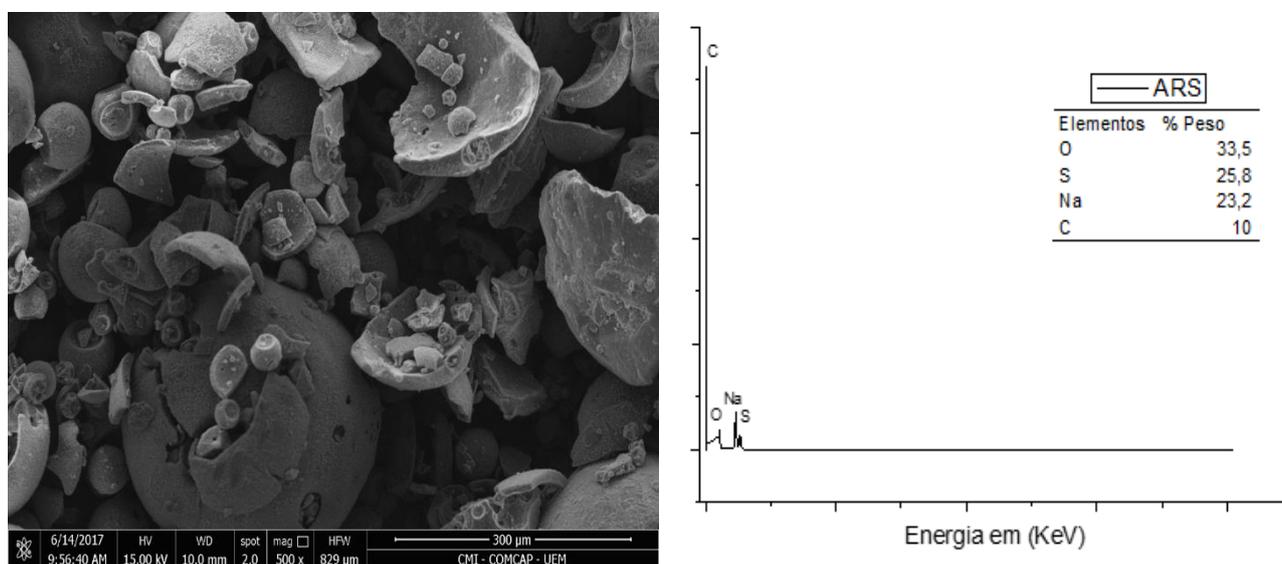


Figura 5. 1: Micrografia e análise elementar do corante RP5.

A micrografia na Figura 5.1 apresenta formatos irregulares e esféricos, na análise elementar podemos observar que o carbono (C), oxigênio (O) e o enxofre (S) são os elementos em maior quantidade isso devido a presença de anéis aromáticos e grupos sulfônicos característicos do corante RP5.

As amostras de ERT foram avaliadas a partir de suas características quanto à cor aparente, COT, absorvância e potencial zeta cujos resultados estão demonstrados na Tabela 5.2, e abaixo na Figura 5.2 está representada a micrografia de MEV para o efluente real.

Tabela 5. 2: Caracterização físico-química do efluente real têxtil.

| Parâmetros                                   | Valores |
|--|---------|
| Cor aparente (mgPtco L <sup>-1</sup> )       | 169     |
| Comprimento de onda $\lambda$                | 620     |
| pH   | 5,89    |
| Carbono orgânico Total (mg L <sup>-1</sup> ) | 10,2    |
| Potencial Zeta (mV)                          | -3,87   |

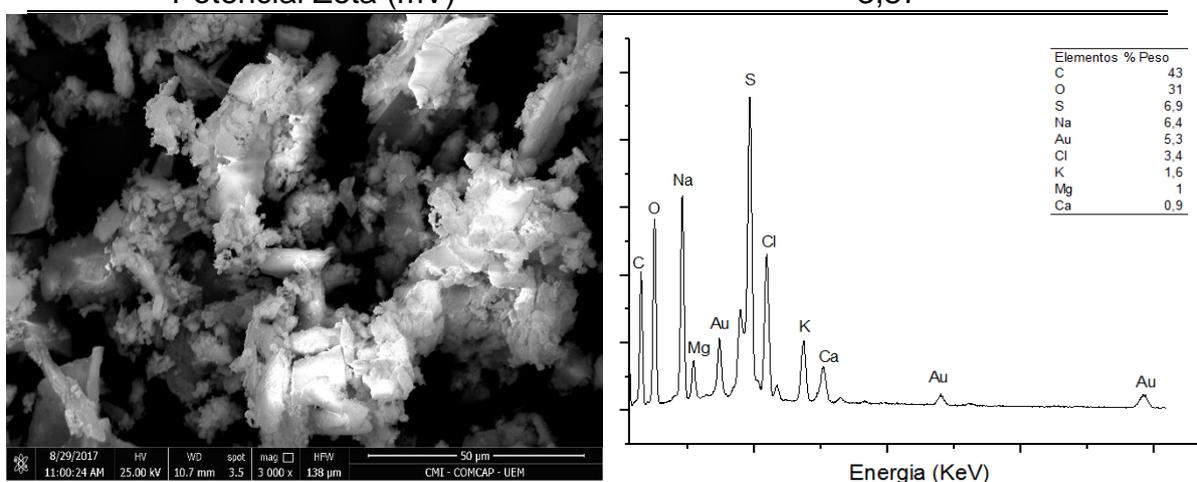


Figura 5.2: Micrografia e análise elemental do ERT.

Conforme a micrografia apresentada na Figura 5.2 pode-se observar formatos irregulares e na análise elemental compostos de enxofre (S), oxigênio (O) carbono (C) e sódio (Na) são características do corante e cálcio (Ca), cloro (Cl) e potássio (K) possivelmente são referentes aos produtos utilizados no processo de lavagem.

## 5.2 Caracterização do extrato salino de MO

Para caracterização das soluções de MO, realizou-se a quantificação de proteínas pelo método de Bradford, a quantificação proteica foi realizada a partir da melhor concentração de MO em 0,5%. Na Tabela 5.3, estão expressos os resultados obtidos para os diferentes sais.

Tabela 5, 3: Análise quantitativa de proteína das soluções salinas de MO.

| <b>Soluções salinas</b> | <b>(mg L<sup>-1</sup>)</b> |
|-------------------------|----------------------------|
| KCl                     | 2454                       |
| MgCl <sub>2</sub>       | 2408                       |
| CaCl <sub>2</sub>       | 2570                       |
| H <sub>2</sub> O        | 1558                       |

Observa-se entre os resultados da Tabela 5.3 que a extração aquosa proporcionou capacidade inferior em relação a extração com sais. Observa-se um alto teor de proteínas em todos sais, apresentando resultados próximos, sendo o cloreto de cálcio (CaCl<sub>2</sub>) o sal de maior teor.

A aplicação de soluções salinas para obter o coagulante proporciona eficiências de até 7 vezes mais em relação a extração aquosa (OKUDA et al., 2001).

De acordo com Carvalho et al., (2016), a associação do cloreto de cálcio com a MO faz com que ocorra a liberação dos íons Ca<sup>2+</sup>, permanecendo em suspensão contribuindo 4 vezes mais com a força iônica da solução aumentando a eficiência de coagulação, devido à compressão da camada difusa da camada dupla elétrica de células dos compostos presentes na água.

### **5.3 Caracterização das Nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Biocoagulante Magnético.**

Foram realizadas análises para caracterizar o biocoagulante magnético como MEV, MET, EDS, FTIR e DRX e potencial zeta. A imagem de MET foi realizada a fim de observar a morfologia do biocoagulante magnético e das nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Figura 5.3).

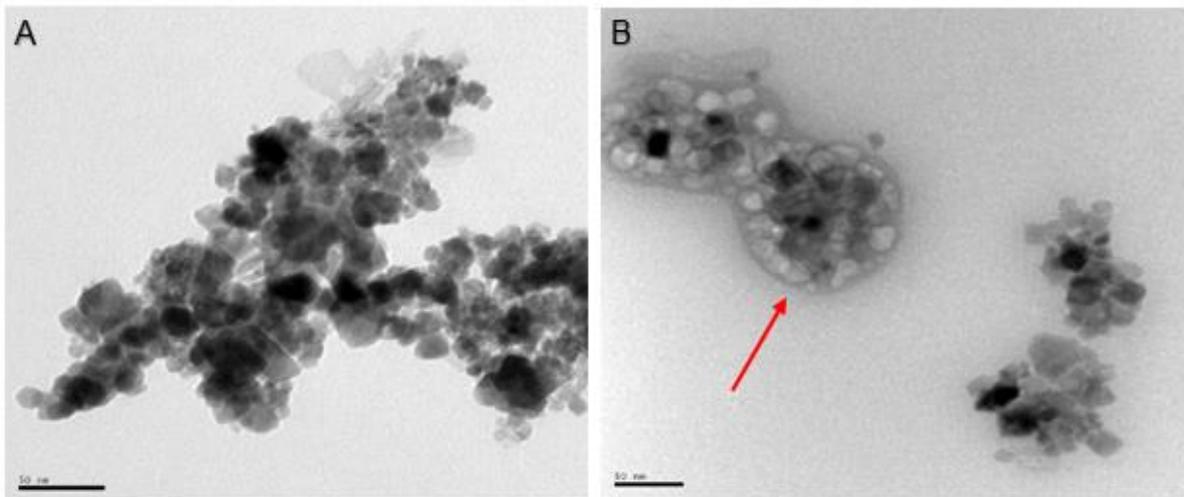


Figura 5. 3: (A) MET das nanopartículas  $Fe_3O_4$  (B) MET do biocoagulante magnético.

Na micrografia da Figura 5.3 (A), as nanopartículas de  $Fe_3O_4$ , exibem esboços em sua maioria em formato cúbico e esférico. Confirmado por Kim et al., (2004) e Natarajan et al., (2017), em que ambos estudos, as partículas variaram de forma cúbica a esferoidal. Na Figura 5.3 (B) verifica-se o biocoagulante magnético com extrato salino de MO, pelo revestimento no entorno das nanopartículas de  $Fe_3O_4$ .

