

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO “STRICTO SENSU” EM
ENGENHARIA QUÍMICA – NÍVEL DE MESTRADO

**ESTUDO DA EFICIÊNCIA DA TRATABILIDADE DE EFLUENTES DE CIP DA
INDÚSTRIA DE PRODUTOS LÁCTEOS**

CARINA CONTINI TRIQUES

TOLEDO - PR - BRASIL

Fevereiro de 2019

CARINA CONTINI TRIQUES

**ESTUDO DA EFICIÊNCIA DA TRATABILIDADE DE EFLUENTES DE CIP DA
INDÚSTRIA DE PRODUTOS LÁCTEOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em **Monitoramento e Controle Ambiental**

Orientador: Prof. Dra. Márcia Regina Fagundes Klen
Co-orientador: Prof. Dr. Pedro Yahico Ramos Suzaki

TOLEDO - PR - BRASIL

Fevereiro de 2019

Agradecimentos

Agradeço imensamente à Deus, por ser tão bom comigo, ouvindo minhas orações e colocando pessoas maravilhosas na minha vida;

Aos meus amados pais, por acreditarem em mim e nas minhas decisões, por toda ajuda e carinho;

Aos meus irmãos e melhores amigos, Paty e Gu, pelos conselhos, confidências e parceria;

Ao Nelson, pelo companheirismo, paciência e incentivo;

À Mi, pela amizade genuína, por sempre ter uma palavra de apoio e uma história para eu rir;

À minha orientadora Dra. Marcia Regina Fagundes Klen, pela orientação desde o início da graduação; pelo incentivo, confiança, ajuda e dedicação. Ao meu coorientador Dr. Pedro Yahico Ramos Suzaki, que também sempre me auxiliou, desde a graduação, pela paciência e ajuda. Meus grandes exemplos de profissionais, obrigada pelos ensinamentos;

Aos professores Dr. Edson Antonio da Silva, Dr. Fernando Palu e Dr. Fernando Borba pelas contribuições na etapa da qualificação e defesa; e a todos os professores do Programa;

À Dra. Dalila Maria Formentini Schmitt, pelas contribuições e preocupação em fazer este estudo dar certo;

Ao acadêmico Felipe d'Avila, pela ajuda na parte experimental;

Ao Gustavo Afonso Pisano Mateus, pela ajuda na parte experimental com nanopartículas, pelas contribuições, sugestões e paciência;

À professora Dra. Rosangela Bergamasco, por disponibilizar o Laboratório na UEM para os experimentos com nanopartículas;

À empresa Sooro de Marechal Cândido Rondon, pelo fornecimento do efluente utilizado; em especial aos funcionários Alessandro e Luiz, pela gentileza e solicitude;

À empresa Lacto Bom de Toledo e funcionária Tatiane, pelo fornecimento do efluente e disponibilidade;

Aos funcionários da Unioeste, em especial Cleusa, Anna, Mariane, Ângela e Leandro, pela disponibilidade e auxílio;

Às colegas de mestrado e amigas, Camila, Brunas, Isa, Marina, pela ajuda, motivação e descontração;

Às minhas queridas amigas, Ana, Lo, Su e Ju, pela amizade de anos;

À Capes – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior e ao CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pelo suporte financeiro.

Meus sinceros agradecimentos!

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

“Ainda que tivesse o dom de profecia, e conhecesse todos os mistérios e toda a ciência, e ainda que tivesse toda a fé, de maneira tal que transportasse os montes, e não tivesse amor, nada seria”.

01 Coríntios 13:2

Sumário

1	Introdução	1
1.1	Objetivos específicos	2
2	Revisão Bibliográfica	4
2.1	Água	4
2.1.1	Padrões de lançamento de efluentes e de reuso de água	4
2.1.2	Ecotoxicidade de Efluentes	7
2.2	Leite	8
2.3	Soro de Leite	9
2.3.1	Processamento do Soro de Leite	10
2.4	Sistema Cleaning-in-Place (CIP)	11
2.5	Águas Residuais da Indústria de Laticínios.....	13
2.6	Tratamentos para as Águas Residuais da Indústria de Laticínios	14
2.7	Coagulação e Floculação	15
2.7.1	Mecanismos da Coagulação	17
2.7.2	Coagulantes	17
2.8	<i>Moringa oleífera</i> Lam.....	19
2.8.1	<i>Moringa</i> em Combinação com nanopartículas magnéticas	20
2.9	A Alga <i>Sargassum filipendula</i>	22
2.10	Estudos recentes de tratamentos de efluentes lácteos	24
3	Materiais e Métodos.....	29
3.1	Coleta e Caracterização do Efluente	29
3.2	Experimentos de Coagulação / Floculação / Sedimentação	30
3.2.1	Coagulação / Floculação / Sedimentação com Alginato	31
3.2.2	Coagulação / Floculação / Sedimentação com Sementes de <i>Moringa</i>	32
3.2.3	Coagulação / Floculação / Sedimentação com Bionanopartículas – Nanopartículas de magnetita combinadas com extrato de <i>Moringa</i>	33
3.2.4	Avaliação da ação coagulante	36
3.2.5	Potencial Zeta	36
3.3	Coagulação / Floculação / Sedimentação nas melhores condições utilizando os coagulantes <i>Moringa</i> e bionanopartículas.....	37
3.3.1	Bioensaios de fitotoxicidade com sementes de alface (<i>Lactuca sativa</i>).....	37
3.3.2	Caracterização dos lodos gerados nos diferentes processos estudados	38
3.4	Análise Estatística	39
4	Resultados e Discussão.....	40
4.1	Caracterização do Efluente.....	40

4.2 Coagulação / Flocculação / Sedimentação com Alginato	42
4.2.1 Rendimento da Extração do Alginato	42
4.2.2 Testes Preliminares	43
4.3 Coagulação / Flocculação / Sedimentação com Sementes de Moringa.....	44
4.3.1 Testes Preliminares	44
4.3.2 Variação da Concentração do Sal.....	51
4.3.3 Teste Cinético de Sedimentação.....	52
4.4 Coagulação / Flocculação / Sedimentação com Bionanopartículas.....	53
4.4.1 Caracterização da Morfologia das Nanopartículas de magnetita	53
4.4.2 Testes Preliminares	56
4.4.3 Testes Cinético de Sedimentação	59
4.4.4 Regeneração das Nanopartículas super paramagnéticas.....	60
4.5 Avaliação da ação coagulante	61
4.6 Potencial Zeta	62
4.7 Coagulação / Flocculação / Sedimentação nas melhores condições utilizando os coagulantes Moringa e bionanopartículas.....	65
4.7.1 Bioensaios de fitotoxicidade com sementes de alface (<i>Lactuca sativa</i>).....	67
4.7.2 Caracterização dos Lodos gerados no processo de Coagulação / Flocculação / Sedimentação com Moringa e com Bionanopartículas	70
4.8 Comparação com a Literatura	75
5 Conclusão	77
6 Sugestões para Trabalhos Futuros.....	78
7 Referências Bibliográficas.....	79

Índice de Ilustrações

Figura 2. 1. Morfologia da semente e da planta da alface <i>Lactuca sativa</i> L. (SOBRERO & RONCO, 2004).....	8
Figura 2. 2. Processos mais comuns na indústria de processamento do soro (http://www.evapodry.com/powder-and-lactose-plant.html).	11
Figura 2. 3. CIP tradicional (traduzido e adaptado de: SUÁREZ et al., 2012).	12
Figura 2. 4. Fontes de efluentes nas várias etapas de processamento do leite. DS – Detergentes e Desinfetantes, AL – Água de Lavagem, V – Vapor, AR – Água de Resfriamento e EF – Efluente. Traduzido e Adaptado de: SHETE & SHINKAR (2013)..	13
Figura 2. 5. Vantagens dos coagulantes naturais com relação aos coagulantes químicos. Traduzido e adaptado de: CHOY <i>et al.</i> , 2014.	18
Figura 2. 6. Estrutura química dos blocos G, blocos M e blocos alternados do alginato (LEE & MOONEY, 2012).....	23
Figura 4. 1. Resultados de remoção de turbidez e cor em diferentes concentrações de Moringa extraída com NaCl e diferentes pHs. Legenda: A presença de letras diferentes indica tratamentos diferentes entre si estatisticamente (p-valor < 0,05).....	46
Figura 4. 2. Resultados de remoção de turbidez e cor em diferentes concentrações de Moringa extraída com KCl e diferentes pHs. Legenda: A presença de letras diferentes indica tratamentos diferentes entre si estatisticamente (p-valor < 0,05).	47
Figura 4. 3. Resultados de remoção de turbidez e cor em diferentes concentrações de Moringa extraída com MgCl ₂ e diferentes pHs. Legenda: A presença de letras diferentes indica tratamentos diferentes entre si estatisticamente (p-valor < 0,05).	48
Figura 4. 4. Resultados de remoção de turbidez e cor em diferentes concentrações de Moringa extraída com CaCl ₂ e diferentes pHs. Legenda: A presença de letras diferentes indica tratamentos diferentes entre si estatisticamente (p-valor < 0,05).	49
Figura 4. 5. Remoções de turbidez e cor variando a concentração do CaCl ₂ utilizado no preparo do coagulante de Moringa.....	51
Figura 4. 6. Remoção da turbidez e da cor com relação ao tempo de sedimentação na concentração de Moringa de 1000 mg L ⁻¹ preparado com solução 0,4 M de CaCl ₂	52
Figura 4. 7. A) MET das nanopartículas de magnetita e B) MET das nanopartículas funcionalizadas com Moringa extraída com CaCl ₂	54
Figura 4. 8. Espectro FTIR das nanopartículas de ferro.	55
Figura 4. 9. Padrão de difração de raio-X das nanopartículas de ferro.....	56
Figura 4. 10. Remoções de turbidez e cor utilizando bionanopartícula (Moringa+Nanopartículas de Ferro) no pH do efluente a esquerda e em pH 9 a direita. Legenda: A presença de letras diferentes indica tratamentos diferentes entre si estatisticamente (p-valor < 0,05).....	57
Figura 4. 11. Remoções de turbidez e cor utilizando diferentes concentrações da solução de CaCl ₂ para extração dos compostos ativos.	58
Figura 4. 12. Teste cinético de sedimentação utilizando as bionanopartículas na concentração de 50 mg (para 20 mL) com extrato de Moringa a 1000 mg L ⁻¹ extraído com CaCl ₂ 0,4 M.	59

Figura 4. 13. Resultados de remoção de turbidez e cor reutilizando as nanopartículas de ferro na condição de 1000 mg L ⁻¹ de Moringa extraída com solução de CaCl ₂ 0,4 M e 50 mg de nanopartículas/20 mL de coagulante.	61
Figura 4. 14. Potencial zeta do efluente, do coagulante de Moringa extraído com CaCl ₂ e com KCl em diferentes pH.	63
Figura 4. 15. Comprimento do hipocótilo das alfaces nas 3 amostras em 5 diluições. Legenda: A presença de letras diferentes indica tratamentos diferentes entre si estatisticamente (p-valor < 0,05).....	68
Figura 4. 16. Comprimento da radícula das alfaces nas 3 amostras em 5 diluições. Legenda: A presença de letras diferentes indica tratamentos diferentes entre si estatisticamente (p-valor < 0,05).....	68
Figura 4. 17. Espectros de FTIR dos lodos obtidos nos dois tratamentos, das nanopartículas e das sementes de Moringa.	72
Figura 4. 18. Difratoograma de raio-X dos lodos gerados nos dois tratamentos e das nanopartículas de Fe ₃ O ₄	73
Figura 4. 19. Análise termogravimétrica dos lodos obtido através dos dois tratamentos e análise termogravimétrica diferencial (A esquerda o lodo obtido no tratamento com Mo e a direita o lodo obtido no tratamento com BioNP).	74

Índice de Tabelas

Tabela 2. 1. Padrões e condições estabelecidos pelo CONAMA e pela NBR 13969/1997 para o lançamento de efluentes.	5
Tabela 2. 2. Parâmetros de reuso de água.	6
Tabela 2. 3. Composição média do leite (VALSECHI, 2001).	9
Tabela 2. 4. Componentes do soro do queijo (PRAZERES et al., 2012).	10
Tabela 3. 1. Métodos e equipamentos utilizados na caracterização do efluente.	30
Tabela 3. 2. Sais de extração e concentração do coagulante Moringa utilizados nos testes preliminares.	33
Tabela 3. 3 Concentração correspondente de nanopartícula no efluente a ser tratado.	35
Tabela 3. 4 Condições dos ensaios para estudar os componentes do processo separadamente.	36
Tabela 4. 1 Caracterização do efluente e comparação com literatura.	40
Tabela 4. 2. Quantificação de íons presentes no efluente de CIP lácteo pela técnica TXRF.	41
Tabela 4. 3. Rendimento das extrações de alginato do presente estudo e outros da literatura.	42
Tabela 4. 4. Remoções de turbidez e cor obtidas com o coagulante alginato.	43
Tabela 4. 5. Remoções de turbidez e cor para o coagulante de Moringa extraído em meio aquoso.	45
Tabela 4. 6. Comparação dos tempos de sedimentação deste estudo e da literatura para tratamento de efluentes lácteos com Coagulação/Floculação/Sedimentação.	53
Tabela 4. 7. Tempos de sedimentação encontrados na literatura quando se utiliza as nanopartículas funcionalizadas com extrato de Moringa para diversos efluentes.	60
Tabela 4. 8. Remoção dos parâmetros na melhor condição de tratamento com o coagulante de Moringa e com as bionanopartículas.	65
Tabela 4. 9. Quantificação de íons presentes no efluente de CIP lácteo bruto e tratado quantificados pela técnica TXRF.	66
Tabela 4. 10. Valores de germinação absoluta e índice de crescimento relativo sem tratamento e tratado com sementes de Moringa e com Bionanopartículas.	69
Tabela 4. 11. Tamanhos de partícula do sobrenadante e do lodo obtidos após o tratamento nas melhores condições com sementes de Moringa e com Bionanopartículas.	70
Tabela 4. 12. Volumes, conteúdo de água e massas secas dos lodos.	71
Tabela 4. 13. Comparação os tratamentos deste estudo e tratamentos da literatura para efluentes lácteos.	75

Lista de Abreviaturas e Siglas

- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
- ANOVA – Análise de Variância
- BioNP – Bionanopartículas (Nanopartículas funcionalizadas com extrato de Moringa)
- C/F/S – Coagulação/Floculação/Sedimentação
- CE50 – Concentração Efetiva Mediana
- CIP – Cleaning in Place
- CL50 – Concentração Letal Mediana
- CME – Campo Magnético Externo
- COD – Carbono Orgânico Dissolvido
- CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente
- COT – Carbono Orgânico Total
- DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio
- DRX – Difractometria de Raio-X
- DTG – Análise Termogravimétrica Diferencial
- DQO – Demanda Química de Oxigênio
- GA – Germinação Absoluta
- FTIR - Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
- ICR – Índice de Crescimento Relativo
- MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão
- MO – *Moringa oleífera*
- NMP – Número mais provável
- NTU – Unidade Nefelométrica de Turbidez
- RPM – Rotação por minuto
- TGA – Análise Termogravimétrica
- TP – Tamanho de Partícula
- TXRF – Técnica de Fluorescência de Raio-X por Reflexão Total

ESTUDO DA EFICIÊNCIA DA TRATABILIDADE DE EFLUENTES DE CIP DA INDÚSTRIA DE PRODUTOS LÁCTEOS

AUTOR: CARINA CONTINI TRIQUES

ORIENTADOR: PROF. DRA. MARCIA REGINA FAGUNDES KLEN

COORIENTADOR: PROF. DR. PEDRO YAHICO RAMOS SUZAKI

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, defendida em 28 de fevereiro de 2019. 90 p.

RESUMO

O efluente proveniente do CIP, sistema de higienização, representa uma grande parcela do total de águas residuárias dos laticínios. Além disso, podem ser muito poluentes devido à alta carga orgânica característica dessas indústrias e aos produtos químicos utilizados. Uma das alternativas para o seu tratamento, vantajosa pela simplicidade, é a coagulação e a floculação. Coagulantes naturais vêm recebendo atenção por serem menos onerosos e tóxicos que os convencionais inorgânicos. Dessa forma, estudou-se a coagulação e a floculação utilizando o alginato extraído da alga *Sargassum filipendula*, a semente da *Moringa oleifera* Lam e as nanopartículas magnéticas de ferro funcionalizadas com extrato de Moringa como coagulantes para a remoção de cor e turbidez. O estudo do coagulante alginato envolveu diversas concentrações em 3 pHs. Para o coagulante de sementes de Moringa, investigou-se o uso de diferentes sais (NaCl, KCl, MgCl₂ e CaCl₂) no seu preparo em comparação ao seu extrato em meio aquoso no pH 9 e no pH natural do efluente. Verificou-se a influência da concentração de sal no preparo do extrato e, por fim, investigou-se a cinética de sedimentação na melhor condição obtida. As nanopartículas de ferro foram sintetizadas e então funcionalizadas com o melhor extrato obtido para as sementes de Moringa e tiveram seu estudo semelhante aos das sementes propriamente ditas. O alginato e

o extrato aquoso de Moringa não foram satisfatórios. Dentre os sais de extração, o que proporcionou melhores resultados foi o cloreto de cálcio, utilizado nas etapas subsequentes. Alcançou-se resultados de 92% de remoção de turbidez e 86% de remoção de cor com concentração de Moringa de 1000 mg L^{-1} extraída com solução 0,4 M, de CaCl_2 com 60 minutos de sedimentação. Em condições iguais de concentração, acrescido de nanopartículas (50 mg para cada 20 mL de extrato de Moringa) e sedimentação em campo magnético externo, obteve-se resultados semelhantes de remoções de turbidez e cor, 88% e 89%, respectivamente, em apenas 7 minutos de sedimentação. Os bioensaios de fitotoxicidade com o bioindicador *Lactuca sativa* demonstraram que o tratamento não altera a toxicidade do efluente. Dessa forma, concluiu-se que as nanopartículas funcionalizadas com extrato de Moringa salina em CaCl_2 representam um eficiente tratamento primário por proporcionar bons resultados em um tempo muito reduzido de sedimentação, além de ser demonstrado que as nanopartículas podem ser recuperadas após o tratamento pela regeneração do lodo.

Palavras-chave: Coagulação e Floculação, Cleaning-in-place lácteo, *Moringa oleífera*, Nanopartículas de óxido de ferro, Toxicidade.

EFFICIENCY STUDY OF THE TREATABILITY OF THE CIP WASTEWATER FROM DAIRY INDUSTRY

AUTHOR: CARINA CONTINI TRIQUES

SUPERVISOR: PROF. DRA. MARCIA REGINA FAGUNDES KLEN

CO SUPERVISOR: PEDRO YAHICO RAMOS SUZAKI

Master Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; Western Paraná State University; Rua da Faculdade, 645; CEP: 85903-000 - Toledo - PR, Brazil, presented on February, 28th 2019. 90 p.

ABSTRACT

The effluent from the CIP, a sanitation system, represents a large part of the total dairy wastewater. In addition, they can be very polluting due to the high organic load typical from these industries and the chemicals used. One of the alternatives for the treatment, advantageous for its simplicity, is coagulation and flocculation. Natural coagulants have been receiving attention because they are less expensive and toxic than conventional inorganic ones. Thus, coagulation and flocculation were studied using alginate extracted from the algae *Sargassum filipendula*, the seeds from the *Moringa oleifera* Lam and the iron magnetic nanoparticles functionalized with *Moringa* extract as coagulants for the removal of color and turbidity. The study of the alginate coagulant involved several concentrations at 3 pHs. For the *Moringa* seed coagulant, the use of different salts (NaCl, KCl, MgCl₂ and CaCl₂) was investigated in its preparation compared to its aqueous extract at pH 9 and in its natural pH. It was verified the salt concentration in the preparation of the extract and, finally, the sedimentation kinetics was investigated in the best condition obtained. The iron nanoparticles were functionalized with the best extract obtained for the *Moringa* seeds and had their study similar to the seeds themselves. The alginate and the *Moringa* aqueous extract were not satisfactory. Among the extraction salts, the one that provided the best results was

the calcium chloride, used in the subsequent steps. Results of 92% of turbidity removal and 86% of color removal with Moringa concentration of 1000 mg L⁻¹ extracted with 0,4 M solution of CaCl₂ with 60 minutes of sedimentation were achieved. Under similar conditions of concentration, plus 50 mg L⁻¹ of nanoparticles and sedimentation in external magnetic field, similar results of turbidity and color removals, 88% and 89%, respectively, were obtained in only 7 minutes of sedimentation. The phytotoxicity bioassays with the *Lactuca sativa* bioindicator demonstrated that the treatment does not alter the toxicity of the effluent. Thus, it was concluded that the nanoparticles functionalized with Moringa saline extract in CaCl₂ represents an efficient primary treatment because it provides good results in a very short sedimentation time, in addition to being demonstrated that the nanoparticles can be recovered after the treatment by sludge regeneration.

Keywords: Coagulation and Flocculation, Dairy cleaning-in-place, *Moringa oleífera*, Iron oxide nanoparticles, Toxicity.

1 Introdução

A água é um recurso essencial para a sobrevivência humana e para o equilíbrio do planeta. Contudo, vem se tornando escassa devido à poluição e ao uso indevido e exagerado. A fim de amenizar este problema, órgãos regulamentadores impõem condições ao descarte de efluentes das indústrias, exigindo das mesmas tratamentos antes do lançamento nos corpos hídricos.

Dentre as indústrias, as alimentícias são umas das maiores geradoras de efluentes e dentre elas incluem-se os laticínios, que geram em média 2,5 L de água para cada litro de leite produzido (SINGH *et al.*, 2014; SHETE & SHINKAR, 2013). Do total de efluentes gerados em laticínios, 50 a 95% é proveniente da higienização, *cleaning-in-place* (GÉSANGUIZIOU *et al.*, 2002).

O *Cleaning-in-Place* (CIP) é um método eficaz de se realizar a limpeza dos laticínios que utiliza uma mistura de produtos químicos (soluções alcalinas e ácidas), água e calor (SIMEONE *et al.*, 2016). Entretanto, consome muita água, gerando um efluente não biodegradável, devido aos produtos químicos necessários, e com pH variável (1 a 13) (Grasshof 2005 citado por BOYCE & WALSH, 2012; SINGH *et al.*, 2014).

Busca-se, dessa forma, tratamentos eficientes que contornem o problema da poluição que esses efluentes possam causar e que possibilitem o descarte dos mesmos em conformidade com a legislação ou ainda que propiciem o reuso da água em outras atividades do processo. Uma das opções para o tratamento primário é a coagulação e a floculação, um método simples, que consome pouca energia, de baixo custo de implementação e manutenção e muito eficiente (DIF *et al.*, 2013; CHOY *et al.*, 2014).

Este método consiste em adicionar um coagulante que desestabiliza os colóides presentes na água através de uma mistura rápida e, em seguida, promover uma mistura lenta para que os colóides, desestabilizados, possam se agregar uns com os outros e sedimentarem com mais facilidade (RIERA-TORRES *et al.*, 2010).

Os coagulantes mais utilizados são os sais de alumínio e de ferro, contudo, estes apresentam desvantagens, principalmente por estarem associados ao mal de Alzheimer e à demência (RONDEAU *et al.*, 2000; DI BERNARDO & DANTAS, 2005; CHOY *et al.*, 2014).

Os coagulantes naturais, por outro lado, são atóxicos, biodegradáveis, de boa disponibilidade, geram menos lodo e são seguros ao consumo (BRATBY, 2006; CHOY *et al.*, 2014). Dentre eles, destaca-se a semente da *Moringa oleífera* Lam, que foi eficaz no

tratamento de efluentes de diversos casos (BAPTISTA *et al.*, 2015; MATEUS *et al.*, 2017a; FORMENTINI-SCHIMITT *et al.*, 2018). Além do extrato da semente propriamente dita, outra opção eficaz e inovadora é a funcionalização de nanopartículas magnéticas com o coagulante de Moringa, que proporcionam uma sedimentação mais rápida pelo uso de um campo magnético (MATEUS *et al.*, 2018a). Outro coagulante natural que vêm sendo estudado é o alginato, um biopolímero presente em algas marrons (VIJAYARAGHAVAN & YUN, 2008; KLEINÜBING *et al.*, 2013; VIJAYARAGHAVAN & SHANTHAKUMAR, 2015).

Dessa forma, o objetivo deste trabalho é estudar o processo de coagulação e floculação utilizando o alginato de sódio, a semente da *Moringa oleífera* e nanopartículas de óxido de ferro funcionalizadas com extrato de Moringa (bionanopartículas) para o tratamento primário do efluente de CIP de uma indústria láctea.

1.1 Objetivos específicos

O objetivo geral de viabilizar o tratamento das águas geradas no sistema CIP de um laticínio será atingido através das seguintes etapas:

- Caracterizar o efluente proveniente da higienização (realizada em CIP) de uma indústria processadora de soro de leite;
- Realizar a extração do alginato de sódio a partir da alga *Sargassum filipendula* e avaliar sua eficiência como coagulante em diferentes concentrações e pHs;
- Avaliar diferentes extratos de semente de Moringa, obtidos em meio aquoso e em soluções salinas de cloreto de sódio, cloreto de potássio, cloreto de magnésio e cloreto de cálcio, em diferentes concentrações e em dois pHs;
- Avaliar a concentração de sal (cloreto de cálcio) utilizado no preparo do coagulante de semente de Moringa;
- Avaliar a cinética de sedimentação na melhor condição obtida para o coagulante de semente de Moringa;
- Realizar a síntese de nanopartículas de óxido de ferro, caracterizá-las e funcionalizá-las com extrato de semente de Moringa preparado com solução de cloreto de cálcio;
- Avaliar a eficiência das bionanopartículas na coagulação e floculação sob ação de um campo magnético externo em diferentes concentrações de extrato de Moringa e de nanopartículas e em dois pHs;

- Avaliar a variação da concentração do sal cloreto de cálcio na eficiência das nanopartículas de óxido de ferro funcionalizadas com extrato de Moringa;
- Avaliar a cinética de sedimentação na melhor condição obtida para as bionanopartículas;
- Avaliar a possibilidade de reuso das nanopartículas;
- Avaliar o possível mecanismo de coagulação e floculação através do estudo do Potencial Zeta;
- Caracterizar o efluente tratado nas melhores condições obtidas com a semente da Moringa e com as bionanopartículas, avaliar a biotoxicidade através dos organismos testes *Lactuca sativa* e a geração de lodo das propostas desenvolvidas.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Água

A água é essencial; além do seu consumo direto, está presente em várias atividades do cotidiano. Entretanto, apesar de ser um recurso abundante, pode-se aproveitar apenas 0,3% do total de água doce disponível no mundo, tornando-se, assim, limitada para este fim (RICHTER & NETTO, 1991). O Brasil é considerado privilegiado neste quesito, concentrando uma grande parcela da água doce do mundo, 8%. Entretanto, 80% desta encontra-se na Amazônia, que conta com apenas 5% da população do país, sendo, portanto, desigualmente distribuída (DI BERNARDO & DANTAS, 2005).

Além de naturalmente escassa, SILVA *et al.* (2017) citam alguns riscos que agravam este quadro, como o crescimento populacional, a falta de saneamento, o desmatamento e a poluição, que segundo SARKAR *et al.* (2006), cresceu devido ao aumento da industrialização e urbanização. Isso compromete a saúde humana visto que a água é um meio de transmissão de doenças. Por exemplo, o índice de mortalidade infantil do Brasil é um dos mais elevados do continente, sendo um dos motivos para isso a fragilidade dos sistemas de saneamento (DANIEL *et al.*, 2001).

2.1.1 Padrões de lançamento de efluentes e de reuso de água

Pela importância da água e impossibilidade de sua substituição, sua escassez e sua má qualidade são preocupações mundiais. Em consideração a isso, órgãos regulamentadores vêm impondo condições às indústrias para que o descarte dos seus resíduos não comprometa a qualidade da água. Sendo assim, o tratamento desta não deve ser realizado apenas quando o intuito é o consumo, mas também ao final de qualquer processo industrial, para que seus despejos estejam em concordância com a legislação ou para que possa ser reutilizada.

Quando se busca o lançamento de efluentes, deve-se analisar a legislação vigente. A Tabela 2.1 traz algumas condições e os padrões estabelecidos pelo CONAMA (Conselho Nacional do Meio ambiente) segundo a Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011, para o lançamento de efluentes e pela ABNT na NBR 13969/1997 que trata sobre Unidades de tratamento complementar e disposição final dos efluentes líquidos – Projeto, construção e operação.

Tabela 2. 1. Padrões e condições estabelecidos pelo CONAMA e pela NBR 13969/1997 para o lançamento de efluentes.

Parâmetro	CONAMA	ABNT- galerias de águas pluviais	ABNT – águas superficiais Classe a
pH	5 a 9	6 a 9	6 a 9
Temperatura (°C)	<40	<40	<40
Materiais sedimentáveis (mg L⁻¹)	<1	<0,5	<0,1
Sólidos não filtráveis (mg L⁻¹)	-	<50	<20
Óleos Minerais (mg L⁻¹)	<20	-	-
Óleos Vegetais e Gorduras Animais (mg L⁻¹)	<50	<50 (óleos e graxas)	< 30 (óleos e graxas)
Materiais Flutuantes	Ausência	-	-
DBO (mg L⁻¹)	Remoção mínima de 60%	< 60	<20
DQO (mg L⁻¹)	-	<150	<50
Oxigênio Dissolvido (mg L⁻¹)	-	> 1	>2
Coliformes fecais (NMP/100 mL)	-	< 1000	< 1000
Cloro Residual Livre (mg L⁻¹)	-	< 0,5	-
Nitrogênio Amoniacal (mg L⁻¹)	-	-	<5
Nitrato (mg L⁻¹)	-	-	<20
Fosfato (mg L⁻¹)	-	-	<1

SAUTCHÚK *et al.* (2004), na publicação do manual sobre conservação e reuso da água, citam diversas vantagens esta prática proporciona. Dentre as ambientais, mencionam a redução dos efluentes e da captação de água, possibilitando que ela seja utilizada para outros fins. Sobre as vantagens econômicas tem-se, dentre outros, a redução de custos e estar em conformidade com a lei. Ainda, tem-se as vantagens sociais, como a melhora da imagem da empresa e a ampliação de empregos.

Entretanto, um tratamento que possibilite o reuso da água é muito desafiador, visto que os efluentes não são todos iguais e são necessários tratamentos com tecnologias apropriadas (SARKAR *et al.*, 2006). Ainda, diversos fatores influenciam o reuso, como cálculos econômicos de custo benefício, segurança e aceitação por parte dos usuários (SALGOT *et al.*, 2018).

A Tabela 2.2. apresenta possibilidades de reuso da água e os respectivos parâmetros exigidos.

Tabela 2. 2. Parâmetros de reuso de água.

Parâmetro	Reuso Classe 1 – Lavagem de Carros ¹	Reuso Classe 2 – Lavagens Pisos, calçadas e irrigação de jardins, manutenção de lagos ¹	Reuso Classe 3 - Descarga ¹	Torres de Resfriamento Sem recirculação ²	Torres de Resfriamento Com recirculação ²
DQO (mg L ⁻¹)	-	-	-	<75	<75
pH	6 a 8	-	-	5 a 8,3	6,8 - 7,2
Oxigênio Dissolvido	-	-	-	Presente	-
Sólidos não filtráveis totais (mg L ⁻¹)	-	-	-	<5000	<100
Coliformes fecais (NMP/100mL)	<200	<500	<500	-	<2,2
Cloro residual livre (mg L ⁻¹)	0,5 a 1,5	> 0,5	-	-	-
Turbidez (NTU)	< 5	< 5	< 10	-	-
Sólidos Dissolvidos Totais (mg L ⁻¹)	< 200	-	-	<1000	<500
Cloretos (mg L ⁻¹)	-	-	-	<600	<500
Dureza (mg L ⁻¹)	-	-	-	<850	<650
Alcalinidade (mg L ⁻¹)	-	-	-	<500	<350
Bicarbonato (mg L ⁻¹)	-	-	-	<600	<24
Sulfato (mg L ⁻¹)	-	-	-	<680	<200
Cálcio (mg L ⁻¹)	-	-	-	<200	<50
Magnésio (mg L ⁻¹)	-	-	-	-	<30

¹. ABNT - NBR 13969/1997

². SAUTCHUK *et al.*, 2005

É fundamental para que se aprimore a cultura de conservação da água e para que se atinja uma produção mais sustentável, a cooperação entre as indústrias, a academia e os órgãos regulamentadores (MENESES *et al.*, 2017). Dessa forma, diversos estudos vêm sendo realizados a fim de alcançar as propriedades necessárias e desejáveis para que sua

reutilização seja possível e adequada principalmente na indústria alimentícia, que é uma das maiores geradoras de efluentes (SINGH *et al.*, 2014).

