



**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO “STRICTU-SENSU” EM ENGENHARIA
QUÍMICA – NÍVEL DOUTORADO**

**AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE VIDA ÚTIL DO BIOCOAGULANTE DE
MORINGA LIOFILIZADO**

BRUNA SOUZA DOS SANTOS

TOLEDO – PR – BRASIL

ABRIL DE 2019

BRUNA SOUZA DOS SANTOS

**AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE VIDA ÚTIL DO BIOCOAGULANTE DE
MORINGA LIOFILIZADO**

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

Orientadora: Prof. Dra. Márcia Regina Fagundes Klen.

Co-orientador: Prof. Dr. Eduardo Eyng.

TOLEDO – PR – BRASIL

ABRIL DE 2019

Ficha de identificação da obra elaborada através do formulário de geração automática do sistema de bibliotecas da unioeste

Souza dos Santos, Bruna

Avaliação do desempenho de vida útil do biocoagulante de Moringa liofilizado / Bruna Souza dos Santos; orientador(a), Márcia Regina Fagundes Klen; coorientador(a), Eduardo Eyng, 2019.

85 f.

Tese (doutorado), Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2019.

1. Biocoagulante MO. 2. Liofilização. 3. Remoção da cor. 4. Planejamento experimental. I. Fagundes Klen, Márcia Regina. II. Eyng, Eduardo. III. Título.

Dedico esta tese à minha família, pela base, incentivo e união.

Gratidão!

AGRADECIMENTOS

À Deus, pelo dom da vida e por me dar a força necessária para continuar em busca dos meus sonhos.

À minha família pelo apoio incondicional, principalmente meus pais Joel e Rosalia por me incentivarem sempre a continuar. Sem eles nada seria. Minha eterna gratidão, por estarem sempre ao meu lado guiando e direcionando para as melhores escolhas, vocês são a minha base, minha fortaleza e minha maior riqueza.

Ao meu noivo e companheiro Diego pelo apoio nesta jornada, pelas imensas coletas de Moringa realizadas em Marechal e por compreender a minha ausência no decorrer destes anos. Sem a sua torcida e ajuda nada seria possível, muito obrigada por estar ao meu lado sempre.

A minha orientadora professora Dra. Márcia Regina Fagundes Klein por ter aceito e confiado desde o início a realização desse projeto a mim, pelo direcionamento e apoio.

Ao meu Co-orientador professor Dr. Eduardo Eyng por todas as contribuições nesta pesquisa, confiança e parceria. Agradeço por cada oportunidade e ensinamentos ao longo de todos os anos, pois sem a sua participação nunca teria conseguido.

Ao professor Dr. Ilton José Baraldi pela parceria aceita e os ensinamentos repassados, pelo uso do liofilizador, por acompanhar e auxiliar nos ensaios.

Ao professor Dr. Laercio Montovani Frare por colaborar com análises estatísticas e apoiar sempre que preciso.

À UTFPR pela oportunidade de desenvolver este trabalho de pesquisa no Laboratório de Águas e Efluentes.

Ao Moisés por ceder amostras do efluente têxtil para análises.

À Aline Raquel Muller Tones pela amizade, parceria, correções e infinita ajuda no decorrer destes anos além de ceder gentilmente amostra do coagulante Tanfloc para os testes comparativos.

A parceria firmada com a UEM, diretamente com a professora Rosângela Bergamasco e os alunos Aline Takaoka, Letícia Shimabuku e Gustavo Pisano Matheus que auxiliaram em análises primordiais para o estudo.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química pela oportunidade e ao CNPq pelo apoio financeiro concedido através da bolsa do doutorado.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação por auxiliarem minha formação.

Aos membros da banca que aceitaram participar e colaborar na leitura, correção e sugestões para este trabalho;

A todos os amigos e colegas que de alguma forma estiveram presentes e contribuíram para que essa tese se concretizasse com sucesso.

Gratidão.

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes”.
(Martin Luther King)

AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE VIDA ÚTIL DO BIOCOAGULANTE DE MORINGA LIOFILIZADO

AUTOR: BRUNA SOUZA DOS SANTOS

ORIENTADOR: PROF. DRA. MÁRCIA REGINA FAGUNDES KLEN

CO-ORIENTADOR: PROF. DR. EDUARDO EYNG

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

RESUMO

O uso de sementes de *Moringa oleifera* (MO) vêm sendo alvo de estudos para o tratamento de águas e efluentes devido ao seu potencial biocoagulante. Entretanto, um dos fatores que inviabilizam a utilização do extrato da semente em escala industrial é seu curto tempo de vida útil após seu processamento. Diante da problemática, o presente estudo objetivou produzir o biocoagulante de MO para pré-tratamento pelo método de secagem via liofilização, e avaliar seu potencial coagulante em um período maior de armazenamento. Para o estudo, a otimização das condições de preparo do biocoagulante foi realizada utilizando-se um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), analisando-se os efeitos da massa de MO e do tempo de extração da proteína coagulante em ultrassom. Foram realizados experimentos de coagulação/floculação/sedimentação utilizando o biocoagulante para remoção de cor de água residuária sintética produzida com o corante comercial Azul Reativo 5G. Foi obtido um modelo matemático validado estatisticamente para a variável-resposta remoção de cor. As condições ótimas obtidas para remoção de cor foram uma concentração de MO de 2,38 g para 100 mL de água destilada e 4 minutos para o tempo de sedimentação. Nestas condições a remoção do parâmetro cor, foi de 22,41% quando produzido em meio aquoso. Avaliou-se também o efeito da concentração de soluções salinas de Cloreto de Sódio (NaCl) e Cloreto de Potássio (KCl) no processo de extração do biocoagulante aplicando-se um Delineamento Inteiramente Casualizado (DIC), visando a melhor condição de extração e conseqüente melhora na remoção de cor. O maior percentual de remoção de cor da água residuária sintética avaliada foi de 28,41%, obtido

pela solução salina KCl 1 mol L⁻¹. A partir das melhores condições obtidas com a otimização e com a solução definida, o biocoagulante de MO salino liofilizado foi preparado. A caracterização dos biocoagulantes de MO aquoso e salino liofilizados foram realizados pelas análises morfológicas via MEV, potencial zeta e quantificação de proteínas solúveis. Observou-se que o processo de coagulação/floculação/sedimentação utilizando o biocoagulante de MO liofilizado nas condições ótimas demonstrou melhor desempenho de vida útil em um período de armazenamento de um ano quando comparado ao biocoagulante de MO fresco com uso imediato, após o primeiro e segundo dia de preparo. Para o estudo comparativo realizado entre o biocoagulante de MO e o coagulante inorgânico sulfato de alumínio quando aplicado em água residuária proveniente de lavanderia industrial têxtil, foram avaliados os efeitos do pH e das diferentes concentrações dos coagulantes, utilizando um DCCR, sendo as variáveis respostas avaliadas simultaneamente pela função desejabilidade. Para o tratamento de coagulação/floculação os melhores resultados obtidos de remoção de cor e turbidez com biocoagulante de MO foram (63,98% e 66,29 em pH 4,02, respectivamente) enquanto que para o sulfato de alumínio os maiores percentuais obtidos foram de 82,09% para a cor e 88,24% para a turbidez em pH 10. Os valores ótimos de pH e MO obtidos com o modelo foram de 3 e 3000 mg L⁻¹ e para o sulfato de alumínio 10 e 2750 mg L⁻¹, nos quais obtiveram-se um percentual de remoção de cor de 67,13% e turbidez 91,98% com o biocoagulante de MO e 81,45% e 92%, respectivamente, para o coagulante inorgânico sulfato de alumínio. Assim é possível concluir que há estabilidade na coagulação ao longo do tempo de vida útil avaliado e quando aplicado em água residuária proveniente de processo industrial de lavanderia têxtil e comparado ao uso do coagulante sulfato de alumínio, os valores alcançados dos percentuais de remoção são satisfatórios proporcionando o uso do biocoagulante de MO liofilizado.

Palavras-chave: Biocoagulante MO; Liofilização; Remoção da cor; Planejamento Experimental.

EVALUATION OF LIFE PERFORMANCE OF BIOPHILAGULANT OF LYOPHILIZED MORINGA

AUTHOR: BRUNA SOUZA DOS SANTOS

ADVISOR: PROF. DRA. MÁRCIA REGINA FAGUNDES KLEN

CO-ADVISER: PROF. DR. EDUARDO EYNG

Doctoral thesis; Graduate Program in Chemical Engineering; State University of Western Paraná; 645 Faculdade Street, ZIP: 85903-000, Toledo-Paraná-Brazil, Defended on April 8, 2019.