Na Figura 5.4 (A) está representada a microscopia eletrônica de varredura de nanopartículas de  $Fe_3O_4$  e Figura 5.4 (B) e do biocoagulante magnético

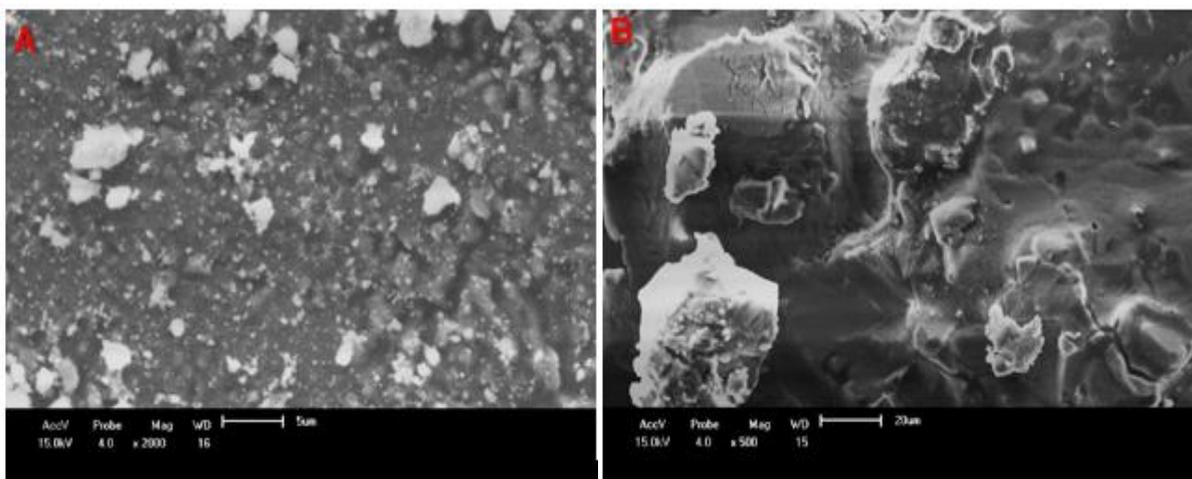


Figura 5. 4: (A) MEV das nanopartículas  $Fe_3O_4$ . (B) MEV do biocoagulante magnético.

Nas Figuras 5.4 (A e B) as micrografias apresentam formatos irregulares e alta formação de poros. Observa-se na Figura 5.4 (B) uma camada, possivelmente um revestimento da nanopartícula pela proteína de MO.

Na Figura 5.5 está o difratograma de raio-X das nanopartículas de óxido de ferro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) foram caracterizadas a partir do DRX, identificando os picos determinando o maior pico para cálculo de tamanho de partículas a partir da equação de Scherrer (4.2)

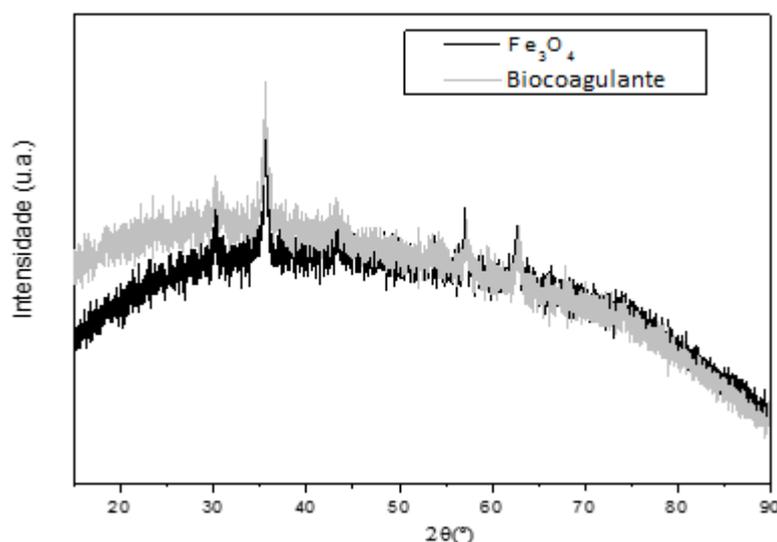


Figura 5.5: Difratograma de raio-x nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e do biocoagulante magnético.

Na Figura 5.5 os ângulos foram analisados em  $2\theta$ , de  $20^\circ$  a  $80^\circ$ . O difratograma indica picos característicos de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Os dados comparados com a literatura apontam picos característicos de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  em  $33,2^\circ$  (311) e  $54,2^\circ$  (511) (NATARAJAN & PONNAIAH, 2017). O tamanho médio do biocoagulante magnético foi de 37 nm enquanto o tamanho médio nas nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  foi de 18 nm.

O tamanho reduzido da nanopartícula favorece a área superficial e consequentemente favorece a funcionalização em relação ao contato entre as nanopartículas/extrato de proteínas. De acordo com Zhang et al., (2002), as nanopartículas de óxido de ferro obtidas por coprecipitação apresentaram tamanho médio de 45 nm.

A curva de magnetização de saturação das nanopartículas foram medidas por magnetômetro de vibração (VSM), representada na Figura 5.6.

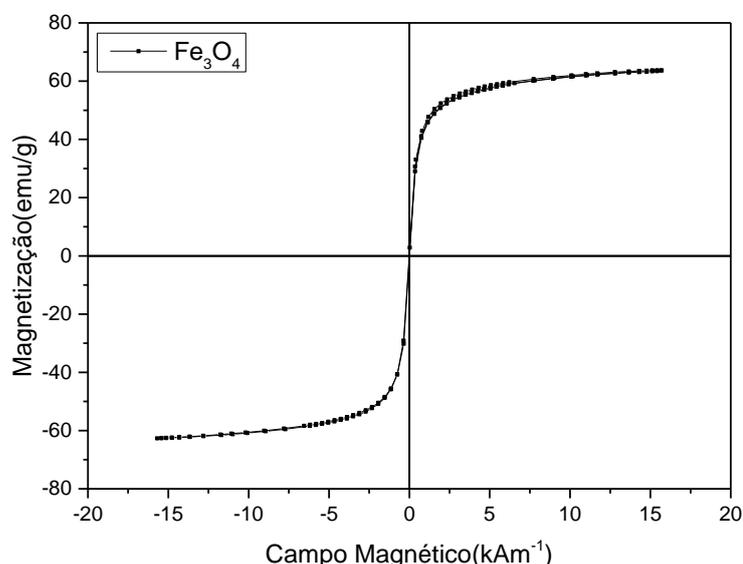


Figura 5. 6: Curva de nanopartículas com magnetização a temperatura ambiente versus o campo magnético aplicado.

A magnetização demonstra uma histerese tipicamente de uma temperatura ambiente, sendo sua coercividade e reminiscência com valores próximos a zero. Observa-se que o campo aplicado de 15 KAm<sup>-1</sup> foi o suficiente para saturar as nanopartículas em 63 emu g<sup>-1</sup>. Esta característica apresenta superparamagnetismo, que são fundamentais para aplicação dessa substância como coagulante. Para nanopartículas modificadas segundo Saeedi et al., (2017) com valores de 56,2 e 52,2 emu g<sup>-1</sup> indicam partículas superparamagnéticas.

De acordo com Aghababaie et al., (2016), a magnetização de saturação das nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> tendem a aumentar conforme seu tamanho, pois em partículas de 7,83 nm obtiveram magnetização de 58.60 emu g<sup>-1</sup> e para 9,42 nm ocorreu um aumento para 78.00 emu g<sup>-1</sup>.

O uso das nanopartículas superparamagnéticas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> são de grande importância na funcionalização do coagulante, pois, apresentam características de magnetização, onde os flocos formados pela colisão de aglomerados suspensos da água residual com o coagulante, são induzidos a

sedimentação através de forças atrativas pelo campo magnético, reduzindo o tempo de sedimentação (TSCHULIK & COMPTON 2014).

No processo de sedimentação o campo magnético gerado por um ímã exerce força sobre partículas magnéticas aumentando a susceptibilidade magnética e indução magnética das partículas. Entretanto, não se encontram pesquisas utilizando sedimentação magnética no processo de C/F/S, sendo mais utilizados em processos de adsorção e na remoção de íons metálicos (DE VINCENTE et al., 2010; TEJA et al., 2009; ZAID et al., 2014). Na Figura 5.7 estão apresentados os espectros obtidos da nanopartícula e do biocoagulante magnético.

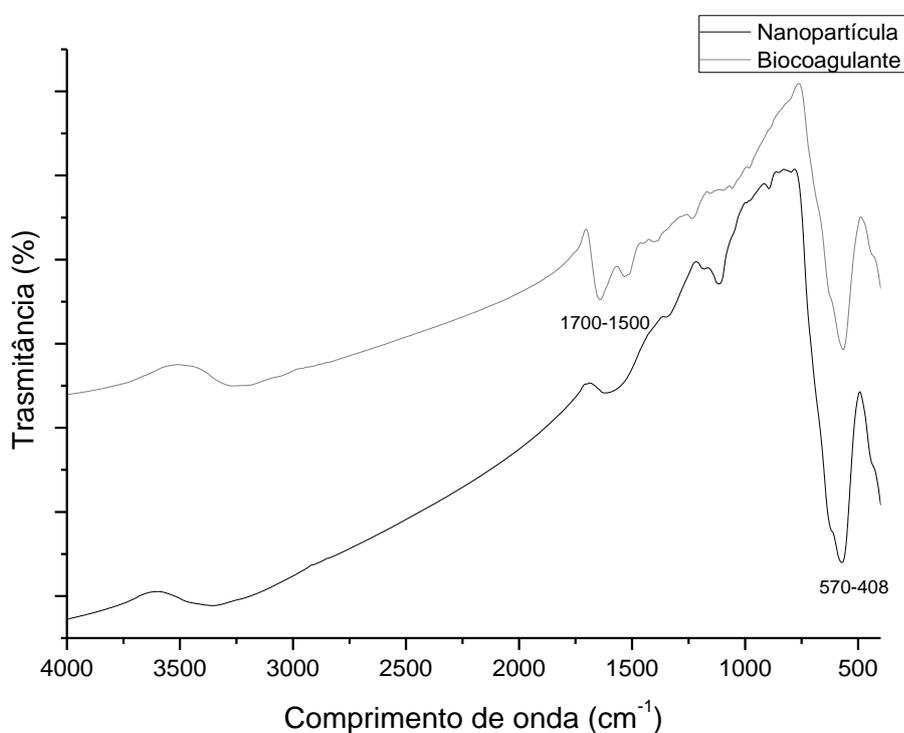


Figura 5. 7: Espectros de FTIR das nanopartículas e do biocoagulante magnético.