2.1.2 Ecotoxicidade de Efluentes

Os parâmetros físico-químicos não são suficientes para que se saiba os efeitos tóxicos na fauna e na flora dos poluentes que possam ter remanescido no efluente (DE PAULI *et al.*, 2017). Dessa forma, uma análise mais completa consideraria também testes de ecotoxicidade, que consistem em métodos que se utilizam de bioindicadores para avaliar e detectar a capacidade de um agente tóxico de ser ou produzir um efeito nocivo (CONAMA 430/2011).

Geralmente, se utiliza como resposta para a caracterização, a Concentração Letal Mediana (CL50) ou a Concentração Efetiva Mediana (CE50) (DUAN *et al.*, 2018) que representa a concentração que causa letalidade ou imobilidade a 50% dos organismos (no período de exposição e nas condições de ensaio) (CONAMA 430/2011).

A EPA (1996) proporciona uma lista com plantas recomendadas para o uso em testes toxicológicos, são elas: tomate (*Lycopersicon esculentum*), pepino (*Cucumis sativus*), alface (*Lactuca sativa*), soja (*Glycine max*), dentre outros. Entretanto, um organismo muito vantajoso para se obter a resposta toxicológica de efluentes são as sementes de alface (PALÁCIO *et al.*, 2009). Segundo os autores, isso se dá pelo fato destas proporcionarem respostas rápidas a soluções tanto concentradas quanto diluídas.

O teste baseado em sementes de alface se caracteriza como um teste estático de toxicidade severa que consiste em monitorar o desenvolvimento das sementes em seus primeiros dias (120 horas) (AMADO-PIÑA *et al.*, 2017). Segundo SOBRERO & RONCO (2004), os efeitos finais obtidos com esse teste são as inibições do comprimento da radícula e do hipótalo. A EPA (1996) define hipocótilo como sendo a porção do eixo da planta situado entre as folhas da semente e a radícula, e a radícula, por sua vez, como a porção do embrião da planta que se desenvolve na raiz primária. Ambos estão representados na Figura 2.1.

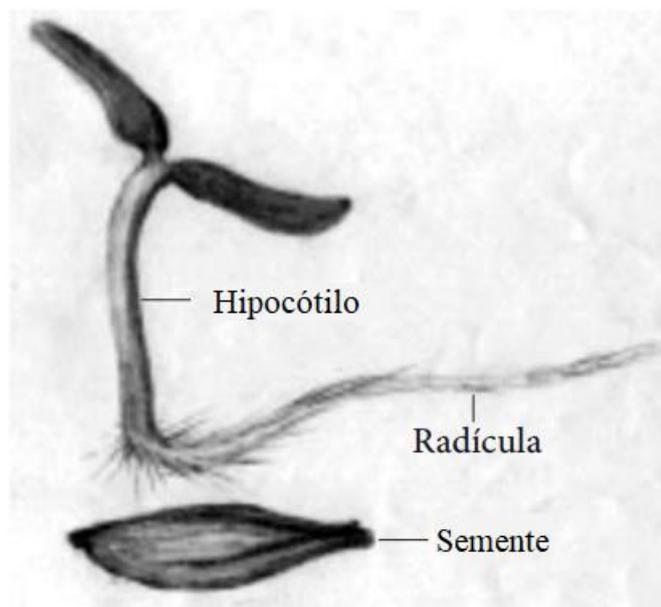


Figura 2. 1. Morfologia da semente e da planta da alface *Lactuca sativa* L. (SOBRERO & RONCO, 2004).

Esse teste é importante pois substâncias tóxicas podem interferir no desenvolvimento da planta nos primeiros dias, uma etapa de muita sensibilidade na qual a planta passa por muitos processos fisiológicos (SOBRERO & RONCO, 2004). Dessa forma, segundo os autores, é possível estimar o efeito tóxico das substâncias mesmo em concentrações baixas o suficiente para não inibirem a germinação, mas retardarem ou inibirem o crescimento.

2.2 Leite

Segundo a Instrução Normativa nº 62, de 29 de dezembro de 2011, aplicável ao leite de vaca; leite, sem outra especificação, é “o produto oriundo da ordenha completa e ininterrupta, em condições de higiene, de vacas saudáveis, bem alimentadas e descansadas”. O Leite Pasteurizado tipo A é aquele “classificado quanto ao teor de gordura em integral, semidesnatado ou desnatado, produzido, beneficiado e envasado em estabelecimento denominado ‘Granja Leiteira’” segundo a mesma normativa. Tomando-o como base, tem-se na Tabela 2.3 a composição média do leite.

Tabela 2. 3. Composição média do leite (VALSECHI, 2001).

Item	Porcentagem (%)
Água	87
Extrato Seco Total	
Gordura	4
Extrato Seco Desengordurado	
Lactose	4,8
Proteínas	3,5
Sais Minerais	0,7

De acordo com SHETE & SHINKAR (2013), o leite é um dos produtos mais importantes na indústria alimentícia e, além disso, proporcionam energia e nutrição através do nitrogênio (das proteínas) e do cálcio (GANJU & GOGATE, 2017).

O Brasil possui uma produção de leite muito competitiva no mercado internacional, sendo o quinto maior produtor do mundo, responsável por aproximadamente 7% de todo o leite produzido mundialmente (CONAB, 2018). Dessa forma, ressalta-se a importância deste produto para o país, responsável por gerar mais de 2 milhões de empregos (ZOCCAL, 2017).

Segundo SMIT (2003), de todo o leite produzido, a grande maioria consumida é na forma processada e para isso há uma série de etapas até que o produto chegue ao consumidor. Ainda que haja diferenças entre os processos de cada indústria, as etapas de homogeneização, padronização, clarificação, separação e pasteurização são comuns a todas elas (SHETE & SHINKAR, 2013).

2.3 Soro de Leite

Cerca de 90% do leite utilizado pelos laticínios se torna soro (ESCALANTE *et al.*, 2017), líquido remanescente da coagulação do leite e que ainda é considerado resíduo por muitas indústrias (GANJU & GOGATE, 2017).

Esse coproduto, quando descartado em corpos hídricos, representa uma ameaça ao meio ambiente, visto que apresenta uma Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) entre 30 g L⁻¹ e 50 g L⁻¹ e Demanda Química de Oxigênio (DQO) entre 60 g L⁻¹ e 80 g L⁻¹ (GAJENDRAGADKAR & GOGATE, 2016). Em termos comparativos, “50.000 litros de soro, se lançados como efluentes, equivalem a um esgoto de uma cidade de 25.000 habitantes” (MIZUBUTI, 1994).

Outra desvantagem quando se descarta o soro do leite é a perda de nutrientes uma vez que esse produto é rico em proteínas, peptídeos, vitaminas e minerais (GAJENDRAGADKAR & GOGATE, 2016). A Tabela 2.4 apresenta seus componentes em percentual.

Tabela 2. 4. Componentes do soro do queijo (PRAZERES *et al.*, 2012).

Componente	Conteúdo (%)
Água	93 – 94
Lactose	4,5 – 6
Proteínas	0,6 – 1,1
Minerais	0,8 – 1
Ácido láctico	0,05 – 0,9
Gorduras	0,06 – 0,5

Mais da metade dos sólidos do leite se encontram no soro (20% das proteínas totais e grande parte da lactose, vitaminas e minerais) (MOLEA *et al.*, 2013). Por possuir esse alto valor nutricional, o soro do queijo tem ganhado interesse e sua valorização tem se intensificado, o que é vantajoso em termos nutritivos, ambientais e econômicos, pois agrega valor aos laticínios tornando possível a obtenção de diversos produtos a partir dele (PRAZERES *et al.*, 2012; GANJU & GOGATE, 2017).

2.3.1 Processamento do Soro de Leite

O processamento do soro tem início com a sua separação a partir do coágulo do queijo. Em seguida, ele é clarificado, separado, pasteurizado, filtrado para concentrar em proteínas e então, submetido ao spray drying (CARTER & DRAKE, 2018).

Uma das formas de filtração é a ultrafiltração, que separa proteínas e partículas suspensas (macromoléculas) de lactose e minerais (CARTER & DRAKE, 2018). Dessa forma, a partir do retentado pode ser produzida proteína de soro concentrado e com o permeado, lactose através do processo de cristalização, enquanto a fase líquida pode ser utilizada como suplemento de ração (GAJENDRAGADKAR & GOGATE, 2016). Já a osmose reversa separa sais, açúcares e outras moléculas menores. A microfiltração, por sua vez, é utilizada para concentrar proteínas séricas, seguida de ultrafiltração (CARTER & DRAKE, 2018).

Os produtos e processos principais estão resumidos na Figura 2.2.

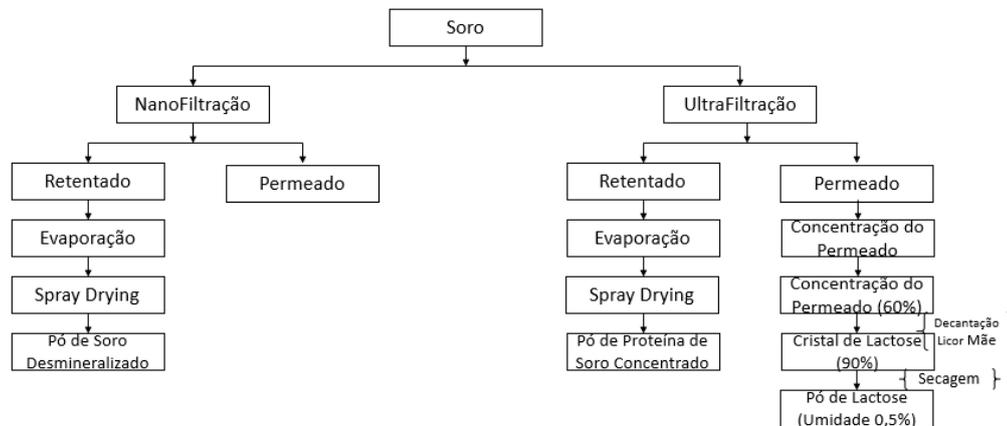


Figura 2. 2. Processos mais comuns na indústria de processamento do soro (<http://www.evapodry.com/powder-and-lactose-plant.html>).

Assim como os resíduos provenientes da produção do leite e do queijo, os resíduos do processamento do soro do leite também são poluentes, como é o caso do efluente deste trabalho. Ele tem origem de uma indústria que utiliza este subproduto, soro de leite, para a produção de Concentrado Proteico de Soro, Permeado de Soro de Leite em Pó e Soro de Leite em Pó para posterior uso em suplementos alimentares, massas, bebidas lácteas, entre outros. A empresa em questão tem o compromisso de devolver ao ambiente os 94% de água contidos no soro de forma limpa (SOORO, 2018).

Segundo FAVARETTO *et al.* (2015), seja para atender a legislação ou para contribuir para a preservação, as indústrias de laticínios buscam e investem no tratamento dos seus efluentes e assim podem, inclusive, os reutilizar na limpeza e manutenção de equipamentos.

2.4 Sistema Cleaning-in-Place (CIP)

Pelo leite ficar aderido às paredes dos equipamentos e por ser rico em nutrientes (benéfico para a proliferação de microorganismos), é difícil realizar a limpeza das indústrias lácteas, sendo necessário um sistema de alta eficiência (NIAMSUWAN *et al.*, 2011). Nesse contexto, o sistema Cleaning-in-place (CIP) se destaca e é utilizado pela maioria dos laticínios, sendo confiável, rápido e eficiente, além de prover menores riscos de recontaminação (FERNÁNDEZ *et al.*, 2010; NIAMSUWAN *et al.*, 2011; TIKARIHA & SAHU, 2014).

Assim, a importância de realizar o CIP está em garantir a segurança do produto evitando contaminações e garantir também a higiene, que nos laticínios é de grande importância (FERNÁNDEZ *et al.*, 2010; KHALID *et al.*, 2014; SIMEONE *et al.*, 2017). Suas vantagens incluem a possibilidade da limpeza de materiais brutos e resíduos de produtos de vasos, tubulações e equipamentos sem a necessidade de desmontar os equipamentos (NIAMSUWAN *et al.*, 2011). Para isso, este método usa uma combinação de produtos químicos, água e calor (SIMEONE *et al.*, 2016).

Segundo NIAMSUWAN *et al.* (2011), as etapas do CIP podem diferir de indústria para indústria, embora apresentem as mesmas características de produção. Mas, de forma geral, ocorre a remoção de resíduos de leite brutos com um pré-enxágue com água e utiliza-se, então, uma solução alcalina e quente. Remove-se esta solução e resíduos de leite com água e neutraliza-se os resíduos alcalinos com uma solução ácida e quente. É realizado um último enxágue para remoção de qualquer sujeira ou produto químico remanescente (NIAMSUWAN *et al.*, 2011). Dentre os detergentes básicos mais utilizados, tem-se o hidróxido de sódio, hidróxido de potássio e o carbonato de sódio, que dissolvem gorduras e proteínas; enquanto os ácidos são o ácido clorídrico, nítrico, fosfórico e cítrico que dissolvem minerais (THOMAS & SATHIAN, 2014; NISHIJIMA *et al.*, 2014). A Figura 2.3 apresenta um fluxograma de um CIP tradicional.

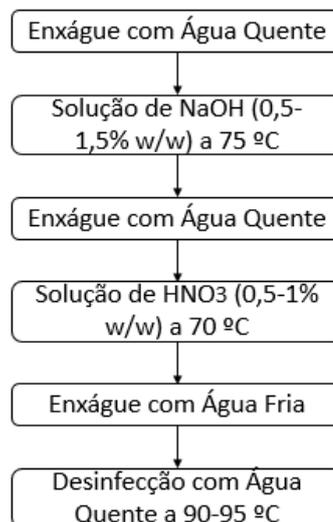


Figura 2. 3. CIP tradicional (traduzido e adaptado de: SUÁREZ *et al.*, 2012).

Apesar de vantajoso, eficiente e necessário, o CIP traz algumas desvantagens. Dentre elas, o tempo demandado para sua realização e o alto consumo de água. ALVAREZ *et al.*

(2010) citam que, diariamente, 4 a 6 horas são utilizadas para o CIP nas indústrias de laticínios. Além disso, grande parte dos efluentes provenientes dos laticínios é devido ao CIP (50 a 95%) (GÉSAN-GUIZIOU *et al.*, 2002) causando impactos negativos quando se considera o meio ambiente, pelas excessivas quantidades e porque os químicos presentes não são biodegradáveis (Grasshof 2005 citado por BOYCE & WALSH, 2012).

2.5 Águas Residuais da Indústria de Laticínios

Assim como em outras indústrias alimentícias, nos laticínios há uma grande demanda por água (SARKAR *et al.*, 2006). Tem-se que, em média, 2,5 litros de efluentes são gerados para cada litro de leite processado (SHETE & SHINKAR, 2013). Isso acaba gerando uma grande quantidade de efluentes poluentes, proveniente de várias etapas, como mostra o fluxograma da Figura 2.4, representando um risco ao meio ambiente e à saúde (DEVI *et al.*, 2012) e classificando-a como uma das indústrias mais poluentes (RAGHUNATH *et al.*, 2016).

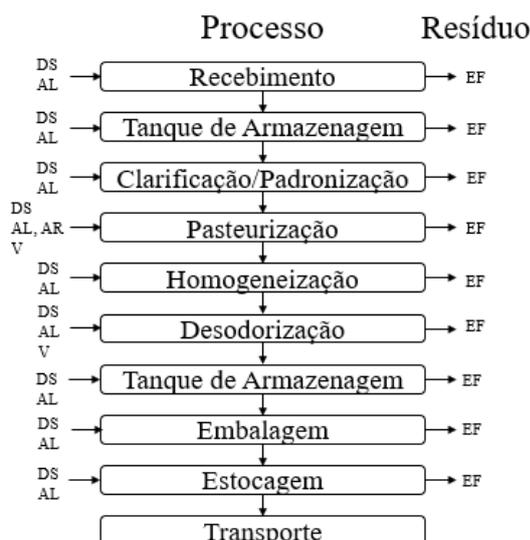


Figura 2. 4. Fontes de efluentes nas várias etapas de processamento do leite. DS – Detergentes e Desinfetantes, AL – Água de Lavagem, V – Vapor, AR – Água de Resfriamento e EF – Efluente. Traduzido e Adaptado de: SHETE & SHINKAR (2013).

A dificuldade de se encontrar um tratamento eficiente está na variação dos efluentes quanto ao pH e sólidos suspensos, variáveis de acordo com o tamanho da planta, os turnos de trabalho, a quantidade de leite processado, entre outros (BRITZ *et al.*, 2006; SHETE & SHINKAR, 2013). Contudo, apesar de variável, todos os efluentes possuem cargas altas de DQO e DBO, causados principalmente pela presença dos constituintes do leite, detergentes

e desinfetantes, alta turbidez, níveis altos de óleos e graxas, nitrogênio, fósforo e químicos ácidos e alcalinos utilizados na limpeza (DEVI *et al.*, 2012; SHETE & SHINKAR, 2013; CARVALHO *et al.*, 2013; SINGH *et al.*, 2014).

Um outro agravante no tratamento dos efluentes lácteos são as águas residuais provenientes do sistema de limpeza, cleaning-in-place (CIP) mencionado no tópico 2.4, que torna o pH do efluente variável (entre 1 e 13), além da presença de produtos químicos (SINGH *et al.*, 2014).

2.6 Tratamentos para as Águas Residuais da Indústria de Laticínios

Tratar os efluentes para que possam ser despejados é um problema recorrente na maioria das indústrias lácteas pois, se não devidamente tratados, podem ocasionar, futuramente, problemas à saúde e à higiene (TIKARIHA & SAHU, 2014). Assim, é crucial que um tratamento eficiente e pouco oneroso seja desenvolvido para que a água possa ser conservada nos laticínios de maneira viável (BRITZ *et al.*, 2006).

Segundo SINGH *et al.* (2014), o tratamento dos efluentes nos laticínios se baseia nas etapas de filtração, separação de óleos e graxas em uma estrutura de areia, equalização de fluxo, processo de lodo ativado e, finalmente, processo terciário em lagoas facultativas. DABHI (2013) reforça que deve haver um sistema de tratamento físico (telas, peneiras, flotação, sedimentação) combinado com um tratamento químico, podendo haver ainda um biológico segundo DEVI *et al.* (2012). Entretanto, cada planta possui particularidades e tratamentos próprios, sendo os mais comuns apresentados na sequência.

Segundo FRAGA *et al.* (2017), a maioria dos tratamentos no Uruguai consiste em lagoas, mas este processo demanda áreas muito grandes para uma baixa eficiência quando se considera a matéria orgânica e nutrientes. KHOJARE *et al.* (2005) também citam lagoas como uma das alternativas, além de tratamentos aeróbios e disposição no solo. Mas, segundo os autores, é o biológico um dos métodos primários para a redução de DBO em indústrias alimentícias.

Dentre os tratamentos aeróbios, tem-se, por exemplo, lodo ativado e reatores sequenciais e dentre os anaeróbios tem-se os reatores tanque agitados contínuos e filtros aeróbios, sendo que geralmente combina-se um tratamento aeróbio com um anaeróbio (KHOJARE *et al.*, 2005).

A degradação biológica é uma opção muito eficaz na remoção de material orgânico, mas que forma lodo capaz de adsorver até metais pesados e é, assim, de difícil descarte

(BRITZ *et al.*, 2006). Os sistemas biológicos aeróbios, que consistem na oxidação de orgânicos em dióxido de carbono por microrganismos, são confiáveis e de bom custo benefício, entretanto, os tempos de retenção hidráulicos necessários são muito altos (BRITZ *et al.*, 2006; RIVAS *et al.*, 2010).

Dentre os processos de tratamento biológicos já existentes, KHOJARE *et al.* (2005) lista uma série de dificuldades tais como difícil inicialização do processo, odores, geração excessiva de biomassa, estabilidade inadequada do processo, etc. Os processos químicos também apresentam desvantagens, que consiste no uso dos aditivos que podem contaminar a água tratada (QASIM & MANE, 2013).

Em resumo, dentre os principais métodos de tratamento tem-se os lodos ativados, os biofiltros e a disposição no solo (Projeto MINAS AMBIENTE – Controle Ambiental nas Pequenas e Médias Indústrias de Laticínios, 2002 adaptado por FIEMG E FEAM). Segundo os autores, a principal vantagem do lodo ativado é sua elevada eficiência, baixo requisito de área, flexibilidade operacional e menor possibilidade de atrair insetos e maus odores. Entretanto, o custo com investimento e operacional é alto, além de precisar supervisão contínua e tratamento do lodo. Os biofiltros removem bem DQO e necessitam pequena área e equipamentos simples, além de consumirem pouca energia e demandarem baixo custo operacional, entretanto, o custo para implantação é alto e sua operação depende do clima. A disposição no solo é eficiente na redução de DBO, é de simples construção, operação e manutenção, não consome energia e não gera lodo. Entretanto, necessita de uma área muito elevada, atrai insetos, gera odor e dependendo das características do solo, pode impactá-lo.

2.7 Coagulação e Floculação

Dentre as impurezas contidas na água, tem-se os coloides, que apresentam carga superficial negativa e, por isso, mantêm-se afastadas umas das outras, dificultando o tratamento, uma vez que partículas menores são mais dificilmente retiradas (DI BERNARDO & DANTAS, 2005). Segundo BRATBY (2006), a decantação de uma dispersão coloidal poderia levar até 2 anos.

Dessa forma, o objetivo deste processo é superar as forças que estão estabilizando as partículas suspensas através da adição de um coagulante que reduz a carga elétrica das partículas (etapa de coagulação) e aumentar a colisão entre as partículas, acarretando no crescimento dos flocos (etapa de floculação), tornando-os passíveis de sedimentar (RIERA-TORRES *et al.*, 2010; KATRIVESIS *et al.*, 2019). Assim, tem-se duas etapas neste tipo de

tratamento, a mistura (rápida e lenta, coagulação e floculação, respectivamente) e a sedimentação (GONZÁLEZ *et al.*, 2007). Esta última consiste no assentamento das partículas que vão se unindo umas com as outras conforme descem, formando um lodo (GONZÁLEZ *et al.*, 2007).

Este tratamento é considerado primário, mas de extrema importância por melhorar a eficiência dos secundários e evitar a danificação de equipamentos de purificação (VAZ *et al.*, 2010; RENAULT *et al.*, 2009). Além disso, a coagulação e a floculação possuem as vantagens de ser uma técnica físico-química simples, consumir pouca energia e possuir baixo custo para sua implementação e manutenção, além da simplicidade e eficácia, principalmente na remoção de sólidos suspensos e de cor (DIF *et al.*, 2013; CHOY *et al.*, 2014; MENG *et al.*, 2018).

Conforme mencionado, considerando a presença de cargas negativas, a primeira etapa da coagulação se refere a formação de espécies hidrolisadas com carga positiva que desestabilizam as partículas através do aumento da força iônica ou pela neutralização das cargas pela adsorção de contra-íons na partícula (DI BERNARDO & DANTAS, 2005). Este fenômeno é químico e dependente do pH. Então, é promovido o contato entre as impurezas, fenômeno físico, e que depende, além do pH, da temperatura, condutividade elétrica, concentração de impurezas, etc (DI BERNARDO & DANTAS, 2005). Ambas etapas ocorrem na unidade de mistura rápida, porque, para que seja eficiente, é necessário que dispersão seja homogênea e que a distribuição do coagulante seja feita da forma mais rápida possível (RICHTER & NETTO, 1991; DI BERNARDO & DANTAS, 2005).

A unidade de mistura lenta, como o nome sugere, não requer agitação intensa como a etapa anterior. Nesta etapa, chamada de floculação, é onde as impurezas realmente se aglomeram formando os flocos, que são partículas maiores (DI BERNARDO & DANTAS, 2005). Entretanto, ao mesmo tempo que as partículas se aglomeram, ocorre a ruptura devido a forças de cisalhamento, sendo necessário buscar o equilíbrio entre uma agitação eficaz, porém incapaz de romper os flocos a uma taxa maior do que são formados (DI BERNARDO & DANTAS, 2005).

Dessa forma, os parâmetros que influenciam este processo incluem, dentre outros, o pH, a alcalinidade, a cor verdadeira, a turbidez, a temperatura, o potencial zeta, a condutividade elétrica, o tamanho das partículas, a dose e a composição do coagulante, a composição do efluente e as condições de operação (DI BERNARDO & DANTAS, 2005; SCIBAN *et al.*, 2009).

2.7.1 Mecanismos da Coagulação

Segundo DI BERNARDO & DANTAS (2005), a coagulação ocorre devido a 4 mecanismos, que podem atuar individualmente ou de forma combinada:

- Compressão da Dupla Camada Elétrica: esta coagulação ocorre quando o coloide adicionado ao sistema aumenta a densidade de cargas na camada difusa. Esse aumento na densidade de cargas diminui a influência das partículas. A camada difusa sofre um aumento devido à elevação de cargas na água que leva a uma redução do volume e, por conseguinte, as forças de van der Waals se tornam dominantes e elimina-se a estabilização eletrostática (DI BERNARDO & DANTAS, 2005);
- Adsorção e Neutralização de Carga: neste mecanismo as partículas apenas são desestabilizadas, não havendo, necessariamente, a produção de flocos (DI BERNARDO & DANTAS, 2005); De acordo com RENAULT *et al.* (2009), este mecanismo é predominante quando o coagulante e o sítio de adsorção possuem cargas opostas;
- Varredura: neste mecanismo, os flocos formados sedimentam ou flutam com mais facilidade porque são maiores (DI BERNARDO & DANTAS, 2005);
- Adsorção e Formação de Pontes: o nome deste mecanismo se deve ao fato de que polímeros com grandes cadeias moleculares são utilizados e servem de ponte entre a superfície à qual estão aderidos e outras partículas (DI BERNARDO & DANTAS, 2005).

2.7.2 Coagulantes

Os coagulantes costumam ser compostos inorgânicos e iônicos capazes de desestabilizar as cargas de uma solução (VAZ *et al.*, 2018). Entretanto, existem outras classificações, como polímeros orgânicos sintéticos e naturais (MADRONA *et al.*, 2010).

Dentre os coagulantes mais utilizados, tem-se o sulfato de alumínio e o cloreto férrico, ambos inorgânicos (DIF *et al.*, 2013). Eles são os mais comuns devido às diversas vantagens que apresentam, como a precipitação de compostos de enxofre e grande eficiência (DABHI, 2013). Contudo, possuem também desvantagens. Uma das desvantagens do sulfato de alumínio consiste na sua estreita faixa de utilização de pH e, a baixas temperaturas, os flocos formados são pequenos ou frágeis (DI BERNARDO & DANTAS, 2005; RENAULT *et al.*, 2009). DIF *et al.* (2013) ainda acrescenta que a valores de pH sutilmente mais elevados

que os de seus pontos isoeletricos, pode haver hidrólização dos coagulantes a hidróxidos insolúveis ou formas iônicas polimerizadas.

Além disso, riscos de mal de Alzheimer e demência foram associados à níveis altos de alumínio na água ($>9,1 \text{ mg L}^{-1}$) (RONDEAU *et al.*, 2000). Ainda, o lodo gerado pela utilização de coagulantes de metais é não biodegradável e volumoso e seus preços (dos coagulantes) são elevados (NARASIAH *et al.*, 2002; CHOY *et al.*, 2014).

O cloreto de polialumínio e a poliacrilamida, quando utilizados como coagulantes, também trazem desvantagens para o meio ambiente e para a saúde, como o aumento da concentração de metal no efluente e a formação de lodos tóxicos (RENAULT *et al.*, 2009).

Em contraposição a isso, MARTÍNEZ-QUIROZ *et al.* (2017) enfatizam que o desenvolvimento de materiais novos, biodegradáveis e eficientes, que não adicionem outros componentes tóxicos é muito importante. Nesse contexto, DI BERNARDO & DANTAS (2005) comentam que substâncias vegetais vêm sendo utilizadas como coagulantes e vêm apresentando vantagens. Eles costumam ser atóxicos, biodegradáveis, de boa disponibilidade, de baixo custo, estáveis e, assume-se, seguros à saúde humana (BRATBY, 2006; SCIBAN *et al.*, 2009; VIJAYARAGHAVAN & SHANTHAKUMAR, 2015).

Além de substâncias vegetais, os coagulantes naturais podem ser originados de microorganismos ou tecidos animais (SCIBAN *et al.*, 2009), o importante a se destacar é que, independente da fonte, geralmente estão disponíveis localmente, se tornando uma opção mais viável economicamente, além do tratamento do lodo ser menos custoso (CHOY *et al.*, 2014). CHOY *et al.* (2014) ainda citam outras diversas vantagens resumidas na Figura 2.5.

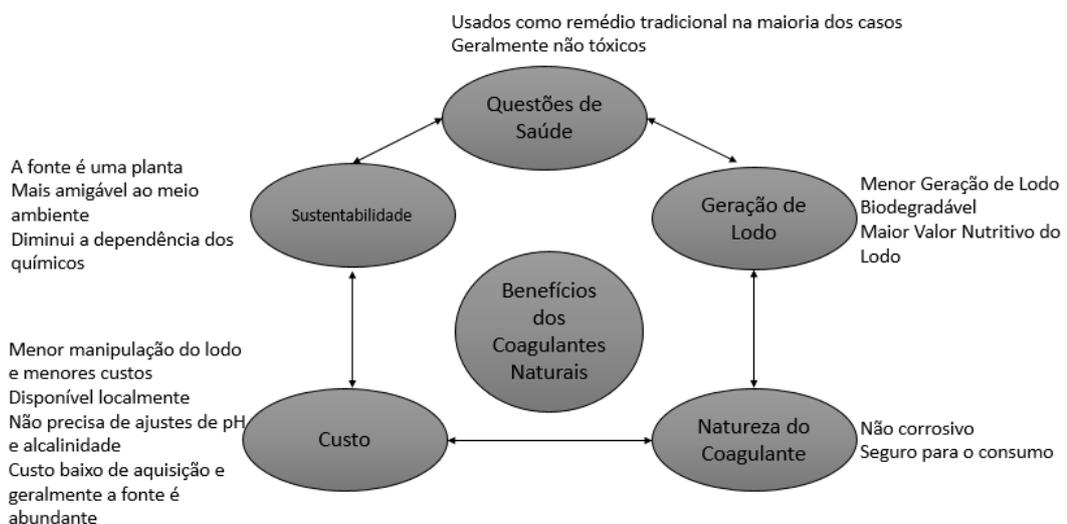


Figura 2. 5. Vantagens dos coagulantes naturais com relação aos coagulantes químicos. Traduzido e adaptado de: CHOY *et al.*, 2014.

Quanto ao efluente lácteo, em especial, FORMENTINI-SCHMITT *et al.* (2013a) citam a necessidade de coagulantes naturais no Brasil, visto que os laticínios são, geralmente, de pequeno e médio porte e visam o baixo custo.

2.8 *Moringa oleífera* Lam

A *Moringa oleífera* Lam é uma árvore de pequeno porte pertencente à família *Moringaceae* (CARDOSO *et al.*, 2008). Ela é nativa da Índia; contudo, hoje está presente em várias partes do mundo em regiões tropicais e sub-tropicais (CARDOSO *et al.*, 2008; AMAGLO *et al.*, 2010; FREIRE *et al.*, 2015).