ABSTRACT

The use of *Moringa oleifera* (MO) seeds has been the subject of studies to treat water and effluents due to their biocoagulant potential. However, one of the factors that makes the use of seed extract in industrial scale unfeasible is its short shelf-life after processing. In view of the problem, the present study aimed to produce the biocoagulant of MO for pre-treatment by the drying process via lyophilization, and to evaluate its coagulant potential in a longer period of storage. For the study, optimization of the biocoagulant preparation conditions was performed using a Rotational Central Compound Design (RCCD), analyzing the effects of the MO mass and the time of extraction of the coagulant protein in ultrasound. Coagulation / flocculation / sedimentation experiments were carried out using the biocoagulant to remove the color of synthetic wastewater produced with the commercial blue dye 5G. A statistically validated mathematical model was obtained for the variable-response color removal. The optimum conditions obtained for color removal were a concentration of MO from 2.38 g to 100 mL of distilled water and 4 minutes for the sedimentation time. Under these conditions the removal of the color parameter was 22.41% when produced in aqueous medium. It was also evaluated the effect of the concentration of sodium chloride (NaCl) and potassium chloride (KCl) solutions in the process of extraction of the biocoagulant applying a completely randomized design (CRD), aiming at the best extraction condition and consequent improvement in color removal. The highest

percentage of color removal of the synthetic waste water evaluated was 28.41%, obtained by saline KCl 1 mol L⁻¹. From the best conditions obtained with the optimization and with the defined solution, the biocoagulant of lyophilized MO was prepared. The characterization of lyophilized aqueous and saline MO biocoagulants were performed by the morphological analysis via SEM, zeta potential and quantification of soluble proteins. It was observed that the coagulation / flocculation / sedimentation process using the lyophilized OM biocoagulant under optimum conditions demonstrated better shelf-life performance in a one-year storage period when compared to the freshly-used fresh OM biocoagulant after the first and second day of preparation. For the comparative study carried out between the biocoagulant of MO and the inorganic aluminum sulphate coagulant when applied in wastewater from industrial textile laundry, the effects of pH and the different concentrations of coagulants were evaluated using a RCCD and the variables responses were evaluated simultaneously by the desirability function. For the treatment of coagulation/flocculation the best results obtained of color removal and turbidity with biocoagulant of MO were (63.98% and 66.29 at pH 4.02, respectively) whereas for aluminum sulphate the highest percentages obtained were 82.09% for color and 88.24% for turbidity at pH 10. The optimum values of pH and MO obtained with the model were 3 and 3000 mg L⁻¹ and for aluminum sulfate 10 and 2750 mg L⁻¹, in which a percentage of color removal of 67.13% and turbidity of 91.98% were obtained with the biocoagulant of MO and 81.45% and 92%, respectively, for the inorganic aluminum sulfate coagulant . Thus, it is possible to conclude that there is stability in the coagulation potential efficiency over the useful life time and when applied in wastewater from the industrial process of textile washer and compared to the use of aluminum sulfate coagulant, the values obtained of the percentages of removal are satisfactory, making it possible to use lyophilized MO biocoagulant. Thus, it is possible to conclude that there is stability in the coagulation over the useful life time and when applied in waste water from the industrial process of textile washer and compared to the use of the aluminum sulfate coagulant, the values obtained of the percentages of removal are satisfactory providing the use of lyophilized MO biocoagulant.

Key words: Biocoagulant MO; freeze-drying; Color removal; Experimental Planning.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estrutura química do corante Azul Reativo 5G	25
Figura 2 - Fruto aberto de <i>Moringa oleifera</i> (A), evidenciando as sementes (s) e as valvas (v); e a semente com casca (B).....	29
Figura 3 - Diagrama de Pareto.....	46
Figura 4 - Gráfico de superfície de resposta para o parâmetro remoção da cor (%) em função da MO (X_1) e do tempo (X_2).....	47
Figura 5 - Gráfico de curvas de contorno para o parâmetro remoção da cor (%) em função da MO (X_1) e do Tempo (X_2).....	48
Figura 6 - Potencial Zeta versus pH dos biocoagulantes de MO liofilizados, produzidos em meio aquoso e salino.....	51
Figura 7 - MEV do biocogulante de MO liofilizado, produzido em meio aquoso.....	52
Figura 8 - MEV do biocoagulante de MO liofilizado, produzido em meio salino.....	53
Figura 9 - Experimentos de avaliação do armazenamento dos biocoagulantes de MO em meio aquoso e após liofilização.....	55
Figura 10 – Remoção da cor (a) e turbidez (b) do biocoagulante de MO	64
Figura 11 – Remoção da cor (a) e turbidez (b) do sulfato de alumínio	65
Figura 12 – Aplicação da função desejabilidade para o biocoagulante de MO	66
Figura 13 – Aplicação da função desejabilidade para o sulfato de alumínio	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características das classes de corantes amplamente utilizados.....	24
Tabela 2 - Propriedades do corante Azul Reativo 5G	26
Tabela 3 - Valores utilizados no delineamento composto central rotacional para os dois fatores avaliados em meio aquoso	37
Tabela 4 - Valores utilizados no DIC para os sais utilizados	38
Tabela 5 - Avaliação preliminar da manutenção do potencial coagulante de extratos de MO	39
Tabela 6 - Valores utilizados no delineamento composto central rotacional para os fatores avaliados em água residuária de lavanderia têxtil	42
Tabela 7 - Matriz do delineamento experimental (DCCR) e % de remoção da cor pelo biocoagulante de MO em meio aquoso	44
Tabela 8 - Coeficiente de regressão para a remoção da cor	45
Tabela 9 - ANOVA para a remoção da cor da água residuária sintética avaliada	47
Tabela 10 - Resultados dos experimentos de validação do modelo ajustado para a remoção da cor	49
Tabela 11 - Valores médios de remoção da cor para os biocoagulantes de MO extraídos com soluções salinas nas diferentes concentrações estudadas	49
Tabela 12 - Caracterização da água residuária de lavanderia industrial têxtil	54
Tabela 13 - Avaliação da estabilidade do biocoagulante de MO liofilizado produzido em meio aquoso e salino (armazenados em dessecador) para remoção da cor de água residuária sintética.....	56
Tabela 14 - Avaliação da estabilidade do biocoagulante de MO liofilizado produzido em meio aquoso e salino (armazenados em embalagem à vácuo) para remoção da cor de água residuária sintética	56
Tabela 15 – Remoção da cor e turbidez utilizando biocoagulante de MO e sulfato de alumínio após tratamento de coagulação/floculação	58
Tabela 16 – Análise de variância para a remoção de cor e turbidez utilizando o biocoagulante de MO.....	60
Tabela 17 – Análise de variância para a remoção de cor e turbidez utilizando o sulfato de alumínio	60
Tabela 18 – Análise de efeitos para a remoção da cor e turbidez do biocoagulante de MO61	

Tabela 19 – Análise de efeitos para a remoção da cor e turbidez do sulfato de alumínio...	62
Tabela 20- Resumo da ANOVA para remoção de cor e turbidez utilizando o biocoagulante de MO	63
Tabela 21 – Resumo da ANOVA para remoção de cor e turbidez utilizando o sulfato de alumínio.....	63
Tabela 22 – Validação experimental dos experimentos propostos.....	67

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
1.1 Justificativa	18
2 OBJETIVOS	19
2.1 Objetivo geral	19
2.2 Objetivos específicos	19
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	20
2.1 Indústria têxtil e suas águas residuais	20
2.2 Tecnologia de coagulação e floculação química	21
2.2.1 Aplicação da tecnologia de coagulação/floculação para remoção da cor em águas residuárias e sintéticas produzidas a partir de corantes.....	23
2.2.2 Corante Azul Reativo 5G	25
2.3 Aplicação de coagulantes no tratamento de águas residuais	26
2.4 <i>Moringa oleifera</i> Lam.	28
2.4.1 <i>Moringa oleifera</i> e suas aplicações como coagulante natural	29
2.4.2 Extração do princípio ativo da <i>Moringa oleifera</i>	31
2.5 Tecnologias aplicadas na produção de extratos secos	32
2.5.1 Liofilização	33
3 MATERIAS E MÉTODOS	35
3.1 Obtenção das sementes de MO	35
3.2 Preparo das soluções biocoagulantes de MO	35
3.3 Preparo da água residuária sintética (Corante Azul Reativo 5G)	36
3.3.1 Experimentos de coagulação/floculação com água residuária sintética	36
3.4 Planejamento experimental (água residuária sintética)	36
3.4.1 Otimização do processo de extração em meio aquoso e análise estatística	37
3.4.2 Avaliação do efeito da concentração de sais no processo de extração e análise estatística	38
3.5 Validação das condições de preparo do biocoagulante de MO	38
3.6 Experimentos de liofilização dos biocoagulantes de MO	38