De acordo com o espectro da nanopartícula na Figura 5.7 os picos mais baixos ( $408-570\text{ cm}^{-1}$ ) podem ser atribuídos a ligações de Fe-O, que está presente na nanopartícula, devido ao seu estiramento e vibrações. Em relação ao espectro do biocoagulante magnético as banda entre  $1700\text{ a }1500\text{ cm}^{-1}$  podem representar ligações de amino livres e até mesmo a deformação assimétricas de  $\text{NH}_3^+$  (MADRONA et al., 2010).

Uma característica referente a proteína que pode ser observado no pico elevado em  $1700\text{ cm}^{-1}$  com grupamento amida (BAPTISTA et al., 2017). Assim, podemos comprovar a funcionalização das nanopartículas com proteína de MO tendo em vista que no espectro do biocoagulante magnético são identificados picos característicos tanto das nanopartículas quanto da proteína de MO.

A análise de potencial zeta foi realizada para determinar as cargas isoeletricas presentes nas amostras (MO, biocoagulante, nanopartículas), na Figura 5.8 estão representados os resultados.

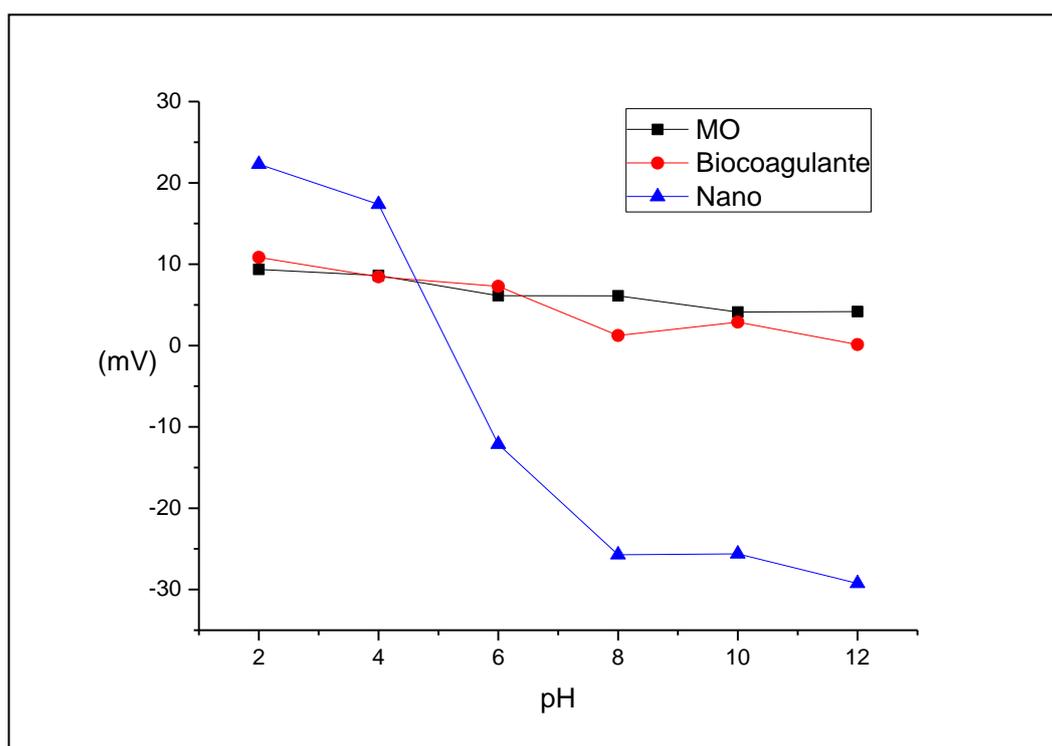


Figura 5.8: Resultados de potencial zeta para extrato salino de MO, biocoagulante magnético e nanopartículas.

Comparando os compostos MO e o biocoagulante magnético ambos apresentam comportamento semelhante, positivos na faixa de pH de 2 a 12. De acordo com Ndabigengesere et al., (1998) afirmam que os agentes coagulantes encontrados em MO são proteínas catiônicas solúveis em água e por isso apresentam cargas positivas. No entanto o óxido de ferro apresenta um comportamento anfotérico, variável de acordo com a concentração de prótons ou hidroxilas na solução.

## 5.4 Ensaaios em Jar-Test

### 5.4.1 Análise de cor aparente após C/F/S

Para verificar a eficiência de remoção de cor aparente foram realizados experimentos preliminares, individualmente com a solução de MO e as nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , o valor de pH da água residual não foi ajustado, correspondendo a 6,58. Nos experimentos de C/F/S foram testados as soluções de MO 0,5%, 1% e 2% nas dosagens de 100, 300 e 600  $\text{mg L}^{-1}$  (Figura 5.9).

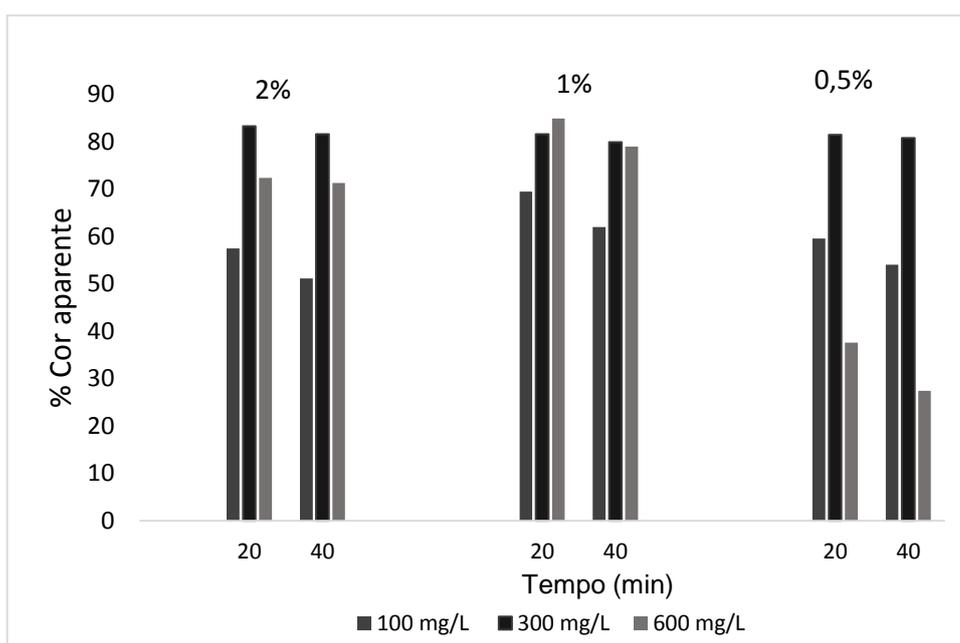


Figura 5. 9: Análise de cor aparente variando o extrato de solução de MO em 0,5%, 1% e 2% MO.

O experimento realizado com MO in natura, Figura 5.9, apresentou um aumento na coloração, esse fato está relacionado a matéria orgânica presente, característica da MO e ao baixo tempo de sedimentação. De acordo com Carvalho et al., (2016) o aumento na dosagem do coagulante levou à diminuição da eficiência de remoção de cor e turbidez, sendo as doses de coagulantes superiores ao necessário para a remoção de parâmetros, resultando em um excesso de proteína extracorpórea e outros compostos orgânicos do extrato salino.

Conforme Ghebremichael et al., (2005), a composição química da solução da MO apresenta elevada matéria orgânica, nutrientes e vitaminas e que pode ser um fator negativo, contribuindo para o aumento da cor aparente durante o processo de C/F/S e conseqüentemente elevação a carga orgânica no meio reacional.

Após foram realizados experimentos apenas com as nanopartículas de  $Fe_3O_4$  utilizando as mesmas condições de 0,5%, 1% e 2% (m/m). Na Figura 5.10 estão apresentados os valores para nanopartículas de  $Fe_3O_4$ .

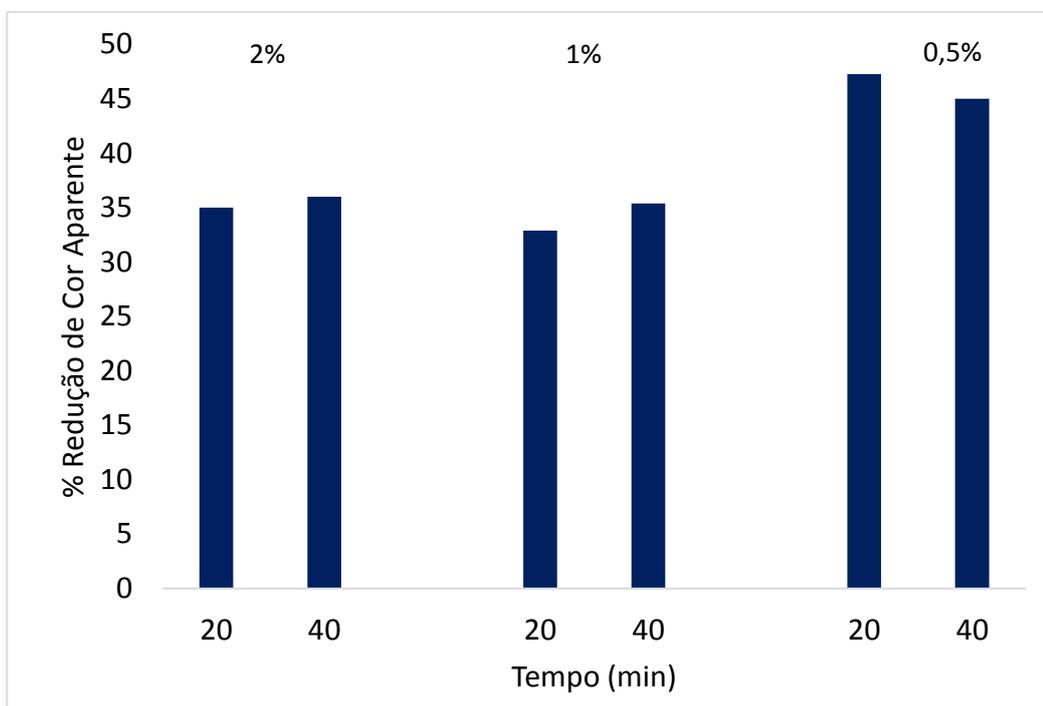


Figura 5. 10: Análise de cor aparente variando nanopartículas de  $Fe_3O_4$  em 0,5%, 1% e 2.