A *Moringa* é uma árvore muito resistente a seca que pode ser utilizada para uma infinidade de aplicações (FREIRE *et al.*, 2015); tanto como ração para animais, quanto para o consumo humano, para a produção de biodiesel e medicamentos (AMAGLO *et al.*, 2010). Seu consumo por humanos se dá devido ao seu valor nutricional, além do sabor (EL-HAK *et al.*, 2018).

Um de seus outros usos é como coagulante, sendo muito pesquisada para este fim (VALVERDE *et al.*, 2013) uma vez que seu uso é vantajoso justamente por ser utilizada também para o consumo, o que a caracteriza como comestível (AMAGLOH & BENANG, 2009). Segundo NDABIGENGESERE *et al.* (1995), o composto ativo das sementes que acarreta a coagulação são proteínas catiônicas com peso molecular de 13 kDa e pH isoelétrico entre 10 e 11.

Além das vantagens inerentes de ser um coagulante natural, o lodo gerado depende apenas da natureza dos materiais coagulados, podendo não ser tóxico (NDABIGENGESERE *et al.*, 1995). Além disso, os subprodutos são orgânicos e biodegradáveis, podendo ser utilizados como ração animal, fertilizante e a casca da semente como adsorvente (NDABIGENGESERE *et al.*, 1995; VIEIRA *et al.*, 2010). Ainda, as sementes da *Moringa* contêm óleos antimicrobianos e, portanto, podem remover microorganismos patogênicos (NARASIAH *et al.*, 2002; BRATBY, 2006).

Entretanto, a localização geográfica da planta, o clima, a altitude e as características do solo podem interferir nas propriedades coagulantes de suas sementes (NARASIAH *et al.*, 2002). Fatores como umidade, pH e temperatura também podem afetar a eficácia das sementes, visto que são materiais biológicos e se degradam dependendo do ambiente (KANSAL & KUMARI, 2014). Além disso, ela pode acarretar o aumento de Carbono Orgânico Dissolvido (COD) quando utilizada como coagulante (OKUDA *et al.*, 2001).

2.8.1 Moringa em Combinação com nanopartículas magnéticas

Além do uso da semente da Moringa propriamente dita, outra possibilidade é sua aplicação com nanopartículas magnéticas (OKOLI *et al.*, 2012; SANTOS *et al.*, 2016; DOS SANTOS *et al.*, 2018a; DOS SANTOS *et al.*, 2018b; MATEUS *et al.*, 2018a), sendo uma possível solução aos problemas de tratamento de água (OKOLI *et al.*, 2012).

As nanopartículas possuem uma infinidade de aplicações no ramo biológico, ambiental e tecnológico, dessa forma, sua pesquisa está se desenvolvendo muito rapidamente (SIMONSEN *et al.*, 2018).

Para sua obtenção, há vários métodos disponíveis, como a co-precipitação, a microemulsão, a decomposição térmica, a deposição de vapor químico, a síntese de combustão, o arco de carbono, entre outros (FARAJI *et al.*, 2010). Dentre todos, se destaca a co-precipitação por ser um método fácil e conveniente que não requer temperaturas tão elevadas quanto a decomposição térmica e com solventes ecológicos (FARAJI *et al.*, 2010).

Dentre os materiais de maior interesse estão as magnetitas, ou óxido de ferro magnético (Fe_3O_4) e as maghemitas (Fe_2O_3) por serem, principalmente, extremamente magnéticos e não tóxicos (WEI *et al.*, 2012; HATAMIE *et al.*, 2016; SIMONSEN *et al.*, 2018). Dessa forma são frequentemente utilizados na remoção de contaminantes (PRATT, 2014).

A co-precipitação para obtenção de óxidos de ferros consiste na mistura aquosa de soluções de sais de Ferro (Fe^{+2} e Fe^{+3}) com adição de uma base em atmosfera inerte a temperatura ambiente ou elevada (LU *et al.*, 2007). Os sais utilizados, a proporção $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$, a temperatura, o pH e a força iônica do meio determinará o tamanho, forma e composição das nanopartículas magnéticas e, uma vez estabelecidos, permitem reprodutibilidade das características (LU *et al.*, 2007).

As vantagens de se utilizar nanopartículas magnéticas como coagulantes incluem, além do decréscimo da turbidez e menor tempo de sedimentação, a remoção de íons metálicos pesados, adsorção de compostos orgânicos e atividade bactericida (AKBARZADEH *et al.*, 2012; HATAMIE *et al.*, 2016). LAKSHMAN & RAJARAO (2014) ainda demonstraram que o conteúdo de água do lodo quando se utiliza nanopartículas magnéticas de óxido de ferro foi menor do que quando foi utilizado coagulante químico ou proteico, além de ter sido separado em um tempo muito reduzido, em comparação a outros coagulantes.

Tem-se ainda que, a partir de uma certa temperatura de bloqueio, na qual a energia térmica é alta o bastante para superar a barreira energética anisotrópica, ocorre o comportamento superparamagnético, no qual as nanopartículas magnéticas funcionam como paramagnéticos gigantes com momentos magnéticos constantes que se alinham facilmente à um campo magnético aplicado, o que é muito importante em suas aplicações pois permitem sua recuperação e purificação (LU *et al.*, 2007; PRATT, 2014). LV *et al.* (2019) também citam a separação magnética como uma grande vantagem que tem recebido atenção, pois o uso de um campo magnético externo permite que os flocos magnéticos sedimentem rapidamente.

Segundo LV *et al.* (2019), uma maneira inovadora de utilizar as partículas magnéticas como coagulantes é o desenvolvimento de compósitos, em contraposição a adicionar as partículas magnéticas e os coagulantes em separado. Dessa forma, devido à rápida sedimentação magnética deste material, e à capacidade de clarificação das sementes da Moringa, a combinação destes materiais pode ser uma excelente alternativa ao tratamento de água (MATEUS *et al.*, 2018a). Ainda, com um campo magnético externo, é possível recuperar o coagulante metálico e reutilizá-lo, o que representa uma vantagem por reduzir a formação de lodo levando à menores custos com o processo (HATAMIE *et al.*, 2016; DOS SANTOS *et al.*, 2018a).

OKOLI *et al.* (2012) estudaram a remoção de turbidez de água turva sintética utilizando uma combinação de Moringa com nanopartículas de óxido de ferro. Com 12 minutos de sedimentação obtiveram remoção de turbidez de 90% utilizando campo magnético, enquanto a sedimentação gravitacional levou 60 minutos para reduzir 70%. Além de resultados de remoção de turbidez satisfatórios, também estudaram o reuso do coagulante obtendo resultados similares com até 3 usos.

SANTOS *et al.* (2016) estudaram o tratamento de águas de superfície utilizando Moringa combinada com nanopartículas e observaram que com 10 minutos de sedimentação já era possível obter resultados satisfatórios. Aplicando um campo magnético, os autores obtiveram remoção de 90% de turbidez, 85% de cor aparente e 50% dos componentes com absorção em UV 254 nm em apenas 30 minutos.

DOS SANTOS *et al.* (2018b) verificaram que lavando o lodo com etanol era possível reutilizar o coagulante por até 2 vezes sem perda de eficiência. Inclusive, os valores obtidos de remoções de turbidez, cor e componentes com absorção em UV 254 nm foram superiores para os coagulantes reutilizados que para os novos. Através de análise de FT-IR, os autores

observaram que bandas de impurezas como nitrato e carbonato não se mostraram presentes após a lavagem com etanol, levando à uma maior área superficial e conseqüente melhor performance.

Com relação ao lodo gerado, LAKSHMAN & RAJARAO (2014) compararam o lodo gerado por um coagulante inorgânico, pela proteína da Moringa e por uma nanopartícula magnética de óxido de ferro. Verificaram que, além do tempo para sedimentação ser significativamente menor com as nanopartículas, o volume de lodo era 95% mais reduzido.

2.9 A Alga *Sargassum filipendula*

As algas são organismos antigos, aquáticos (com exceções), fotossintéticos, que possuem clorofila e são encontradas em todos os ecossistemas da biosfera (GRAHAM & WILCOX, 2000; DAVIS *et al.*, 2003). Geralmente são menos complexos estruturalmente e menores que as plantas, entretanto, seu tamanho pode variar de 1 micrômetro de diâmetro até 50 metros de comprimento (GRAHAM & WILCOX, 2000).

As algas marinhas não possuem folhas, raiz verdadeira, nem tecidos vasculares (HOEK *et al.*, 1995; JEEVA *et al.*, 2012). Entretanto, são consideradas uma das prosperidades marinhas, segundo JEEVA *et al.* (2012), havendo pesquisas as envolvendo em várias áreas.

Mas a utilização das algas não é de hoje; TORRES *et al.* (2014) diz que produtos naturais envolvendo algas, como alimentos e medicamentos, são utilizados desde o começo da civilização. “Elas são fonte de fibras, minerais, antioxidantes, vitaminas, pigmentos, esteroides, compostos halogenados”, entre outros (TORRES *et al.*, 2014).

As algas marinhas são classificadas de acordo com seus nutrientes e composição entre *Rhodophyta* (algas vermelhas), *Chlorophyta* (algas verdes) e *Phaeophyta* (algas marrons) (DEYAB *et al.*, 2016).

As algas marrons são as mais comuns, havendo cerca de 1800 espécies distribuídas nos mais diversos locais, como nos trópicos e nas zonas polares do oceano e são as mais complexas (Harris & Hans, 2011, Susan & Stefan, 2011 e Wajahatullah *et al.*, 2009 citados por INDRAWATI *et al.*, 2015).

A parede celular das algas marrons é constituída de alginato, fucoidan e celulose e sua eficiência como bioissorvente (de metais) se dá devido à presença desses biopolímeros, em especial, devido ao alginato (VIJAYARAGHAVAN & YUN, 2008; KLEINÜBING *et al.*, 2013).

O alginato é um polieletrólito aniônico composto de copolímeros lineares com blocos de resíduos de *(1,4)*-linked- β -*D*-mannuronate (*M*) e α -*L*-guluronate (*G*), que podem estar dispostos em sequência de resíduos *G* ou resíduos *M* ou alternados, como mostra a Figura 2.6 (NESTLE & KIMMICH 1996; LEE & MOONEY, 2012).

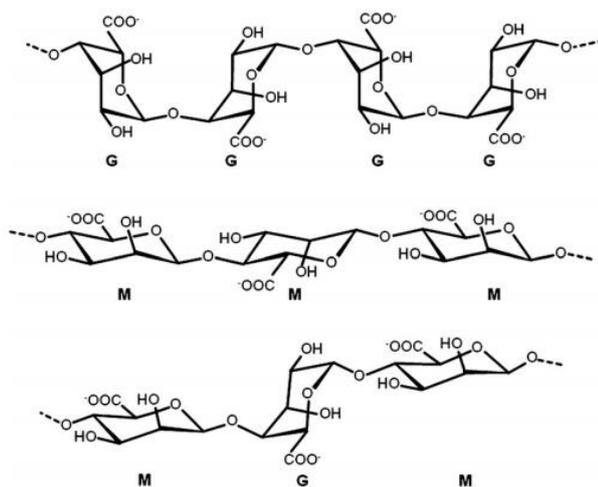


Figura 2. 6. Estrutura química dos blocos *G*, blocos *M* e blocos alternados do alginato (LEE & MOONEY, 2012).

O ácido algínico compõe até 40% do peso seco das algas marrons (Percival & McDowell, 1967 citados por BERTAGNOLLI *et al.*, 2014b). Pode, também, ser extraído das bactérias das espécies *Pseudomonas* e *Azotobacter* (MORAL *et al.*, 2016) com a vantagem de que, quando extraído de bactérias, suas propriedades físicas e estrutura química são mais bem definidas (LEE & MOONEY, 2012).

Usualmente, ele é utilizado nas indústrias alimentícias, têxteis, de cosméticos e farmacêutica como espessante, gelificante e estabilizante de coloides (GOMBOTZ & WEE, 2012; BERTAGNOLLI *et al.*, 2014a). Ainda, segundo VIJAYARAGHAVAN & SHANTHAKUMAR (2015), o alginato extraído de algas marrons, tem potencial para ser um coagulante.

As algas marrons são abundantes e a extração do alginato é um processo simples, características que fazem com que esse biopolímero não seja oneroso (AGULHON *et al.*, 2014). Outra vantagem é que o mesmo pode ter diferentes propriedades de acordo com as condições do meio, pH, temperatura, concentração, além de ser biodegradável (AGULHON *et al.*, 2014; OBEID *et al.*, 2014).

Apesar de vantajoso e útil, o alginato possui a limitação de que suas propriedades são dependentes, além da espécie da alga, do clima, da estação e da poluição presente no meio (MORAL *et al.*, 2016).

A extração do alginato, como mencionado, é um processo simples. Entretanto, é gerado um resíduo que é utilizado para rações animais ou descartado (BERTAGNOLLI *et al.*, 2014a). Dessa forma, pesquisas vêm sendo desenvolvidas para agregar valor a este resíduo, utilizando-o como bioissorvente, uma vez que o resíduo ainda contém potencial de sorção por possuir muitos dos constituintes da alga (BERTAGNOLLI *et al.*, 2014a).

A alga *Sargassum sp.*, a ser utilizada neste estudo, pertence ao grupo das algas marrons, sendo abundante na América do Sul e sua coleta não representa risco para o meio ambiente (VIEIRA *et al.*, 2007).

2.10 Estudos recentes de tratamentos de efluentes lácteos

Os efluentes de higienização de laticínios, além de muito poluídos, são gerados em grandes quantidades (SLAVOV, 2017) sendo importante a pesquisa de seu tratamento. Em busca de métodos alternativos que viabilizem cada vez mais o tratamento de efluentes, tem-se diversas pesquisas envolvendo a indústria de produtos lácteos. Alguns exemplos incluem:

- VIEIRA *et al.* (2010) utilizaram a semente da Moringa como adsorvente para o tratamento de efluente lácteo sintético. Avaliando tempo de agitação, pH, dosagem de biomassa e concentração do efluente, alcançaram remoções de até 99,5% para a turbidez e 55% de DQO com 0,2 a 0,25 g de adsorvente em 200 mL de efluente em 60 minutos de agitação a 25°C em pH 7,2;
- QASIM & MANE (2013) investigaram o tratamento de efluentes lácteos utilizando eletrocoagulação e obtiveram 39% de remoção de DQO com 60 minutos de processo. Os eletrodos de alumínio tinham 10 cm de comprimento, 2 cm de espaçamento e estavam imersos a 5 cm. A potência concedida aos eletrodos era de 30 V com 3 A de corrente e a agitação era de 500 rpm;
- FORMENTINI-SCHMITT *et al.* (2013b) obtiveram 99,9% de remoção de turbidez e cor aparente e 98,5% de remoção de DQO de um efluente lácteo utilizando a coagulação/floculação/sedimentação com coagulante semente de Moringa extraída com solução de KCl 1 M a 1500 mg L⁻¹ combinado com

ultrafiltração. Isso possibilitaria que o efluente tratado fosse reutilizado na indústria para fins não potáveis;

- BAZRAFSHAN *et al.* (2015) estudaram o processo híbrido de coagulação e floculação com o coagulante Cloreto de Polialumínio combinado com o processo de adsorção com lodo seco ativado com Cloreto de Zinco para o tratamento de efluente lácteo real. No processo de C/F/S estudaram vários pHs e concentrações do coagulante e obtiveram a melhor condição em pH 8 e concentração de 100 mg L⁻¹. Com adsorção, estudaram também vários pHs e dosagens de adsorvente, obtendo a melhor condição em pH 6 e dosagem de 7 g L⁻¹, mantendo um tempo de contato de 90 minutos. Nessas condições, a remoção de DQO ficou na ordem de 80% (em cada tratamento);
- SUMAN *et al.* (2017) investigaram o uso de lodo de tratamento de água e coagulantes convencionais (alumínio, cloreto de ferro e sulfato de ferro) para fins de comparação para o tratamento de efluente lácteo sintético. O preparo do lodo para uso como coagulante consistiu em uma acidificação com H₂SO₄ do qual a concentração de 3 N foi a considerada melhor. Após, os autores estudaram o processo de C/F/S em vários pHs e concentração de coagulante, obtendo remoção de turbidez máxima de 93% em pH 7 e concentração de coagulante de 25 mL L⁻¹. Concluíram do estudo que este coagulante tem uma eficiência melhor que os convencionais citados;
- MATEUS *et al.* (2017a) estudaram a remoção de cor, turbidez e DQO de um efluente lácteo utilizando a semente da *Moringa oleífera* Lam extraída com KCl na concentração de 3000 mg L⁻¹ em combinação com os processos de microfiltração e/ou nanofiltração. O processo que utilizou ambas filtrações em combinação com a coagulação e floculação proporcionou 99% de remoção de cor e turbidez e 96% de DQO, o que a caracterizou como própria para o reuso não potável;
- JUSTINA *et al.* (2018) utilizaram dois coagulantes, tanino (orgânico) e Cloreto de Polialumínio (inorgânico, a base de metal), no tratamento de um efluente lácteo real. As remoções de cor (até 82% para 600 mg L⁻¹ com o inorgânico e até 79% para tanino, por exemplo), turbidez, DQO e sólidos totais foram estatisticamente semelhantes, entretanto, o tanino apresentou menor consumo de alcalinidade, influenciou menos na condutividade elétrica e teve uma faixa de

aplicação maior para o pH. Além disso, os flocos formados quando se utilizou o coagulante orgânico se mostraram mais estáveis. Dessa forma, os autores concluíram que este coagulante se mostra uma alternativa promissora no tratamento deste tipo de efluente.

Apesar de haver pesquisas coerentes e com resultados satisfatórios, é interessante economicamente e ambientalmente que se tenha mais opções de tratamentos aos tratamentos lácteos. Além disso, poucas pesquisas concentram-se no efluente específico da higienização, CIP, que representa uma grande parcela do total de efluentes nos laticínios (GÉSANGUIZIOU *et al.*, 2002) e pode-se obter um tratamento mais eficiente quando tratado de forma separada.

Os trabalhos encontrados na literatura com relação ao efluente de CIP incluem pesquisa de ATES *et al.* (2017), que objetiva o tratamento do mesmo e outras, como a de BLEL *et al.* (2015) e FERNÁNDEZ *et al.* (2010), que visam recuperar as soluções de higienização para reuso, pois, as soluções, dependendo do processo industrial, pode ser utilizada tanto uma única vez como várias (DIF *et al.*, 2013). Entretanto, não há critérios para sua reutilização, sendo que, seu reuso depende de parâmetros subjetivos como odor (GÉSANGUIZIOU *et al.*, 2007). Brevemente, as pesquisas envolvendo CIP lácteos são:

- ATES *et al.* (2017) utilizaram eletrocoagulação suportada com membranas imersas para tratamento de efluente de CIP lácteo real. Obtiveram remoção de 81% de DQO com eletrodo Fe-Fe com voltagem 10 V, espaçamento de 2 cm, pH 7,2 e 60 minutos em eletrocoagulação em batelada. Em sistema contínuo com uma membrana imersa integrada, obtiveram 86,4% de remoção com eletrodos Fe-Fe;
- DRESCH *et al.* (2001) avaliaram o processo de nanofiltração para regenerar soluções de CIP com o objetivo de proporcionar instruções para o dimensionamento e integração do sistema ao processo de CIP. Para isso, compararam os processos integrados contínuos e descontínuos de CIP com um sistema de retirada e renovação das soluções levando em consideração a DQO de cada um. Os autores concluíram que nanofiltração em operação batelada é mais apropriada que as outras estudadas, podendo ser integrada ao processo de forma descontínua ou contínua, sendo que, neste caso, tem-se menor fouling, maior redução de DQO em menor custo em comparação ao descontínuo. Concluíram

que, possuindo área de membrana suficiente, é possível manter a DQO dentro dos padrões industriais de reuso;

- GÉSAN-GUIZIOU *et al.* (2002) avaliaram soluções alcalinas industriais por 7 dias (ciclo de uso) e de semana a semana e verificaram grandes variações na composição da mesma. Entretanto, ainda que a composição mudasse, a nanofiltração ainda teve boa eficácia na recuperação das soluções, mantendo a concentração de NaOH e diminuindo a matéria suspensa, que ficava totalmente retida na membrana;
- GÉSAN-GUIZIOU *et al.* (2007) estudaram a regeneração de soluções de CIP através de membranas. Utilizaram para isso, modelagem e simulação para obter a membrana mais apropriada. As considerações feitas levaram em conta as características físico-químicas como sólidos suspensos e demanda química de oxigênio e custos. Dentre as estudadas, microfiltração, ultrafiltração e nanofiltração, a microfiltração foi a mais apropriada por reter menos surfactantes e ser menos onerosa. A ultrafiltração é mais adequada, porém, caso a elevada DQO seja problemática (desvantagem da microfiltração);
- FERNÁNDEZ *et al.* (2010) investigaram o processo de nanofiltração para recuperar um detergente de proveniente do processo de CIP de uma planta de iogurte. O detergente, ao contrário do CIP tradicional é de fase única, isto é, contempla os ácidos e bases, além de outros, em um mesmo produto. O fluxo da membrana se manteve constante por um período de 1800 h de operação contínua e a mesma obteve boa eficiência de higienização medida por métodos de bioluminescência e contagem de células;
- DIF *et al.* (2013) utilizaram o processo de coagulação/floculação para recuperar soluções alcalinas sintéticas de CIP lácteo. Utilizaram a bentonita de sódio como coagulante, estudando previamente seu poder adsortivo de caseína, por ser muito presente em soluções de CIP lácteas. Para a etapa de floculação, utilizaram tanto floculantes catiônicos, como aniônicos, a depender do pH da solução. A turbidez inicial da solução era superior a 200 NTU e a DQO superior a 1800 mg L⁻¹ e alcançaram turbidez menores que 30 NTU e DQO menores que 150 mg L⁻¹.
- BLEL *et al.* (2015) utilizaram o mesmo tratamento que os autores DIF *et al.* (2013) citados anteriormente. Contudo, estudaram o comportamento do efluente após repetidos ciclos de regeneração para soluções alcalinas e ácidas

contaminadas com leite. Verificaram que a bentonita de sódio possui potencial para ser um coagulante/adsorvente eficaz pois proporcionou regeneração de até 97,5% e 95% da solução alcalina e ácida, respectivamente e eliminando até 60% e até 80% da DQO em cada ciclo. Também, por até 20 ciclos, os efeitos bactericidas foram mantidos.

Poucos trabalhos foram encontrados no que diz respeito ao tratamento do efluente de CIP em si e, uma vez que este efluente representa uma grande parcela do total, é interessante economicamente e ambientalmente o estudo do seu tratamento, a fim de proporcionar alternativas às indústrias do setor.

Além disso, apesar de haver estudos utilizando a coagulação e a floculação no tratamento de efluentes lácteos, e, inclusive, com as sementes da Moringa, ainda há muito potencial das mesmas a ser explorado, como sua combinação com outros sais e sua combinação com nanopartículas, que, dentre a literatura consultada, não foi explorado ainda com efluentes lácteos. Há ainda o alginato, pouco estudado como coagulante e que pode se mostrar eficiente também para esta finalidade.

Nesse contexto, este trabalho pretende avaliar três coagulantes orgânicos, alginato, sementes de Moringa e Bionanopartículas (nanopartículas funcionalizadas com extrato de Moringa), no tratamento de efluente proveniente da higienização pelo método Cleaning-in-place de uma indústria processadora de soro de leite.

3 Materiais e Métodos

O procedimento experimental seguiu as etapas apresentadas na Figura 3.1.

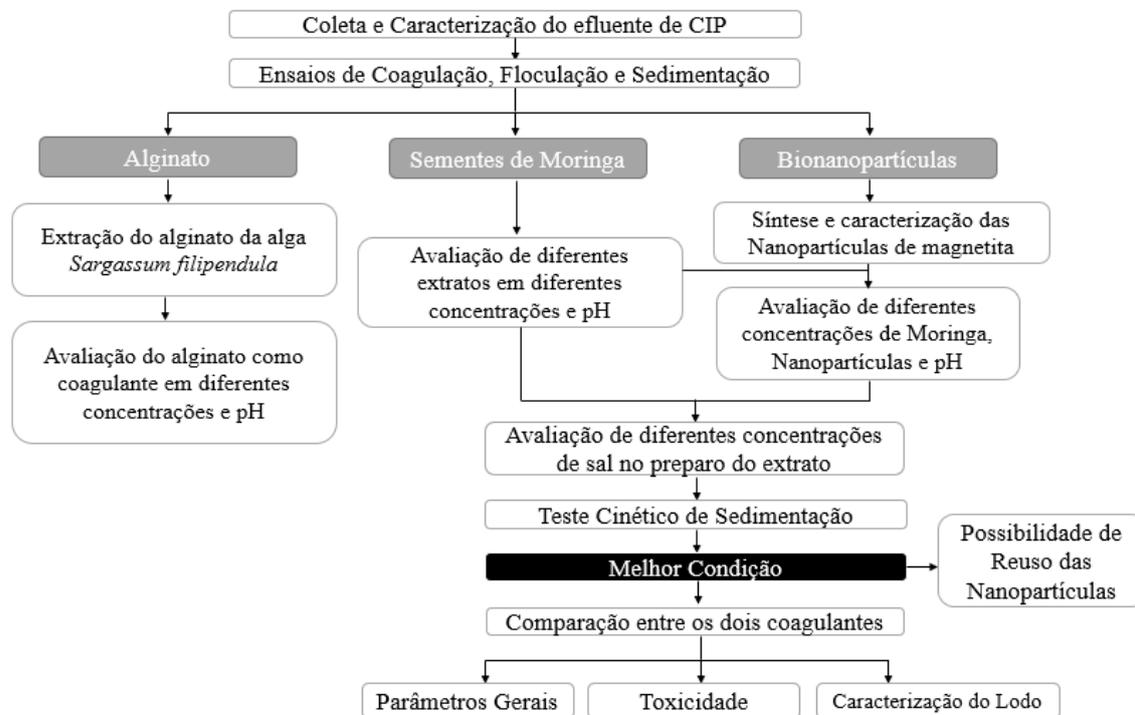


Figura 3. 1. Etapas realizadas no estudo

3.1 Coleta e Caracterização do Efluente

A água residuária é proveniente de uma indústria processadora de soro de leite do município de Marechal Cândido Rondon, oeste do Paraná. Coletou-se o efluente do CIP nas Membranas de Ultrafiltração e o mesmo era constituído das etapas: enxágue com água, enxágue com solução enzimática, enxágue ácido e enxágue alcalino.

Após a coleta, o recipiente foi homogeneizado e levado ao resfriamento a 4° C em recipiente de polipropileno com capacidade para 50 litros. Foram realizadas 3 coletas dessa maneira sempre no mesmo equipamento.

Realizou-se a caracterização, analisando em triplicata cada parâmetro segundo as metodologias descritas em “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” (APHA, 1998). Os equipamentos e/ou métodos utilizados são apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3. 1. Métodos e equipamentos utilizados na caracterização do efluente.

Parâmetro	Equipamento/Método
Turbidez	Nefelométrico em Turbidímetro 2100P Hach
Cor Aparente	Espectrofotômetro HACH DR/3900
Demanda Química de Oxigênio	Espectrofotômetro HACH DR/3900
pH	pH-metro Digimed DM-2
Sólidos Totais	Gravimetria
Condutividade	Condutivímetro de Bancada AZ
Nitrogênio Orgânico	SMEWW – 22 ^o nd. 2012. Método: 4500-Norg B
Alcalinidade	Carmouze (1994)
Potencial Zeta	Equipamento Beckman Coulter Delsa™

Foi realizada a análise de fluorescência de raio-X por reflexão total (TXRF) para quantificar os seguintes íons: Na, P, S, Cl, K, Ca, Fe, Ni, Cu, Zn, Se, Br e Sr com a metodologia descrita em ESPINOZA-QUIÑONES *et al.* (2015). Primeiramente lavou-se os discos de quartzo de 30 mm de diâmetro e 3 mm de espessura. Esta lavagem consistiu em remover os resíduos manualmente com um lenço umedecido com acetona. Em seguida, posicionar os discos em um suporte que foi levado a aquecimento com solução 10% de RBS por 30 minutos, seguido de aquecimento com solução 10% de Ácido Nítrico por 1 hora e então 30 minutos de aquecimento em água Milli-Q. Após os discos estarem secos, 5 µl de silicone foram pipetados no centro dos mesmos. 5 µl de amostra foram então pipetados também no centro, após o silicone estar seco. As amostras foram preparadas pela adição de 5% de Padrão de Gálio, como padrão interno. Após secas, as amostras foram analisadas em TXRF pelo equipamento Modelo S2 PICOFOX da marca Bruker.

3.2 Experimentos de Coagulação / Floculação / Sedimentação

Todos os experimentos foram realizados no equipamento jar test MILAN com capacidade para 6 provas simultâneas. Quantidades pré-determinadas de coagulante foram adicionadas simultaneamente sob agitação.

As condições utilizadas foram: velocidade de mistura rápida de 100 rpm por 2 minutos, suficiente para dispersar o coagulante, e velocidade de mistura lenta de 20 rpm por 10 minutos, para promover a floculação (BHUPTAWAT *et al.*, 2007). Após essas duas etapas, o recipiente com o efluente era delicadamente colocado para sedimentação por um tempo de 60 minutos (optou-se por um tempo superior ao da literatura).

O volume de efluente utilizado foi de 250 mL. Ao final do tempo de sedimentação, amostras do sobrenadante eram retiradas para análise de cor e turbidez. Foram realizadas duplicatas experimentais de todos os ensaios e as remoções eram calculadas segundo a Equação 3.1.

$$\text{Remoção do Parâmetro} = \frac{\text{Valor Parâmetro}_{\text{Inicial}} - \text{Valor Parâmetro}_{\text{Final}}}{\text{Valor Parâmetro}_{\text{Inicial}}} \quad (3.1)$$

3.2.1 Coagulação / Floculação / Sedimentação com Alginato

3.2.1.1 Preparo do Coagulante

A extração do alginato baseou-se no método descrito por McHUGH (1987). Inicialmente, realizaram-se as etapas de lavagem, que consistiram em adicionar 15 g da alga *Sargassum filipendula* com 500 mL de solução aquosa de formaldeído (0,4% w/w) em agitação por 30 minutos. Após este tempo a alga foi enxaguada com água destilada e levada à agitação com 500 mL de solução de ácido clorídrico 0,1 mol L⁻¹ durante 2 horas. Essas duas etapas visam retirar compostos fenólicos e clarificar o material (BERTAGNOLLI *et al.*, 2014a). Segundo McHUGH (1987), é importante remover os compostos fenólicos a fim de evitar a formação de produtos marrons de oxidação/polimerização com álcalis, responsáveis por intensa descoloração na extração e para evitar a perda de viscosidade do alginato, também na etapa de extração.

Prosseguiu-se então para a extração propriamente dita que consistiu em agitar a alga pré-tratada com 350 mL de solução de carbonato de sódio 2% (w/v) a 60 °C por 5 horas. Nessa etapa, o ácido algínico, insolúvel, é convertido para alginato de sódio, solúvel (GOMBOTZ & WEE, 2012). Fez-se uma filtração e ao filtrado foi adicionado etanol (1:1 em volume) para a precipitação do alginato de sódio que foi levado à estufa a 60 °C durante 24 horas. O resíduo foi enxaguado com água destilada e seco a 60 °C. Os rendimentos das extrações foram calculados segundo as equações 3.2 e 3.3.

$$\text{Rendimento Alginato (\%)} = \frac{\text{Massa Alginato seco}}{\text{Massa de Alga inicial}} \cdot 100 \quad (3.2)$$

$$\text{Rendimento Resíduo (\%)} = \frac{\text{Massa Resíduo seco}}{\text{Massa de Alga inicial}} \cdot 100 \quad (3.3)$$

Para o preparo do coagulante, o alginato seco era triturado em liquidificador. Uma massa pré-determinada era misturada em água destilada e levado à agitação magnética até que todo o sólido estivesse dissolvido (cerca de 1 hora).