3.7 Desempenho do tempo de vida útil dos biocoagulantes de MO	39
3.7.2 Experimentos do desempenho de vida útil dos biocoagulantes de MO	39
3.8 Caracterização dos biocoagulantes de MO	40
3.9 Caracterização da água residuária de lavanderia têxtil	40
3.9.1 Experimentos de coagulação/floculação com água residuária de lavanderia têxtil	41
3.9.1.1 Remoção de cor e turbidez utilizando biocoagulante de MO e coagulantes inorgânicos	41
3.9.2 Planejamento experimental (água residuária de lavanderia têxtil)	41
3.9.3 Otimização das condições e função desejabilidade	43
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	44
4.1 Otimização do processo de extração do biocoagulante de MO em meio aquoso	44
4.2 Validação experimental do modelo matemático proposto	48
4.3 Efeito da concentração das soluções salinas no processo de extração	49
4.4 Caracterização dos biocoagulantes de MO	50
4.5 Caracterização da água residuária têxtil	53
4.6 Tempo de vida útil dos biocoagulantes de MO	54
4.7 Experimentos de coagulação/floculação com água residuária de lavanderia têxtil	57
4.7.1 Remoção de cor e turbidez utilizando biocoagulante de MO e sulfato de alumínio	57
4.7.2 Efeito dos fatores estudados na remoção de cor e turbidez	59
4.7.3 Validação estatística dos modelos matemáticos propostos	63
6 REFERÊNCIAS	69

1 INTRODUÇÃO

A intensificação da ocupação antrópica quando aliada ao crescimento populacional e ao aumento das atividades industriais, têm provocado diversas modificações no meio físico, acarretando impactos ambientais cada vez mais críticos e frequentes (TAUBENBOCK et al., 2012; ORTEGA et al., 2015; ZANELLA, LUZZI & BARICHELLO 2018). Diante deste cenário, e como resultado direto desta expansão, a contaminação das águas tem se destacado como um dos principais problemas ambientais da atualidade, culminando em consequências diretas à população e ao meio ambiente (WU et al., 2013, LIMA JÚNIOR & ABREU, 2018).

Neste aspecto, a indústria é uma das principais responsáveis por estas contaminações, devido ao lançamento de efluentes em cursos hídricos sem o devido tratamento ou quando dispostos de maneira inadequada ao solo (ZANELLA, LUZZI & BARICHELLO 2018) fato que tem preocupado em especial as indústrias que utilizam a água como matéria-prima, dentre eles o setor têxtil.

O efluente industrial têxtil possui uma grande carga de compostos orgânicos não biodegradáveis devido à presença de diversas classes de corantes liberados no processamento, resultado da fixação incompleta destes às fibras, o que dificulta o seu tratamento (FURLAN, 2010).

Frente à crescente restrição dos parâmetros de qualidade e disponibilidade dos recursos hídricos, o lançamento de quaisquer resíduos pode acontecer desde que atendam as condições impostas em resoluções específicas e de acordo com as normas vigentes (ANDRADE et al., 2014). No intuito de minimizar o volume e a toxicidade de efluentes é que novas tecnologias devem ser desenvolvidas ou aprimoradas com tratamentos mais eficazes e menos poluentes, um destes processos aplicados para o tratamento de águas residuais é a técnica de coagulação/floculação, que visa principalmente a remoção de turbidez, matéria orgânica natural e cor (ABOULHASSAN et al., 2007; JEON et al., 2009).

Coagulantes inorgânicos, tais como o sulfato de alumínio e cloreto férrico, são comumente utilizados neste tipo de tratamento (WANG et al., 2012; LEE, ROBINSON & CHONG 2014). Porém, embora estes sejam eficazes na clarificação das águas residuais, existem vários inconvenientes associados à sua utilização, tais como, geração de resíduos ricos em hidróxidos metálicos e não biodegradáveis, lodo com potencial ecotoxicológico

que necessita de tratamento e disposição ambiental adequada, pois concentra diversos componentes orgânicos e inorgânicos, configurando-se como uma fonte de poluição secundária (OLADOJA et al., 2017). Além disso, em consonância as informações supracitadas, alguns estudos relacionam ainda o uso do alumínio com doenças neurológicas e que comprometem a saúde pública (LÉDO et al., 2009, LIBÂNIO 2008, SILVA 1999).

Com base nestes problemas, um esforço intensivo vem sendo realizado para o desenvolvimento de efetiva e econômica substituição ao uso dos coagulantes convencionais, atualmente utilizados (BERGAMASCO et al., 2011). Nesta perspectiva, o desenvolvimento e o aprimoramento de tecnologias para o tratamento de águas residuais são necessários, não somente sob a ótica de remoção de poluentes, mas também no âmbito socioambiental, viabilizando a utilização de insumos em substituição aos métodos aplicados (CHOY et al., 2013).

Assim, os coagulantes naturais surgem como alternativa promissora, pois apresentam diversas vantagens frente aos inorgânicos e sintéticos devido a disponibilidade de matéria-prima abundante na natureza, comportamento multifuncional, diminuição do lodo gerado no processo além de estimularem o desenvolvimento de tecnologias ambientalmente sustentáveis (AWAD; WANG; LI 2013; TEIXEIRA et al., 2017).

Neste contexto, nos últimos anos diversos estudos com emprego de diferentes vegetais que podem ser utilizados como fontes para produção de coagulantes veem sendo demonstrados, dentre eles destacam-se a quitosana (BERGAMASCO et al., 2011), feijão comum (*Phaseolus vulgaris*) (ANTOV et al., 2010), semente de fava (*Vicia faba*) (KUKIĆ et al., 2015) e a *Moringa oleifera* (MO) (MADRONA et al., 2011; OKUDA et al., 1999), cuja utilização resulta em melhor qualidade da água e diminuição no uso de coagulantes inorgânicos.

As aplicações da MO no tratamento de águas residuais envolvem o uso das sementes *in natura*, trituradas, pulverizadas ou ainda em soluções aquosas previamente preparadas, e sua eficiência é comprovada por diversos autores (MUTHURAMAN & SASIKALA, 2014; BAPTISTA et al., 2015; DEZFOOLI et al., 2016). As propriedades que conferem à semente a condição de agente coagulante podem ser atribuídas a proteínas catiônicas de baixo peso molecular, que interagem com o material orgânico do efluente, destruindo a estabilidade de estruturas coloidais e facilitando a remoção destas por meio da sedimentação (NDABIGENGESERE et al., 1995; ROCKWOOD et al., 2013; GOPALAKRISHNAN et al., 2016).

A extração das proteínas presentes nas sementes de MO é uma estratégia que pode ser adotada para otimizar a ação coagulante, porém, o método utilizando solvente provoca a sua instabilidade, com disposição para biodegradação, o que proporciona tempo limitado para conservação das soluções preparadas (KATAYON et al., 2006).

No entanto, a aplicação de processos para produção de extrato seco pode garantir a conservação dos componentes ativos e o armazenamento do material por mais tempo (BARBOSA-CÁNOVAS, 2000). Desta forma, um dos métodos alternativos que possibilita atingir tais condições, é a liofilização, na qual a água presente nas amostras passa do estado sólido para o gasoso em temperaturas muito baixas sem a presença de oxigênio. Ela é indicada para elementos sensíveis ao calor, conservando as propriedades nutritivas e preservando suas características (MARTINS et al., 2011, PEREDA, 2005).

Assim, como uma das limitações que inviabilizam a utilização do extrato coagulante de (MO) em escala industrial é o curto tempo de vida útil, o presente estudo tem como objetivo proporcionar a conservação dos biocoagulantes de (MO) liofilizados produzidos a partir da extração do polímero natural presente em suas sementes. Além disso, caracterizá-los e avaliá-los em relação a manutenção do seu potencial coagulante ao longo do tempo de armazenamento e aplicá-lo em efluente de lavanderia têxtil em comparação ao uso de coagulante convencionalmente utilizado.

1.1 Justificativa

O uso de coagulantes naturais representa um avanço importante na tecnologia ambiental sustentável, pois são produzidos a partir de recursos renováveis e sua aplicação está diretamente relacionada com a melhoria da qualidade dos processos industriais. Diante deste cenário e com foco em conservar as propriedades coagulantes presentes na semente de MO, a combinação do método de produção aliado a tecnologia de secagem destaca-se por ser inovadora e auxilia no crescimento econômico sustentável.