Conforme na Figura 5.10 a presença da nanopartícula demonstra-se favorável para remoção do corante RP5, tendo em vista que em 0,5% atingiu-se valores de 47%. O desempenho das nanopartículas pode ser atribuído a sua grande quantidade de sítios ativos, bem como a atração eletrostática que ocorre entre as superfícies de óxido de ferro e do corante RP5 (BELTRÁN-HEREDIA et al., 2012).

Para as concentrações de 1% e 2%, ocorreu menor eficiência na remoção de cor aparente, este fato pode estar relacionado ao excesso de nanopartículas do meio pode promover a oxidação, devido a presença de íons  $H^+$  (IANNONE et

al., 2016). Similarmente Tanhaei et al., (2015) e Wang et al., (2015), verificaram em seus experimentos que o aumento da dosagem reduz a eficiência da remoção de cor aparente, e que em menores concentrações ocorre equilíbrio no meio reacional.

Em alguns estudos de Hao et al., (2014) e Madrona et al., (2010), a utilização de nanopartículas com o auxílio do campo magnético ofereceu uma grande vantagem para o aumento da eficiência na remoção de cor aparente, diminuindo o tempo de sedimentação, e facilitando a recuperação das nanopartículas para o reuso.

A partir dos resultados obtidos com as nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Figura 5.10), manteve-se o valor de 0,5% (m/m) e variou-se a concentração da solução de MO em 0,5%, 1% e 2%, para o preparo do biocogulante magnético. Para os experimentos de C/F/S foram utilizados as dosagens de 100, 300 e 600  $\text{mg L}^{-1}$  do biocogulante magnético, os resultados estão apresentados na Figura 5.11

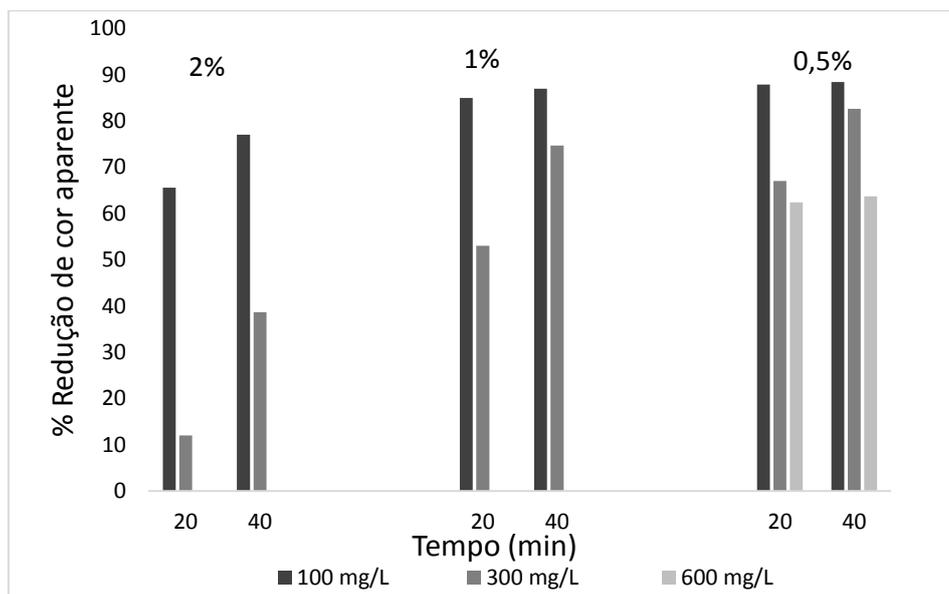


Figura 5. 11: Análise de cor aparente da água residual após tratamento (C/F/S), variando concentração do biocogulante magnético.

Analisando os dados obtidos na Figura 5.11, observa-se que para as três concentrações os resultados foram satisfatórios, atingindo remoções acima de 80%. Com a concentração de 0,5% de solução de extrato de MO, para formação do biocogulante magnético a remoção variou entre 66% e 90% para cor

aparente, onde o melhor resultado ocorreu na concentração de 100 mg L<sup>-1</sup>. Essa maior eficiência provavelmente esteja relacionada a menor quantidade de material orgânico proveniente da solução de MO, pois a adição de 300 mg L<sup>-1</sup> e 600 mg L<sup>-1</sup> estão em excesso para neutralizar as moléculas de corante, permanecendo em suspensão (BELTRÁN-HEREDIA et al., 2012) .

Fatores como o sistema de mistura rápida e dosagem do coagulante interferem na formação de flocos, pois a agitação atua com a função de dispersar rapidamente e uniformemente o coagulante por todo o meio fluido. E a dosagem ideal do coagulante faz com que ocorra o transporte que leva as colisões das partículas e atração que está vinculada as forças variáveis pertencentes à natureza da superfície da própria partícula formando flocos removendo compostos particulados do meio (GHEBREMICHAEL et al., 2005).

Com a funcionalização das nanopartículas, os flocos formados são rapidamente atraídos pelo campo magnético, aumentando a eficácia do processo, removendo as partículas de corante em um menor tempo de sedimentação, isso demonstra a importância ao funcionalizar as nanopartículas com o extrato de MO na etapa de C/F/S (LEE et al., 2006).

Nos resultados obtidos com 1% e 2% de solução de MO, para utilização do biocogulante magnético obteve-se uma menor eficácia na remoção de cor aparente, atribuindo esse fato a alta quantidade de matéria orgânica e nutrientes presentes (BHATIA et al., 2007).

## **5.5 Influência do pH**

O pH apresenta-se como um fator determinante dentro do processo de coagulação/floculação pois afeta a formação de flocos (LAU et al., 2014). Afim de verificar a eficiência de remoção do corante, realizou-se experimentos variando a faixa de pH de 4 a 12, utilizando a condição do melhor resultado anterior (Figura 5.11, 100 mg L<sup>-1</sup> do biocogulante magnético). Na Figura 5.12 estão representados os resultados de eficiência de remoção de cor aparente.

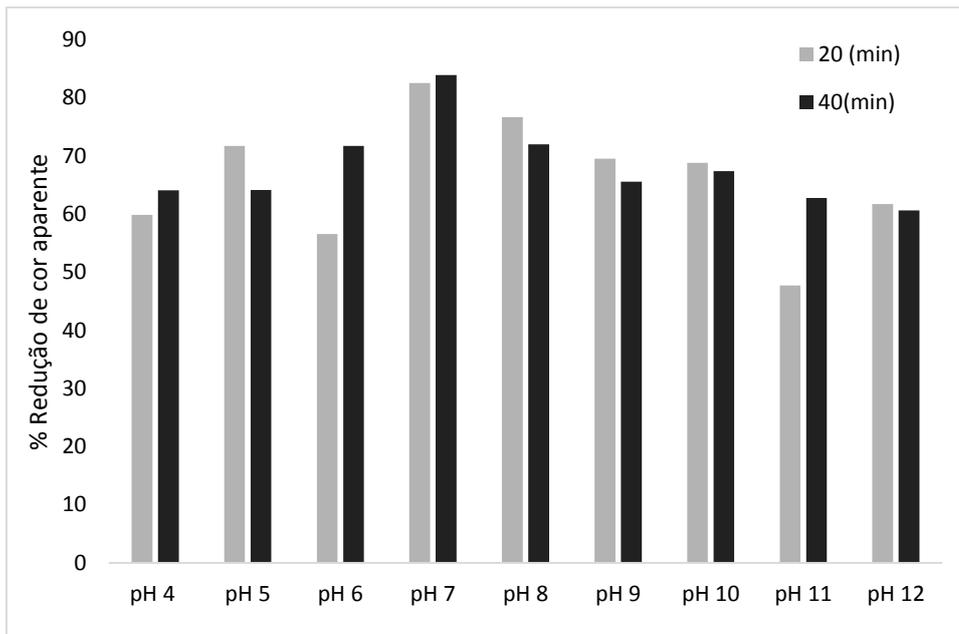


Figura 5. 12: Resultados obtidos para remoção de cor aparente variando faixa de pH de 4 a 12.

Na Figura 5. 12 observa-se que o aumento do pH da solução até 7 contribui para a remoção de cor. O processo de C/F/S utilizando o biocoagulante magnético foi influenciado pelo pH reacional. Similares aos resultados de remoção de cor aparente foram obtidos em tempo de sedimentação de 20 e 40 min em pH 7, com remoção de 83 e 84%, respectivamente.

A melhor remoção de cor aparente ocorre em pH neutro, pois auxilia na potencialização e desestabilização das partículas em suspensão. No estudo realizado por Prasad et al., (2009), variando a faixa de pH de 0 a 14 as atividades da proteína de MO como coagulante apresentaram melhor atividade de pH entre 6 a 8.

Acredita-se que a remoção de cor aparente se justifique devido ao corante RP5 apresentar caráter aniônico e o biocoagulante magnético possui caráter catiônico, devido os compostos presentes no extrato salino (JÓZWIAK et al., 2017).

## 5.6 Estudo cinético de sedimentação

Com a melhor dosagem do biocoagulante magnético ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ), determinou-se a cinética de sedimentação para a água residual sintética com a presença e ausência do campo magnético, afim de confirmar a empregabilidade do biocoagulante magnético testou-se o lodo regenerado lavado com acetona ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ) conforme na metodologia 4.10 e com outro apenas com água. Na figura 5.13 estão representados os resultados obtidos.

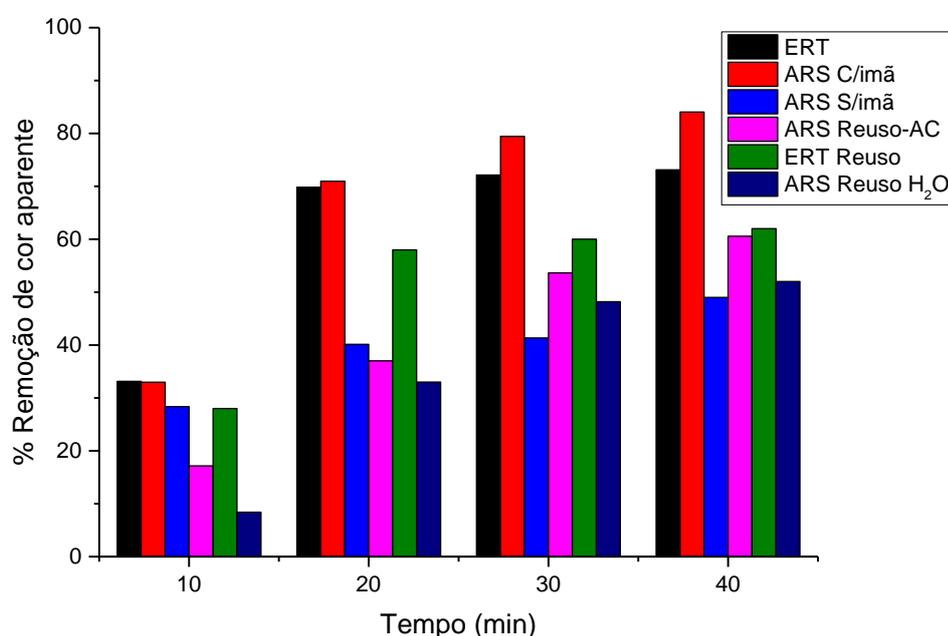


Figura 5. 13: Resultados do estudo cinético para remoção de cor aparente.