3.2.1.2 Testes Preliminares

A fim de verificar a faixa de pH e de concentração em que haveria coagulação do alginato, realizaram-se ensaios de coagulação e floculação nas concentrações de 5, 10, 25, 50 e 100 mg L⁻¹ e nos pHs 5, 9 e no pH natural do efluente. As concentrações foram baseadas em VIJAYARAGHAVAN & SHANTHAKUMAR (2015).

3.2.2 Coagulação / Floculação / Sedimentação com Sementes de Moringa

3.2.2.1 Preparo do Coagulante

As sementes de *Moringa oleífera* Lam foram gentilmente cedidas pela Universidade Estadual de Maringá (UEM) em parceria com a Universidade Federal de Sergipe (UFS).

Prepararam-se diferentes extratos do coagulante de *Moringa oleífera* Lam. O método se baseia no descrito por BELTRÁN-HEREDIA & SÁNCHEZ-MARTÍN (2009). Este consistiu na trituração de 5 g de semente com 100 mL de água destilada ou solução salina seguida de agitação magnética por 30 minutos. Filtrou-se a solução a vácuo obtendo o coagulante, um líquido de aparência semelhante ao leite (BÉLTRAN-HEREDIA & SÁNCHEZ-MARTÍN, 2009).

3.2.2.2 Ensaios Preliminares

Os ensaios preliminares consistiram de uma série de corridas utilizando diferentes soluções salinas 1 M e água destilada para o preparo do coagulante de Moringa, em diferentes concentrações de coagulante, no pH do efluente (próximo da neutralidade) e no pH 9, a fim de se obter uma concentração, um sal e um pH ideais para as corridas futuras. Os sais e as respectivas concentrações determinados com base na literatura (FORMENTINI-SCHIMITT *et al.*, 2013b) encontram-se na Tabela 3.2. Optou-se por utilizar uma faixa mais elevada de concentração e maior espaçamento para a Moringa in natura e para os sais Cloreto de Sódio e Potássio pois a capacidade coagulante da Moringa é potencializada pela adição de cátions bivalentes, como é o caso do magnésio e do cálcio (FORMENTINI-SCHIMITT *et al.*, 2018).

Tabela 3. 2. Sais de extração e concentração do coagulante Moringa utilizados nos testes preliminares.

Sal (1 M)	Concentração (mg L ⁻¹)				
Meio Aquoso	1000		2000	3000	
NaCl	1000		1500	2000	
KCl	1000		1500	2000	
MgCl₂	800		1200	1600	
CaCl₂	800	1000	1200	1400	1600

3.2.2.3 Variação da Concentração de Sal

Obtido o sal mais eficiente, a melhor concentração e o melhor pH, procedeu-se à variação da concentração de sal utilizada no preparo do coagulante. Utilizaram-se as concentrações 0,4 M e 0,7 M em comparação aos resultados anteriores, com o sal, o pH e a concentração que proveram melhores resultados.

3.2.2.4 Teste Cinético de Sedimentação

Com as melhores condições obtidas, realizou-se um ensaio cinético de sedimentação. Foram retiradas amostras do sobrenadante nos tempos 15, 25, 35, 45, 60 e 90 minutos a fim de verificar quando os parâmetros de cor e turbidez ficavam constantes.

3.2.3 Coagulação / Floculação / Sedimentação com Bionanopartículas – Nanopartículas de magnetita combinadas com extrato de Moringa

3.2.3.1 Síntese das Nanopartículas

O processo de síntese das nanopartículas seguiu a metodologia proposta por Khalil (2015) e Rashad *et al.* (2012) com modificações conforme descrito por MATEUS *et al.* (2018a). Os precursores férricos, 2,8 g de FeSO₄ e 1,1 g de Fe(NO₃)₃.9H₂O, foram dissolvidos em 10 mL de água destilada e levados para agitação magnética. Após homogeneizado, 1,2 g de NaOH foram adicionados para que ocorresse a precipitação das nanopartículas e levados para agitação por mais 15 minutos. O coprecipitado foi separado, lavado com água deionizada e etanol e seco a 50° C. Segundo os autores, a metodologia descrita resulta na síntese de magnetita (Fe₂O₃), um óxido férrico com tamanho médio de 17 nm, alta magnetização e com características superparamagnéticas.

A morfologia da nanopartícula Fe₃O₄ foi analisada por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Utilizou-se para isso o equipamento de microscopia eletrônica de

transmissão JEOL JEM-1400 operado a 120 kV. As nanopartículas secas sob vácuo em uma grade de cobre revestida com uma camada fina de carbono foram colocadas no compartimento para a amostra.

A nanopartícula foi caracterizada, ainda, por Espectroscopia infravermelha por transformada de Fourier (FTIR) e por Difractometria de Raios-X (DRX). Para o FTIR fez-se pastilhas compostas de Brometo de Potássio (99%) e amostra (1%). Obteve-se os espectros na gama de 4000 a 400 cm^{-1} no modo de absorbância utilizando um espectrômetro Perkin-Elmer 1600. Para a análise de DRX, expuseram-se as amostras ao raio-X com ângulo 2θ variando entre 5° e 80° no passo de $0,2^\circ$. A lâmpada era de tubo de cobre com $K\alpha$ de 1,5406 Å. Aplicou-se 40 kV de voltagem e 30 mA de corrente.

3.2.3.2 Preparo do coagulante

100 mg e 50 mg de nanopartículas foram adicionados a 20 mL do extrato preparado como descrito no tópico 3.2.2.1 com solução 1 M de CaCl_2 . A mistura foi levada ao ultrassom por 5 minutos seguido de agitação magnética por 1 hora conforme metodologia modificada de MATEUS *et al.* (2018a). A morfologia da bionanopartícula também foi analisada por Microscopia Eletrônica de Transmissão.

MATEUS *et al.* (2018a) mediram as propriedades magnéticas do coagulante de Moringa (utilizando NaCl 1 M). Verificaram que o campo magnético aplicado máximo de 500 kAm^{-1} foi suficiente para saturar o coagulante em 27 emu/g, o que indica que, mesmo após a deposição de matéria orgânica, ele ainda tem características superparamagnéticas.

3.2.3.3 Testes Preliminares

Testaram-se as concentrações 600, 800 e 1000 mg L^{-1} no pH do efluente (próximo de neutro) e em pH 9 com 100 e 50 mg de nanopartículas para 20 mL de extrato de Moringa (concentração 50 g L^{-1}) resultando em concentrações de nanopartículas variáveis de acordo com cada teste. Essas concentrações encontram-se na Tabela 3.3.

Tabela 3. 3 Concentração correspondente de nanopartícula no efluente a ser tratado.

Concentração de Nanopartícula		
Concentração de Moringa	2,5 g L ⁻¹ (50 mg para 20 mL de extrato)	5 g L ⁻¹ (100 mg para 20 mL de extrato)
	Concentração Correspondente de Nanopartícula no efluente	
600 mg L ⁻¹	30 mg L ⁻¹	60 mg L ⁻¹
800 mg L ⁻¹	40 mg L ⁻¹	80 mg L ⁻¹
1000 mg L ⁻¹	50 mg L ⁻¹	100 mg L ⁻¹

Após o teste de jarros, as amostras eram cuidadosamente posicionadas sob ação de um campo magnético de 400 kAm⁻¹ para que ocorresse a sedimentação magnética visto que a presença de magnetização melhora os tempos de sedimentação (SANTOS *et al.*, 2016; MATEUS *et al.*, 2018a). Amostras eram retiradas nos tempos 15, 30 e 60 minutos para avaliação de remoção de turbidez e cor.

3.2.3.4 Variação da Concentração de Sal

Testaram-se as concentrações de 800 mg L⁻¹ e 1000 mg L⁻¹ de Moringa com 50 mg de nanopartículas para 20 mL de extrato preparado com solução 0,4 M de CaCl₂ e 800 mg L⁻¹ de Moringa com 50 mg de nanopartículas em 20 mL de extrato preparado com solução 0,7 M de CaCl₂. Estes ensaios visaram reduzir a quantidade de sal necessária para o preparo do coagulante sem afetar a eficiência do processo.

3.2.3.5 Teste Cinético de Sedimentação

Obtidas as melhores condições de pH, concentrações de sal, Moringa e nanopartículas, realizou-se um teste de sedimentação, que consistiu em retirar amostras do sobrenadante em tempos mais espaçados que os testes anteriores (7, 15, 25, 35, 45, 60 e 90 minutos). Obteve-se assim o tempo ideal de sedimentação.

3.2.3.6 Regeneração das Nanopartículas super paramagnéticas

Conforme metodologia proposta por DOS SANTOS *et al.* (2018b), estudou-se a possibilidade de regenerar o lodo a fim de recuperar as nanopartículas. Para isso, o lodo separado magneticamente foi levado para agitação com solução 20% de etanol por 10 minutos. Após isso, separou-se magneticamente as nanopartículas que foram lavadas novamente e levadas para secagem a 50° C. Quando secas, as mesmas foram novamente

funcionalizadas conforme o método de preparo do biocoagulante descrito em 3.2.3.2 e utilizadas na concentração e tempo de sedimentação da melhor condição estudada. Repetiu-se esse processo duas vezes.

3.2.4 Avaliação da ação coagulante

Com o objetivo de investigar separadamente a ação coagulante de cada componente utilizado para os processos estudados de coagulação/floculação/sedimentação, foram realizados testes com a Moringa, o Cloreto de Cálcio, as nanopartículas e o campo magnético externo, individualmente. Os experimentos encontram-se na Tabela 3.4

Tabela 3. 4 Condições dos ensaios para estudar os componentes do processo separadamente.

Ensaio	Concentração de Moringa (mg L ⁻¹)	Cloreto de Cálcio (M)	Nanopartículas (mg/20mL extrato)	Sedimentação
1	1000 - Em meio aquoso	0,4 – adicionado separadamente	-	Gravidade
2	1000	0,4	50	Gravidade
3	1000	0,4	-	CME*
4	-	-	50	CME*

* Campo Magnético Externo

A escolha da nanopartícula utilizada no ensaio 4 se baseou no fato das nanopartículas já terem sido utilizadas como coagulante (LAKSHMANAN & RAJARAO, 2014; HATAMIE *et al.*, 2016).

3.2.5 Potencial Zeta

Pelo uso do equipamento Beckman Coulter Delsa™ de Nano Zeta Potential, analisador de tamanho de partícula submicron e software Particle Analyzer Delsa™ Nano UI 3.73 (Malvern Instruments) verificou-se o potencial zeta do efluente nos pHs 2, 4, 6, 8, 10 e 12 e dos coagulantes de Moringa triturados com solução 1 M de CaCl₂ e 1 M KCl nos pHs 5, 7 e 9.

3.3 Coagulação / Floculação / Sedimentação nas melhores condições utilizando os coagulantes Moringa e bionanopartículas

Realizou-se um ensaio nas melhores condições obtidas com cada coagulante (semente de Moringa e bionanopartículas). Avaliou-se o sobrenadante para obter a remoção de cor, turbidez, DQO e variação de pH de acordo com os métodos já mencionados na Tabela 3.1. Amostras do sobrenadante, bem como do efluente bruto, também foram coletadas para quantificação dos íons por TXRF segundo tópico 3.1 e análise da toxicidade de acordo com o método 3.3.1.

3.3.1 Bioensaios de fitotoxicidade com sementes de alface (*Lactuca sativa*)

Realizaram-se testes de toxicidade utilizando sementes de alface (*Lactuca sativa*) como organismos teste.

Preparou-se uma solução de água dura reconstituída, como proposto por SOBRERO & RONCO (2004) que consistia de 0,2455 g de Sulfato de Magnésio heptahidratado (10^{-3} M), 0,192 g de Bicarbonato de Sódio ($2,3 \cdot 10^{-3}$ M), 0,008 g de Cloreto de Potássio (10^{-4} M) e 0,12 g de Sulfato de Cálcio dihidratado ($7 \cdot 10^{-4}$ M) em 1000 mL de água destilada (APHA, 1998).

Em seguida, prepararam-se diluições de 1%, 3%, 10% e 30% (SOBRERO & RONCO, 2004) do efluente bruto (inicial) e tratado com semente de Moringa e com bionanopartículas nas melhores condições, utilizando a água dura como solução de diluição, bem como amostras 100% dos mesmos. 4 mL de cada amostra foram colocadas em placas de Petri com papel filtro qualitativo e, após, 20 sementes de alface foram colocadas sobre o mesmo equidistantemente. As placas foram fechadas e colocadas em sacos plásticos para evitar a perda de umidade. Por 5 dias, foram mantidas incubadas a 22 °C.

Realizaram-se testes controle também que consistiram de ensaios com apenas solução de água dura (controle negativo) e com solução 1% (w/v) de Sulfato de Zinco (controle positivo). Considerou-se válidos os testes nos quais o controle teve germinação superior a 90% e baixa variabilidade de alongação da radícula e do hipocótilo (coeficiente de variação < 30%) (SOBRERO & RONCO, 2004).

Após 5 dias (120 h), verificou-se o número de sementes que germinaram (aparência visível da radícula) e mediu-se o comprimento da radícula e do hipocótilo.

Os efeitos que se desejava verificar eram germinação absoluta (MANENTI *et al.*, 2015) e o índice de crescimento relativo (Alvarenga *et al.*, 2007 e Varnero, 2007 citados por YOUNG *et al.*, 2012) que foram estimados conforme as Equações 3.4 e 3.5.

$$GA = \frac{n \text{ sementes}_{\text{amostra}}}{n \text{ sementes}_{\text{total}}} \quad (3.4)$$

$$ICR = \frac{CR_{\text{amostra}}}{CR_{\text{controle}}} \quad (3.5)$$

Em que GA é germinação absoluta, $n \text{ sementes}_{\text{amostra}}$ é o número médio de sementes germinadas no efluente, $n \text{ sementes}_{\text{total}}$ é o número total de sementes, ICR é o índice de crescimento relativo, CR_{amostra} é a média do comprimento da radícula das sementes no efluente e CR_{controle} é a média do comprimento da radícula das sementes do controle.

A partir do índice de crescimento relativo, foi possível diferenciar as amostras em três categorias. Para valores de ICR até 0,8, considerou-se que estavam inibidos, para valores maiores que 1,2 considerou-se que foram estimulados, e no intervalo entre 0,8 e 1,2, considerou-se que não houve nenhum efeito significativo (YOUNG *et al.*, 2012).

Ainda, comparou-se os valores os comprimentos do hipocótilo e da radícula utilizando os testes não paramétricos de Kruskal-Wallis e de comparação de médias de Simes-Hochberg com 95% de significância pelos dados não seguirem distribuição normal (segundo teste de Shapiro-Wilk) e por não ser possível a transformação dos dados (CHAN-KEB *et al.*, 2018).

3.3.2 Caracterização dos lodos gerados nos diferentes processos estudados

Avaliou-se os tamanhos de partícula do lodo e do sobrenadante segundo as instruções do fabricante no equipamento ZETASIZER Nano Series ZSP (Instrumentos Malvern).

Além disso, foi verificado o volume do lodo, o seu conteúdo de água e o peso seco de cada um. O volume foi medido em proveta graduada. Para avaliar o conteúdo de água do lodo tratado com a presença de sementes de Moringa e ausência de nanopartículas, o mesmo foi centrifugado por 5 minutos a 5000 rpm. Após isso, removeu-se o sobrenadante e mediu-se seu volume. O lodo proveniente do tratamento com bionanopartículas, separado magneticamente, teve seu conteúdo de água e volume medido diretamente em uma proveta. Após a medida de volume, os lodos foram levados a secagem por 24 horas a 120 °C e suas massas verificadas (LAKSHMANAN & RAJARAO, 2014).

Ambos os lodos, após secos, foram caracterizados por Espectroscopia infravermelha por transformada de Fourier (FTIR) e por Difratomia de Raios-X (DRX) conforme metodologia apresentada em 3.2.3.1 e pela análise termogravimétrica (TGA). A pirólise foi realizada a 10 °C min⁻¹, de 30 °C a 900 °C sob fluxo de Nitrogênio de 20 mL min⁻¹.

3.4 Análise Estatística

Os dados obtidos, quando seguiam distribuição normal, foram analisados através da Análise de Variância com nível de confiança de 95% a fim de identificar quais fatores eram significativos nas respostas ($p\text{-valor} < 0,05$) e Testes de Tukey para comparação das médias foram aplicados em seguida. Ao não apresentarem distribuição normal, os dados eram transformados pela Transformação de Box-Cox ou pela Transformação de Johnson. Para isso utilizou-se o programa Statistica e o programa Action.

Nos casos em que houveram comparação de médias, os grupos semelhantes estatisticamente entre si no nível de confiança de 95% foram representados pela mesma letra do alfabeto. Além disso, as primeiras letras do alfabeto representam valores mais elevados para a média do grupo.

4 Resultados e Discussão

4.1 Caracterização do Efluente

A Tabela 4.1 mostra a caracterização do efluente CIP proveniente de uma indústria processadora de soro de leite estudada neste trabalho e caracterizações de efluentes lácteos presentes na literatura.

Tabela 4. 1 Caracterização do efluente e comparação com literatura.

Efluente	CIP Lácteo	Lácteo	CIP Lácteo	Lácteo	Lácteo	Lácteo
Turbidez (NTU)	153	623		520	764	635
Cor Aparente (uH)	1587			4141	837	4120
DQO (mg/L)	8087	2073	800	4610	8042	3180
pH	6,85	8,13	7,2	4,03		4,7
Sólidos Totais (mg/L)	839,9	1823			5766	
Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	1057	2023	1060		4800	1865
Nitrogênio Orgânico (mg/L)	4,54	87,6				
Alcalinidade (mg/L)	102,8				622	
Potencial Zeta (mV)	-20,98			-8,45		
Referência	Presente Estudo	BAZRAF SHAN <i>et al.</i> , 2015	ATES <i>et al.</i> , 2017	MATEUS <i>et al.</i> , 2017a	JUSTINA <i>et al.</i> , 2018	FORMENTINI-SCHIMITT <i>et al.</i> , 2018

Os resultados apresentados na Tabela 4.1 mostram diferença significativa das características dos efluentes. Apesar disso, todos apresentam valores de parâmetros acima do que a legislação permite para o descarte e carga orgânica elevada, característica das águas residuais lácteas.

Isso se explica devido ao clima próprio de cada local e característico de cada época do ano e às diferentes produções de cada planta, que são fatores que influenciam no efluente (TIKARIHA & SAHU, 2014). Além disso, podem haver mudanças nas características das águas residuais até mesmo durante o decorrer do dia, devido a produção de produtos diferenciados. Isso ocorre por mudar o processo de produção ou pela alternância dos processos de limpeza (JUSTINA *et al.*, 2018).

Com relação ao efluente do estudo, nota-se uma elevada DQO. Isso se deve, principalmente, pelo alto conteúdo de lactose presente neste efluente (não quantificado), a

qual é uma das principais responsáveis pela elevada DQO de um efluente lácteo e muito presente no soro de leite (CARVALHO *et al.*, 2013).

Tem-se também valores elevados de cor; não em comparação com outros da literatura, mas ainda elevados. Segundo CARVALHO *et al.* (2016), isso é um indicativo de que existem impurezas de minerais ou carbono orgânico dissolvido, que precisam ser removidos. A elevada turbidez, da mesma forma, indica que há impurezas ou partículas coloidais e suspensas (ZEMMOURI *et al.*, 2012). Os elevados valores de cor e turbidez evidenciam a boa escolha do sistema de tratamento, visto que a remoção desses parâmetros é geralmente realizada com coagulação e floculação (VIEIRA *et al.*, 2010).

A fim de quantificar os íons presentes, realizou-se uma análise pela técnica de fluorescência de raio-X por reflexão total e o resultado encontra-se na Tabela 4.2.

Tabela 4. 2. Quantificação de íons presentes no efluente de CIP lácteo pela técnica TXRF.

Elemento	Concentração (mg L⁻¹)	Limites CONAMA 430/2011 (mg L⁻¹)
Na	81,90	N.A.
P	22,90	N.A.
S	11,40	N.A.
Cl	0,70	N.A.
K	37,68	N.A.
Ca	31,38	N.A.
Fe	0,14	15,0
Ni	0,01	2,0
Cu	0,02	1,0
Zn	0,06	5,0
Se	0,004	0,3
Br	0,12	N.A.
Sr	0,02	N.A.

Dentre os íons presentes, destacam-se o Sódio (Na), o Fósforo (P), o Potássio (K) e o Cálcio (Ca) pelas altas concentrações. Há traços de metais pesados como Zinco (Zn), Cobre (Cu) e Níquel (Ni), porém em concentrações baixas, já dentro dos limites impostos pela legislação CONAMA 430/2011.

Na, K e Ca são impurezas inorgânicas frequentes e em maiores quantidades em efluentes da produção de queijos (SLAVOV, 2017). Logo, pelo efluente de estudo ser proveniente de uma indústria processadora de Soro de Leite, esperava-se que estes íons estivessem em maior quantidade. Além disso, a utilização de agentes alcalinos de

higienização resulta em valores mais expressivos de Sódio (DEMIREL *et al.*, 2005; SLAVOV, 2017).

O Cloro apresentou uma concentração baixa quando comparado ao que a literatura traz; segundo SLAVOV (2017), sua concentração média geralmente se apresenta entre 0,15 e 0,20 g L⁻¹ e resulta da adição de sal na produção de salmoura, por exemplo.

Outra característica dos efluentes lácteos é a presença de cálcio em alta concentração que, juntamente com o magnésio, principalmente, dão origem à dureza, altamente indesejável nas indústrias e monitorada constantemente pois pode levar a incrustações em caldeiras, torres de resfriamento e outros equipamentos (HATAMIE *et al.*, 2016).

4.2 Coagulação / Floculação / Sedimentação com Alginato

4.2.1 Rendimento da Extração do Alginato

O rendimento da extração do alginato foi de 20,5%. Esse resultado está de acordo com a faixa de extrações para algas marrons que é de 10% a 40% (Percival & Mcdowell, 1967 citados por DAVIS *et al.*, 2003). O resíduo, por sua vez, apresentou um rendimento de 19,7%. A perda de massa que ocorreu se explica devido às etapas de lavagem que, além de eliminar os compostos fenólicos, também acabam por eliminar restos de conchas, minerais e areia (BERTAGNOLLI *et al.*, 2014a). Ainda, tem-se as perdas que ocorrem durante os enxágues e as etapas de filtração (VIJAYARAGHAVAN & SHANTHAKUMAR, 2015).

Mesmo com as perdas de massa, estes resultados mostram que os derivados da alga *Sargassum filipendula* possuem potencial para serem utilizados como coagulantes e como adsorventes. Na Tabela 4.3 tem-se um comparativo entre os rendimentos do presente estudo e de outros da literatura.

Tabela 4. 3. Rendimento das extrações de alginato do presente estudo e outros da literatura.

Rendimento Alginato (%)	Rendimento Resíduo (%)	Alga	Referência
16,9	-	<i>Sargassum vulgare</i>	Torres <i>et al.</i> (2007)
17,2	39	<i>Sargassum filipendula</i>	Bertagnolli <i>et al.</i> (2014a)
40,8	-	<i>Sargassum sp.</i>	Vijayaraghavan & Shanthakumar (2015)
16	46	<i>Sargassum filipendula</i>	Suzaki <i>et al.</i> (2017)
20,5	19,7	<i>Sargassum filipendula</i>	Presente Estudo

As diferenças entre os rendimentos obtidos no presente estudo em comparação aos da literatura podem ser devido à sazonalidade da colheita. BERTAGNOLLI *et al.* (2014b), em estudo de extração do alginato com algas colhidas em diferentes épocas do ano, verificaram que as extrações realizadas com as algas colhidas no verão proporcionaram menor rendimento em comparação às algas colhidas durante a primavera e o outono. Além disso, o clima e a poluição a qual as algas foram expostas e a profundidade na qual cresceram também influenciam (DAVIS *et al.*, 2003; MORAL *et al.*, 2016).

4.2.2 Testes Preliminares

A Tabela 4.4 apresenta as remoções de cor e turbidez obtidas quando se utilizou o coagulante alginato em diferentes concentrações e pH.

Tabela 4. 4. Remoções de turbidez e cor obtidas com o coagulante alginato.

Concentração (mg L ⁻¹)	pH	Remoção de Turbidez	Remoção de Cor
		(%)	(%)
5	7	3,2	9,4
10		6,1	12,6
25		4,7	12,1
50		5,4	10,4
100		7,8	11,7
5	5	0	0
10		0	0
25		0	0
50		0	0
100		0	0
5	9	0,9	14,4
10		0,6	14,0
25		4,5	15,9
50		9,7	18,6
100		13,0	19,4

Em pH ácido (5), houve aumento de cor e turbidez (dados apresentados como “zero”). Entretanto, isso se deu mesmo antes do experimento de coagulação/floculação/sedimentação; o ajuste do pH ácido acarretou em turvação do efluente, dobrando os valores de cor e turbidez. Acredita-se que esse efeito tenha sido causado pela desnaturação das enzimas presentes na solução, advindas de uma das etapas do CIP. VIJAYARAGHAVAN & SHANTHAKUMAR (2015) verificaram que o pH que proporcionava maiores remoções de corante utilizando alginato era pH ácido. Entretanto, neste estudo essa análise ficou comprometida pela própria natureza do efluente.

As remoções obtidas em pH 9 e no pH do efluente (7) não foram expressivas e não se pode dizer que ocorreram em decorrência da coagulação, mas pode ter sido consequência da própria diluição do efluente pelo coagulante.

Ao utilizar o alginato é necessária a adição de íons cálcio. Isso porquê o alginato com o cálcio formará uma estrutura de gel chamada de “caixa de ovos”; também, o cálcio comprimirá a dupla camada, reduzindo as forças repulsivas entre os coloides (DEVIMCI *et al.*, 2012). Por esta razão, VIJAYARAGHAVAN & SHANTHAKUMAR (2015) e DREVMCI *et al.* (2012) observaram que a baixas dosagens de cálcio, o gel formado não era apropriado, não provendo bons resultados. Entretanto, ambos estudos obtiveram resultados satisfatórios nas concentrações ótimas de cálcio e alginato, mostrando que o coagulante tem potencial para o tratamento de água nos casos estudados (corante e água turva sintética, respectivamente).

Neste estudo não foi adicionado cálcio visto que o efluente, proveniente de uma indústria de produtos lácteos, apresenta em sua composição este íon, confirmado pela caracterização por TXRF (Tabela 4.2). Entretanto, a quantidade já presente (31,38 mg L⁻¹) pode não ter sido suficiente. Ainda, há o empecilho da turvação do meio quando se trabalha no pH ácido, apontado pela literatura como melhor condição (VIJAYARAGHAVAN & SHANTHAKUMAR, 2015). Visto que as remoções são pouco expressivas, optou-se por não prosseguir com os estudos com o coagulante alginato.

4.3 Coagulação / Floculação / Sedimentação com Sementes de Moringa

4.3.1 Testes Preliminares

A Tabela 4.5 apresenta os resultados de remoção de turbidez e cor para o coagulante de Moringa com água destilada em diferentes concentrações e pH.

Tabela 4. 5. Remoções de turbidez e cor para o coagulante de Moringa extraído em meio aquoso.

Concentração (mg L ⁻¹)	pH	Remoção de Turbidez (%)	Remoção de Cor (%)
2000	7	0	0
2000	9	0	0
2500	7	0	0
2500	9	0	0
3000	7	0	0
3000	9	0	0

Os dados apresentados como “zero” indicam que a semente da Moringa extraída com água, apenas, não é suficiente para que se atinja remoções neste efluente, uma vez que ambos os parâmetros aumentaram em função da própria adição do coagulante, por ser muito turvo. Possivelmente, uma concentração maior fosse capaz de promover a coagulação, mas isso se tornaria inviável em função da grande adição de coagulante que contribuiria para o aumento do carbono orgânico dissolvido (COD), visto que as soluções de Moringa contêm matéria orgânica na forma de proteínas orgânicas solúveis (OKUDA *et al.*, 2001; NARASIAH *et al.*, 2002). De fato, NARASIAH *et al.* (2002) verificaram um aumento de 24 vezes no carbono orgânico total (COT) quando tratando água turva sintética com sementes de Moringa trituradas com água. BAPTISTA *et al.* (2015) quantificaram o COD do extrato de Moringa aquoso e verificaram que o valor por si só já é elevado, 887,9 mg L⁻¹.

A Figura 4.1 apresenta os resultados de remoção de turbidez e cor utilizando concentrações de 1000 a 2000 mg L⁻¹ do coagulante Moringa extraído com solução 1 M de NaCl em dois pHs.

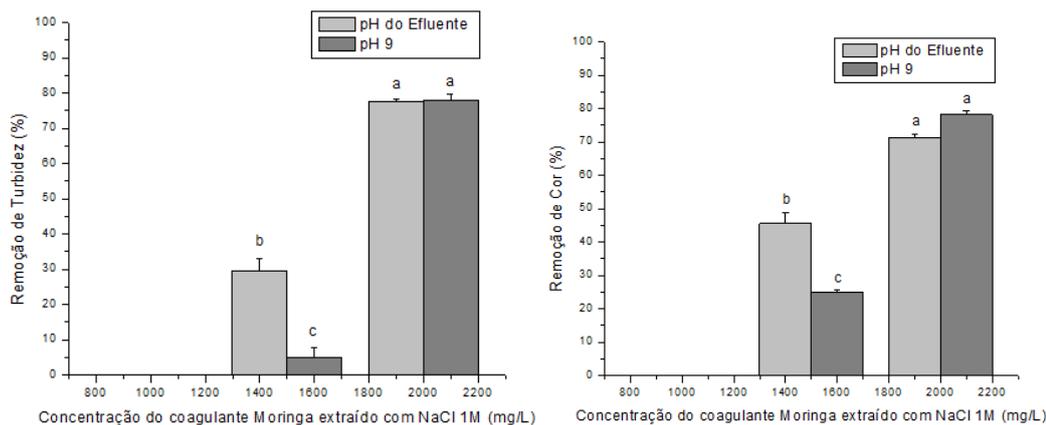


Figura 4. 1. Resultados de remoção de turbidez e cor em diferentes concentrações de Moringa extraída com NaCl e diferentes pHs. Legenda: A presença de letras diferentes indica tratamentos diferentes entre si estatisticamente (p-valor < 0,05).

Verifica-se que a concentração 1000 mg L⁻¹ não foi suficiente para que se atingisse a coagulação. Entretanto, para a concentração 2000 mg L⁻¹, o resultado foi superior (78% de remoção de turbidez, 71% de remoção de cor em pH 7 e 78% para ambos em pH 9) e também para 1500 mg L⁻¹ (remoções inferiores a 50%). Para ambas as respostas, a concentração (p-valor < 0,01 para remoção de turbidez e p-valor < 0,01 para cor) e o pH (p-valor < 0,01 para remoção de turbidez e para cor) foram significativos, sendo que quanto maior a concentração, maiores remoções. Ainda, resultados melhores foram obtidos no pH do efluente, sem ajuste, na concentração de 1500 mg L⁻¹ e minimamente melhores em pH 9 para a melhor concentração, 2000 mg L⁻¹, sendo que, neste caso, as remoções de cor e turbidez nos dois pHs foram estatisticamente iguais no nível de confiança de 95%.

Os resultados mais satisfatórios obtidos com a Moringa extraída com solução salina, em comparação à Moringa em meio aquoso, tem relação com a solubilidade das proteínas, que aumenta com a concentração de sal, sendo a proteína componente responsável pelo processo de coagulação (OKUDA *et al.*, 1999). Esse aumento na quantidade de proteínas foi quantificado por MADRONA *et al.* (2010) que avaliaram a quantidade de proteínas presentes em diferentes extratos de Moringa. Verificaram que com o uso de solução salina de KCl 1 M, a concentração de proteínas era cerca de 27 vezes maior (23400 mg L⁻¹) que extraída com água (873 mg L⁻¹). Ainda, verificaram que a concentração aumentava com o aumento da concentração de sal (variação de 0,01 M a 1 M).