Além disso, frente à problemática do tratamento de efluentes têxteis e destacando-se como uma opção visando conciliar a eficiência na remoção de poluentes e a redução do impacto ambiental, com vistas à minimização de resíduos pela necessidade de proporcionar o reuso desta água, utilizou-se inicialmente neste estudo o corante reativo azul 5G com a finalidade de simular a difícil remoção e avaliar a real ação do biocoagulante de MO sem interferentes e posteriormente análises com a utilização de água residuária proveniente de lavanderia industrial têxtil foram realizadas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Produzir Biocogulante de MO seco via liofilização e avaliar o tempo de vida útil.

2.2 Objetivos específicos

- Produzir o biocoagulante de MO em meio aquoso a partir da otimização das condições de preparo, utilizando como estratégia um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), analisando-se os efeitos da massa de MO e do tempo de extração da proteína coagulante em ultrassom;
- Avaliar o efeito da concentração dos sais de Cloreto de Sódio (NaCl) e Cloreto de Potássio (KCl) no processo de extração do biocoagulante de MO, aplicando-se um Delineamento Inteiramente Casualizado (DIC), visando a potencialização da extração;
- Secar via liofilização os extratos biocoagulantes de MO produzidos em meio aquoso e salino para obtenção dos extratos em pó;
- Caracterizar os biocoagulantes de MO liofilizados a partir da quantificação de proteínas solúveis, análises morfológicas via MEV e potencial zeta;
- Avaliar o desempenho de vida útil dos biocoagulantes de MO, antes e depois da liofilização;
- Aplicar o biocoagulante de MO em comparação ao sulfato de alumínio em água residuária proveniente de lavanderia industrial têxtil.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste item encontram-se descritos os pressupostos teóricos respectivos aos processos utilizados para o preparo do biocoagulantes de MO, as tecnologias e as variáveis que compreendem as metodologias utilizadas.

2.1 Indústria têxtil e suas águas residuais

A indústria têxtil é considerada um setor importante da economia brasileira e tem sido alvo de diversas pesquisas (MARTINS et al., 2011; KHANDEGAR; SAROHA, 2013; YUKSEL et al., 2011), principalmente relacionadas ao tratamento de seus efluentes pois consomem volumes consideráveis de água e corantes sintéticos em seu processo de produção (CHEN et al., 2017; GÜYER, NADEEM & DIZGE 2016; RAMAN & KANMANI 2016). Como resultado, um efluente poluente complexo é gerado, com alta carga orgânica, cores distintas e compostos químicos tóxicos a biota (DASGUPTA, SIKDER & CHAKRABORTY 2015; VIJAYALAKSHMIDEVI & MUTHUKUMAR 2015).

Os efluentes gerados pela indústria têxtil têm características que podem sofrer algumas modificações de acordo com o tipo de fibra processada (CARMO, 1991). Outro fator importante é a vasta gama de corantes passíveis de serem utilizados para atender às demandas oscilatórias do mercado, as quais conforme se modificam geram também novas características químicas e físicas do efluente (CERQUEIRA et al., 2009) além dos surfactantes, detergentes, ácidos, álcalis, sais, solventes e auxiliares (ZANONI & CARNEIRO, 2001; AQUINO NETO et al., 2011).

Essa complexidade dos efluentes têxteis tem conduzido ao desenvolvimento de novos métodos para seu tratamento, considerando custo, tempo operacional e eficiência de processos em termos de reciclagem e redução de toxicidade (CHOLLOM et al., 2015).

O lançamento de compostos coloridos provenientes da indústria têxtil, além de causar grande impacto visual, pode desencadear problemas de toxicidade, causando danos à vida aquática e infertilidade dos solos (KHANDEGAR; SAROHA, 2013). De acordo com Meireles (2013, p.2), “A presença de cor na água reduz a quantidade de luz solar para os organismos fotossintetizantes, resultando em um decréscimo nas concentrações de oxigênio nos ecossistemas aquáticos”. Além dos problemas ambientais, algumas classes de corantes

podem ser carcinogênicas e mutagênicas, tornando imprescindível a caracterização dos efluentes gerados, bem como seus possíveis tratamentos (COGO, 2011).

Os métodos de tratamento de efluentes estão relacionados ao tipo de efluente gerado e direcionados a determinar a sua viabilidade, uma vez que não existem procedimentos padronizados a serem aplicados a grande variedade de resíduos existentes, devido à extrema complexidade e diversidade dos compostos nele encontrados. Diante disso diversas alternativas têm sido estudadas (RODRIGUES, 2001).

A remoção de corantes de efluentes têxteis é uma tarefa desafiadora, porque em geral, eles são estáveis e de difícil degradação devido à presença de estruturas aromáticas complexas que resistem à luz solar, agentes oxidantes e microrganismos, (PASCHOAL & TREMILIOSI-FILHO, 2005; CHU, 2001). Os métodos utilizados no tratamento de efluentes industriais podem ser divididos em químicos (MORAIS, 2005; CHEN, 2004; MARTINS et al., 2008; YUKSEL et al., 2011; ARSAND et al., 2013), físicos (SOTTORIVA, 2006; VALERO et al., 2008; MOLLAH, et al., 2001; KUNZ et al., 2002) e biológicos (MORAIS, 2005; SOTTORIVA, 2006).

2.2 Tecnologia de coagulação e floculação química

A coagulação/floculação é um processo físico-químico amplamente utilizado para o tratamento de águas residuais produzidas a partir de diferentes tipos de indústrias, as quais normalmente contêm sólidos suspensos muito finos, sólidos dissolvidos, partículas inorgânicas e orgânicas, metais e outras impurezas (LEE, ROBINSON & CHONG 2014). Destaca-se por sua aplicação de forma simples e eficiente permitindo a remoção dessas partículas estáveis e consequente redução nos parâmetros de cor e turbidez (HOOG 2005; WOLF et al., 2015).

De acordo com Tchobanoglous et al. (2016), essas partículas possuem dimensões que variam de 1 a 1000 nm e carga superficial negativa, de modo que a repulsão entre elas é maior do que a atração. Desta forma, devido ao tamanho micrométrico e da estabilidade proporcionada pela repulsão das cargas elétricas, a aglutinação e formação de partículas maiores é um desafio para obtenção da separação sólido-líquido, pois estas partículas se caracterizam por serem de difícil remoção (PEGORARO, 2015).

Assim, a finalidade do processo de coagulação/floculação é promover a interação dessas partículas e transformar as que se encontram em suspensão fina, em estado coloidal ou em solução, em partículas maiores (flocos), para que possam ser removidas por processos

subsequentes (LETTERMAN & YIACOUMI, 2011). De acordo com Watanabe (2017), a agregação das partículas em suspensão ocorre inicialmente pelo processo de coagulação e na sequência pela floculação.

A coagulação consiste numa técnica de pré-tratamento que tem como objetivo principal aglomerar as impurezas das águas residuais que se apresentam em suspensões finas (estado coloidal) ou dissolvidas que não decantam ou podem levar muito tempo para decantação, em partículas maiores de maneira que possam ser removidas por decantação ou filtração (HUANG et al., 2009; BASSIN & DEZOTTI, 2008).

Segundo Thompson Junior (2015) existem quatro mecanismos pelos quais se procura explicar o fenômeno de coagulação, são eles:

(i) Compressão da dupla camada elétrica: Ocorre quando se utilizam íons hidrolisantes. Neste processo há geração de um balanço de duas forças, uma devido à existência de forças de Van der Waals (atrativas) e outra devido às camadas iônicas da partícula (repulsivas). Com a adição de sais há uma compressão da camada dupla iônica fazendo com que as forças atrativas sejam dominantes e a aglomeração das partículas ocorra.

(ii) Adsorção e neutralização de cargas: Neste mecanismo, o coagulante possui carga contrária à do coloide. A sua adição ao meio líquido promove a neutralização das cargas negativas do coloide, como consequência ocorre a aglutinação das partículas.

(iii) Adsorção e formação de pontes: Caracteriza-se por envolver polímeros de grandes cadeias moleculares, contendo grupos carregados positivamente, que neutralizam a carga negativa dos coloides desestabilizando-os. Em seguida as partículas se aglutinam e entrelaçam-se formando flocos densos que sedimentam.