Podemos observar na Figura 5.13 que a utilização do campo magnético proporcionou uma alta diferença na remoção de cor aparente. Os melhores resultados com campo magnético apresentaram valores acima de 70% a partir de 20 minutos de sedimentação, tanto para o tratamento da água residual sintética, quanto para o efluente real demonstrando a eficiência na aplicação de um efluente real.

A utilização das nanopartículas na formação de flocos foi essencial para que ocorresse a atração eletrostática com o campo magnético, formando agregados, reduzindo assim o tempo de sedimentação.

Hajduova et al., (2015), relatou que esse sistema de sedimentação pode atingir um estado de equilíbrio após um período transitório de formação de corrente, variando das condições locais (força do campo magnético) e das suspensões das partículas (tamanho e polidispersão). As características de rápida agregação e interação magnética são justificadas pela instabilidade inerente do sistema das partículas.

Em relação ao lodo regenerado, apesar da menor eficiência, ainda assim demonstrou potencial de remoção com valores de acima de 50%, tanto para a ARS reuso-AC quanto para ERT reuso. Conforme os resultados podemos observar que a lavagem com acetona ( $C_3H_6O$ ) teve uma interferência significativa de 62% para o aumento de remoção de cor aparente, em relação a água destilada com 50%. Com isso os próximos ensaios de C/F/S com o lodo foi lavado apenas com a lavagem de acetona.

### 5.7 Estudo cinético para remoção de COT

Foi realizado um estudo cinético para o tempo de sedimentação magnética analisando a remoção de COT. Na Figura 5.14 estão representados os resultados obtidos.

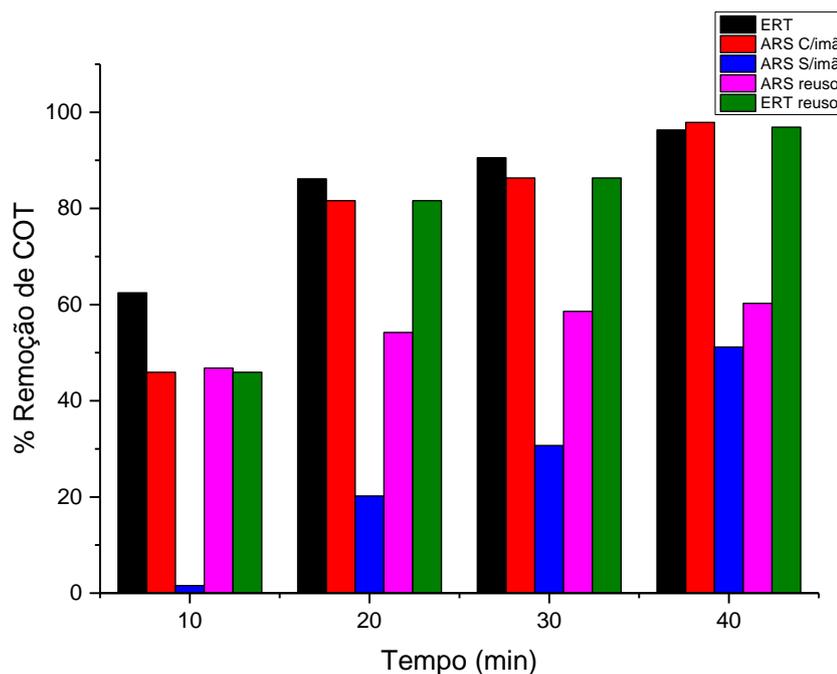


Figura 5. 14: Resultados do estudo cinético para remoção de COT.

Conforme os resultados demonstrados na Figura 5.14 podemos observar que o tempo de 10 minutos removeu compostos orgânicos principalmente no tratamento do ERT com 64% devido a maior quantidade de material orgânico. A ARS com o campo apresentou uma remoção de 49% referente as interações de carbono e oxigênio, já sem o campo magnético apresentou remoção com valor próximo a 0,5%, esse fato é justificado através dos flocos que permanecerem em suspensão, e sem a atração exercida pelo campo magnético os flocos tendem a sedimentar em maior tempo (BAPTISTA et al., 2017).

A partir do tempo de 30 e 40 minutos os resultados atingiram remoções próximas a 100% para o ERT e ARS C/imã, já para o reuso de ARS a máxima de remoção foi de 65%, e para o reuso do ERT os valores atingiram 90% justificando esse resultado devido a menor quantidade de sítios ativos da superfície do material, pois mesmo com a lavagem das nanopartículas alguns sítios ativos ainda podem permanecer corrompidos pelo processo anterior, reduzindo sua eficiência (DASSANAYAKE et al., 2015).

A análise de absorvância confirma remoção de compostos orgânicos. Na Figura 5.15 estão apresentados os resultados obtidos para esta análise.

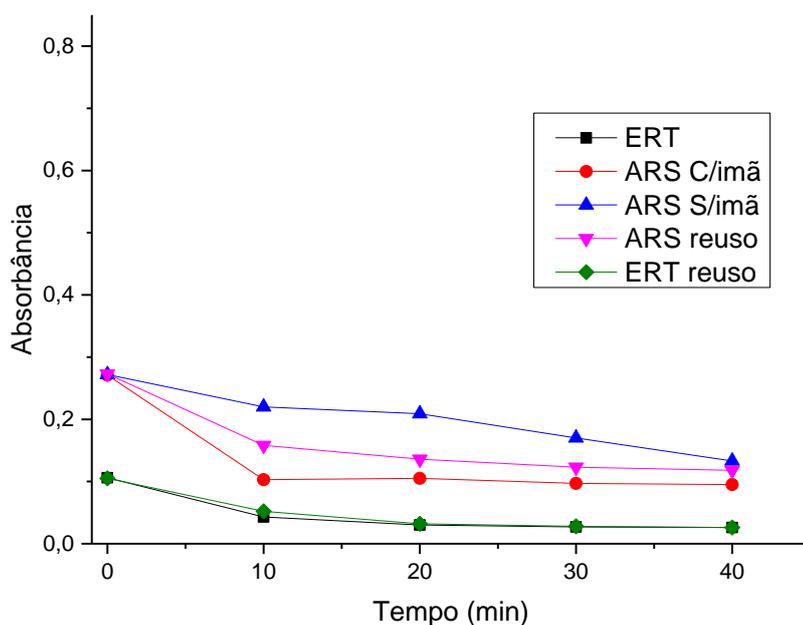


Figura 5. 15: Resultados do estudo cinético para a degradação de compostos absorptivos.

Conforme os resultados dispostos na Figura 5.15 podemos observar que a eficiência da degradação dos compostos presentes, e a partir do tempo de sedimentação de 10 minutos estabilizou em 0,015 nm para ARS c/imã, quanto para o efluente real e o reuso do mesmo com valores máximos de redução em 70%, exceto para a água residual sem o campo magnético que atingiu um resultado de 50% somente em 40 minutos, demonstrando que a fração dos compostos aromáticos não foi totalmente degradada.

Como o biocoagulante apresenta compostos radicais de  $\text{OH}^-$  presentes na MO e as nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  pode ocorrer um ataque ao grupamento azo, levando a quebra das ligações (-N-N-), pois essas ligações são mais fáceis de se desobstruir reduzindo assim a coloração e diminuindo o comprimento de onda. As estruturas dos anéis aromáticos levam um maior tempo para que ocorra a desobstrução das ligações (LUCAS & PEREZ 2006; KOCH 2002).

## 5.8 Estudo cinético do Potencial zeta

As características da superfície dos flocos através do potencial zeta são importantes pois influenciam a agregação de flocos e explicam muitas vezes o mecanismo do processo (HLLSING et al., 2014). Assim, com o intuito de estudar o mecanismo do processo de C/F/S, na Figura 5.16 estão ilustrados os resultados obtidos.

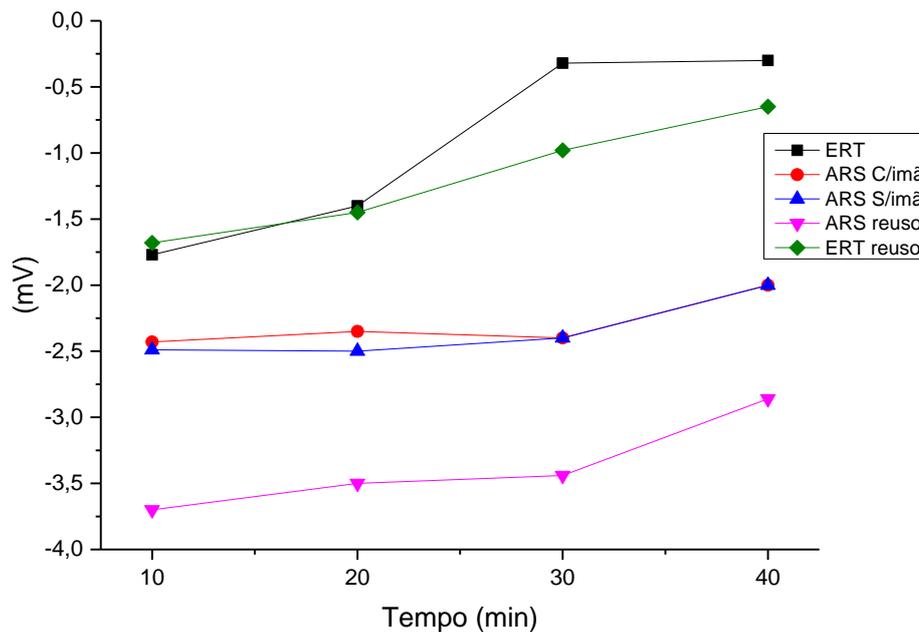


Figura 5. 16: Resultados do estudo cinético para análises de potencial zeta após C/F/S.