BAPTISTA *et al.* (2015) também verificaram que as proteínas da Moringa não se solubilizavam suficientemente em água (somente 6,3%). Enquanto isso, 42,8% eram recuperadas quando trituradas com solução 1 M de NaCl, quase a totalidade, visto que a

concentração total de proteína na semente quantificada pelos autores pelo método de Kjeldhal era de 44,56%. Isso não significa que a Moringa em meio aquoso não possa ser um coagulante eficiente. Estudos com outros efluentes, demonstrou que a mesma já se mostrou eficaz, por exemplo, no caso de Águas do Rio Monjas, altamente poluído, ou do efluente da Planta Piloto de Recuperação de água de uma companhia de sanitização e água do rio San Pedro conforme estudo de LANDÁZURI-ROJAS *et al.* (2018). Entretanto, para o presente estudo, as sementes em meio aquoso não foram suficientes.

Na Figura 4.2 tem-se as remoções obtidas pelo coagulante Moringa extraído com 1 M de KCl.

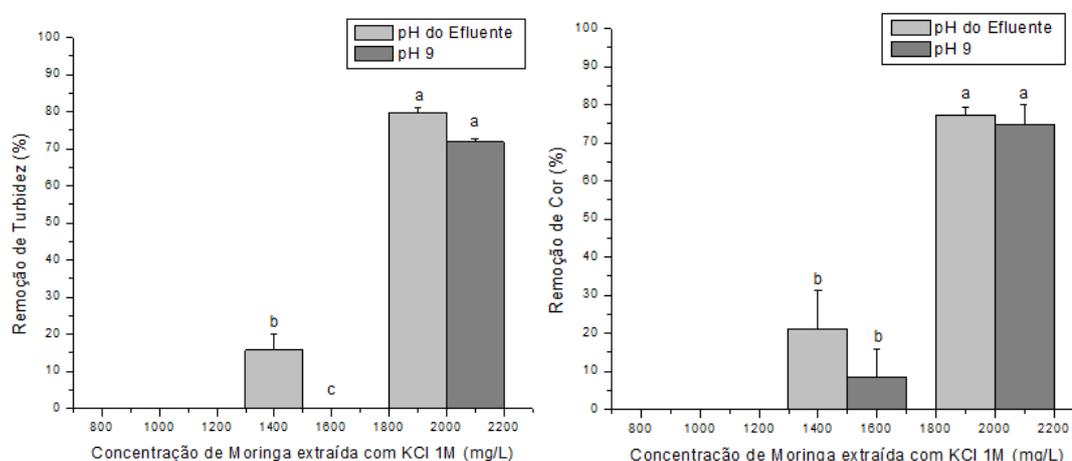


Figura 4. 2. Resultados de remoção de turbidez e cor em diferentes concentrações de Moringa extraída com KCl e diferentes pHs. Legenda: A presença de letras diferentes indica tratamentos diferentes entre si estatisticamente (p-valor < 0,05).

Assim como para o NaCl (Figura 4.1), a concentração de 1000 mg L⁻¹ não foi suficiente para que houvesse a coagulação e, conseqüentemente, remoções de cor e turbidez. Também foram obtidos resultados melhores quando se trabalhou no pH do efluente. Entretanto, para a remoção de cor, o pH não foi significativo (p-valor 0,12). A concentração foi significativa em ambas as respostas (p-valor <0,01 para a remoção de turbidez e para a remoção de cor) com pH significativo apenas na remoção de turbidez (p-valor < 0,01).

Remoções de turbidez de até 80% e remoções de cor de até 77% foram obtidas no pH do efluente e concentração de 2000 mg L⁻¹, resultados muito próximos aos obtidos com o NaCl. MATEUS *et al.* (2017b), em estudo do tratamento de efluente lácteo sintético nos pHs 5, 7 e 9 utilizando Moringa extraída com NaCl 1 M também verificaram que o pH 7, na maioria das concentrações, era mais eficiente que o pH 9, e o pH 5 era melhor que ambos

em todas as concentrações. Entretanto, no presente estudo não foi avaliado pHs inferiores ao do efluente (em torno de 7) para evitar a turvação do meio.

Os dados de remoção de turbidez e cor quando se utilizou o coagulante Moringa extraído com solução 1 M de Cloreto de Magnésio encontram-se na Figura 4.3.

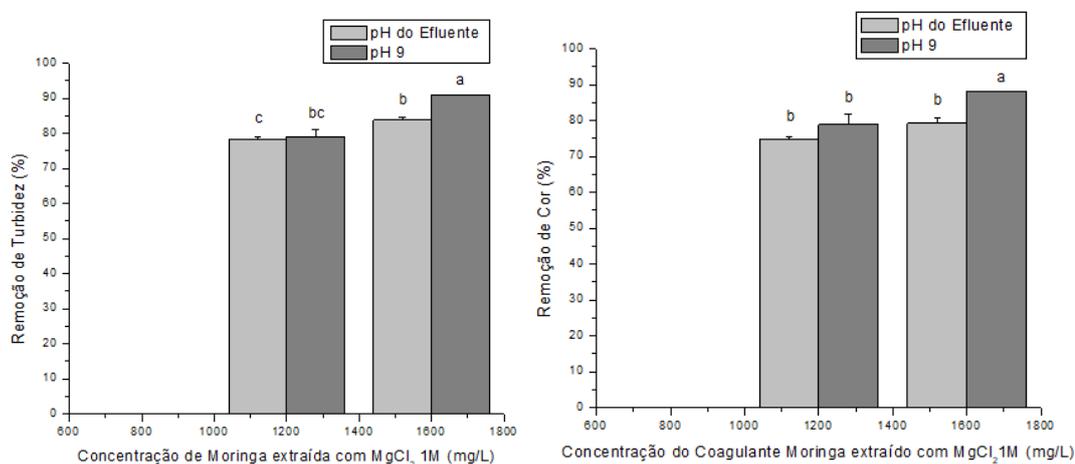


Figura 4. 3. Resultados de remoção de turbidez e cor em diferentes concentrações de Moringa extraída com MgCl₂ e diferentes pHs. Legenda: A presença de letras diferentes indica tratamentos diferentes entre si estatisticamente (p-valor < 0,05).

Ao contrário do observado com o KCl e com o NaCl (Figuras 4.2 e 4.1), para o MgCl₂ as remoções obtidas com o pH ajustado para 9 foram superiores às obtidas no pH do efluente e, para ambas as respostas, esse fator foi significativo no nível de significância de 5% (p- valores < 0,01). De fato, cada coagulante possui um nível de pH próprio, e este fator é importante pois afeta a carga superficial das partículas e a precipitação dos flocos (HATAMIE *et al.*, 2016).

Observa-se ainda que a concentração 800 mg L⁻¹ não foi suficiente para que se alcançasse remoção. Entretanto, na concentração de 1200 mg L⁻¹, as remoções (entre 75% e 79%) foram comparáveis às obtidas com 2000 mg L⁻¹ de coagulante Moringa extraída com NaCl ou KCl, corroborando com o fato de que sais de cátions bivalentes favorecem a coagulação com Moringa, visto que foi necessária uma menor concentração de coagulante para obter as mesmas remoções (OKUDA *et al.*, 2001; FORMENTINI-SCHIMITT *et al.*, 2018).

Aumentando a concentração para 1600 mg L⁻¹ os resultados foram ainda melhores, 84% de remoção de turbidez e 79% de remoção de cor no pH 7, 91% e 88% de remoção de turbidez e cor, respectivamente, no pH 9. Verifica-se que, estatisticamente, a concentração também foi significativa nas respostas (p-valores < 0,01 para remoção de turbidez e para

remoção de cor). O Teste de Tukey com nível de significância de 5% mostrou que esta concentração, 1600 mg L⁻¹, em pH 9 proporciona os melhores resultados.

A Figura 4.4 apresenta os resultados de remoção de turbidez e cor utilizando concentrações de 800 a 1600 mg L⁻¹ do coagulante de Moringa extraído com CaCl₂ 1 M no pH do efluente e em pH 9.

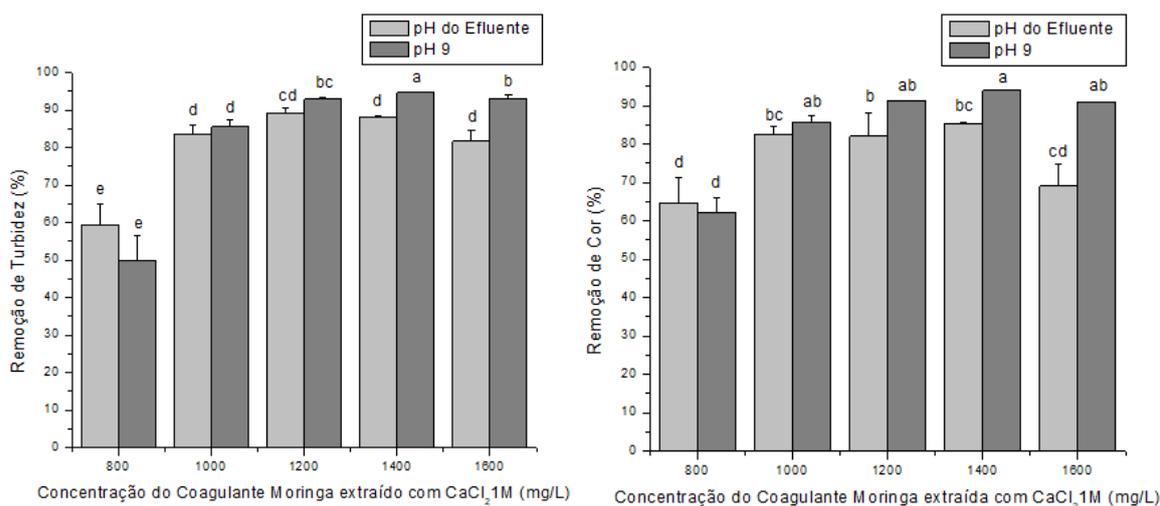


Figura 4. 4. Resultados de remoção de turbidez e cor em diferentes concentrações de Moringa extraída com CaCl₂ e diferentes pHs. Legenda: A presença de letras diferentes indica tratamentos diferentes entre si estatisticamente (p-valor < 0,05).

Ao contrário de todos outros coagulantes, quando extraído com CaCl₂, já é possível notar coagulação mesmo na menor concentração estudada, 800 mg L⁻¹. Apesar de mais baixa quando comparada às melhores concentrações, as remoções obtidas de 59% e 50% de turbidez no pH do efluente e em pH 9, 65% e 62% de cor no pH sem correção e corrigido para 9, já representam uma melhora quando se utiliza o sal Cloreto de Cálcio, visto que concentrações menores de coagulante são suficientes para que a coagulação tenha início.

A melhor eficiência obtida nas remoções de cor e turbidez foram obtidas quando se utilizou Cloreto de Cálcio e Cloreto de Magnésio (sais de cátions bivalentes) pode ser devido ao aumento da força iônica quando o sal se dissocia, que é maior do que quando se utiliza um sal de cátion monovalente visto que a quantidade de proteínas que o sal é capaz de extrair é estatisticamente o mesmo para os dois casos conforme quantificado por CARVALHO *et al.* (2016). Os autores ainda sugerem que os sais remanescentes da extração podem contribuir para melhor eficiência do CaCl₂ em relação ao NaCl, pois foi identificada a presença de Cálcio no lodo, indicando participação do íon na coagulação.

Em comparação ao $MgCl_2$, uma mesma concentração, 800 mg L^{-1} , é capaz de proporcionar remoção de cor e turbidez. OKUDA *et al.* (2001) verificaram que a presença de cátions bivalentes aumentava a capacidade coagulante da Moringa, e isso era mais pronunciado para os cátions Ca^{+2} que para Ba^{+2} e Mg^{+2} , sendo este último o menor dentre os três.

Nota-se também que o pH 9 proporcionou maiores remoções que o pH 7 (pH do efluente) em todos os casos favoráveis (remoção acima de 75%). FORMENTINI-SCHIMITT *et al.* (2018) também verificaram que o pH alcalino era um facilitador da coagulação quando se utiliza a semente da Moringa extraída com $CaCl_2$ no tratamento de efluente lácteo. Estatisticamente, esse parâmetro se mostrou significativo (p-valores $< 0,01$).

A concentração também foi significativa nas respostas (p-valor 0 para remoção de turbidez e $< 0,01$ para remoção de cor). Entretanto, é interessante notar que a concentração de 1600 mg L^{-1} apresenta valores de remoção ligeiramente menores que os obtidos em concentração 1400 mg L^{-1} . Ou seja, não necessariamente um aumento de concentração acarretou em aumento das remoções, como esperado. Adições acima do necessário podem não ser tão eficientes pois o próprio coagulante eleva a turbidez e a cor do meio; estando acima do necessário, esse efeito se torna perceptível. Ainda, o excesso de coagulante poderia levar à reestabilização dos colóides e, dessa forma, a coagulação não ocorre (NDABIGENGESERE *et al.*, 1995).

O teste de Tukey com nível de significância de 5% demonstrou que a concentração de 1400 mg L^{-1} em pH 9 seria a melhor condição para ser realizado o processo de coagulação utilizando sementes de Moringa. Entretanto, ainda que haja diferenças estatisticamente, em nível industrial a condição de 1000 mg L^{-1} sem correção de pH já seria satisfatória, a qual também proporcionou remoções próximas a 90%. A concentração mais baixa, além de ser mais econômica, é mais interessante em termos de COD. Observa-se que a adição da Moringa eleva o COD do efluente, sendo este comportamento indesejável principalmente por causar odor, cor e gosto (OKUDA *et al.*, 2001). Dessa forma, considerou-se a concentração de 1000 mg L^{-1} em pH 7 como melhor condição para os experimentos seguintes.

4.3.2 Variação da Concentração do Sal

Os resultados de remoções de cor e turbidez utilizando diferentes concentrações de sal CaCl_2 (0,4 M e 0,7 M) bem como os resultados anteriores para 1 M, com 1000 mg L^{-1} do coagulante no pH natural do efluente, encontram-se na Figura 4.5.

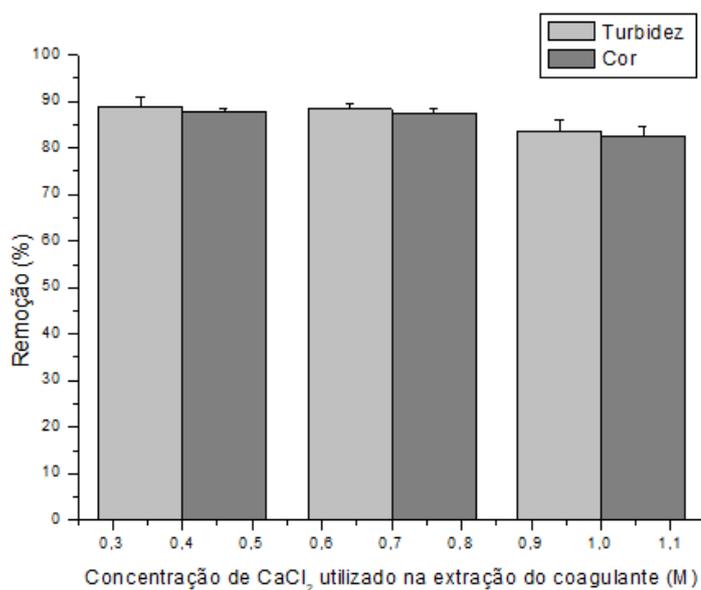


Figura 4. 5. Remoções de turbidez e cor variando a concentração do CaCl_2 utilizado no preparo do coagulante de Moringa.

Além de MADRONA *et al.* (2010) quantificarem uma maior quantidade de proteínas em extratos de Moringa extraído com concentrações mais elevadas de sal, OKUDA *et al.* (2001) verificaram que a presença de íons Ca^{+2} elevavam a atividade coagulante da Moringa sendo necessário, pelo menos, 0,2 mM de cátions Ca^{+2} para ocorrer a coagulação nas condições estudadas pelos autores.

Mesmo assim, não houveram variações entre as diferentes concentrações de sais estudadas. Isso significa que com uma concentração de 0,4 M de CaCl_2 já ocorre dissolução de proteínas suficiente para atingir uma coagulação satisfatória no caso estudado. Isso é vantajoso economicamente por utilizar menos reagente e para efeitos de tratamento, visto que a adição de cálcio eleva a dureza do efluente, que poderá prejudicar seu posterior descarte ou reuso.

Considerou-se, então, a concentração de 0,4 M para os experimentos seguintes.

4.3.3 Teste Cinético de Sedimentação

Na Figura 4.6 tem-se os dados de remoção de cor e turbidez em função do tempo de sedimentação de uma amostra de efluente tratada com 1000 mg L⁻¹ de coagulante de Moringa extraído com solução salina 0,4 M de CaCl₂.

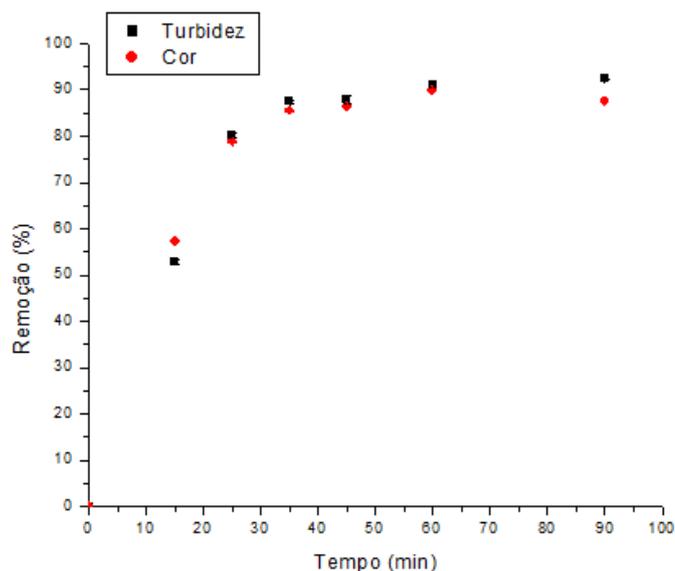


Figura 4. 6. Remoção da turbidez e da cor com relação ao tempo de sedimentação na concentração de Moringa de 1000 mg L⁻¹ preparado com solução 0,4 M de CaCl₂.

Apesar de se ter resultados satisfatórios a partir de 35 minutos, os parâmetros apenas ficaram constantes a partir do tempo de 60 minutos. Dessa forma, entende-se que o tempo de sedimentação do efluente do estudo com o coagulante Moringa extraído com CaCl₂ 0,4 M é de 60 minutos, tempo necessário para estabilizar as respostas de remoções de cor e turbidez.

Este tempo é comparado com tempos de sedimentação da literatura para tratamentos lácteos utilizando a coagulação/floculação/sedimentação na Tabela 4.6.

Tabela 4. 6. Comparação dos tempos de sedimentação deste estudo e da literatura para tratamento de efluentes lácteos com Coagulação/Floculação/Sedimentação.

Tempo	Coagulante	Determinação	Referência
60 minutos	Moringa extraída com KCl	-	FORMENTINI-SCHIMITT <i>et al.</i> , 2013b
30 minutos	Cloreto de Polialumínio	-	BAZRAFESHAN <i>et al.</i> , 2015
20 minutos	Lodo do tratamento de água, alumínio, cloreto de ferro e sulfato de ferro	-	SUMAN <i>et al.</i> , 2017
60 minutos	Tanino e Cloreto de Polialumínio	-	JUSTINA <i>et al.</i> , 2018
25 minutos	Moringa extraída com CaCl ₂	Planejamento Experimental	FORMENTINI-SCHIMITT <i>et al.</i> , 2018
60 minutos	Moringa extraída com CaCl ₂	Cinética de Sedimentação	Presente estudo

Apesar de, dentre as literaturas citadas, haver outros dois estudos que utilizam o tempo de 60 minutos, percebe-se que o mesmo poderia ser bem mais reduzido, havendo casos de tratamento de efluentes lácteos que utilizaram apenas 20 minutos. Além disso, não foi encontrado tempo superior a 1 hora, o que mostra que provavelmente está se trabalhando com o limite prático. Segundo LV *et al.* (2019), o tempo de sedimentação gravitacional usual costuma ser superior a 30 minutos, sendo um processo que demanda tempo.

4.4 Coagulação / Floculação / Sedimentação com Bionanopartículas

4.4.1 Caracterização da Morfologia das Nanopartículas de magnetita

A Figura 4.7 traz as micrografias MET das nanopartículas de magnetita e das mesmas funcionalizadas com extrato salino de Moringa.

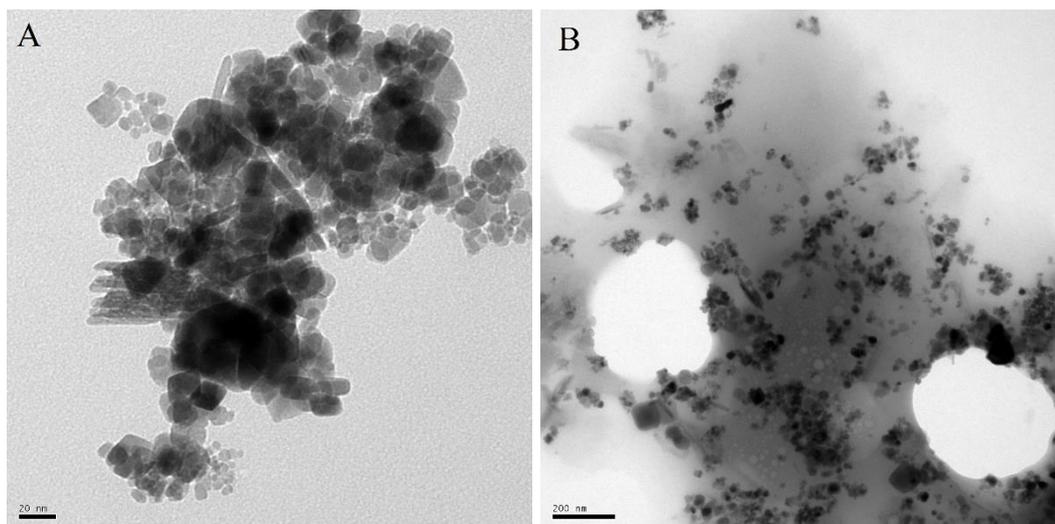


Figura 4. 7. A) MET das nanopartículas de magnetita e B) MET das nanopartículas funcionalizadas com Moringa extraída com CaCl_2 .

Como verificado por MATEUS *et al.* (2018a), que utilizaram o mesmo método de obtenção e funcionalização das nanopartículas, o MET das nanopartículas de óxido de ferro mostra que as mesmas possuem um tamanho médio de 20 nm. As bionanopartículas, por sua vez, possuem tamanhos maiores. Assim como as nanopartículas, as funcionalizadas com extrato de Moringa são dispersas uniformemente com distribuição e tamanho homogêneo e formatos diversos; ainda, é possível perceber uma parte cinza na segunda imagem, que ocorre, possivelmente, devido aos componentes do extrato de Moringa (MATEUS *et al.*, 2018a).

As nanopartículas também foram caracterizadas pela técnica de espectroscopia de FTIR e este espectro encontra-se na Figura 4.8.

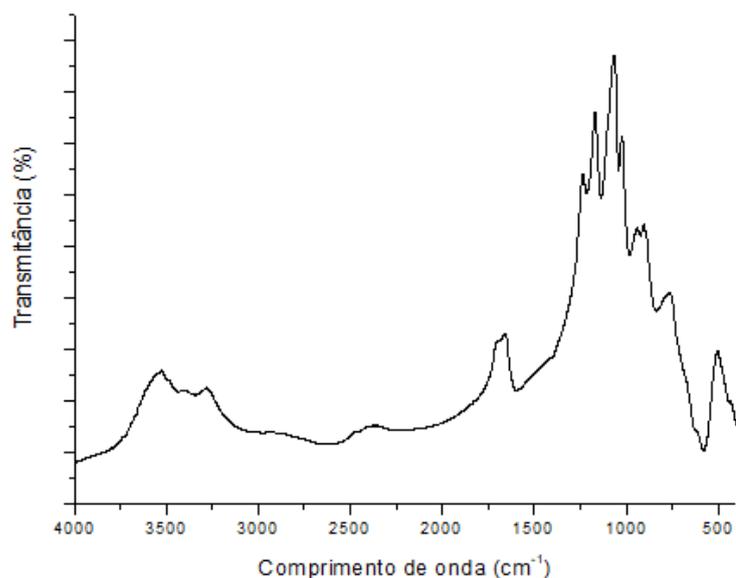


Figura 4. 8. Espectro FTIR das nanopartículas de ferro.

O comportamento observado do espectro FTIR foi muito semelhante ao obtido por MATEUS *et al.* (2018a). De fato, utilizou-se o mesmo método de síntese das nanopartículas, o que demonstra confiabilidade do método.

O pico intenso próximo a 590 cm^{-1} é característica do modo de vibração por estiramento e torcional de ligações Fe-O, confirmando esta ligação nas nanopartículas (ANDRADE *et al.*, 2010; SILVA *et al.*, 2013). Entre 1500 e 1750 cm^{-1} o pico é característico da ligação H-C=O (SILVA *et al.*, 2013) e entre 3350 cm^{-1} e 3600 cm^{-1} tem-se a ligação O - H (WEI *et al.*, 2012).

O padrão de Difração de Raio-X obtido para as nanopartículas encontra-se na Figura 4.9.

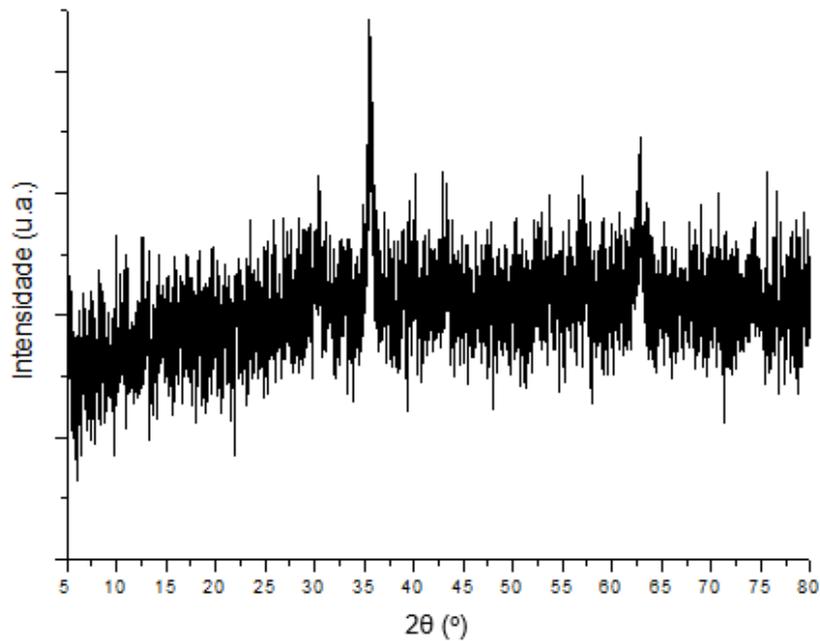


Figura 4. 9. Padrão de difração de raio-X das nanopartículas de ferro.

O pico mais intenso, próximo a 35°, está em concordância com o DRX obtido por MATEUS *et al.* (2018a), SILVA *et al.* (2013) e WEI *et al.* (2012), todos para nanopartículas de magnetita. Segundo SILVA *et al.* (2013), este pico está em concordância com a fase inversa do spinel cúbico do óxido de ferro.

4.4.2 Testes Preliminares

Os resultados de remoção de turbidez e cor utilizando as bionanopartículas encontram-se na Figura 4.10. Os desvios padrões, a análise de variância e o teste de Tukey foram realizados com base nas remoções obtidas em 60 minutos.

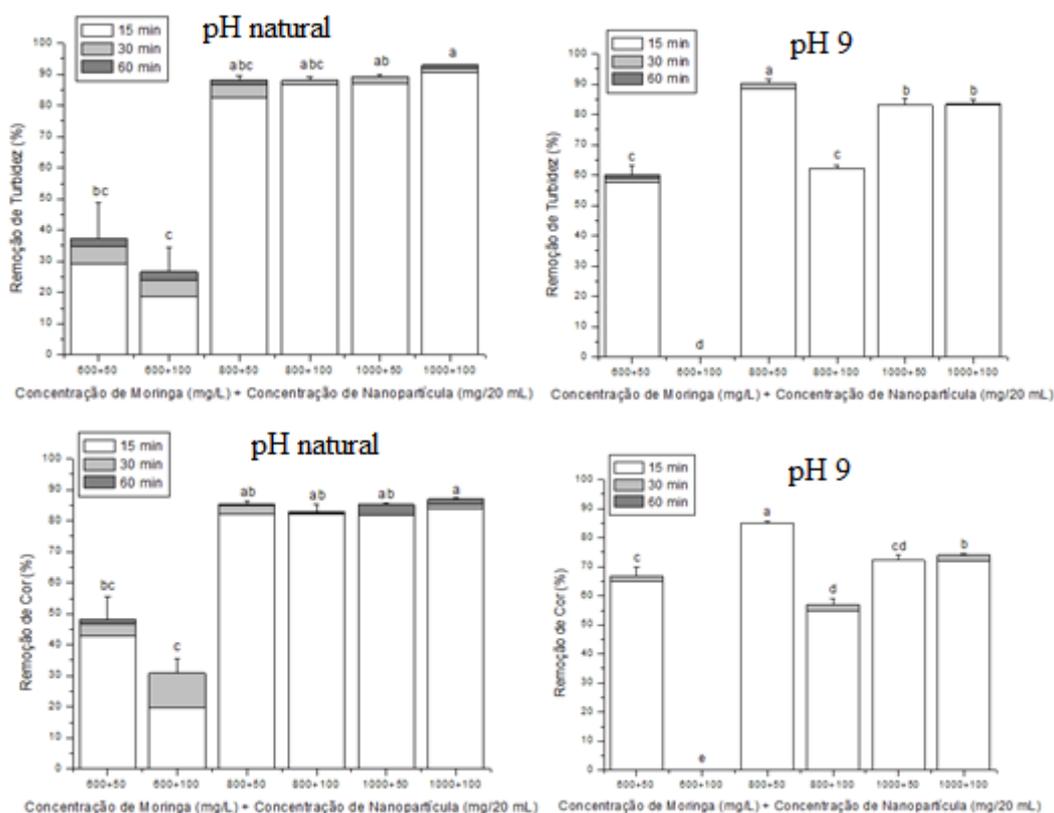


Figura 4. 10. Remoções de turbidez e cor utilizando bionanopartícula (Moringa+Nanopartículas de Ferro) no pH do efluente a esquerda e em pH 9 a direita. Legenda: A presença de letras diferentes indica tratamentos diferentes entre si estatisticamente (p -valor < 0,05).

Em comparação à Moringa sem utilização de nanopartículas, percebe-se um aumento da eficiência da concentração de 800 mg L^{-1} no pH do efluente (remoções de até 88% de turbidez e 85% de cor), que no caso anterior era mediana (remoções abaixo de 60%).

Com a adição de nanopartículas, sua eficiência não só aumenta, como é atingida com um tempo menor; em 15 minutos com 100 mg de nanopartículas para 20 mL de extrato de Moringa, 87% de remoção de turbidez já foi alcançada, por exemplo. Em todos os casos é possível notar que a remoção obtida com 15 minutos é muito próxima daquela obtida com 60 minutos. Isso se justifica pelo uso das nanopartículas na presença do campo magnético externo, que acarreta no momento magnético interno das nanopartículas girando na mesma direção do campo magnético, levando, conseqüentemente, às impurezas da água a se agregarem (Lu *et al.*, 2007 e Faraji *et al.*, 2010 citados por OKOLI *et al.*, 2012)

Os resultados de remoção de turbidez e cor em pH 9 quando não iguais, são inferiores àqueles obtidos no pH do efluente, com exceção da concentração de 600 mg L^{-1} que não foi satisfatória em nenhum dos casos (remoções inferiores a 30% no pH 7). Dessa forma, além

de representar uma etapa a mais no processo, não mostrou resultados que justificassem o ajuste deste parâmetro, optando-se por utilizar o pH do efluente nas etapas seguintes.