(iv) Varredura: as partículas de poluentes são varridas da fase contínua por ação da precipitação em massa dos hidróxidos formados a partir do coagulante.

Desta forma, a precipitação dos sólidos no processo de coagulação é promovida por um agente coagulante que reduz ou anula as forças de repulsão dos íons existentes (WEIHERMANN et al., 2009). Estes produtos são adicionados a água residual para promover a agregação dos sólidos em suspensão para partículas grandes o suficiente para sedimentar ou serem removidas, assim, uma vigorosa mistura é necessária para dispersar o coagulante (BORCHATE, KULKARNI & KORE 2014).

O processo de floculação é um complemento desse processo que auxilia a aglomeração das partículas coaguladas por meio do transporte de fluido, de modo a formar partículas maiores que possam sedimentar (RITCHER & NETTO, 1991; RICHTER, 2009; WEIHERMANN et al., 2009). Esse processo é favorecido pela agitação suave, que facilita o

contato dos coágulos uns com os outros e evita a quebra dos flocos formados através da desestabilização de partículas de modo a permitir a sua separação através de processo físico, como operações de sedimentação, filtração ou flotação que podem ser usadas para este fim (BASSIN & DEZOTTI, 2008; THOMPSON JUNIOR, 2015).

Nesta fase, os flocos maiores formados resultantes da colisão entre as partículas sedimentam, sendo configuradas em tamanhos que variam de 100 a 5.000 μm (BASSIN & DEZOTTI, 2008). Segundo Di Bernardo & Dantas (2005), as interações entre estas partículas ocorrem devido a três mecanismos distintos:

(i) Interação pericinética: as moléculas de água causam movimento errático das partículas favorecendo o encontro entre as mesmas devido a energia térmica.

(ii) Interação ortocinética: os encontros das partículas são decorrentes dos gradientes de velocidade.

(iii) Sedimentação diferenciada: na qual partículas com diferentes velocidades de sedimentação podem se encontrar.

Nesta etapa de obtenção de flocos de maior tamanho e densidade, alguns produtos denominados floculantes, sintéticos ou naturais, podem ser adicionados, aumentando a velocidade de sedimentação dos flocos e diminuindo a dosagem do coagulante primário (DI BERNARDO & DANTAS, 2005). Desta forma, o coagulante é um fator dominante que influencia a eficiência do processo de coagulação/floculação (TIE et al., 2015), pois para realizar a desestabilização do material coloidal é necessária a sua utilização (ZEMMOURI et al., 2012; VERMA et al., 2012; HUANG et al., 2014).

Além disso, diversos fatores podem influenciar, tais como a escolha e a concentração do coagulante, pH, velocidade e tempo de mistura, temperatura ou tempo de sedimentação (WANG et al., 2007; RICHTER, 2009). Portanto, a otimização desses fatores podem melhorar significativamente a eficiência garantindo o desempenho para o tratamento adequado subsequente (MARTÍN et al., 2011).

2.2.1 Aplicação da tecnologia de coagulação/floculação para remoção da cor em águas residuárias e sintéticas produzidas a partir de corantes

O processo de coagulação/floculação é uma tecnologia vantajosa, pois apresenta uma excelente remoção de cor dentre uma vasta gama de corantes. Apesar de o lodo ser um dos principais limitantes, a utilização de materiais coagulantes podem minimizar este efeito e

otimizar o processo aumentando assim o custo/benefício quando comparado a outros métodos (HASSEMER et al., 2012).

De acordo com Paschoal & Filho (2005), uma preocupação ambiental importante é a remoção de corantes presentes em águas residuais, pois alteram a transparência da água e conduzem a solubilização de gases nos corpos hídricos causando danos ao meio ambiente. Eles são classificados de acordo com a estrutura química ou pelo método ao qual se fixam a fibra têxtil, contudo, por possuírem uma estrutura complexa a sua remoção é extremamente difícil (CERQUEIRA; RUSSO & MARQUES, 2009; BHAUMIK et al., 2016; KHALIL, 2015).

A fixação da molécula do corante às fibras ocorre através de reações químicas (ABRAHANT, 1977; VENKATARAMAN, 1974) e segundo Kunz & Zamura (2002), as moléculas compreendem dois elementos principais: o grupo cromóforo, responsável pela cor e o grupo funcional, que se liga às fibras do tecido, e a sua classificação pode ser realizada de acordo com a sua estrutura química ou com o método pelo qual é fixado à fibra têxtil. Os principais grupos de corantes, classificados pelo modo de fixação (BASTIAN, 2009; ROBINSON, 2001) são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Características das classes de corantes amplamente utilizados

Classe	Características	Fibras	Interação Corante-fibras	Método de aplicação
Ácido	Aniônico, solúvel em água	Nylon, lã e seda	Eletrostática. Ligação de hidrogênio	Banhos neutros e ácidos
Básico	Catiônicos solúveis em água	Nylon modificado	Atração eletrostática	Banhos ácidos
Direto	Insolúveis em água, não iônicos	Algodão, nylon e couro	Forças intermoleculares	Banhos neutros ou ligeiramente alcalinos contendo eletrólitos adicionais
Reativo	Solúveis em água	Algodão, nylon, seda e lã	Ligação covalente	Parte reativa do corante reage com grupo funcional na fibra para ligar o corante covalente sob influência do calor e do pH alcalino
Enxofre	Coloidal, insolúvel	Algodão, viscose	Ligação covalente	Substrato aromático revestido com sulfeto de sódio e reoxidado para produtos insolúveis contendo enxofre em fibras
Cuba	Coloidal, insolúvel	Algodão, viscose	Impregnação e oxidação	
Disperso	Baixa solubilidade em água	Poliéster, poli-amida, acetato, plástico, acrílico	Mecanismo de estado sólido hidrófobo	Frequentemente aplicados por métodos de pressão de alta temperatura ou baixa

Fonte: BELTRÁN-HEREDIA et al., 2012.

Dentre os corantes apresentados, os reativos são os mais utilizados para colorir algodão, porém apresentam desvantagens na fixação de cor devido a menor interação com a fixação a fibra sendo assim eliminado para as águas residuais (SHI & ZHITOMIRSKY, 2015). Desta forma, o tratamento pelo processo de coagulação/floculação com a adição de coagulantes é uma tecnologia economicamente viável com excelentes resultados para a remoção da cor (HAO et al., 2014; FU & VIRARAGHAVAN, 2001; ABOULHASSAN et al., 2006; GAO et al., 2007; CIABATTI et al., 2010).

Diversos são os métodos eficazes para o tratamento de efluentes contaminados por corantes, dentre eles a floculação é uma opção (RAFATULLAH et al., 2010; MÓDENES et al., 2013). Porém, um dos principais problemas inerentes às características desses tipos de efluentes é a dificuldade de remoção da cor, causada pela diversidade de compostos orgânicos, estrutura complexa e baixa biodegradabilidade que alteram a cor das águas e conduzem a solubilização de gases nos corpos hídricos, causando danos à fauna e à flora (ESTEVES, 2004; CHAVES, 2008; PASCHOAL & FILHO, 2005).

2.2.2 Corante Azul Reativo 5G

O corante Azul Reativo 5G, produzido pela Texpal Química Ltda, faz parte de uma das principais linhas de corantes utilizados pelas lavanderias industriais no Brasil, devido à sua excelente propriedade de brilho e solidez, além de apresentar excelente comportamento tintório e boa penetração (KOROISHI et al., 2000). Pelo fato de pertencer à classe de corantes reativos, que são classificados como corantes aniônicos, este corante pode também ser classificado como corante do tipo aniônico. Possui massa molar de 815 g mol^{-1} (TEXPAL, 2005). Sua estrutura química pode ser observada na Figura 1.

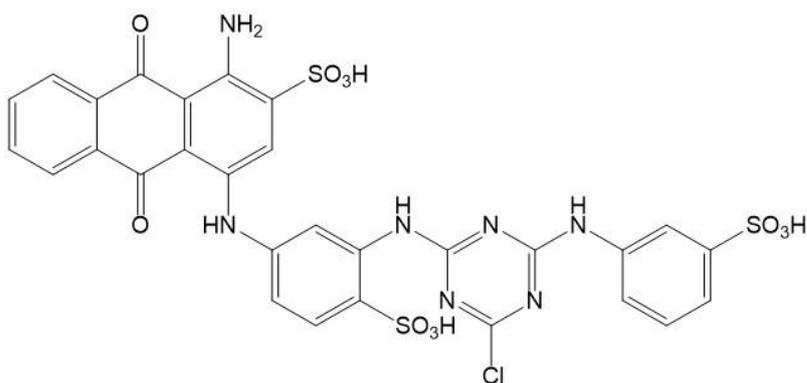


Figura 1 - Estrutura química do corante Azul Reativo 5G

Fonte: FIORENTIN et al., 2010.