De acordo com a Figura 5.16 o biocogulante magnético apresenta uma carga superficial positiva o que tende a atrair partículas coloidais negativas, o que irá induzir a formação de aglomerados, através dos mecanismos de desestabilização das cargas levando a remoção do corante RP5 (XU et al., 2008; LI et al., 2016).

De acordo com os resultados obtidos o efluente real e o reuso foram os quais apresentaram valores mais próximos de 0 (faixa da neutralização completa), os demais resultados demonstraram valores negativamente elevados. No estudo de Li et al., (2016), utilizando corantes reativos e caulim para aumentar a turbidez demonstrou que a presença de sólidos suspensos no

meio auxilia na neutralização das cargas com resultados de potencial zeta próximos a neutralidade, o que explica os melhores resultados entre ARS e ERT.

Entretanto não se pode afirmar que a neutralização de cargas foi o mecanismo predominante, devido potencial zeta da ARS C/imã resultar fora da faixa neutra (-2,5 mV), mesmo quando a remoção de cor ideal foi alcançada.

O mecanismo pode ser justificado pelo processo, de neutralização e adsorção que ocorre por interação eletrostática entre as cargas. Quando o coagulante inicialmente neutraliza as cargas devido sua dissolução e adere a um coloide, levando à desestabilização e neutralização da carga, conforme a rotação diminui esses compostos desestabilizados são adsorvidos com outras partículas formando um emaranhamento dos flocos (TEH et al., 2016).

### 5.9 Caracterização da regeneração do lodo sedimentado

Na Figura 5.17 (A) está representada a micrografia de varredura das nanopartículas  $Fe_3O_4$  funcionalizadas com extrato de MO. Na Figura 5.16 (B) está representada a micrografia do biocogulante magnético e após a etapa de C/F/S da ARS.

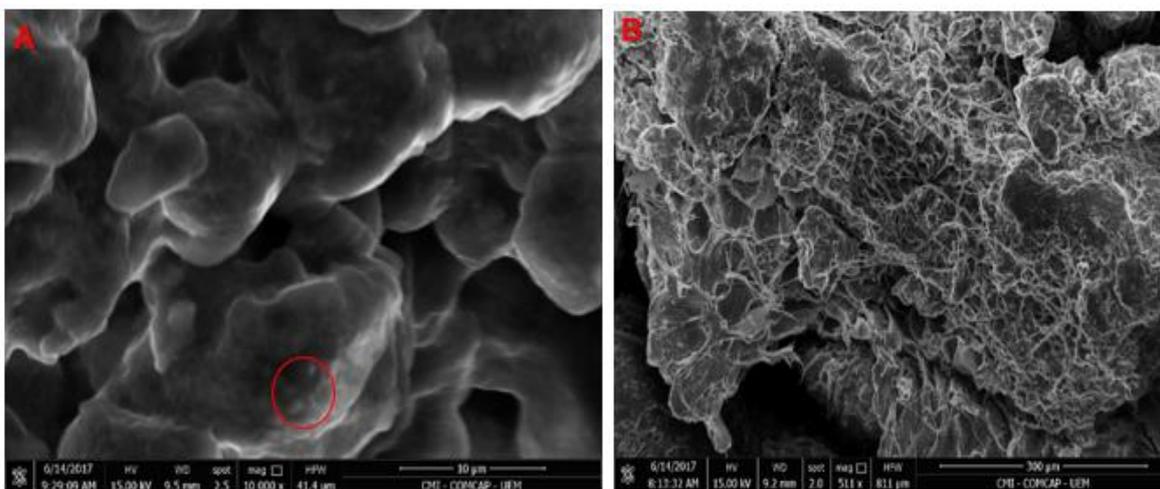


Figura 5. 17: A) MEV do biocogulante magnético. B) MEV do biocogulante magnético após C/F/S.

Na Figura 5.17 (A) conforme evidenciado na micrografia de alta resolução demonstra uma morfologia irregular. Observa-se na Figura 5.17 (B) uma camada

aderida ao coagulante, formada pelo corante RP5, devido ao processo de C/F/S entre as moléculas ocorreu o revestimento da camada.

Na Figura 5.18 é possível observar a análise dos elementos a partir do EDS do lodo sedimentado para remoção do corante RP5 na ARS.

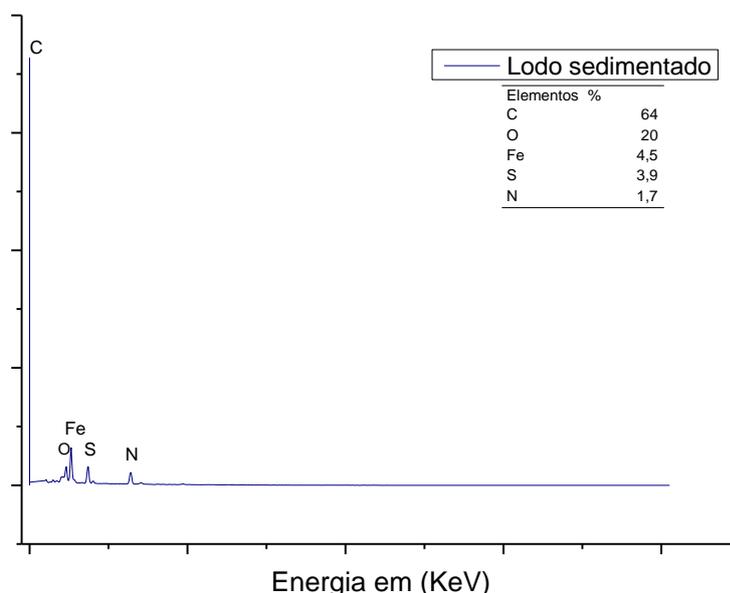


Figura 5. 18: Espectros de EDS do lodo sedimentado após C/F/S.

Na Figura 5.18 é observado espectros onde o carbono (C) está predominante, são identificados também picos de oxigênio (O) e ferro (Fe), o que são características das nanopartículas, e o sódio (N) e enxofre (S) são elementos predominantes do corante, o que indica a interação eletrostática entre grupamentos amina do extrato da MO e os grupamento aromáticos sulfonados, confirmada pela eficiência na remoção da cor após o processo de C/F/S.

Foram realizadas análises de FTIR para o corante reativo RP5 e do lodo regenerado após C/F/S, afim de observar os bandas elementares na Figura 5.19 estão representados os resultados obtidos.

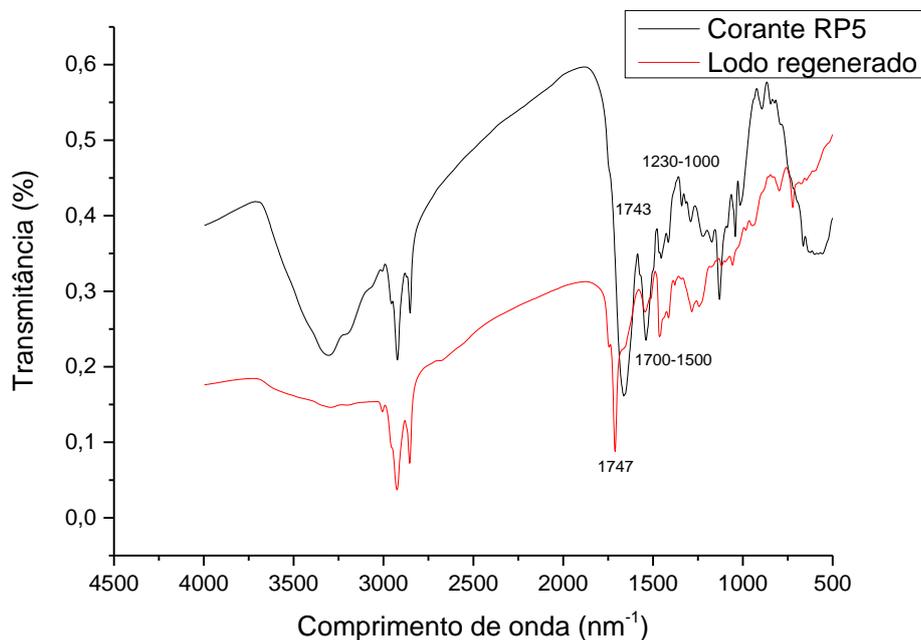


Figura 5.19: Espectros de FTIR do corante RP5 e para o lodo regenerado.

De acordo com a Figura 5.19 podemos observar que ambos os espectros são bastante semelhantes, entretanto após a C/F/S observa-se algumas bandas com estruturas mais alongadas do que as presentes no corante RP5, como na faixa de 1230-1000  $\text{cm}^{-1}$  são características de ligações de grupos carbonila (C=O), e alongamento de enxofre (S) esses picos são reduzidos na análise de reuso (HUANG et al., 2016; KIM et al., 2015).

Algumas bandas mais evidentes do reuso e do corante RP5 confirmam a remoção como os espectros de 1743  $\text{cm}^{-1}$  do corante RP5 passou para 1747  $\text{cm}^{-1}$  demonstrando um estiramento da banda que significa a interação dos grupos carboxílicos (-COOH) do RP5 com o biocoagulante, devido a banda de 1700-1500  $\text{cm}^{-1}$  ser característica do grupamento amino conforme identificada na Figura 5.7.

De acordo com trabalhos encontrados na literatura utilizando diferentes processos para remoção de corantes podemos observar que o presente trabalho atingiu resultados satisfatórios, com remoções de 80% em 20 minutos. Na Tabela 5.4 estão apresentados algumas pesquisas encontradas na literatura.

Tabela 5. 4: Diferentes processos utilizados em pesquisas científicas para remoção de corantes.

| <b>Autor</b>             | <b>Processo</b> | <b>Corante</b>                     | <b>Tempo de sedimentação (min)</b> | <b>Remoção de Cor %</b> |
|--------------------------|-----------------|------------------------------------|------------------------------------|-------------------------|
| Presente estudo          | C/F/S           | Reativo Preto 5                    | 20                                 | 80%                     |
| Neamtu et al., (2002)    | Oxidação        | Reativo Preto 5                    | 15 a 20                            | 62%                     |
| Constapel et al., (2009) | Ozonização      | Azul 49                            | 50                                 | 39%                     |
| Zhang et al., (2001)     | Adsorção        | Azul de metileno e vermelho cresol | 50                                 | 50%                     |
| Lucas et al., (2006)     | Foto- Fenton    | Reativo Preto 5                    | 240                                | 79%                     |

Podemos observar vários processos utilizados para remoção de corantes, os quais obtiveram diferentes tempos de sedimentação. Porém a grande maioria deles apresenta um tempo de sedimentação muito superior ao utilizado no presente estudo, evidenciando assim a eficiência do processo de C/F/S com o auxílio campo magnético.