Com exceção da concentração de 600 mg L⁻¹ de Moringa, e da concentração de 800 mg L⁻¹ para remoção de cor, nota-se que quanto maior a concentração de nanopartícula de ferro, mais alta é a remoção em pH 7. Entretanto, estatisticamente, seu uso não representou uma melhora nas respostas de remoção de cor e turbidez (p-valor 0,52 para a remoção de turbidez e 0,66 para remoção de cor).

No pH 7, a análise de variância mostrou que as concentrações de Moringa são significativas nas remoções das respostas (p-valores < 0,01), contudo, as concentrações 800 e 1000 mg L⁻¹, foram semelhantes estatisticamente.

Dessa forma, optou-se pelas quantidades de nanopartículas menores (50 mg para 20 mL de coagulante de Moringa na concentração 50 g de sementes L⁻¹). Entretanto, na análise da variação da concentração de sal, realizou-se a variação para 0,4 M com ambas concentrações de Moringa, 800 e 1000 mg L⁻¹ e 0,7 M para 800 mg L⁻¹. Os resultados encontram-se na Figura 4.11.

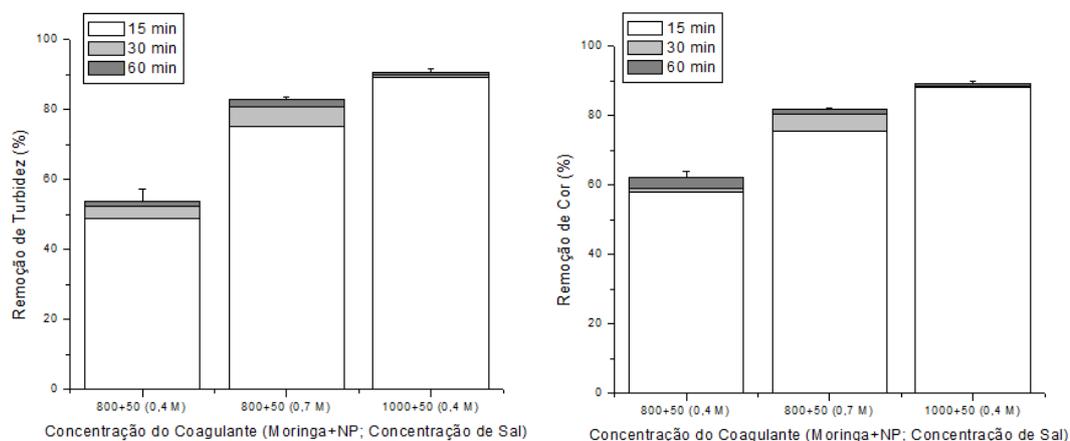


Figura 4. 11. Remoções de turbidez e cor utilizando diferentes concentrações da solução de CaCl₂ para extração dos compostos ativos.

Assim como para a Moringa utilizada sem a presença de nanopartículas e sem sedimentação em campo magnético, a concentração de 1000 mg L⁻¹ preparada com solução 0,4 M de CaCl₂ foi mais eficiente do que quando preparada com solução 1 M de CaCl₂ (91% e 90% de remoção de turbidez e cor em comparação a 89% e 83%). Entretanto, para as concentrações de 800 mg L⁻¹, observou-se o efeito contrário; quanto menor a concentração do sal, menor a eficácia, mostrando que a concentração de 800 mg L⁻¹ é suficiente apenas quando se utiliza solução salina 1 M de CaCl₂.

Ainda que a concentração de 800 mg L^{-1} preparada com solução 1 M de Cloreto de Cálcio possa ser mais vantajosa em termos de diminuição de sementes utilizadas e menor COD no efluente tratado, optou-se por prosseguir os estudos com a concentração de 1000 mg L^{-1} extraída com solução 0,4 M de CaCl_2 por possibilitar atingir resultados melhores com menor quantidade de CaCl_2 .

4.4.3 Testes Cinético de Sedimentação

A Figura 4.12 apresenta os dados de Remoção de Turbidez e Cor utilizando as Bionanopartículas nas melhores condições obtidas (1000 mg L^{-1} de Moringa extraída com 0,4 M de CaCl_2 com 50 mg de nanopartículas magnetita para cada 20 mL de extrato).

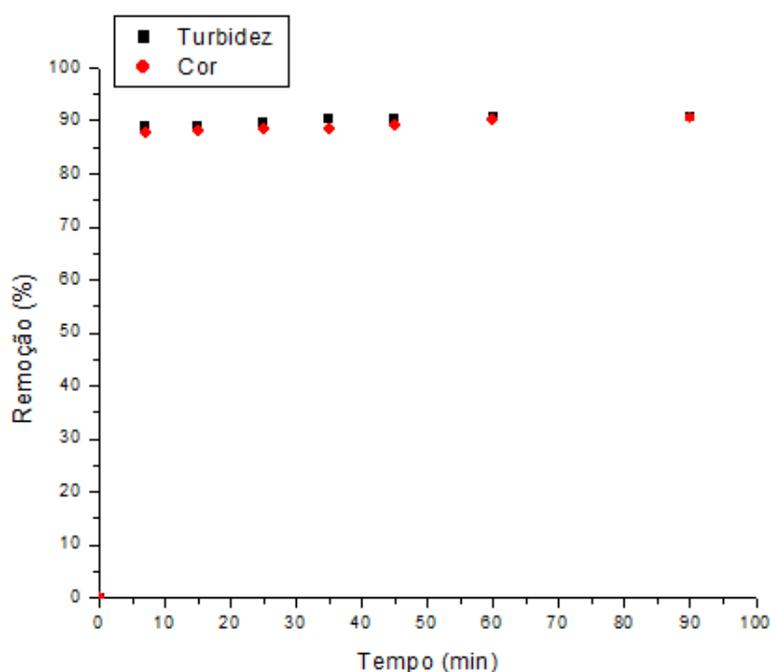


Figura 4. 12. Teste cinético de sedimentação utilizando as bionanopartículas na concentração de 50 mg (para 20 mL) com extrato de Moringa a 1000 mg L^{-1} extraído com CaCl_2 0,4 M.

Com apenas 7 minutos de sedimentação, a remoção de cor e turbidez já é de 88% e 89%, respectivamente, chegando até 91% e 90% nos tempos 60 e 90 minutos. Visto que o aumento de tempo representou uma pequena mudança nos resultados, considerou-se como ideal um tempo de 7 minutos para sedimentação.

A Tabela 4.7 traz um comparativo da literatura entre os tempos de sedimentação obtidos quando se utiliza Bionanopartículas para diversos efluentes.

Tabela 4. 7. Tempos de sedimentação encontrados na literatura quando se utiliza as nanopartículas funcionalizadas com extrato de Moringa para diversos efluentes.

Tempo de Sedimentação	Efluente	Determinação	Referência
12 minutos	Águas superficiais	Cinética de Sedimentação	OKOLI <i>et al.</i> , 2012
30 minutos	Águas superficiais	-	SANTOS <i>et al.</i> , 2016
10 minutos	Águas superficiais	10, 20 e 30 minutos	MATEUS <i>et al.</i> , 2018a
10 minutos	Alimentício Sintético (Tartrazina)	10, 20 e 30 minutos	MATEUS <i>et al.</i> , 2018b
10 minutos	Efluente têxtil	Cinética de Sedimentação	DOS SANTOS <i>et al.</i> , 2018a
30 minutos	Águas superficiais	Cinética de Sedimentação	DOS SANTOS <i>et al.</i> , 2018b
7 minutos	CIP Lácteo	Cinética de Sedimentação	Presente Estudo

Não foi encontrado na literatura um valor tão reduzido como de 7 minutos, obtidos para o caso deste efluente. Contudo, é possível notar que todos os valores de tempo de sedimentação da Tabela 4.7 são bem mais reduzidos em comparação ao uso de coagulantes convencionais e sedimentação gravitacional, em comparação à Tabela 4.6, mesmo que para diferentes efluentes. O tempo de sedimentação reduzido representa uma enorme vantagem em termos operacionais.

4.4.4 Regeneração das Nanopartículas super paramagnéticas

Avaliou-se a regeneração das nanopartículas super paramagnéticas na melhor condição dentre as estudadas; isto é, concentração de 1000 mg L⁻¹ de Moringa extraída em solução 0,4 M de Cloreto de Cálcio com 50 mg de nanopartículas adicionadas a cada 20 mL de coagulante com tempo de sedimentação de 7 minutos. Os resultados encontram-se na Figura 4.13.

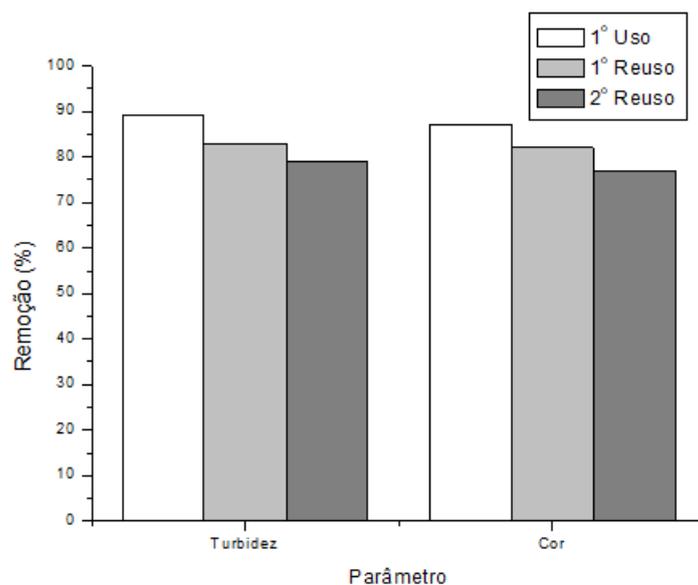


Figura 4. 13. Resultados de remoção de turbidez e cor reutilizando as nanopartículas de ferro na condição de 1000 mg L^{-1} de Moringa extraída com solução de CaCl_2 0,4 M e 50 mg de nanopartículas/20 mL de coagulante.

Observa-se que houve um decaimento gradual da eficiência de remoção de turbidez e cor após a refuncionalização do lodo. Entretanto, mesmo no 2º uso, a eficiência ainda era próxima a 80% para ambos parâmetros, sendo que a diminuição pode ser decorrência apenas da perda de massa entre as etapas de regeneração. Dessa forma, as mesmas ainda possuem capacidade de auxiliar na rápida sedimentação e poderiam ser reutilizadas com complementação de nanopartículas novas. Este método de regeneração, quando utilizado por DOS SANTOS *et al.* (2018b), proporcionou resultados melhores para as nanopartículas reutilizadas que para as novas, segundo os autores, isso se deu, pois, a lavagem com etanol removeu impurezas e levou à uma maior área superficial das nanopartículas.

4.5 Avaliação da ação coagulante

No primeiro ensaio, a Moringa foi adicionada na concentração de 1000 mg L^{-1} extraída em meio aquoso e o cálcio foi adicionado na quantidade correspondente a quando adicionado nesta concentração de Moringa preparado a 0,4 M de formas separadas e simultâneas. Desejava-se com esse ensaio verificar se o sal Cloreto de Cálcio estaria atuando como coagulante. Não houve remoção de turbidez e, dessa forma, verifica-se que o sal favorece a eficiência da extração do composto ativo e não a coagulação propriamente dita (OKUDA *et al.*, 1999).

O experimento que visava investigar a influência do campo magnético consistiu em adicionar as bionanopartículas, na melhor condição obtida (1000 mg L⁻¹ de extrato de Moringa preparado com solução 0,4 M de Cloreto de Cálcio e com 50 mg de nanopartículas em 20 mL do extrato) e deixar o efluente sedimentar com a gravidade. Mesmo após 60 minutos, a remoção foi inferior a 40%. A eficiência não foi a mesma do que quando se utiliza as bionanopartículas com campo magnético ou as sementes de Moringa sedimentando com a gravidade (isto é, sem nanopartículas). Isso porque, o coagulante magnético neste caso acrescenta mais turbidez ao meio do que o coagulante sem as nanopartículas e, sem a presença do campo magnético, a sedimentação não é beneficiada, ocorrendo a remoção, mas não tão pronunciada quando utilizou-se o campo magnético externo. MATEUS *et al.* (2018a) também verificaram que ensaios sem o campo magnético necessitavam de maior tempo para atingir remoções.

O terceiro ensaio consistiu em utilizar as melhores condições do coagulante de Moringa, sem nanopartículas, mas com a presença de campo magnético externo. Os resultados obtidos foram semelhantes aos obtidos quando a sedimentação foi gravitacional. Conclui-se dos ensaios 2 e 3 que a presença das nanopartículas e do campo magnético são ambos necessários para uma rápida sedimentação, por atuarem em conjunto.

Visto que a literatura (LAKSHMANAN & RAJARAO, 2014; HATAMIE *et al.*, 2016) reporta as nanopartículas como coagulantes, realizou-se um último ensaio com a presença apenas das nanopartículas na quantidade utilizada na melhor condição. Entretanto, no caso do efluente deste estudo, as nanopartículas não tiveram a capacidade de coagulante, não havendo remoção de cor ou turbidez.

A partir dos últimos ensaios foi possível concluir que o sal cloreto de cálcio desempenha o papel de extrator das proteínas da semente da Moringa e que as nanopartículas e o campo magnético externo são imprescindíveis para a sedimentação mais acelerada; ainda, ambos atuam em conjunto, não podendo, dessa forma, atribuir a eficiência a apenas um fator.

4.6 Potencial Zeta

A Figura 4.14 traz os valores de Potencial Zeta para o efluente em pHs de 2 a 12 e para os coagulantes de Moringa extraído com solução 1 M de CaCl₂ e KCl em pHs 5, 7 e 9.

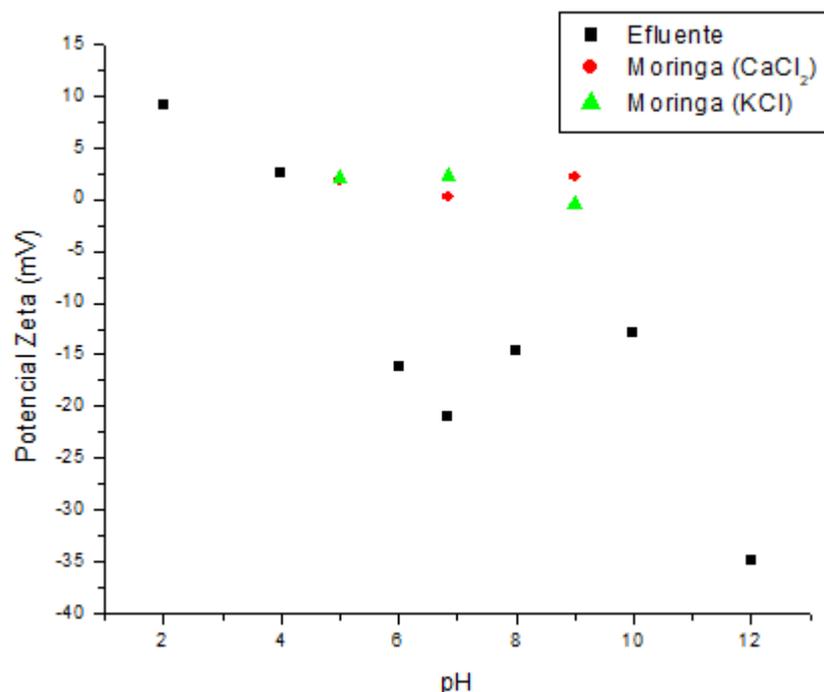


Figura 4. 14. Potencial zeta do efluente, do coagulante de Moringa extraído com CaCl₂ e com KCl em diferentes pH.

Os valores de Potencial Zeta para o coagulante encontram-se em concordância com o valor obtido por MATEUS *et al.* (2017a). Os autores encontraram 1,12 mV para o coagulante de Moringa extraído com KCl, enquanto neste estudo os valores variaram entre 2,33 a -0,47 mV para ambos coagulantes. Com exceção do coagulante extraído com KCl em pH 9, os valores de potencial zeta para os coagulantes foram positivos. Segundo NDABIGENGESERE *et al.* (1995), valores positivos de potencial zeta confirmam que os agentes ativos coagulantes da Moringa são proteínas catiônicas e são predominantes na solução.

O potencial zeta negativo do coagulante KCl, mesmo que muito próximo de zero, pode ser a explicação de se ter obtido melhores resultados em pH 7 ao invés de pH 9, visto que nesse pH, o efluente e o coagulante possuem cargas iguais, diminuindo a influência do mecanismo de adsorção e neutralização de cargas como explicado a seguir.

O potencial zeta positivo do efluente em pH menor que 4 demonstra que as partículas são carregadas positivamente nesta faixa de pH, enquanto são carregadas negativamente em pHs mais elevados, inclusive no seu pH original (pH 6,85, potencial zeta -20,98 mV). Logo, a coagulação em seu pH natural e em pH 9 (pHs estudados), pode ter sido causado por desestabilização dos coloides negativos por polieletrólitos catiônicos (NDABIGENGESERE *et al.*, 1995). Através destes valores negativos em pH ácido é

possível, ainda, verificar que o estudo nesta faixa de pH não traria resultados satisfatórios no caso da Moringa, visto que o coagulante e o efluente teriam cargas positivas, e não opostas.

CARVALHO *et al.* (2016) estudaram o potencial zeta das soluções de Moringa extraídas com CaCl₂ e NaCl nas concentrações utilizadas no estudo. Verificaram, para todas as concentrações, que o potencial zeta do CaCl₂ era sempre mais baixo (menos negativo), o que pode explicar sua melhor eficiência. Neste estudo, não foi possível verificar diferenças significativas nos valores de potencial zeta quando se utilizou diferentes sais, indicando que a melhor eficiência causada pelo uso do cloreto de cálcio está relacionado à formação de uma estrutura de rede entre as proteínas da Moringa e as partículas em suspensão (OKUDA *et al.*, 2001; CARVALHO *et al.*, 2016).

CARVALHO *et al.* (2016) e MATEUS *et al.* (2017a) estudaram também o potencial zeta após a adição do coagulante, e ambos verificaram aumento do potencial zeta (valores finais próximos de zero) que indica que aumentou a instabilidade do sistema e, portanto, não há repulsão, permitindo a aglomeração dos coloides (Henderson *et al.*, 2008 citado por CARVALHO *et al.*, 2016). Os autores concluíram que o mecanismo envolvido seria neutralização de cargas. NDABIGENGESERE *et al.* (1995), baseado em literaturas citadas, também concluíram que o mecanismo seria adsorção e neutralização de cargas ou adsorção e formação de pontes que podem estar ocorrendo simultaneamente, mas sendo o predominante a neutralização de cargas, visto que as cargas positivas do coagulante eram essenciais para que ocorresse a coagulação. Já segundo OKUDA *et al.* (2001), o mecanismo de coagulação da Moringa não é por formação de pontes, visto que este mecanismo exige moléculas de alto peso molecular, que não é o caso da Moringa.

Baseado nas literaturas citadas, supõe-se que o mecanismo de coagulação do efluente de CIP por coagulante de Moringa é também adsorção e neutralização de cargas. Isso porque, nos pHs estudados, a carga dos coloides do efluente é negativa e do coagulante, positiva, que se equilibram e tornam os coloides instáveis.

Segundo estudo de MATEUS *et al.* (2018a), que avaliaram o potencial zeta do coagulante de Moringa, das nanopartículas e bionanopartículas, o potencial zeta do coagulante magnético é muito próximo ao da Moringa. DOS SANTOS *et al.* (2018a) sugeriram que, possivelmente, os mecanismos envolvidos na coagulação com Moringa e com nanopartículas funcionalizadas com seu extrato são os mesmos, visto que também verificaram similaridade entre o potencial zeta da Moringa e do coagulante magnético. Dessa

forma, entende-se que o mecanismo de coagulação quando se utilizou as nanopartículas seja também a adsorção e neutralização de cargas.

4.7 Coagulação / Flocculação / Sedimentação nas melhores condições utilizando os coagulantes Moringa e bionanopartículas

Tratou-se o efluente nas melhores condições obtidas dentre as estudadas e verificou-se a redução de parâmetros além de cor e turbidez. As condições utilizadas foram as mesmas do teste cinético de sedimentação (1000 mg L⁻¹ de solução de Moringa preparada com 0,4 M de CaCl₂ sem ajuste ao pH) com tempo de sedimentação de 60 minutos para o extrato de Moringa e 7 minutos para as bionanopartículas, utilizadas na concentração de 50 mg para cada 20 mL do extrato de Moringa. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.8.

Tabela 4. 8. Remoção dos parâmetros na melhor condição de tratamento com o coagulante de Moringa e com as bionanopartículas.

	Moringa (60 min de sedimentação)	Bionanopartículas (7 min de sedimentação)
Remoção de Turbidez	92%	88%
Remoção de Cor	86%	89%
Remoção de DQO	-1,0 %	1,8%
pH	6,80	6,75

Como mostrado nos estudos anteriores, as remoções de cor e turbidez foram bastante satisfatórias. Além disso, o pH permaneceu praticamente inalterado, ou seja, próximo à neutralidade, o que constitui uma vantagem também. De fato, NDABIGENGESERE *et al.* (1995) verificaram que o coagulante de Moringa não altera muito o pH.

Entretanto, a remoção de DQO foi pouco expressiva, aumentando no caso em que tratado com sementes de Moringa. Estatisticamente, as DQOs iniciais e após os dois tratamentos foram semelhantes, ou seja, esse parâmetro permaneceu inalterado. CARVALHO *et al.* (2016) também observaram que a matéria orgânica dissolvida inicialmente e pós tratamento com Moringa extraída com CaCl₂ permaneceram estatisticamente iguais. Segundo os autores, o carbono orgânico dissolvido remanescente pode ser um indício de que nem toda a matéria orgânica extraída pela solução de CaCl₂ age como coagulante e, dessa forma, permanece no sobrenadante. De fato, é difícil remover

DQO utilizando as sementes da Moringa visto que parte de seus componentes orgânicos podem ser transferidos para o efluente (VILLASEÑOR-BASULTO *et al.*, 2018).

Esse efeito também acontece com outros coagulantes naturais, como é o caso do tanino, segundo pesquisa de JUSTINA *et al.* (2018). Os autores, em estudo com tratamento de efluente lácteo, verificaram que a remoção de DQO foi muito inferior às remoções de turbidez, justamente por sua natureza orgânica.

De forma geral, observa-se que nas melhores condições, com apenas 7 minutos de sedimentação, a amostra em que havia nanopartículas e presença de campo magnético já havia alcançado resultados muito próximos àqueles obtidas com o coagulante de Moringa em 60 minutos. SANTOS *et al.* (2016) observaram o mesmo comportamento em estudo para tratamento de água de rio com o uso de bionanopartículas; o coagulante sem nanopartículas requeria maior tempo de sedimentação; segundo os autores, isso se dava pelo coagulante não apresentar comportamento magnético, apenas gravitacional. Isso significa em uma enorme vantagem em termos operacionais, confirmando que a adição de nanopartículas proporciona redução no tempo de sedimentação no processo de coagulação/floculação/sedimentação.

Os íons presentes no efluente tratado em diferentes condições foram quantificados pela técnica de TXRF e os resultados encontram-se na Tabela 4.9, assim como a quantificação dos íons da amostra sem tratamento (bruto) e com os limites impostos pela legislação.

Tabela 4. 9. Quantificação de íons presentes no efluente de CIP lácteo bruto e tratado quantificados pela técnica TXRF

Amostra	Bruto	Tratado com Mo	Tratado com BioNP	Limites CONAMA 430/2011
Elemento	Concentração (mg L⁻¹)			
P	22,9	21,9	21,5	N.A.
S	11,4	23,5	27,1	N.A.
Cl	0,70	14,0	27,7	N.A.
K	37,7	42,8	44,5	N.A.
Ca	31,4	224,7	248,5	N.A.
Fe	0,14	0,26	0,39	15,0
Ni	0,01	0,04	0,04	2,0
Cu	0,02	0,02	0,02	1,0
Zn	0,06	0,11	0,08	5,0
Se	0,004	0,004	0,004	0,3
Br	0,12	0,13	0,13	N.A.
Sr	0,02	0,08	0,09	N.A.

Observa-se que as concentrações de P, K, Ni, Cu, Zn, Se, Br e Sr mantiveram-se praticamente inalteradas e em conformidade com a legislação prevista. Entretanto, houve um aumento expressivo dos íons cálcio e cloro. Esse comportamento era esperado, pois nos processos de coagulação foi utilizado Cloreto de Cálcio no preparo do coagulante.

Observa-se também um aumento da concentração de Ferro e, este aumento é mais expressivo na amostra tratada com as bionanopartículas. Entretanto, a concentração encontra-se inferior a legislação vigente. Além da contribuição das nanopartículas propriamente ditas, a própria semente de Moringa apresenta ferro em sua composição (Brilhante *et al.*, 2017 citados por MATEUS *et al.*, 2018b). Acredita-se que o aumento na concentração de Enxofre possa ter se dado por impurezas do reagente utilizado no preparo do coagulante.

4.7.1 Bioensaios de fitotoxicidade com sementes de alface (*Lactuca sativa*)

O bioensaio de fitoxocidade foi considerado válido baseado nos critérios de SOBRERO & RONCO (2004) que são 90% de germinação no controle negativo e coeficiente de variação menor que 30% para o comprimento da radícula e do hipocótilo dos mesmos. Todas as sementes do controle germinaram e a média do comprimento do hipocótilo foi de 2,97 cm com desvio padrão de 0,32 cm e a média de comprimento da radícula foi 2,59 cm com desvio padrão de 0,76 cm. No teste de comparação de médias, o controle negativo foi incluído no grupo de maiores comprimentos tanto para o hipocótilo quanto para a radícula, como esperado. Os demais valores de comprimento para as 3 amostras (efluente sem tratamento e tratado com os dois coagulantes), bem como o resultado do Teste de comparação de médias não paramétrico de Simes-Hochberg com 95% de significância encontram-se nas Figuras 4.15 e 4.16.

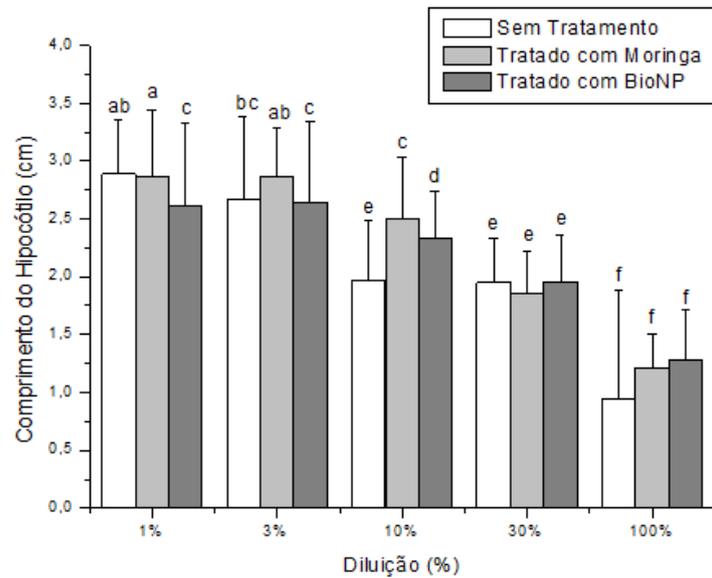


Figura 4. 15. Comprimento do hipocótilo das alfaces nas 3 amostras em 5 diluições.
 Legenda: A presença de letras diferentes indica tratamentos diferentes entre si estatisticamente (p-valor < 0,05)

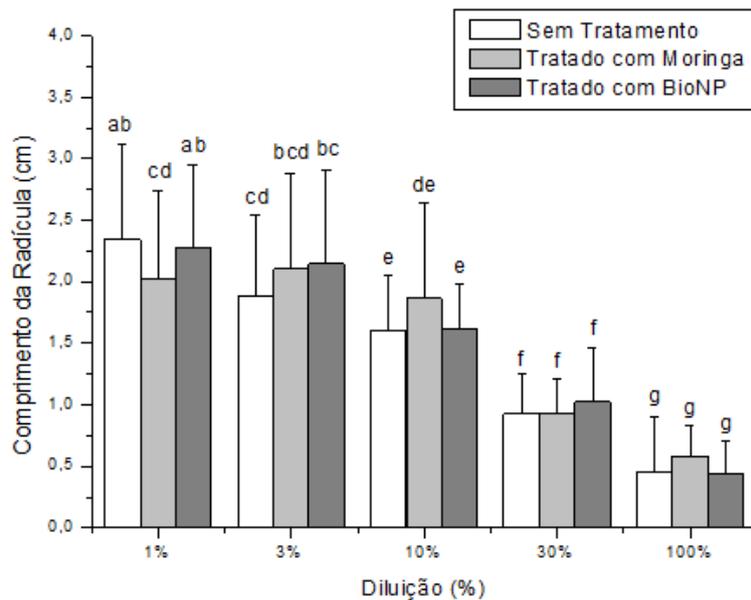


Figura 4. 16. Comprimento da radícula das alfaces nas 3 amostras em 5 diluições.
 Legenda: A presença de letras diferentes indica tratamentos diferentes entre si estatisticamente (p-valor < 0,05)

Observa-se que com o aumento da diluição o comprimento de ambas decresce, o que já era esperado pois aumenta a quantidade de substâncias que podem ser tóxicas ou inibirem o crescimento. Entretanto, não foi possível notar um padrão de comportamento entre as três

amostras, sendo que, ora as amostras tratadas apresentam maior crescimento e ora apresentam maior inibição que o efluente sem tratamento.

Na Tabela 4.10 tem-se os valores estimados da Germinação Absoluta e do Índice de Crescimento Relativo.

Tabela 4. 10. Valores de germinação absoluta e índice de crescimento relativo sem tratamento e tratado com sementes de Moringa e com Bionanopartículas.

Amostra	Diluição									
	1%		3%		10%		30%		100%	
	GA	ICR	GA	ICR	GA	ICR	GA	ICR	GA	ICR
Bruto	0,95	0,904	0,95	0,729	0,975	0,616	0,975	0,357	0,975	0,174
Mo	0,925	0,779	0,95	0,811	0,95	0,718	0,95	0,360	0,95	0,223
BioNP	1	0,878	1	0,827	0,95	0,621	0,875	0,395	0,925	0,167

Onde GA é a Germinação Absoluta e ICR é o Índice de Crescimento Relativo

Com exceção da amostra tratada com sementes de Moringa nas diluições de 1% para 3%, os índices de crescimento relativo decresceram com o aumento da concentração de amostra, ou seja, há ainda compostos tóxicos que estão inibindo o desenvolvimento das plantas e que se tornam mais significativos quando as concentrações são mais elevadas, ou seja, quando os compostos estão em maior quantidade.

Quanto à germinação absoluta, não é possível identificar um padrão de comportamento, sendo que as diferenças foram atribuídas ao acaso. Contudo, nota-se que o menor índice de germinação observado foi de 0,875 e que nas concentrações de 100%, todos os índices são maiores que 0,9. Dessa forma, não há como estimar a concentração letal média, uma vez que mais de 50% das sementes germinaram em todas as amostras. DE PAULI *et al.* (2017) também verificaram que os comprimentos da radícula e do hipocótilo são mais sensíveis à toxicidade do que o número de sementes germinadas.

Entretanto, é possível classifica-los conforme proposto por YOUNG *et al.* (2012). Dessa forma, tem-se que nenhuma amostra teve o crescimento estimulado (ICR>1,2). Na concentração de 1% apenas a amostra tratada com Moringa teve o crescimento inibido, já para 3%, as sementes na amostra bruta foram inibidas. A partir de 10%, em todas as amostras houve inibição do crescimento.

MA *et al.* (2011) relacionaram a DQO com a toxicidade, utilizando a bactéria luminescente *Vibrio qinghaiensis* sp.-Q67 associada com extração em fase sólida e

verificaram que a redução da DQO resultou em redução da ecotoxicidade. Assim, a elevada DQO do efluente pode ter sido a causa da inibição do crescimento nas sementes de alface.