Este corante faz parte da linha de Corantes Reativos Bi Funcionais e é composto com um sistema de cromóforos, responsável pela cor, ligados a dois sistemas reativos: um grupamento vinil sulfona e outro grupamento cloro triazina. Esta dupla possibilidade de reação, aliada a escolha correta do sistema cromóforo mais os grupos solubilizantes incorporados, fizeram desta classe os corantes de melhor reprodutibilidade existentes no mercado para processos de esgotamento (KOPRIVANAC et al., 2005).

Algumas propriedades do corante Azul Reativo 5G são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Propriedades do corante Azul Reativo 5G

Aspecto	Pó escuro
Coloração	Azul esverdeado
Característica	Excelente estabilidade à luz
Densidade (g L ⁻¹)	5
Potencial hidrogeniônico (pH) em solução	6,5 – 8,5
Solubilidade (a 25°C – g L ⁻¹)	100

Fonte: TEXPAL (2005).

2.3 Aplicação de coagulantes no tratamento de águas residuais

Os coagulantes inorgânicos, de origem química, comumente empregados nos sistemas de tratamentos de águas residuais são constituídos por sais de ferro e alumínio, tal como o sulfato de alumínio e o cloreto férrico (FURLAN et al, 2010; HUANG et al., 2014; LIANG et al., 2014; DALVAND et al., 2017). No Brasil o coagulante utilizado em maior quantidade é o sulfato de alumínio, devido à alta eficiência na extração de impurezas, fácil manejo e transporte além de produção de baixo custo (CARDOSO et al., 2008). Tais compostos são resultados de sucessivas reações e são capazes de produzir hidróxidos gelatinosos insolúveis que envolvem e adsorvem impurezas por diferentes mecanismos (LIN, 2001; BASSIN & DEZOTTI, 2008; LEE; ROBINSON & CHONG, 2014).

Embora estes coagulantes sejam eficazes na clarificação de águas residuais, estudos indicam que apresentam inconvenientes associados à sua utilização, pois geram resíduos ricos em hidróxidos metálicos e não biodegradáveis e lodo com potencial ecotoxicológico que necessita de tratamento e disposição ambiental adequada, pois concentra diversos componentes orgânicos e inorgânicos. Configuram-se como uma fonte de poluição secundária, além de seus resíduos que em água tratada estão relacionados a doenças

neurodegenerativas como o Alzheimer e efeitos carcinogênicos (RONDEAU et al., 2000; WANG et al., 2012; OLADOJA et al., 2017).

Com base nestes problemas, um esforço intensivo de pesquisas vem sendo realizado para desenvolver uma alternativa efetiva que seja economicamente viável para que estes polímeros inorgânicos sejam substituídos pelo uso de polímeros catiônicos preparados a partir de produtos naturais (MANGRICH et al., 2014).

Avaliando o custo econômico e os efeitos secundários causados pelos coagulantes químicos sobre o meio ambiente e a saúde humana, tem aumentado o interesse na utilização de coagulantes orgânicos derivados de material vegetal (AMAGLOH; BENANG, 2009; MADRONA et al., 2010; PRITCHARD et al., 2010; MANGALE et al., 2012; VALVERDE et al., 2013; KANSAL & KUMARI, 2014). Esses compostos apresentam cadeias moleculares dotadas de sítios catiônicos que interagem com as cargas negativas das partículas coloidais, e podem ser utilizados no tratamento de águas residuais em indústrias que produzem efluentes com cargas inorgânicas ou orgânicas negativas, sendo uma proposta promissora quando utilizado como coagulantes primários (THEODORO et al., 2013; CHOY et al., 2016).

As principais vantagens da utilização de coagulantes naturais frente aos inorgânicos e sintéticos incluem: i) ausência de produtos tóxicos; ii) menor geração de lodo; iii) biodegradabilidade; iv) maior facilidade de desidratação; v) viabilidade de uso na produção de energia por combustão; vi) viabilidade de uso como fertilizantes orgânicos, pois não possuem sais de alumínio e ferro; vii) baixo nível de toxicidade (MANGRICH et al., 2013; VAZ et al., 2010; CHOY et al., 2013). Além disso, estimulam o desenvolvimento de tecnologias ambientalmente sustentáveis (TEIXEIRA et al., 2017).

Em face à essas perspectivas promissoras, há uma busca crescente por polímeros naturais para o tratamento de águas residuais (BAPTISTA et al., 2017). Com foco em aplicações destacam-se diversos compostos, principalmente os baseados em materiais derivados de resíduos de frutas, especiarias e subprodutos da indústria alimentícia (CHOY et al., 2013; OLADOJA et al., 2015), taninos (HAMEED et al., 2018), *Jatropha curcas* (ABIDIN et al., 2013), milho (PATEL & VASHI, 2012), feijão comum (ANTOV et al., 2010), quitosana (BERGAMASCO et al., 2011), semente de fava (KUKIĆ et al., 2015) e a *Moringa oleifera* (DE PAULA et al., 2018). Particularmente, a MO vem se destacando com um dos produtos mais promissores, seja na sua forma *in natura* ou ainda como extrato (JAHN, 1979; AMAGLOH & BENANG, 2009; MADRONA et al., 2010; PRITCHARD et al., 2010; MANGALE et al., 2012). Por ser uma planta de múltiplos usos é considerada

vantajosa e promissora na fase de coagulação/floculação, sendo uma alternativa viável de agente coagulante em substituição aos sais de alumínio (NDABIGENGESERE & NARASIAH, 1988; GIDDE et al., 2012).

2.4 *Moringa oleifera* Lam.

Pertencente à família Moringaceae e nativa da Ásia, a MO é considerada uma hortaliça perene e arbórea nativa do subcontinente indiano, entretanto apresenta elevada capacidade de adaptação a condições climáticas e a solos áridos, é amplamente distribuída em locais de clima tropical e subtropical (STOHS & HARTMAN, 2015; LEONE et al., 2015; OLSON & FAHEY, 2011). No Brasil, foi introduzida por volta de 1950, sendo encontrada na região Nordeste, principalmente nos Estados do Maranhão, Piauí e Ceará (BARRETO et al., 2009), sendo cultivada como planta ornamental e medicinal conhecida como lírio-branco, quiabo de quina ou moringa (SILVA, et al., 2012).

É uma árvore pequena de crescimento rápido que pode alcançar até 10 metros de altura, com tronco estreito de no máximo 10 a 30 centímetros de diâmetro e casca de cortiça esbranquiçada. Sua copa é aberta em forma de sombrinha apresentando troca anual de folhas e, além disso, é tolerante a altas temperaturas e precipitações anuais entre 200 a 3000 mm (SCHWARTZ, 2000; MUHAMMAD et al., 2016), apresenta folhas grandes e flores brancas ou cremes, vagens longas variando de verde a marrom esverdeada contendo de 10 a 20 sementes globoídes. Seu cultivo apresenta elevado valor econômico devido ao fato de que todas as partes da planta, incluído folhas, flores, frutos e sementes apresentarem valor nutritivo (KHALAFALLA et al., 2010; TESFAY et al., 2011).

O fruto é uma vagem de três faces com grande número de sementes fibrosas (PATERNIANI et al., 2009; FAHEY et al., 2005). As folhas têm sido caracterizadas pelo elevado balanço nutricional, contendo vitaminas, minerais, aminoácidos e ácidos graxos essenciais (MOYO et al., 2011; RAZIS et al., 2014). As sementes apresentam três alas de coloração castanho-claros, coloração escura nas cascas apresentando em sua extremidade um hilo pequeno, linear, saliente e da mesma coloração das alas (Figura 2) e possuem em seu interior uma massa esbranquiçada e oleosa com diâmetro de aproximadamente 1 cm, com alto teor de proteínas e lipídios (NDABIGENGESERE et al., 1995; RAMOS et al., 2010), são conhecidas por produzirem diferentes variedades de compostos fenólicos e ácidos graxos (TESFAY et al., 2011).