## 6 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos para o processo de C/F/S utilizando nanopartículas e solução de MO individualmente não apresentaram uma alta eficiência na remoção de corante RP5. Entretanto, o biocoagulante magnético produzido através de um método simples demonstrou-se eficaz na remoção do corante RP5, efluente real, com remoções superiores a 60% para cor aparente, 70% para absorvância e 80% para o COT em um tempo de sedimentação de 20 minutos, comprovando que o campo magnético foi essencial para o aumento da eficiência de remoção dos parâmetros.

O biocoagulante magnético demonstrou-se um material promissor na remoção do corante, o que o torna uma alternativa viável no tratamento de efluentes da indústria têxtil, pois possui alta eficiência, preparo simples e rápido e condizente com as questões ambientais.

Os estudos de regeneração demonstraram a possibilidade de aplicação de lodo como uma componente do novo material coagulante, que apresentou eficiência de remoção satisfatória, reduzindo a geração de lodo e, conseqüentemente, reduzindo as despesas com a disposição do lodo formado, resultando em redução de custos no processo.

## 7 REFERÊNCIAS

- AFKHAMI, A.; MOOSAVI, R. Adsorptive removal of Congo red, a carcinogenic textile dye, from aqueous solutions by maghemite nanoparticles. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, n. 1–3, p. 398–403, 2010.
- AGHABABAIE, M.; BEHESHTI, M.; RAZMJOU, A. Food and Bioproducts Processing Covalent immobilization of *Candida rugosa* lipase on a novel functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> SiO<sub>2</sub> dip-coated nanocomposite membrane. **Food and Bioproducts Processing**, v. 100, p. 351–360, 2016.
- AMSTAD, E. ZURCHER, S., MASHAGHI, A., WONG, J. Y., TEXTOR, M., & REIMHULT, E. Surface functionalization of single superparamagnetic iron oxide nanoparticles for targeted Magnetic resonance imaging. **Small**, v. 5, n. 11, p. 1334–1342, 2009.
- APHA/AWWA/WEF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. **Standard Methods**, p. 541, 2012.
- BELTRÁN-HEREDIA, J.; SÁNCHEZ-MARTÍN, J., MUNOZ-SERRANO, A., & PERES, J. A Towards overcoming TOC increase in wastewater treated with *Moringa oleifera* seed extract. **Chemical Engineering Journal**, v. 188, p. 40–46, 2012.
- BERGAMASCO, R. KONRADT-MORAES, L. C., VIEIRA, M. F., FAGUNDES-KLEN, M. R., & VIEIRA, A. M. S. Performance of a coagulation – ultrafiltration hybrid process for water supply treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 166, p. 483–489, 2011.
- BHATIA, S.; OTHMAN, Z.; AHMAD, A. L. Pretreatment of palm oil mill effluent (POME) using *Moringa oleifera* seeds as natural coagulant. **Journal of Hazardous Materials**, v. 145, p. 120–126, 2007.
- BHAUMIK, M. et al. Polyaniline nanofibers as highly effective re-usable adsorbent for removal of reactive black 5 from aqueous solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 466, p. 442–451, 2016.
- BONGIOVANI, M. C. et al. Removal of natural organic matter and trihalomethane minimization by coagulation/flocculation/filtration using a natural tannin. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 12, p. 5406–5415, 2016.
- BRIAN, G. e r g a m o n. **Water Research**, v. 10, p. 703–710, 1995.
- CARVALHO, M. S. ALVES, B. R. R., SILVA, M. F., BERGAMASCO, R., CORAL, L. A., & BASSETTI, F. J. CaCl<sub>2</sub> applied to the extraction of *Moringa oleifera* seeds and the use for *Microcystis aeruginosa* removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 304, p. 469–475, 2016.
- CHOY, S. Y. PRASAD, K. N., WU, T. Y., RAGHUNANDAN, M. E., & RAMANAN, R. N. Performance of conventional starches as natural coagulants for turbidity removal. **Ecological Engineering**, v. 94, p. 352–364, 2016.
- CONSTAPEL, M. SCHELLENTRÄGER, M., MARZINKOWSKI, J. M., & GÄB, S. Degradation of reactive dyes in wastewater from the textile industry by ozone: Analysis of the products by accurate masses. **Water Research**, v. 43, n. 3, p. 733–743, 2009.
- DANEV, R.; NAGAYAMA, K. Transmission electron microscopy with Zernike phase plate. **Ultramicroscopy**, v. 88, n. 4, p. 243–252, 2001.
- DIMER, F. A. FRIEDRICH, R. B., BECK, R. C. R., GUTERRES, S. S., & POHLMANN, A. R. Impactos da nanotecnologia na saúde: produção de

medicamentos. **Quimica Nova**, v. 36, n. 10, p. 1520–1526, 2013.

DUMAN, O. TUNÇ, S., BOZOĞLAN, B. K., & POLAT, T. G Removal of triphenylmethane and reactive azo dyes from aqueous solution by magnetic carbon nanotube carrageenan-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 687, p. 370–383, 2016.

EL-GOHARY, F.; TAWFIK, A.; MAHMOUD, U. Comparative study between chemical coagulation/precipitation (C/P) versus coagulation/dissolved air flotation (C/DAF) for pre-treatment of personal care products (PCPs) wastewater. **Desalination**, v. 252, n. 1–3, p. 106–112, 2010.

JUNIOR, O. M. C., STRÖHER, A. P., DE BARROS, M. A. S. D., & PEREIRA, N. C. Caracterização e Otimização do Tratamento de Efluente Têxtil por Coagulação-Floculação Utilizando Coagulante Natural Tanino. **RECEN-Revista Ciências Exatas e Naturais**, 14(1), 79-90. 2012.

FORGACS, E.; CSERHÁTI, T.; OROS, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: A review. **Environment International**, v. 30, n. 7, p. 953–971, 2004.

GALLÃO, M. I.; DAMASCENO, L. F.; BRITO, E. S. Avaliação química e estrutural da semente de moringa. **Revista Ciência Agronômica**, v. 37, n. 1, p. 106–9, 2006.

GHEBREMICHAEL, K. A. GUNARATNA, K. R., HENRIKSSON, H., BRUMER, H., & DALHAMMAR, G. A simple purification and activity assay of the coagulant protein from Moringa oleifera seed. v. 39, p. 2338–2344, 2005.

GILPAVAS, E.; DOBROSZ-GOMEZ, I.; GOMEZ-GARCIA, MENENGEL. Coagulation-flocculation sequential with Fenton or Photo-Fenton processes as an alternative for the industrial textile wastewater treatment. **Journal of Environmental Management**, v. 191, p. 189–197, 2017.

HAJDUOVÁ, J., UCHMAN, M., ŠAFARÍK, I., ŠAFARÍKOVÁ, M., ŠLOUF, M., PISPAS, S., & ŠTĚPÁNEK, M. Aggregation of superparamagnetic iron oxide nanoparticles in dilute aqueous dispersions: Effect of coating by double-hydrophilic block polyelectrolyte. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 483, p. 1–7, 20 out. 2015.

HAO, T. YANG, C., RAO, X., WANG, J., NIU, C., & SU, X. Facile additive-free synthesis of iron oxide nanoparticles for efficient adsorptive removal of Congo red and Cr(VI). **Applied Surface Science**, v. 292, n. 3, p. 174–180, 2014.

HESSEL, C., ALLEGRE, C., MAISSEU, M., CHARBIT, F., & MOULIN, P. Guidelines and legislation for dye house effluents. **Journal of Environmental Management**, v. 83, n. 2, p. 171–180, 1 abr. 2007.

HU, E. SHANG, S., TAO, X. M., JIANG, S., & CHIU, K. L. Regeneration and reuse of highly polluting textile dyeing effluents through catalytic ozonation with carbon aerogel catalysts. **Journal of Cleaner Production**, v. 137, p. 1055–1065, 2016.

INVERNIZZI, G. PAPAEO, E., SABATE, R., & VENTURA, S. Protein aggregation: Mechanisms and functional consequences. **International Journal of Biochemistry and Cell Biology**, v. 44, n. 9, p. 1541–1554, 2012.

KATAYON, S. NG, S. C., JOHARI, M. M., & GHANI, L. A. Preservation of coagulation efficiency of Moringa oleifera, a natural coagulant. **Biotechnology and Bioprocess Engineering**, v. 11, n. 6, p. 489–495, 2006.

KHALIL, M. I. Co-precipitation in aqueous solution synthesis of magnetite nanoparticles using iron ( III ) salts as precursors. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 8, n. 2, p. 279–284, 2015.

KIM, T. Park, C., Yang, J., & Kim, S. Comparison of disperse and reactive dye

removals by chemical coagulation and Fenton oxidation. v. 112, p. 95–103, 2004.

KONSTANTINOU, I. K.; ALBANIS, T. A. TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations: A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 49, n. 1, p. 1–14, 2004.

KOYUNCU, I. Reactive dye removal in dye/salt mixtures by nanofiltration membranes containing vinylsulphone dyes: Effects of feed concentration and cross flow velocity. **Desalination**, v. 143, n. 3, p. 243–253, 2002.

KWAAMBWA, H. M. HELLSING, M. S., RENNIE, A. R., & BARKER, R. Journal of Colloid and Interface Science Interaction of Moringa oleifera seed protein with a mineral surface and the influence of surfactants. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 448, p. 339–346, 2015.

LAURETH, W. C.; INVERNIZZI, N. Educando a força de trabalho em nanotecnologia no Brasil: demandas da indústria e oferta das universidades. **Educating nanotechnology workforce in Brazil: companies demands and university supply.**, v. 34, n. 2, p. 205–216, 2012.

LEE, J. W. CHOI, S. P., THIRUVENKATACHARI, R., SHIM, W. G., & MOON, H. Evaluation of the performance of adsorption and coagulation processes for the maximum removal of reactive dyes. **Dyes and Pigments**, v. 69, n. 3, p. 196–203, 2006.