Além disso, o uso do Cloreto de Cálcio no tratamento leva a um aumento da concentração de Cloro no efluente tratado, conforme Tabela 4.9 e, segundo DE PAULI *et al.* (2017) que estudaram a biotoxicidade com sementes de alface em uma cinética de eletrólise e obtiveram concentrações na ordem de 1 g L⁻¹ de cloro, esse composto foi responsável pela toxicidade do efluente, nos casos tratados. SLAVOV (2017) também alertou que o íon Cl⁻ contendo agentes de branqueamento, utilizados na sanitização, também podem poluir os efluentes lácteos por produzirem perigosos organoclorados.

Entretanto, uma conclusão importante que o estudo da biotoxicidade proporcionou foi de que não houve aumento da toxicidade nos efluentes tratados. Logo, a utilização da semente de Moringa, amplamente utilizada como coagulante mas pouco estudada quanto ao seu comportamento na flora, do cloreto de cálcio, necessário para a extração dos compostos ativos do coagulante e/ou das bionanopartículas, um coagulante recente do qual não se conhecia possíveis efeitos na biota, demonstrou que, para os casos estudados, não apresentam aumento de toxicidade.

4.7.2 Caracterização dos Lodos gerados no processo de Coagulação / Flocculação / Sedimentação com Moringa e com Bionanopartículas

A Tabela 4.11 demonstra o comparativo dos tamanhos de partícula do lodo e do sobrenadante quando se utilizou o extrato de Moringa com CaCl₂ 0,4 M e as nanopartículas funcionalizadas com o mesmo coagulante.

Tabela 4. 11. Tamanhos de partícula do sobrenadante e do lodo obtidos após o tratamento nas melhores condições com sementes de Moringa e com Bionanopartículas.

Coagulante	Moringa	BioNP
TP Sobrenadante (nm)	1065	1938
TP Lodo (nm)	2656	3556

O tamanho de partícula no lodo ficou entre 2656 e 3556 nm, abaixo do considerado normal pelos autores Leong *et al.* (2011) citados por LAKSHMANAN & RAJARAO (2014) que seria entre 10.000 e 100.000 nm. Contudo, é possível comparar os tamanhos de partícula

entre o sobrenadante e o lodo e fica claro que o lodo possui partículas maiores, pois estas sedimentam mais rapidamente (MATEUS *et al.*, 2017a).

Os tamanhos de partícula obtidos para o coagulante de Bionanopartículas foram maiores que para a Moringa apenas, tanto no sobrenadante quanto no lodo. LAKSHMANAN & RAJARAO (2014) também observaram tamanhos de partícula maiores para coagulantes magnéticos (nanopartículas de óxido de ferro; acima de 200 μm) que para coagulantes proteicos (Moringa; entre 50 e 200 μm), que também contribui para uma sedimentação mais rápida com o campo magnético, segundo os autores.

Os valores de volume, quantidade de água presente no lodo e de massa seca obtidos para cada lodo apresentam-se na Tabela 4.12.

Tabela 4. 12. Volumes, conteúdo de água e massas secas dos lodos.

	Mo	BioNP
Volume (mL/mL de efluente)	0,132	0,049
Conteúdo de água (mL/mL de efluente)	0,114	0,027
Massa Seca (g/mL de efluente)	0,001	0,001

A massa seca de ambos os lodos foi igual. Entretanto, ao visualizar o volume e o conteúdo de água presente nos mesmos, nota-se que o lodo obtido pelo coagulante magnético e separado, inclusive, magneticamente, é mais compacto.

Esse fato já havia sido observado por LAKSHMANAN & RAJARAO (2014) que compararam o lodo obtido pela coagulação obtida com um coagulante químico (sulfato de ferro), um orgânico (Moringa) e um magnético (nanopartículas de óxido de ferro). Os autores verificaram que o conteúdo de água reduzia 80% quando se utilizava o magnético, além da velocidade de sedimentação ser mais rápida (5 minutos em comparação a 60 minutos dos outros coagulantes). Segundo os autores, a redução do volume pode ser devido à adsorção das partículas suspensas ou também pelo fato de formar flocos mais densos, em decorrência da maior razão entre área de superfície e volume.

Entretanto, os autores verificaram redução da massa seca, comportamento não observado no caso do presente estudo e que pode estar associado ao uso de nanopartículas funcionalizadas com o extrato, e não as nanopartículas por si só.

Os lodos foram também caracterizados por espectroscopia FTIR e os espectros obtidos encontram-se na Figura 4.17. Para fins de comparação, a Figura traz os espectros das nanopartículas e das sementes de Moringa.

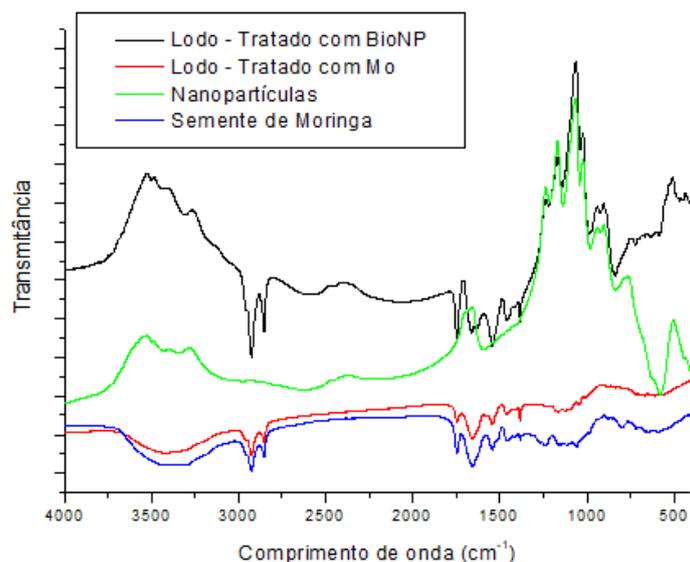


Figura 4. 17. Espectros de FTIR dos lodos obtidos nos dois tratamentos, das nanopartículas e das sementes de Moringa.

O espectro obtido para as sementes de Moringa está em concordância com os obtidos por ALVES *et al.* (2010), BAPTISTA *et al.* (2017) e ARAUJO *et al.* (2018). Segundo ALVES *et al.* (2010), a banda ampla localizada entre 3250 e 3500 cm^{-1} é atribuída ao estiramento O-H, muito encontrado, principalmente, nas estruturas de proteína e de ácidos graxos da semente de Moringa. Pelo fato da banda ser muito ampla, tem-se um indicativo de que as ligações O-H são muito fortes (ARAUJO *et al.*, 2018). Além disso, nessa região existe ainda uma contribuição do estiramento N-H, em decorrência da grande quantidade de proteína (ALVES *et al.*, 2010). Os próximos picos, localizados próximos a 3000 e entre 2750 e 3000 cm^{-1} , também ocorrem em decorrência dos ácidos graxos, pois correspondem ao estiramento C-H e ao grupo CH_2 , simétricos e assimétricos. As duas bandas entre 1800 e 1500 cm^{-1} correspondem ao estiramento da ligação C=O; a primeira associada aos ácidos graxos e a última, ao grupo amida das proteínas. Próximo a 1500 cm^{-1} , tem-se o estiramento C-N e/ou deformação N-H que confirma a estrutura proteica das sementes de Moringa (ALVES *et al.*, 2010).

Verifica-se que o espectro do lodo tratado apenas com sementes de Moringa se assemelha muito ao espectro das sementes propriamente ditas. E, o espectro do lodo tratado com Bionanopartículas se assemelha aos da semente (entre o comprimento de onda de 3000 e 2750 cm^{-1} , que corresponde aos estiramentos típicos de ácidos graxos) e, também, ao da nanopartícula (entre 1500 e 1000 cm^{-1} , característico da ligação H-C=O).

O padrão de Difração de Raio-X obtido para os lodos encontra-se na Figura 4.18. Da mesma forma, para fins de comparação, foi adicionado também o padrão de DRX das nanopartículas. Devido a grande quantidade de proteína nas sementes de Moringa, seu padrão DRX mostra muitos picos irresolutos; logo, a característica amorfa do material é dominante (RECK *et al.*, 2018). Por isso, optou-se por não trazer essa análise.

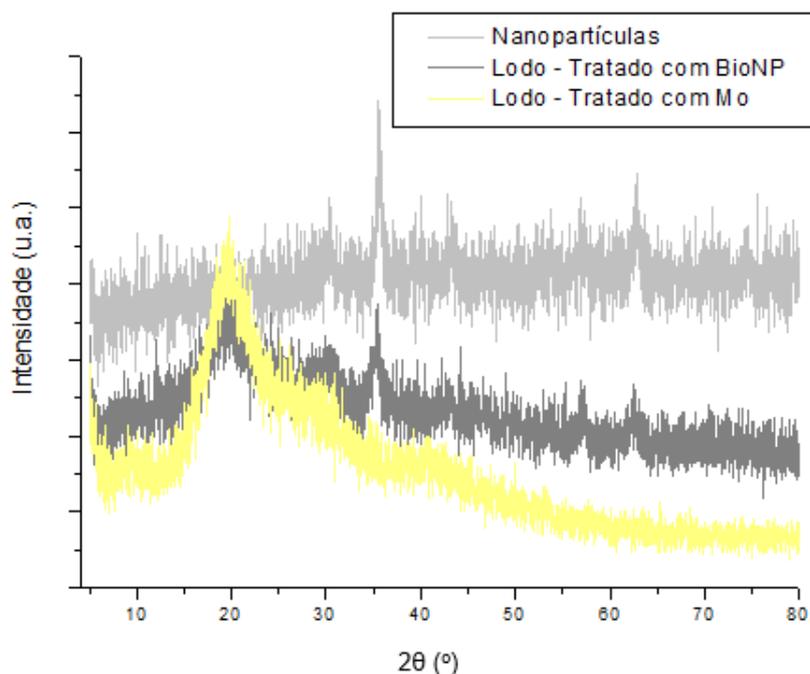


Figura 4. 18. Difratograma de raio-X dos lodos gerados nos dois tratamentos e das nanopartículas de Fe_3O_4 .

Sabe-se da literatura (RECK *et al.*, 2018) que o pico amplo entre 15° e 25° presente em ambos os lodos é característico das sementes de Moringa. Além disso, percebe-se que, novamente, o lodo obtido quando se tratou o efluente com as bionanopartículas apresentou comportamento tanto da semente (pico acima mencionado), como o pico típico das nanopartículas de óxido de ferro em 35° (SILVA *et al.*, 2013).

Os resultados da análise termogravimétrica (TGA) para os lodos obtidos nos dois tratamentos estão apresentados na Figura 4.19.

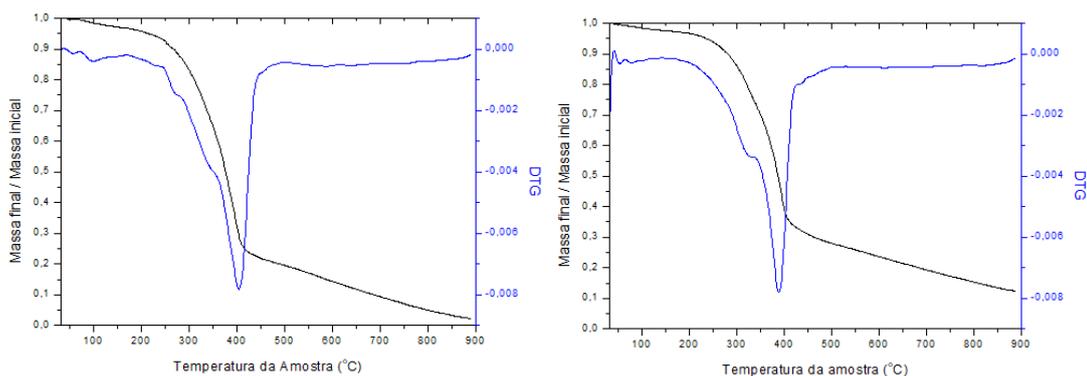


Figura 4. 19. Análise termogravimétrica dos lodos obtido através dos dois tratamentos e análise termogravimétrica diferencial (A esquerda o lodo obtido no tratamento com Mo e a direita o lodo obtido no tratamento com BioNP).

A Análise Termogravimétrica (TGA) proporciona saber as temperaturas iniciais e finais da degradação térmica (CAO *et al.*, 2013) e, neste contexto, ambos os lodos tiveram comportamento muito semelhante; a degradação térmica se intensificou em aproximadamente 250 °C e amenizou próximo a 400 °C, sendo que neste período, houve redução de aproximadamente 70% e 60% das massas do lodo tratado com sementes de Moringa e com bionanopartículas, respectivamente. Até a última temperatura estudada, 900 °C, a perda de massa ainda não havia ficado constante. O lodo obtido quando se utilizou tanino para o tratamento lácteo teve sua degradação térmica também iniciando em aproximadamente 200 °C e amenizando próximo a 600 °C (JUSTINA *et al.*, 2018). Entretanto, para o lodo tratado com tanino, foi possível verificar que após essa temperatura não houve mais perda de massa.

Apesar de semelhantes, nota-se que após 400 °C há uma diferença de comportamento; a perda de massa do lodo tratado com bionanopartículas é menor que para o tratado com Moringa. Não se pode concluir que a composição de cinzas seria maior para este caso do que para tratado com Moringa, visto que a massa não ficou constante em nenhum dos casos, contudo, a tendência seria de houvesse um aumento no resíduo, após um processo de combustão, por exemplo (LI *et al.*, 2019)

A maior taxa de degradação foi obtida a 400 °C para o lodo proveniente do tratamento com Moringa e 390 °C com bionanopartículas, também semelhante aos valores obtidos por JUSTINA *et al.* (2018), de 440 °C para o tanino. Segundo estes autores, o fato dos lodos serem orgânicos se constitui em uma vantagem adicional, visto que assim, possuem potencial para conversão térmica.

4.8 Comparação com a Literatura

A Tabela 4.13 apresenta diversos tratamentos para efluentes lácteos presentes na literatura, inclusive de Coagulação / Floculação / Sedimentação e os resultados alcançados pelos autores para fins de comparação com o tratamento deste estudo.

Tabela 4. 13. Comparação os tratamentos deste estudo e tratamentos da literatura para efluentes lácteos.

Efluente	Tratamento	Condições Iniciais	Remoções	Referência
Lácteo Sintético	Adsorção com semente de MO	Turbidez 856 e DQO 1299	99,5% de turbidez e 55% de DQO	VIEIRA <i>et al.</i> (2010)
Lácteo	Eletrocoagulação	Turbidez 49,5 e DQO 8960	51% de turbidez e 39% de DQO	QASIM & MANE (2013)
Lácteo	C/F/S com semente de MO e KCl e ultrafiltração	Turbidez 897 e DQO 3190	99,9% de turbidez, 98,5% de DQO	FORMENTINI-SCHMITT <i>et al.</i> (2013b)
Lácteo	C/F/S com Cloreto de Polialumínio e adsorção com lodo seco ativado modificado	Turbidez 623 e DQO 2073	94% de DQO	BAZRAFESHAN <i>et al.</i> (2015)
Lácteo Sintético	C/F/S com lodo de tratamento de água	Turbidez 372 e DQO 1250	93% de turbidez e 65% de DQO	SUMAN <i>et al.</i> (2017)
Lácteo	C/F/S com semente de Moringa e KCl, Microfiltração e Nanofiltração	Turbidez 520 e DQO 4610	99% de cor e turbidez e 96% de DQO	MATEUS <i>et al.</i> (2017a)
Efluente CIP real	Eletrocoagulação suportada com membranas imersas	DQO 800	86,4% de DQO	ATES <i>et al.</i> (2017)
Efluente CIP real	C/F/S com sementes de MO e CaCl ₂	Turbidez 153 e DQO 8087	91,8% de turbidez e 0% de DQO	Presente Estudo
	C/F/S com nanopartículas funcionalizadas com extrato de Moringa e CaCl ₂		89% de turbidez e 0% de DQO	

Quando se considera a remoção de DQO, os resultados obtidos neste estudo são insatisfatórios, comparados aos da literatura. Contudo, os tratamentos que fizeram uso de efluente real e de produtos naturais ao invés dos convencionais (FORMENTINI-SCHIMITT

et al., 2013b; MATEUS *et al.*, 2017a) tiveram tratamentos complementares. De fato, as remoções de DQO no caso dos autores citados após a C/F/S com Moringa foram de 39% e 11%, respectivamente. Remoções superiores somente foram obtidas após as filtrações. ATES *et al.* (2017), único estudo encontrado a respeito do tratamento de efluente de CIP lácteo, obtiveram remoção de 86% de DQO, entretanto, também fizeram uso de membranas. Ressalta-se, ainda, que o objetivo do tratamento estudado, coagulação e floculação, não era reduzir a DQO, mas sim, reduzir compostos suspensos (cor e turbidez), para preparar o efluente para as etapas posteriores, visto que é um tratamento primário.

QASIM & MANE (2013) também obtiveram remoções superiores de DQO (39%), contudo, a remoção de turbidez (51%) foi inferior a deste estudo. BAZRAFSHAN *et al.* (2015) obtiveram boa remoção de DQO ainda na etapa de coagulação e floculação, entretanto, utilizaram o cloreto de polialumínio como coagulante, que pode ter desvantagens relacionadas ao aumento de metal no efluente e formação de lodos tóxicos (RENAULT *et al.*, 2009). Além disso, as sementes de Moringa possuem a vantagem de serem mais acessíveis.

Assim, considera-se que o tratamento deste estudo é competitivo com os demais presentes na literatura, por apresentar bons resultados de remoção de cor e turbidez e, no caso das bionanopartículas, em um tempo muito reduzido. Os tratamentos estudados neste caso se caracterizam, dessa forma, como um eficiente e satisfatório tratamento primário para o efluente proveniente da higienização (CIP) de indústrias lácteas.

5 Conclusão

A caracterização do efluente mostrou que o mesmo é, de fato, muito poluente, por possuir elevados valores de cor, turbidez e DQO. O alginato e a semente da Moringa triturada com água destilada, para este efluente, não foram capazes de tratar o efluente.

Entretanto, ao ser triturada com soluções salinas, promoveu bons resultados, pelo fato da solubilidade das proteínas ser maior. Os sais NaCl e KCl tiveram comportamentos próximos e apresentaram remoções de até 80% de cor e turbidez na concentração de 2000 mg L⁻¹ e no pH do efluente. Já com MgCl₂, remoções superiores, até 91% em pH 9 e 84% em pH 7, foram obtidas com uma concentração menor, 1600 mg L⁻¹.

Entretanto, foi o CaCl₂ o sal que proporcionou melhores resultados, até 95% em pH 9 e concentração 1400 mg L⁻¹ e 88% em pH 7. A concentração de 1000 mg L⁻¹ no pH natural do efluente se mostrou mais vantajosa por também apresentar remoções próximas a 90% e, assim, tem-se menor adição de COD ao efluente tratado. Através de estudo de variação da concentração de sal utilizada no preparo, diminuiu-se este parâmetro de 1 M para 0,4 M mantendo a eficiência do processo com um tempo de sedimentação de 60 minutos.

A utilização de nanopartículas magnéticas de ferro funcionalizadas com o extrato da Moringa triturada com solução salina de CaCl₂ também se mostrou eficiente e, inclusive, melhor que o extrato por si só. A concentração de 800 mg L⁻¹ com 50 mg de nanopartículas para cada 20 mL de coagulante de moringa proporcionou remoções de até 88% de turbidez em apenas 15 minutos. Além disso, na condição ótima de 1000 mg L⁻¹ de extrato de Moringa preparado com 0,4 M de CaCl₂ e adição de 50 mg de nanopartículas a cada 20 mL de coagulante, foi possível obter remoções superiores a 88% com apenas 7 minutos de sedimentação. Além disso, verificou-se que o lodo gerado pelo uso deste coagulante tem potencial para ser regenerado e, portanto, reutilizado.

O estudo da biotoxicidade do efluente e dos efluentes tratados com os coagulantes de semente de Moringa e com bionanopartículas, demonstrou que não houve alteração da toxicidade.

Em comparação com a literatura, concluiu-se que o processo estudado tem muito potencial no tratamento primário de efluente proveniente da higienização (CIP) de indústrias lácteas, pelos resultados satisfatórios de remoção de cor e turbidez em um tempo muito reduzido, no caso das bionanopartículas.

6 Sugestões para Trabalhos Futuros

Estudar mais ciclos de regeneração do lodo gerado pela coagulação/floculação/sedimentação utilizando as bionanopartículas;

Estudar um tratamento secundário com o objetivo de reduzir a DQO e a dureza (concentração de cálcio).

7 Referências Bibliográficas

- AGULHON, P.; ROBITZER, M.; HABAS, J.; QUIGNARD, F. **Influence of both cation and alginate nature on the rheological behaviour of transition metal alginate gels.** *Carbohydrate Polymers*, v. 112, p. 525-531, 2014.
- AKBARZADEH, A.; SAMIEI, M.; DAVARAN, S. **Magnetic nanoparticles: preparation, physical properties, and applications in biomedicine.** *Nanoscale Research Letters*, v. 7, n. 144, 2012.
- ALVAREZ, N.; DAUFIN, G.; GÉSAN-GUIZIOU, G. **Recommendations for rationalizing cleaning-in-place in the dairy industry: Case study of an ultra-high temperature heat exchanger.** *Journal of Dairy Science*, v. 93, n. 2, p. 808-821, 2010.
- ALVES, V. N.; MOSQUETTA, R.; COELHO, N. M. M.; BIANCHIN, J. N.; ROUX, K. C. D. P.; MARTENDAL, E.; CARASEK, E. **Determination of cadmium in alcohol fuel using *Moringa oleifera* seeds as a biosorbent in an on-line system coupled to FAAS.** *Talanta*, v. 80, p. 1133-1138, 2010.
- AMADO-PIÑA, D.; ROA-MORALES, G.; BARRERA-DÍAZ, C.; BALDERAS-HERNANDEZ, P.; ROMERO, R.; DEL CAMPO, E. M.; NATIVIDAD, R. **Synergic effect of ozonation and electrochemical methods on oxidation and toxicity reduction: Phenol degradation.** *Fuel*, v. 198, p. 82-90, 2017.
- AMAGLO, N. K.; BENNETT, R. N.; LO CURTO, R. B.; ROSA, E. A. S.; LO TURCO, V. GIUFFRIDA, A.; LO CURTO, A.; CREA, F.; TIMPO, G. M. **Profiling selected phytochemicals and nutrients in different tissues of the multipurpose tree *Moringa oleifera* L., grown in Ghana.** *Food Chemistry*, v. 122, p. 1047-1054, 2010.
- AMAGLOH, F. K.; BENANG, A. **Effectiveness of *Moringa oleifera* seed as coagulant for water purification.** *African Journal of Agricultural Research*, v. 4, n. 1, p. 119-123, 2009.
- ANDRADE, A. L.; SOUZA, D. M.; PEREIRA, M. C.; FABRIS, J. D.; DOMINGUES, R. Z. **pH effect on the synthesis of magnetite nanoparticles by the chemical reduction-precipitation method.** *Química Nova*, v. 33, n. 3, p. 524-527, 2010.
- APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 20 ed. New York: American Public Health Association, 1998.
- ARAUJO, L. A.; BEZERRA, C. O.; CUSIOLI, L. F.; SILVA, M. F.; NISHI, L.; GOMES, R. G.; BERGAMASCO, R. ***Moringa oleifera* biomass residue for the removal of pharmaceuticals from water.** *Environmental Chemical Engineering*, v. 6, n. 6, p. 7192-7199, 2018.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR-13969: Tanques sépticos – Unidades de tratamento complementar e disposição final dos efluentes líquidos.** Rio de Janeiro, 1997.
- ATES, H.; OZAY, Y.; DIZGE, N. **Treatment of Dairy Industry Cleaning-in-Place Wastewater by Electrocoagulation Supported with Immersed Membrane Process.** *Clean Soil Air Water*, v. 45, n. 11, 2017.
- BAPTISTA, A. T. A.; COLDEBELLA, P. F.; CARDINES, P. H. F.; GOMES, R. G.; VIEIRA, M. F.; BERGAMASCO, R.; VIEIRA, A. M. S. **Coagulation-Flocculation Process with Ultrafiltered Saline Extract of *Moringa oleifera* for the Treatment of Surface Water.** *Chemical Engineering Journal*, v. 276, n. 15, p. 166-173, 2015.

- BAPTISTA, A. T. A.; SILVA, M. O.; GOMES, R. G.; BERGAMASCO, R.; VIEIRA, M. F.; VIEIRA, A. M. S. **Protein fractionation of seeds of *Moringa oleifera* lam and its application in superficial water treatment.** *Separation and Purification Technology*, v. 180, p. 114-124, 2017.
- BAZRAFSHAN, E.; MOSTAFAPOUR, F. K.; ALIZADEH, M.; FARZADKIA, M. **Dairy wastewater treatment by chemical coagulation and adsorption on modified dried activated sludge: a pilot-plant study.** *Desalination and Water Treatment*, v. 57, n. 18, p. 1-11, 2015.
- BELTRÁN-HEREDIA, J.; SÁNCHEZ-MARTÍN, J. **Removal of sodium lauryl sulfate by coagulation/flocculation with *Moringa oleifera* seed extract.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 164, p. 713-719, 2009.
- BERTAGNOLLI, C.; DA SILVA, M. G. C.; GUIBAL, E. **Chromium biosorption using the residue of alginate extraction from *Sargassum filipendula*.** *Chemical Engineering Journal*, v. 237, p. 362-371, 2014a.
- BERTAGNOLLI, C.; ESPINDOLA, A. P. D. M.; KLEINÜBING, S. J.; TASIC, L.; DA SILVA, M. G. C. ***Sargassum filipendula* alginate from Brazil: Seasonal influence and characteristics.** *Carbohydrate Polymers*, v. 111, p. 619-623, 2014b.
- BHUPTAWAT, H.; FOLKARD, G. K.; CHAUDHARI, S. **Innovative physico-chemical treatment of wastewater incorporating *Moringa oleifera* seed coagulant.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 142, n. 1-2, p. 447-482, 2007.
- BLEL, W.; DIF, M.; SIRE, O. **Effect of a new regeneration process by adsorption-coagulation and flocculation on the physicochemical properties and the detergent efficiency of regenerated cleaning solutions.** *Journal of Environmental Management*, v. 155, p. 1-10., 2015.
- BOYCE, A.; WALSH, G. **Identification of fungal proteases potentially suitable for environmentally friendly cleaning-in-place in the dairy industry.** *Chemosphere*, v. 88, n. 2, p. 211-218, 2012.
- BRATBY, J. **Coagulation and Flocculation in water and wastewater treatment.** 2 Ed., Londres. IWA Publishing. 2006. 450 p.
- BRITZ, J. T.; VAN SCHALWYK, C. HUNG, Y.-T. **Waste treatment in the food processing industry.** Reading: Taylor & Francis Group LLC, Editors: WANG, L. K.; HUNG, T.-T.; LO, H. H.; YAPIJAKIS, C. 2006. Cap 1: Treatment of dairy processing wastewaters, p. 1-25.
- CAO, J.; LI, L.; MORISHITA, K.; XIAO, X.; ZHAO, X.; WEI, X.; TAKARADA, T. **Nitrogen transformations during fast pyrolysis of sewage sludge.** *Fuel*, v. 104, p. 1-6, 2013.
- CARDOSO, K. C.; BERGAMASCO, R.; COSSICH, E. S.; MORAES, C. K. **Otimização dos tempos de mistura e decantação no processo de coagulação/floculação da água bruta por meio da *Moringa oleifera* Lam.** *Acta Scientiarum. Technology*, v. 30, n. 2, p. 193-198, 2008.
- CARTER, B. G.; DRAKE, M. A. **Invited Review: The effects of processing parameters on the flavor of whey protein ingredients.** *Journal of Dairy Science*, v. 101, p. 1-12, 2018.
- CARVALHO, F.; PRAZERES, A. R.; RIVAS, J. **Cheese whey wastewater: Characterization and treatment.** *Science of the Total Environment*, v. 445-446, p. 385-396, 2013.

- CARVALHO, M. S.; ALVES, B. R. R.; SILVA, M. F.; BERGAMASCO, R.; CORAL, L. A.; BASSETTI, F. J. **CaCl₂ applied to the extraction of *Moringa oleífera* seeds and the use for *Microcystis aeruginosa* removal.** *Chemical Engineering Journal*, v. 304, p. 469-475, 2016.
- CHAN-KEB, C. A.; AGRAZ-HERNÁNDEZ, C. M.; PEREZ-BALAN, R. A.; GÓMEZ-SOLANO, M. I.; MALDONADO-MONTIEL, T. D. N. J.; AKE-CANCHE, B.; GUTIÉRREZ-ALCÁNTARA, E. J. **Acute toxicity of water and aqueous extract of soils from Champotón river in *Lactuca sativa* L.** *Toxicology Reports*, v. 5, p. 593-597, 2018.
- CHOY, S. Y.; PRASAD, K. M. N.; WU, T. Y.; RAGHUNANDAN, M. E.; RAMANAN, R. N. **Utilization of plant-based natural coagulants as future alternatives towards sustainable water clarification.** *Journal of Environmental Sciences*, v. 26, p. 2178-2189, 2014.
- CONAMA – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011:** Condições e padrões de lançamento de efluentes.
- CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. **Brasil é responsável por cerca de 7% do leite produzido no mundo.** 2018. Disponível em: <<https://www.conab.gov.br/ultimas-noticias/2634-brasil-e-responsavel-por-cerca-de-7-do-leite-produzido-no-mundo>>. Acesso em 27 jan. 2019.
- DABHI, Y. M. **Physicochemical Treatment of Dairy Plant Wastewater using Ferrous Sulfate and Ferric Chloride Coagulants.** *International Journal of Basic and Applied Chemical Sciences*, v. 3, n. 4, p. 9-14, 2013.
- DANIEL, L. A.; BRANDÃO, C. C. S.; GUIMARÃES, J. R.; LIBÂNIO, M.; DE LUCA, S. J. **Processos de Desinfecção e desinfetantes alternativos na produção de água potável.** 2 Ed., São Carlos. Programa de Pesquisas em Saneamento Básico – PROSAB, Escola de Engenharia de São Carlos da USP, 2001. 149 p.
- DAVIS, T. A.; VOLESKY, B.; MUCCI, A. **A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae.** *Water Research*, v. 37, p. 4311-4330, 2003.
- DEMIREL, B.; YENIGUN, O.; ONAY, T. T. **Anaerobic treatment of dairy wastewaters: a review.** *Process Biochemistry*, v. 40, p. 2583-2595, 2005.
- DE PAULI, A. R.; ESPINOZA-QUÍÑONES, F. R.; DALL’OGLIO, I. C.; TRIGUEROS, D. E. G.; MÓDENES, A. N.; RIBEIRO, C.; BORBA, F. H.; KRUMOV, A. D. **New insights on abatement of organic matter and reduction of toxicity from landfill leachate treated by the electrocoagulation process.** *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 5, p. 5448-5459, 2017.
- DEVI, M. G.; DUMARAN, J. J.; FERROZ, S. **Dairy Wastewater Treatment Using Low Molecular Weight Crab Shell Chitosan.** *Journal of The Institution of Engineers (India): Series E.*, v. 93, n.1, p. 9-14, 2012.
- DEVIRIMCI, H. A.; YUKSEL, A. M.; SANIN, F. D. **Algal alginate: A potential coagulant for drinking water treatment.** *Desalination*, v. 299, p. 16-21, 2012.
- DEYAB, M.; ELKATONY, T.; WARD, F. **Qualitative and Quantitative Analysis of Phytochemical Studies on Brown Seaweed, *Dictyota dichotoma*.** *International Journal of Engineering Development and Research*, v. 4, n. 2, p. 674-678, 2016.
- DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água.** Vol 1. 2 Ed., São Carlos. Rima, 2005. 792 p.