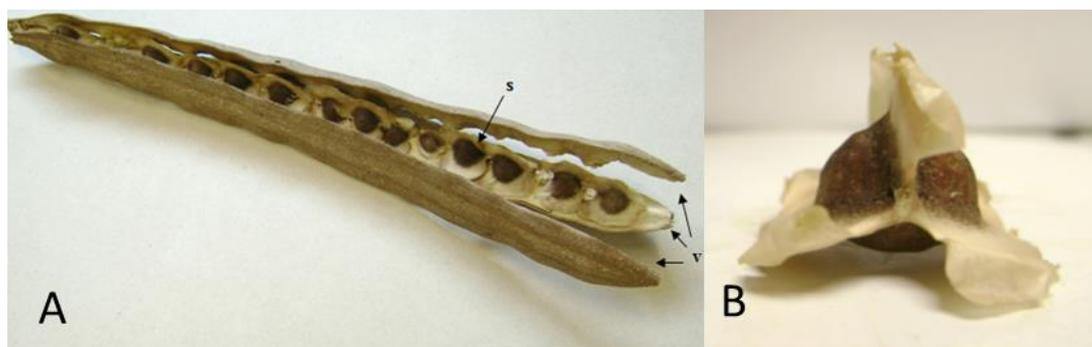


Figura 2 - Fruto aberto de *Moringa oleifera* (A), evidenciando as sementes (s) e as valvas (v); e a semente com casca (B).

Fonte: Adaptado de Ramos et al. (2010).

Todas as partes da MO podem ser utilizadas para algum fim, sendo seu emprego bastante conhecido na nutrição humana e animal, agricultura, indústrias farmacêuticas, cosmética e alimentícia, na obtenção de lubrificantes e biodiesel e uma das aplicações mais populares da planta é no tratamento de água (DEBNATH et al., 2011).

Suas sementes podem ser utilizadas como coagulantes naturais e seu uso para purificação da água tem ganhado notoriedade em pesquisas recentes, as quais buscam caracterizar os componentes ativos (KANSAL & KUMARI, 2014). Em contraste aos coagulantes químicos, os coagulantes naturais à base de plantas destacam-se por serem seguros (ASRAFUZZAMAN et al., 2011), ecoeficientes e geralmente livre de tóxicos (BRATBY, 2006; SWATI & GOVINDAN, 2005) e além disso geram um volume de lodo até cinco vezes menor (NDABIGENGESERE et al., 1995).

2.4.1 *Moringa oleifera* e suas aplicações como coagulante natural

As propriedades coagulantes das sementes de MO vêm sendo estudadas desde os anos 1970 e diversos pesquisadores afirmam que ela se destaca como um dos mais promissores coagulantes naturais (JAHN, 1979; MADRONA et al., 2010; PRITCHARD et al., 2010; MANGALE et al., 2012), especialmente o extrato obtido a partir de suas sementes excepcionalmente eficaz como coagulante primário para tratamento de água, podendo ser comparado aos coagulantes convencionais, como os derivados de sais de alumínio (AMAGLOH & BENANG, 2009; LÉDO et al., 2009; SÁNCHEZ-MARTÍN et al., 2012).

Pesquisas efetuadas na década de 90 (NDABIGENGESERE et al., 1995; OKUDA et al., 1999) demonstraram que proteínas com alto peso molecular presentes nas sementes de MO são responsáveis pelo processo de coagulação, cujas constatações são confirmadas em

estudos realizados por outros autores (GHEBREMICHAEL et al., 2005; AGRAWAL et al., 2007; PRITCHARD et al., 2010; GIDDE et al., 2012). Segundo Ndabigengesere et al. (1995), as sementes possuem um composto ativo que atua em sistemas de partículas coloidais, neutralizando cargas e formando pontes. Este processo é responsável pela formação de flocos e sedimentação, deixando a água mais límpida, promovendo a redução microbiana e o teor de sais (KARADI et al., 2006; MADRONA, 2011; MANGALE et al., 2012; ROCKWOOD et al., 2013; GOPALAKRISHNAN et al., 2016).

Diversos são os trabalhos que comprovam a efetividade das sementes de MO, (BINA et al., 2010; BELTRÁN-HEREDIA & SÁNCHEZ-MARTÍN, 2009; KATAYON et al., 2006; NOOR et al., 2013; MUYIBI & EVISON, 1996; ALI et al., 2010; TAT et al., 2010), um dos principais destaques da sua aplicação e que apresenta excelentes resultados é quando utilizado como coagulante natural no tratamento de águas superficiais turvas (GUPTA; CHAUDHURI, 1992; MUYIBI; OKUOFU, 1995; MUYIBI; ALFUGARA, 2003; ABDULSALAM et al., 2007; MUTHURAMAN & SASIKALA, 2014; BAPTISTA et al., 2015).

Madsen et al. (1987), aplicaram a semente em água e concluíram que houve redução da turbidez e também de bactérias. Santos et al. (2007), comparam o extrato de sementes de MO com os coagulantes tradicionais e obtiveram 80% de remoção de turbidez, sem alterações do pH no efluente tratado e geração de grande volume de lodo no processo. Vieira et al. (2010), concluíram que as sementes são efetivas no tratamento de água residuária.

Santos et al. (2011), obtiveram um maior percentual de remoção de turbidez (98%) em comparação ao meio aquoso (90,4%) quando extratos de sementes de MO preparados em meio salino utilizando NaCl, o que é explicado pela presença de íons que auxiliam na desestabilização do coloide na etapa de coagulação e que, conseqüentemente, aumentam a atividade coagulante. Diante disso, outros estudos também investigam o mecanismo de ação das sementes.

No entanto, segundo Pritchard et al. (2010), a ação do princípio ativo das sementes de MO podem diminuir ou se perder após a colheita. Em estudo realizado pelos referidos autores, após 18 meses de armazenamento a atuação das sementes no tratamento de água apresentou um declínio, piorando com 24 meses. A temperatura, a umidade relativa do ar e a pressão parcial de oxigênio, são os principais fatores que influenciam na qualidade fisiológica de sementes durante o armazenamento e na velocidade de processos bioquímicos (COPELAND, 1976; CARVALHO & NAKAGAWA, 2000; KATAYON et al., 2006).

Além disso, fatores bióticos como fungos e insetos também contribuem para o processo de deterioração (BILAL & ABIDI, 2015).

Mohammadi et al. (2011), afirmaram que o grau com que os processos de deterioração atuam, dependem da resistência das sementes, especialmente a temperatura e umidade do ar, considerados como principais fatores para contribuição a longevidade das sementes.

Vários autores observaram decréscimos na viabilidade e no vigor das sementes durante o período de armazenamento (ARRIGONI-BLANK et al., 1997; MACEDO et al., 1998; CORVELLO et al., 1999; PÁDUA & VIEIRA, 2001; MADRONA et al., 2010; VALVERDE et al., 2014). Esta redução na qualidade fisiológica foi atribuída às transformações degenerativas, características da deterioração (POPINIGIS, 1985). Sendo assim, as condições ideais para conservação de sementes são aquelas em que as atividades metabólicas são reduzidas ao mínimo, mantendo-se a baixa umidade relativa e temperatura no ambiente de armazenamento (PEDROSA et al., 1999).

Além disso, Bilal & Abidi (2015) alegam que os processos que ocorrem durante a deterioração das sementes são irreversíveis e consistem em uma sequência de etapas de eventos bioquímicos que culminam na redução da velocidade de germinação, danos em membranas e reações de biossíntese que resultam em baixa performance.

2.4.2 Extração do princípio ativo da *Moringa oleifera*

Diversos métodos para melhorar a eficiência do potencial clarificante do componente ativo das sementes de MO em águas e efluentes tem sido propostos por pesquisadores, tais como a utilização em pó (AMAGLOH & BENANG, 2009; MANGALE et al., 2012), preparação por extração aquosa (MUYIBI & EVISON, 1995; PRITCHARD et al., 2010; GIDDE et al., 2012; PISE & HALDUKE, 2012), preparação por extração salina (OKUDA et al., 2001; YARAHMADI et al., 2009; MADRONA et al., 2012; SÁNCHEZ-MARTÍN et al., 2012). Além disso, existem procedimentos manuais nos quais se utiliza um pilão para trituração das sementes (OKUDA et al., 1999; OKUDA et al., 2001), podendo ocorrer o peneiramento do pó obtido (PATERNIANI et al., 2009; PATERNIANI et al., 2010). E também, outros autores utilizam a metodologia para a obtenção do pó utilizando liquidificador doméstico (NDABIGENGESERE et al., 1995; KATAYON et al., 2006) ou o preparo de toda a solução diretamente no liquidificador (MADRONA et al., 2010).

Assim na literatura a obtenção de solução coagulante à base de sementes de MO é citada de diferentes maneiras, não havendo uma padronização para tal (ARANTES, RIBEIRO & PATERNIANI, 2012).