LI, H., LIU, S., ZHAO, J., & FENG, N. Removal of reactive dyes from wastewater assisted with kaolin clay by magnesium hydroxide coagulation process. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 494, p. 222–227, 5 abr. 2016.

LIANG, C. Z. Sun, S. P., Li, F. Y., Ong, Y. K., & Chung, T. S. Treatment of highly concentrated wastewater containing multiple synthetic dyes by a combined process of coagulation/flocculation and nanofiltration. **Journal of Membrane Science**, v. 469, p. 306–315, 2014.

LUO, P. ZHAO, Y., ZHANG, B., LIU, J., YANG, Y., & LIU, J.. Study on the adsorption of Neutral Red from aqueous solution onto halloysite nanotubes. **Water Research**, v. 44, n. 5, p. 1489–1497, 2010.

MADRONA, G. S. et al. Study of the effect of Saline solution on the extraction of the Moringa oleifera seed's active component for water treatment. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 211, n. 1–4, p. 409–415, 2010.

MAHDAVI, M. AHMAD, M. B., HARON, M. J., NAMVAR, F., NADI, B., RAHMAN, M. Z. A., & AMIN, J. Synthesis, surface modification and characterisation of biocompatible magnetic iron oxide nanoparticles for biomedical applications. **Molecules**, v. 18, n. 7, p. 7533–7548, 2013.

MAHMOUDI, M. SANT, S., WANG, B., LAURENT, S., & SEN, T. Superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs): Development, surface modification and applications in chemotherapy. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 63, n. 1–2, p. 24–46, 2011.

MERIÇ, S.; KAPTAN, D.; ÖLMEZ, T. Color and COD removal from wastewater containing Reactive Black 5 using Fenton's oxidation process. **Chemosphere**, v. 54, n. 3, p. 435–441, 2004.

MOREIRA, S.; MILAGRES, A. M. F.; MUSSATTO, S. I. Reactive dyes and textile effluent decolorization by a mediator system of salt-tolerant laccase from *Peniophora cinerea*. **Separation and Purification Technology**, v. 135, n. 1, p. 183–189, 2014.

NATARAJAN, E.; PONNAIAH, G. P. Environmental Nanotechnology , Monitoring

& Management Optimization of process parameters for the decolorization of Reactive Blue 235 dye by barium alginate immobilized iron nanoparticles synthesized from aluminum industry waste. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 7, p. 73–88, 2017.

NDABIGENGESERE, A.; SUBBA NARASIAH, K. Quality of water treated by coagulation using Moringa oleifera seeds. **Water Research**, v. 32, n. 3, p. 781–791, 1998.

NKUKWANA, T. T. MUCHENJE, V., MASIKA, P. J., HOFFMAN, L. C., DZAMA, K., & DESCALZO, A. M Fatty acid composition and oxidative stability of breast meat from broiler chickens supplemented with Moringa oleifera leaf meal over a period of refrigeration. **Food Chemistry**, v. 142, p. 255–261, 2014.

NORDMARK, B. A.; PRZYBYCIEN, T. M.; TILTON, R. D. Comparative coagulation performance study of Moringa oleifera cationic protein fractions with varying water hardness. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 4, p. 4690–4698, 2016.

OKOLI, C. BOUTONNET, M., JÄRÅS, S., & RAJARAO-KUTTUVA, G. Protein-functionalized magnetic iron oxide nanoparticles : time efficient potential-water treatment. **Journal of Nanoparticle**, v. 14, p. 1194, 2012.

OKUDA, T. BAES, A. U., NISHIJIMA, W., & OKADA, M. Coagulation mechanism of salt solution-extracted active component in Moringa oleifera seeds. **Water Research**, v. 35, n. 3, p. 830–834, 2001.

PRASAD, R. K. Color removal from distillery spent wash through coagulation using Moringa oleifera seeds: Use of optimum response surface methodology. **Journal of Hazardous Materials**, v. 165, n. 1–3, p. 804–811, 2009.

QADRI, S.; GANOE, A.; HAIK, Y. Removal and recovery of acridine orange from solutions by use of magnetic nanoparticles. **Journal of Hazardous Materials**, v. 169, n. 1–3, p. 318–323, 2009.

RASHAD, M. M. EL-SAYED, H. M., RASLY, M., & NASR, M. I. Journal of Magnetism and Magnetic Materials Induction heating studies of magnetite nanospheres synthesized at room temperature for magnetic hyperthermia. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 324, n. 23, p. 4019–4023, 2012.

RENAULT, F, SANCEY, B., BADOT, P. M., & CRINI, G. Chitosan for coagulation/flocculation processes - An eco-friendly approach. **European Polymer Journal**, v. 45, n. 5, p. 1337–1348, 2009.

REZENDE, D. Nishi, L., Coldebella, P. F., Silva, M. F., Vieira, M. F., Vieira, A. & Fagundes-Klen, M. R. Groundwater nitrate contamination: Assessment and treatment using Moringa oleifera Lam. seed extract and activated carbon filtration. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 94, n. 4, p. 725–732, 2016.

ROBINSON, T. MCMULLAN, G., MARCHANT, R., & NIGAM, P. Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative **Bioresource Technology**, 2001.

SADRI MOGHADDAM, S.; ALAVI MOGHADDAM, M. R.; ARAMI, M. Coagulation/flocculation process for dye removal using sludge from water treatment plant: Optimization through response surface methodology. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, n. 1–3, p. 651–657, 2010.

SAEEDI, M.; VAHIDI, O.; BONAKDAR, S. Synthesis and characterization of glycyrrhizic acid coated iron oxide nanoparticles for hyperthermia applications. **Materials Science & Engineering C**, v. 77, p. 1060–1067, 2017.

SANTOS, F. S.; YOKOYAMA, L.; FONSECA, F. V. Utilização de nanopartículas de ferro zero na degradação do corante reativo RED 243. v. 9, n. 2, p. 3–12, 2016.

SANTOS, T. R. T. SILVA, M. F., NISHI, L., VIEIRA, A. M., KLEIN, M. R., ANDRADE, M. B., ... & BERGAMASCO, R. Development of a magnetic coagulant based on Moringa oleifera seed extract for water treatment. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 8, p. 7692–7700, 2016.

ŞENGİL, I. A.; ÖZACAR, M. The decolorization of C.I. Reactive Black 5 in aqueous solution by electrocoagulation using sacrificial iron electrodes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, n. 2–3, p. 1369–1376, 2009.

SHI, K.; ZHITOMIRSKY, I. Influence of chemical structure of dyes on capacitive dye removal from solutions. **Electrochimica Acta**, v. 174, p. 588–595, 2015.

SOTO, F. R. M. FONSECA, Y. S., RISSETO, M. R., AZEVEDO, S. S. D., ARINI, M. D. L. B., RIBAS, M. A., ... & MARCHETTE, D. S. Monitoramento da qualidade da água de poços rasos de escolas públicas da zona rural do Município de Ibiuna/SP: parâmetros microbiológicos, físico-químicos e fatores de risco ambiental. **Rev. Inst. Adolfo Lutz**, v. 65, n. 2, p. 106–111, 2006.

TANHAEI, B. AYATI, A., LAHTINEN, M., & SILLANPÄÄ, M. Preparation and characterization of a novel chitosan/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/magnetite nanoparticles composite adsorbent for kinetic, thermodynamic and isotherm studies of Methyl Orange adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 259, p. 1–10, 2015.

TAVARES, S.; PEREIRA, J. Physical and chemical characteristics of the mucilage of lyophilized yam. **Ciênc. agrotec**, v. 35, p. 973–979, 2011.

TEJA, A. S.; KOH, P. Y. Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles. **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**, v. 55, n. 1–2, p. 22–45, 2009.

ULLAH, A. MARIUTTI, R. B., MASOOD, R., CARUSO, I. P., COSTA, G. H. G., DE FREITA, C. M., & ARNI, R. K. Crystal structure of mature 2S albumin from Moringa oleifera seeds. **Biochemical and Biophysical Research Communications**, v. 468, n. 1–2, p. 365–371, 2015.

VARGAS, J. M. NUNES, W. C., SOCOLOVSKY, L. M., KNOBEL, M., & ZANCHET, D. Effect of dipolar interaction observed in iron-based nanoparticles. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 72, n. 18, p. 2–7, 2005.

VERMA, A. K.; DASH, R. R.; BHUNIA, P. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. **Journal of Environmental Management**, v. 93, n. 1, p. 154–168, 2012.

VLAEV, L. PETKOV, P., DIMITROV, A., & GENIEVA, S. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers Cleanup of water polluted with crude oil or diesel fuel using rice husks ash. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 42, n. 6, p. 957–964, 2011.

WANG, X. WANG, P., MA, J., LIU, H., & NING, P. Synthesis, characterization, and reactivity of cellulose modified nano zero-valent iron for dye discoloration. **Applied Surface Science**, v. 345, p. 57–66, 2015.

WU, W.; HE, Q.; JIANG, C. Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis and surface functionalization strategies. **Nanoscale Research Letters**, v. 3, n. 11, p. 397–415, 2008.

ZHANG, Y.; KOHLER, N.; ZHANG, M. Surface modification of superparamagnetic magnetite nanoparticles and their intracellular uptake.

**Biomaterial**, v. 23, p. 1553–1561, 2002.

HELLSING, M. S. KWAAMBWA, H. M., NERMARK, F. M., NKOANE, B. B., JACKSON, A. J., WASBROUGH, M. J. RENNIE, A. R. Structure of flocs of latex particles formed by addition of protein from Moringa seeds. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 460, p. 460-467, 2014.

LAU Y. Y., Wong, Y. S., Teng, T. T., Morad, N., Rafatullah, M., Ong, S. A. Coagulation-flocculation of azo dye Acid Orange 7 with green refined laterite soil. **Chemical Engineering Journal**, v. 246, p. 383-390, 2014.

Teh, C. Y., Budiman, P. M., Shak, K. P. Y., & Wu, T. Y. Recent advancement of coagulation–flocculation and its application in wastewater treatment. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 55(16), 4363-4389, 2016.

HOUSHIAR, M., ZEBHI, F., RAZI, Z. J., ALIDOUST, A., ASKARI, Z. Synthesis of cobalt ferrite (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles using combustion, coprecipitation, and precipitation methods: a comparison study of size, structural, and magnetic properties. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 371, 43-48, 2014.