- DIF, M.; BLEL, W.; TASTAYRE, G.; LENDORMI, T.; SIRE, O. **Identification of transfer mechanisms involved in soiled CIP solutions regeneration at extreme pH and high temperature.** *Journal of Food Engineering*, v. 114, p. 477-485, 2013.
- DOS SANTOS, T. R. T.; MATEUS, G. A. P.; SILVA, M. F.; MIYASHIRO, C. S.; NISHI, L.; de ANDRADE, M. B.; FAGUNDES-KLEN, M. R.; GOMES, R. G.; BERGAMASCO, R. **Evaluation of Magnetic Coagulant (α -Fe₂O₃-MO) and its Reuse in Textile Wastewater Treatment.** *Water, air & soil pollution*, v. 229, n. 92, 2018a.
- DOS SANTOS, T. R. T.; SILVA, M. F.; de ANDRADE, M. B.; VIEIRA, M. F.; BERGAMASCO, R. **Magnetic coagulante based on *Moringa oleifera* seeds extract and super paramagnetic nanoparticles: optimization of operational conditions and reuse evaluation.** *Desalination and Water Treatment*, v. 106, p. 226-237, 2018b.
- DRESCH, M.; DAUFIN, G.; CHAUFER, B. **Integrated membrane regeneration process for dairy cleaning-in-place.** *Separation and Purification Technology*, v. 22-23, p. 181-191. 2001.
- DUAN, W.; MENG, F.; CUI, H.; LIN, Y.; WANG, G.; WU, J. **Ecotoxicity of phenol and cresols to aquatic organisms: A review.** *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 157, p. 441-456, 2018.
- EL-HAK, H. N. G.; MOUSTAFA, A. B. A.; MANSOUR, S. R. **Toxic effect of *Moringa peregrina* seeds on histological and biochemical analyses of adult male Albino rats.** *Toxicology Reports*, v. 5, p. 38-45, 2018.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – UNITED STATES. **Ecological Effects Test Guidelines – OPPTS 850.4200 Seed Germination/Root Elongation Toxicity Test.** 1996.
- ESCALANTE, H.; CASTRO, L.; AMAYA, M. P.; JAIMES, L.; JAIMES-ESTÉVEZ, J. **Anaerobic digestion of chese whey: Energetic and nutritional potential for the dairy sector in developing countries.** *Waste Management*, v. 71, p. 711-718, 2017.
- ESPINOZA-QUÍÑONES, F. R.; MÓDENES, A. N.; DE PAULI, A. R.; PALÁCIO, S. M. **Analysis of Trace Elements in Groundwater Using ICP-OES and TXRF Techniques and Its Compliance with Brazilian Protection Standards.** *Water Air Soil Pollution*, v. 226, n. 32, 2015.
- FARAJI, M.; YAMINI, Y.; REZAEI, M. **Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Functionalization, Characterization, and Applications.** *Journal of the Iranian Chemical Society*, v. 7, n. 1, p. 1-37, 2010.
- FAVARETTO, D. P. C.; BRIÃO, V. B.; COLLA, L. M.; HEMKEMEIER, M. **Análise técnica do processo de tratamento de efluentes de empresa de laticínios da região de Passo Fundo/RS.** *Revista CIATEC-UPF*, v. 7, n. 2, p. 18-30, 2015.
- FERNÁNDEZ, P.; RIERA, F. A.; ÁLVAREZ, R.; ÁLVAREZ, S. **Nanofiltration regeneration of contaminated single-phase detergents used in the dairy industry.** *Journal of Food Engineering*, v. 97, p. 319-328, 2010.
- FIEMG & FEAM. FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DE MINAS GERAIS (FIEMG) & FUNDAÇÃO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE (FEAM). **Guia Técnico Ambiental da Indústria de Laticínios.** Disponível em: <http://www.feam.br/images/stories/producao_sustentavel/GUIAS_TECNICOS_AMBIEN_TAIS/guia_laticinios.pdf>. Acesso em 2 setembro 2017.

- FORMENTINI-SCHMITT, D. M.; FAGUNDES-KLEN, M. R.; VEIT, M. T.; BERGAMASCO, R.; FERRANDIN, A. T. **Estudo da Eficiência do Composto Ativo de *Moringa oleífera* extraída com soluções salinas na tratabilidade de águas residuárias da indústria de laticínios.** *Engevista*, v. 16, n. 2, p. 221-231, 2013a.
- FORMENTINI-SCHMITT, D. M.; ALVES, A. C. D.; VEIT, M. T.; BERGAMASCO, R.; VIEIRA, A. M. S.; FAGUNDES-KLEN, M. R. **Ultrafiltration combined with Coagulation/Flocculation/Sedimentation using *Moringa oleifera* as Coagulant to treat Dairy Industry wastewater.** *Water, Air & Soil, Pollution*, v. 224, n. 1682, 2013b.
- FORMENTINI-SCHMITT, D. M.; FAGUNDES-KLEN, M. R.; VEIT, M. T.; PALÁCIO, S. M.; TRIGUEIROS, D. E. G.; BERGAMASCO, R.; MATEUS, G. A. P. **Potential of the *Moringa oleifera* saline extract for the treatment of dairy wastewater: application of the response surface methodology.** *Environmental Technology*, p. 1-10, 2018.
- FRAGA, F. A.; GARCÍA, H. A.; HOOIJMANS, C. M.; MÍGUEZ, D.; BRDJANOVIC, D. **Evaluation of membrane bioreactor on dairy wastewater treatment and reuse in Uruguay.** *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 119, p. 552-564, 2017.
- FREIRE, J. E. C.; VASCONCELOS, I. M.; MORENO, F. B. M. B.; BATISTA, A. B.; LOBO, M. D. P.; PEREIRA, M. L.; LIMA, J. P. M. S.; ALMEIDA, R. V. M.; SOUSA, A. J. S.; MONTEIRO-MOREIRA, A. C. O.; OLIVEIRA, J. T. A.; GRANGEIRO, T. B. **Mo-CBP₃, an Antifungal Chitin-Binding Protein from *Moringa oleífera* Seeds, Is a Member of the 2S Albumin Family.** *PLoS One*, v. 10, n. 3, 2015.
- GAJENDRAGADKAR, C. N.; GOGATE, P. R. **Intensified recovery of valuable products from whey by use of ultrasound in processing steps – A review.** *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 32, p. 102-118, 2016.
- GANJU, S.; GOGATE, P. R. **A review on approaches for efficient recovery of whey proteins from dairy industry effluents.** *Journal of Food Engineering*, v. 215, p. 84-96, 2017.
- GÉSAN-GUIZIOU, G.; BOYAVAL, E.; DAUFIN, G. **Nanofiltration for the recovery of caustic cleaning-in-place solutions: robustness towards large variations of composition.** *Journal of Dairy Research*, v. 69, p. 633-643, 2002.
- GÉSAN-GUIZIOU, G.; ALVAREZ, N.; JACOB, D.; DAUFIN, G. **Cleaning-in-place coupled with membrane regeneration for re-using caustic soda solutions.** *Separation and Purification Technology*, v. 54, p. 329-339, 2007.
- GOMBOTZ, W. R.; WEE, S. F. **Protein release from alginate matrices.** *Advanced Drug Delivery Reviews*, v. 64, p. 194-205, 2012.
- GONZÁLEZ, T.; DOMÍNGUEZ, J. R.; BELTRÁN-HEREDIA, J.; GARCÍA, H. M.; SANCHEZ-LAVADO, F. **Aluminium sulfate as coagulant for highly polluted cork processing wastewater: Evaluation of settleability parameters and design of a clarifier-thickener unit.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 148, p. 6-14, 2007.
- GRAHAM, L. E.; WILCOX, L. W. **Algae.** 1 Ed., Upper Saddle River. Prentice-Hall, 2000. 640 p.
- HATAMIE, A.; PARHAM, H.; ZARGAR, B.; HEIDARI, Z. **Evaluating magnetic nano-ferrofluid as a novel coagulant for surface water treatment.** *Journal of Molecular Liquids*, v. 219, p. 694-702, 2016.
- HOEK, C. V. D.; MANN, D. G.; JAHNS, H. M. **Algae, an Introduction to phycology.** 1 Ed., Cambridge. Cambridge University Press, 1995. 623 p.

- INDRAWATI, R.; SUKOWIJOYO, H.; INDRIATMOKO; WIJAYANTI, R. D. E.; LIMANTARA, L. **Encapsulation of Brown Seaweed Pigment by Freeze Drying: Characterization and Its Stability During Storage.** *Procedia Chemistry*, v. 14, p. 353-360, 2015.
- JEEVA, S.; ANTONISAMY, J. M.; DOMETTILA, C.; ANANTHAM, B.; MAHESH, M. **Preliminary phytochemical studies on some selected seaweeds from Gulf of Mannar, India.** *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*, v. 2, n. 1, p. S30-S33, 2012.
- JUSTINA, M. D.; MUNIZ, R. B.; BRÖRING, M. M.; COSTA, V. J.; SKORONSKI, E. **Using vegetable tannin and polyaluminium chloride as coagulants for dairy wastewater treatment: a comparative study.** *Journal of Water Process Engineering*, v. 25, p. 173-181, 2018.
- KANSAL, S. K.; KUMARI, A. **Potential of *M. oleifera* for the Treatment of Water and Wastewater.** *Chemical Reviews*, v. 114, p. 4493-5010, 2014.
- KATRIVESIS, F. K.; KARELA, A. D.; PAPADAKIS, V. G.; PARASKEVA, C. A. **Revisiting of coagulation-flocculation processes in the production of potable water.** *Journal of Water Process Engineering*, v. 27, p. 193-204, 2019.
- KHALID, N. I.; AZIZ, N. Ab.; NURAINI, A. A.; TAIP, F. S.; ANUAR, M. S. **Alkaline Cleaning-in-Place of Pink Guava Puree Fouling Deposit Using Lab-scale Cleaning Test Rig.** *Agriculture and Agricultural Science Procedia*, v. 2, p. 280-288, 2014.
- KHOJARE, A. S.; KADU, A. B.; WASNIK, P. G.; PATIL, M. R.; KHOJARE, Mrs. B. A. **Adaptability of Membranes for Dairy Waste Management.** *Asian Journal Experimental Science*, v. 19, n. 2, p. 105-112, 2005.
- KLEINÜBING, S. J.; GAI, F.; BERTAGNOLLI, C.; DA SILVA, M. G. C. **Extraction of alginate biopolymer present in marine alga *Sargassum filipendula* and bioadsorption of metallic ions.** *Materials Research*, v. 16, n. 2, p. 481-488, 2013.
- LAKSHMANAN, R.; RAJARAO, G. K. **Effective water content reduction in sewage wastewater sludge using magnetic nanoparticles.** *Bioresource Technology*, v. 153, p. 333-339, 2014.
- LANDÁZURI-ROJAS, A. C.; VILLARREAL, J. S.; NÚÑEZ, E.; PICO, M. M.; LAGOS, A. S.; CAVIEDES, M. **Experimental evaluation of crushed *Moringa oleifera* Lam. seeds and powder waste during coagulation-flocculation processes.** *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 6, n. 4, p. 5443-5451, 2018.
- LEE, K. Y.; MOONEY, D. J. **Alginate: Properties and biomedical applications.** *Progress in Polymer Science*, v. 37, p. 106-126, 2012.
- LI, J.; HU, J.; WANG, T.; GAN, J.; XIE, J.; SHUI, Y.; LIU, J.; XUE, Y. **Thermogravimetric analysis of the co-combustion of residual petrochemical sludge and municipal sewage sludge.** *Thermochimica Acta*, v. 673, p. 60-67, 2019.
- LU, A.-H.; SALABAS, E. L.; SCHÜTH, F. **Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application.** *Angewandte Chemie*, v. 46, p. 1222-1244, 2007.
- LV, M.; ZHANG, Z.; ZENG, J.; LIU, J.; SUN, M.; YADAV, R. S.; FENG, Y. **Roles of magnetic particles in magnetic seeding coagulation-flocculation process for surface water treatment.** *Separation and Purification Technology*, v. 212, n. 1, p. 337-343, 2019.

- MA, X. Y.; WANG, X. C.; LIU, Y. J. **Study of the variation of ecotoxicity at different stages of domestic wastewater treatment using *Vibrio-qinghaiensis* sp.-Q67.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 190, p. 100-105, 2011.
- MADRONA, G. S.; SERPELLONI, G. B.; VIEIRA, A. M. S.; NISHI, L.; CARDOSO, K. C.; BERGAMASCO, R. **Study of the Effect of Saline Solution on the Extraction of the *Moringa oleifera* Seed's Active Component for Water Treatment.** *Water, Air & Soil Pollution*, v. 211, p. 409-415, 2010.
- MANENTI, D. R.; MÓDENES, A. N.; SOARES, P. A.; BOAVENTURA, R. A. R.; PALÁCIO, S. M.; BORBA, F. H.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; BERGAMASCO, R.; VILAR, V. J. P. **Biodegradability and toxicity assessment of a real textile wastewater effluent treated by an optimized electrocoagulation process.** *Environmental technology*, v. 36, n. 4, p. 496-506, 2015.
- MARTÍNEZ-QUIROZ, M.; LÓPEZ-MALDONADO, E. A.; OCHOA-TERÁN, A.; OROPEZA-GUZMAN, M. T.; PINA-LUIZ, G. E.; RAMÍREZ, J.-Z. **Innovative uses of carbamoyl benzoic acids in coagulation-flocculation's processes of wastewater.** *Chemical Engineering Journal*, v. 307, n. 1, p. 981-988, 2017.
- MATEUS, G. A. P.; FORMENTINI-SCHMITT, D. M.; NISHI, L.; FAGUNDES-KLEN, M. R.; GOMES, R. G.; BERGAMASCO, R. **Coagulation/Flocculation with *Moringa oleifera* and Membrane Filtration for Dairy Wastewater Treatment.** *Water, Air & Soil Pollution*, v. 228, p. 342, 2017a.
- MATEUS, G. A. P.; PINTO, L. A. de M.; BAPTISTA, A. T. A.; NISHI, L.; KLEN, M. R. F.; GOMES, R. G.; ARAÚJO, A. A.; BERGAMASCO, R. Evaluation of natural coagulant *Moringa oleifera* Lam in the treatment of dairy wastewater at different pH. *Acta Horticulturae 1158: I International Symposium on Moringa*, p. 357-364, 2017b.
- MATEUS, G. A. P.; PALUDO, M. P.; DOS SANTOS, T. R. T.; SILVA, M. F.; NISHI, L.; FAGUNDES-KLEN, M. R.; GOMES, R. G.; BERGAMASCO, R. **Obtaining drinking water using a magnetic coagulant composed of magnetite nanoparticles functionalized with *Moringa oleifera* seed extract.** *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v.6, n.4, p. 4084-4092, 2018a.
- MATEUS, G. A. P.; DOS SANTOS, T. R. T.; SANCHES, I. S.; SILVA, M. F.; DE ANDRADE, M. B.; PALUDO, M. P.; GOMES, R. G.; BERGAMASCO, R. **Evaluation of a magnetic coagulant based on Fe₃O₄ nanoparticles and *Moringa oleifera* extract on tartrazine removal: Coagulation-adsorption and kinetics studies.** *Environmental Technology*, v. 1, p. 1-16, 2018b.
- McHUGH, D.J. **Production and utilization of products from commercial seaweeds.** 1 Ed., Roma. FAO Fisheries Technical Paper, 1987. 189 p.
- MENESES, Y. E.; STRATTON, J.; FLORES, R. A. **Water reconditioning and reuse in the food processing industry: Current situation and challenges.** *Trends in Food Science & Technology*, v. 61, p. 72-79, 2017.
- MENG, X.; WU, J.; KANG, J.; GAO, J.; LIU, R.; GAO, Y.; WANG, R.; FAN, R.; KHOSO, S. A.; SUN, W.; HU, Y. **Comparison of the reduction of chemical oxygen demand in wastewater from mineral processing using the coagulation-flocculation, adsorption and Fenton processes.** *Minerals Engineering*, v. 128, p. 275-283, 2018.
- MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. **Instrução Normativa nº 62**, de 29 de dezembro de 2011.

- MIZUBUTI, I. Y. **Soro de Leite: Composição, Processamento e Utilização na Alimentação.** *Semina: Ciências Agrárias.*, v. 15, n. 1, p. 80-94, 1994.
- MOLEA, C.; BOSCO, F.; MARMO, L. **Food Industry.** Reading: InTECH, Editors: Innocenzo Mazzalupo, 2013. Cap. 24: Valorisation of Cheese Whey, a By-Product from the Dairy Industry, p. 549-588.
- MORAL, Ç. K.; ERTESVAG, H.; SANIN, F. D. **Guluronic acid content as a factor affecting turbidity removal potential of alginate.** *Environmental Science and Pollution Research*, v. 23, n. 22, p. 22568-22576, 2016.
- NARASIAH, K. S.; VOGEL, A.; KRAMADHATI, N. N. **Coagulation of turbid waters using *Moringa oleífera* seeds from two distinct sources.** *Water Science and Technology*, v. 2, n. 5-6, p. 83-88, 2002.
- NDABIGENGESERE, A.; NASARIAH, K. S.; TALBOT, B. G. **Active agents and mechanism of coagulation of turbid Waters using *Moringa oleífera*.** *Water Research*, v. 29, n. 2, p. 703-710, 1995.
- NESTLE, N.; KIMMICH, R. **Heavy metal uptake of alginate gels studied by NMR microscopy.** *Colloids and Surfaces*, v. 115, p. 141-147, 1996.
- NIAMSUWAN, S., KITTISUPAKORN, P.; MUJTABA, I. M. **Minimization of water and chemical usage in the cleaning in place process of a milk pasteurization plant.** *Songklanakarin Journal of Science and Technology*, v. 33, n. 4, p. 431-440, 2011.
- NISHIJIMA, W.; OKUDA, T.; NAKAI, S.; OKADA, M. **A green procedure using ozone for Cleaning-in-Place in the beverage industry.** *Chemosphere*, v. 105, p. 106-111, 2014.
- OBEID, L.; KOLLI, N. E.; DALI, N.; TALBOT, D.; ABRAMSON, S.; WELSCHBILLIG, M.; CABUIL, V.; BÉE A. **Adsorption of a cationic surfactant by a magnetic alginate beads.** *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 432, p. 182-189, 2014.
- OKOLI, C.; BOUTONNET, M.; JÄRAS, S.; RAJARAO-KUTTUVA, G. **Protein-functionalized magnetic iron oxide nanoparticles: time efficient potential-water treatment.** *Journal of Nanoparticle Research*, v. 14, n. 10, p. 1194-1199, 2012.
- OKUDA, T.; BAES, A. U.; NISHIJIMA, W.; OKADA, M. **Improvement of Extraction method of coagulation active components from *Moringa oleífera* seed.** *Water Research*, v. 33, n. 15, p. 3373-3378, 1999.
- OKUDA, T.; BAES, A.; NISHIJIMA, W.; OKADA, M. **Coagulation mechanism of salt solution-extracted active component in *Moringa oleífera* seeds.** *Water Research*, v. 35, n. 3, p. 830-834, 2001.
- PALÁCIO, S. M.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; MÓDENES, A. N.; OLIVEIRA, C. C.; BORBA, F. H.; SILVA JR, F. G. **Toxicity assessment from electro-coagulation treated-textile dye wastewaters by bioassays.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 172, p. 330-337. 2009.
- PRATT, A. **Nanomagnetism: Fundamentals and Applications.** Edited by Chris Binns. *Frontiers of Nanoscience*, 2014. Cap 7: Environmental Applications of Magnetic Nanoparticles, v. 6, p. 259-307.
- PRAZERES, A. R.; CARVALHO, F.; RIVAS, J. **Cheese whey management: A review.** *Journal of Environmental Management*, v. 110, p. 48-68, 2012.

- QASIM, W.; MANE, A. V. **Characterization and treatment of selected food industrial effluents by coagulation and adsorption techniques.** *Water Resources and Industry*, v. 4, p. 1-12, 2013.
- RAGHUNATH, B. V.; PUNNAGAIARASI, A.; RAJARAJAN, G.; IRSHAD, A.; ELANGO, A.; MANESH KUMAR, G. Impact of Dairy Effluent on Environment – A Review. In: PRASHANTHI, M.; SUNDARAM, R. **Integrated Waste Management in India: Status and Future Prospects for Environmental Sustainability.** Environmental Science and Engineering, 2016.
- RECK, I. M.; PAIXÃO, R. M.; BERGAMASCO, R.; VIEIRA, M. F.; VIEIRA, A. M. **Removal of tartrazine from aqueous solutions using adsorbents based on activated carbon and Moringa oleifera seeds.** *Journal of Cleaner Production*, v. 171, p. 85-97, 2018.
- 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.
- RIERA-TORRES, M.; GUTIÉRREZ-BOUZÁN, C.; CRESPI, M. **Combination of coagulation-flocculation and nanofiltration techniques for dye removal and water reuse in textile effluents.** *Desalination*, v. 252, p. 53-59, 2010.
- RICHTER, C. A.; NETTO, J. M. de A. **Tratamento de Água: Tecnologia Atualizada.** 1 Ed., São Paulo. Edgard Blucher LTDA, 1991. 332 p.
- RIVAS, J.; PRAZERES, A. R.; CARVALHO, F.; BELTRÁN, F. **Treatment of Cheese Whey Wastewater: Combined Coagulation-Flocculation and Aerobic Biodegradation.** *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 58, p. 7871-7877, 2010.
- RONDEAU, V.; COMMENGES, D.; JACQMIN-GADD, H.; DARTIGUES, J.-F. **Relation between Aluminum Concentrations in Drinking Water and Alzheimer's Disease: An 8-year Follow-up Study.** *American Journal of Epidemiology*, v. 152, n. 1, p. 59-66, 2000.
- SALGOT, M.; FOLCH, M. **Wastewater treatment and water reuse.** *Current Opinion in Environmental Science & Health*, v. 2, p. 64-74, 2018.
- SANTOS, T. R. T.; SILVA, M. F.; NISHI, L.; VIEIRA, A. M. S.; KLEN, M. R. F.; ANDRADE, M. B.; VIEIRA, M. F.; 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.
- SARKAR, B.; CHAKRABARTI, P. P.; VIJAYKUMAR, A.; KALE, V. **Wastewater treatment in dairy industries – possibility of reuse.** *Desalination*, v. 195, n. 1-3, p. 141-152, 2006.
- SAUTCHÚK, C. A., LANDI, F. D. N., MIERWA, J. C.; VIVACQUA, M. C. R., DA SILVA, M. C. C.; LANDI, P. D. N.; SCHMIDT, W. FIESP & CIESP. **Conservação e Reúso de água – Manual de Orientações para o Setor Industrial.** 2004. Volume 1. Disponível em: <www.ciespoeste.org.br/arquivo-download/?id=394>. Acesso em 12 setembro 2017.
- SAUTCHUK, C.; FARINA, H.; HESPANHOL, I.; DE OLIVEIRA, L. H.; COSTI, L. O.; ILHA, M. S. de O.; GONÇALVES, O. M.; MAY, S.; BONI, S. da S. N.; SCHMIDT, W. **Conservação e Reúso da Água em Edificações,** 2005. Disponível em: <<http://www.fiesp.com.br/indices-pesquisas-e-publicacoes/conservacao-e-reuso-de-aguas-em-edificacoes-2005/>>. Acesso em 28 de agosto de 2018.

- SCIBAN, M.; KLASNJA, M.; ANTOV, M.; SKRBIC, B. **Removal of water turbidity by natural coagulants obtained from chestnut and acorn.** *Bioresource Technology*, v. 100, p. 6639-6643, 2009.
- SHETE, B. S.; SHINKAR, N. P. Dairy Industry Wastewater Sources, Characteristics & its Effects on Environment. *INPRESSCO – International Press Corporation: International Journal of Current Engineering and Technology*, v. 3, n. 5, dec. 2013. Disponível: <<http://inpressco.com/wp-content/uploads/2013/11/Paper31611-1615.pdf>>. Acesso em: 24 ago. 2018.
- SILVA, V. A. J.; ANDRADE, P. L.; SILVA, M. P. C.; BUSTAMANTE D., A.; VALLADARES, L. de L. S.; AGUIAR, J. A. **Synthesis and characterization of Fe₃O₄ nanoparticles coated with fucan polysaccharides.** *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 343, p. 138-143, 2013.
- SILVA, M. B.; HERREROS, M. M. A. G.; BORGES, F. Q. **Gestão Integrada dos Recursos Hídricos como Política de Gerenciamento das Águas no Brasil.** *Revista de Administração da UFSM, Santa Maria*, v. 10, n. 1, p. 101-115, jan-mar., 2017.
- SIMEONE, A.; WATSON, N.; STERRITT, I.; WOOLLEY, E. **A multi-sensor approach for fouling level assessment in clean-in-place processes.** *Procedia CIRP*, v. 55, p. 134-139, 2016.
- SIMEONE, A.; WOOLLEY, E.; RODRIGUEZ, A. Z.; RAHIMIFARD, S. **Eco-intelligent monitoring for fouling detection in clean-in-place.** *Procedia CIRP*, v. 62, p. 500-505, 2017.
- SIMONSEN, G.; STRAND, M.; ØYE, G. **Potential applications of magnetic nanoparticles within separation in the petroleum industry.** *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 165, p. 488-495, 2018.
- SINGH, P. N. B.; SINGH, R.; IMAM, M. M. **Waste Water Management in Dairy Industry: Pollution Abatement and Preventive Attitudes.** *International Journal of Science, Environmental and Technology*, v. 3, n. 2, p. 672-683, 2014.
- SMIT, G. Dairy processing – Improving quality. 1 Ed., Abginton. Woodhead publishing limited, 2003, 536 p.
- SLAVOV, A. K. **General characteristics and Treatment Possibilities of Dairy Wastewater – A review.** *Food Technology & Biotechnology*, v. 55, n. 1, p. 14-28, 2017.
- SOBRERO, M. C.; RONCO, A. **Ensayos Toxicológicos y Métodos de Evaluación de Calidad de Aguas.** Reading: G-Castillo, IDRC, IMTA, Canada. 2004. Cap IX: Ensayo de Toxicidad Aguda con Semillas de Lechuga *Lactuca sativa* L., p. 71-79.
- SOORO – Ingredientes Confiáveis. Disponível em: <<http://www.sooro.com.br/>>. Acesso em 2 setembro de 2017.
- SUÁREZ, L.; DÍEZ, M. A.; GARCÍA, R.; RIERA, F. A. **Membrane Technology for the recovery of detergent compounds: A review.** *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 18, p. 1859-1873, 2012.
- SUMAN, A.; AHMAD, T.; AHMAD, K. **Dairy wastewater treatment using water treatment sludge as coagulant: a novel treatment approach.** *Environment, Development and Sustainability*, v. 20, n. 4, p. 1615-1625, 2017.
- SUZAKI, P. Y. R.; MUNARO, M. T.; TRIQUES, C. C.; KLEINÜBING, S. J.; KLEN, M. R. F.; JORGE, L. M. de M.; BERGAMASCO, R. **Biosorption of binary heavy metal systems:**

- Phenomenological mathematical modeling.** *Chemical Engineering Journal*, v. 313, p. 364-373, 2017.
- TIKARIHA, A.; SAHU, O. **Study of Characteristics and Treatments of Dairy Industry Waste Water.** *Journal of Applied & Environmental Microbiology*, v. 2, n. 1, p. 16-22, 2014.
- THOMAS, A.; SATHIAN, C. T. **Cleaning-in-Place (CIP) System in Dairy Plant – Review.** *Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology*, v. 8, n. 6, p. 41-44, 2014.
- TORRES, M. R.; SOUSA, A. P. A.; SILVA FILHO, A. T.; MELO, D. F.; FEITOSA, J. P. A.; DE PAULA, R. C. M.; LIMA, M. G. S. **Extraction and physicochemical characterization of *Sargassum vulgare* alginate from Brazil.** *Carbohydrate Research*, v. 342, p. 2067-2074, 2007.
- TORRES, F. A. E.; PASSALACQUA, T. G.; VELÁSQUEZ, A. M. A.; DE SOUZA, R. A.; COLEPICOLA, P.; GRAMINHA, M. A. S. **New drugs with antiprotozoal activity from marine algae: a review.** *Revista Brasileira de Farmacognosia*, v. 24, n. 3, p. 265-276, 2014.
- VALSECHI, Octávio Antônio. **O leite e seus derivados**, Universidade Federal de São Carlos, 2001. Disponível em: <
<http://www.cca.ufscar.br/~vico/O%20LEITE%20E%20SEUS%20DERIVADOS.pdf>>.
 Acesso em 2 setembro 2017.
- VALVERDE, K. C.; MORAES, L. C. K.; BONGIOVANI, M. C.; CAMACHO, F. P.; BERGAMASCO, R. **Coagulation diagram using the *Moringa oleífera* Lam and the aluminium sulfate, aiming the removal of color and turbidity of water.** *Acta Scientiarum. Technology*, v. 5, n. 6, p. 485-489, july-sept. 2013.
- VAZ, L. G. de L.; KLEN, M. R. F.; VEIT, M. T.; DA SILVA, E. A.; BARBIERO, T. A.; BERGAMASCO, R. **Avaliação da eficiência de diferentes agentes coagulantes na remoção de cor e turbidez em efluente de galvanoplastia.** *Eclética. Química*, v. 35, n. 4, p. 45-54, 2010.
- VAZ, C.; ALMEIDA, M.; GONÇALVES, P.; ROBERTO, J.; FRANÇA, A. B.; LOFRANO, R. C. Z.; FABIANO, D.; NAVES, L. L. R.; MILAGRES, K.; NAVES, F. L. **Use of the extract of the flower of *Musa* sp., in the treatment from coagulation-Flocculation, of iron ore fines.** *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 6, p. 1155-1160, 2018.
- VIEIRA, D. M.; COSTA, A. C. A.; HENRIQUES, C. A.; CARDOSO, V. L.; FRANÇA, F. P. **Biosorption of lead by the brown seaweed *Sargassum filipendula* – batch and continuous pilot studies.** *Electronic Journal of Biotechnology*, v. 10, n. 3, 2007.
- VIEIRA, A. M. S.; VIEIRA, M. F.; SILVA, G. F.; ARAÚJO, A. A.; FAGUNDES-KLEN, M. R.; VEIT, M. T.; BERGAMASCO, R. **Use of *Moringa oleífera* Seed as Natural Adsorbent for Wastewater Treatment.** *Water, air & soil Pollution*, v. 206, p. 273-281, 2010.
- VIJAYARAGHAVAN, K.; YUN, Y.-S. **Bacterial biosorbents and biosorption.** *Biotechnology Advances*, v. 26, p. 266-291, 2008.
- VIJAYARAGHAVAN, G.; SHANTHAKUMAR, S. **Performance study on algal alginate as natural coagulant for the removal of Congo red dye.** *Desalination and Water Treatment*, p. 1-9, 2015.
- VILLASEÑOR-BASULTO, D. L.; ASTUDILLO-SÁNCHEZ, P. D., REAL-OLVERA, J. DEL, BANDALA, E. R. **Wastewater treatment using *Moringa oleífera* Lam seeds: A review.** *Journal of Water Process Engineering*, v. 23, p. 151-164, 2018.

- WEI, Y.; HAN, B.; HU, X.; LIN, Y.; WANG, X.; DENG, X. **Synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles and their magnetic properties.** *Procedia Engineering*, v. 27, p. 632-637, 2012.
- YOUNG, B. J.; RIERA, N. I.; BEILY, M. E.; BRES, P. A.; CRESPO, D. C.; RONCO, A. E. **Toxicity of the effluente from an anaerobic bioreactor treating cereal residues on *Lactuca sativa*.** *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 76, p. 182-186, 2012.
- ZEMMOURI, H.; DROUCHE, M.; SAYEH, A.; LOUNICI, H.; MAMERI, N. **Coagulation Flocculation Test of Keddara's Water Dam Using Chitosan and Sulfate Aluminium.** *Procedia Engineering*, v. 33, p. 254-260, 2012.
- ZOCCAL, R. **Dez países top no leite.** 2017. Disponível em: <<http://www.baldebranco.com.br/dez-paises-top-no-leite/>>. Acesso em 27 jan. 2019.