Uma tecnologia com potencial emergente que tem sido bastante estudada no campo de extração é o ultrassom, o qual faz uso da energia de ondas sonoras transmitidas a uma frequência superior à capacidade auditiva humana para separar o soluto de interesse da matriz (CHEMAT et al., 2011). Estas ondas ultrassônicas geram energia alterando as propriedades físicas e químicas do material, capazes de romper as paredes celulares, facilitando a penetração do solvente na matriz, permitindo assim a liberação dos compostos extraíveis e melhorando a transferência de massa nas interfaces (FRANCONY; PÉTRIER, 1996; KORN; ANDRADE, 2003; CHEMAT et al., 2011).

É considerado um método não convencional de extração com potencial para aumentar a eficiência através de cavitação acústica e efeitos mecânicos (WU et al., 2001; ROSTAGNO et al., 2003), além de ser uma técnica viável quando comparada com outros métodos de extração, oferecendo vantagens na produtividade, rendimento e seletividade, apresentando alta eficiência, baixo custo energético (MACÍAS-SÁNCHEZ et al., 2009), baixo tempo de processamento e quantidade de solvente requeridos, boa reprodutibilidade (KOH, 1983; VINATORU, 2001), melhor qualidade do produto final, não necessita de pós-tratamento de águas residuais (CHEMAT et al., 2011), e permite a extração a temperaturas mais baixas, o que evita danos térmicos ao extrato e minimiza a perda de compostos bioativos (CORBIN et al., 2015)

Para uma melhor eficiência no processo, o uso de um solvente adequado e a garantia de que o material tenha um tempo de contato suficiente são variáveis de fundamental importância (MASON et al., 2011). A constante otimização de parâmetros como tipo e composição do solvente, tempo de extração, teor de água e carga da amostra ajudam a garantir reprodutibilidade e maior eficiência durante o processo de extração (BERSET et al., 1999).

2.5 Tecnologias aplicadas na produção de extratos secos

O processo de secagem é uma operação de transferência de massa envolvendo a retirada de água de um sistema sólido ou semissólido pelo contato do ar quente. Durante a secagem é necessário um fornecimento de calor para evaporar a umidade do material e também deve haver remoção do vapor água formado na superfície do material a ser seco. O

fornecimento de calor da fonte quente para o material úmido é o responsável por promover a evaporação da água do material e em seguida a transferência de massa arrastará o vapor formado (PARK et al., 2001).

Os extratos secos são preparações sólidas, pulverulentas ou granuladas obtidas por evaporação, apresentando diferentes vantagens frente a preparações de outros tipos, como as fluídas. Tais vantagens são o aumento da estabilidade físico-química e microbiológica, elevada capacidade de transformação em diferentes tipos de formas farmacêuticas e alimentares e facilidade de transporte e armazenamento (OLIVEIRA & PETROVICK, 2010).

Segundo Brasil (2014), a utilização de materiais vegetais como matéria prima para obtenção de extratos secos representa um campo em crescente expansão. Porém, para que os materiais possam ser utilizados industrialmente, os extratos vegetais devem estar em formas padronizadas, com a caracterização qualitativa e quantitativa dos seus princípios ativos, fornecendo qualidade, efetividade e segurança exigidos.

Os pós apresentam diferentes propriedades físicas e podem variar em decorrência do processo utilizado, como tamanho e distribuição das partículas, densidade aparente, porosidade, solubilidade, molhabilidade, dispersibilidade, sendo que a medida e a caracterização destas propriedades ajudam a definir o produto, os parâmetros do processo de produção e os fenômenos que influenciam no seu comportamento (TEUNOU et al., 1999).

Entre as técnicas de secagem empregadas com sucesso para aplicação na obtenção e padronização de extratos secos destacam-se o spray-dryer (MASTERS, 1979; BROADHED et al., 1992; TEIXEIRA, 1997) e a liofilização (DUTRA et al., 2009). A escolha do processo de secagem é motivada pela potencialidade dos diferentes equipamentos para secagem, o tipo de partícula a ser seca, a capacidade de produção, eventual necessidade de recuperação do solvente e demanda energética do processo levando-se em consideração a relação custo/benefício (ZONTA et al., 2011).

2.5.1 Liofilização

Liofilização é um processo de secagem em que o meio de suspensão do material é cristalizado a baixas temperaturas e, posteriormente, passa por um processo de sublimação. O principal objetivo da secagem por liofilização é a fabricação de um produto estável durante o armazenamento e que é inalterado após a reconstituição com água, embora isso também dependa da embalagem e condições de armazenamento (REY & MAY, 2010;

OETJEN & HASELEY, 2004), o processo ocorre em uma câmara de secagem onde a pressão é menor que no ponto triplo da água (PARK et al., 2001).

A secagem por liofilização envolve três estágios de operação. O primeiro é o congelamento, etapa caracterizada pelo decréscimo da temperatura da amostra e etapa crítica do processo, pois determina a cinética de formação de gelo e crescimento dos cristais, influenciando na qualidade final do produto (LOPEZ-QUIROGA et al., 2012). O segundo estágio denominado sublimação ou secagem primária, consiste no aquecimento da amostra sob condições de pressão (vácuo) para forçar a passar dos cristais de gelo ao estado gasoso, o que permite que a amostra perca umidade sem causar danos a sua estrutura celular, preservando suas características nutricionais e biológicas (CARDOSO & RUBENSAM, 2011), esta etapa é caracterizada por ser a mais extensa, pela formação estrutural dos poros interligados, o que favorece a reconstituição eficiente do produto liofilizado (LOPEZ-QUIROGA et al., 2012). No último estágio acontece a dessorção ou secagem secundária, a qual consiste na retirada da água ainda ligada a estrutura porosa da amostra (KASPER & FRIESS et al., 2011).

A secagem à frio é o método que consegue atingir o mais alto padrão de qualidade no produto seco em relação a cor, sabor, textura e aspectos nutricionais (SHOFIAN et al., 2011). Este método é utilizado quando a matéria-prima não pode ser aquecida, sendo assim é considerado o método que menos agride o material, produzindo um produto de melhor qualidade dentre todos os outros métodos (PARK et al., 2001). Além das mínimas perdas de nutrientes, outra vantagem desse método é a fácil reidratação do produto seco (CELESTINO, 2010).

Dentre suas vantagens, a principal é que as amostras não são submetidas em momento algum do processo a altas temperaturas, possibilitando assim a secagem de materiais termosensíveis, dentre eles produtos da biotecnologia como as enzimas, proteínas, fungos e bactérias, ou produtos farmacêuticos como extratos de plantas medicinais, antibióticos, vacinas e soros. Outras vantagens incluem a redução de reações de degradação físicas e químicas, como desnaturação de proteínas, oxidações, hidrólises, reações enzimáticas e perdas de compostos voláteis (OLIVEIRA; FREITAS & FREIRE, 2009).

3 MATERIAS E MÉTODOS

Nesta sessão encontram-se descritos os materiais, reagentes, metodologias e equipamentos empregados por este estudo desenvolvido no Laboratório de Águas, Efluentes e Emissões da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), câmpus Medianeira.

A pesquisa foi dividida em três etapas principais:

- Otimização do processo de coagulação/floculação/sedimentação utilizando água residuária sintética (corante reativo azul 5G);
- Avaliação do efeito da concentração de Cloreto de Potássio (KCl) no processo de extração do biocoagulante de MO;
- Estudo comparativo entre o biocoagulante de MO e o sulfato de alumínio em água residuária de lavanderia industrial e otimização das condições.

3.1 Obtenção das sementes de MO

As sementes de MO foram obtidas no município de Marechal Cândido Rondon, Paraná, Brasil (Latitude: 24° 33' 22" S, Longitude: 54° 03' 24" W) e a colheita realizada em períodos de estiagem evitando assim que a umidade proveniente da chuva pudesse deteriorá-las ou possibilitar a proliferação de microrganismos, interferindo na qualidade das mesmas. Elas foram beneficiadas manualmente em um único lote e permaneceram armazenadas com casca até o momento da sua utilização.

3.2 Preparo das soluções biocoagulantes de MO

De acordo com a literatura, o preparo da solução coagulante de MO é citado de diferentes maneiras, não havendo uma padronização para tal (ARANTES, RIBEIRO & PATERNIANI, 2012). Dessa forma, os fatores e níveis utilizados nos experimentos conduzidos foram realizados de acordo com metodologia adaptada de Okuda et al. (1999) e Ndabigengesere et al. (1995).

Para o preparo da solução biocoagulante de MO, as sementes foram descascadas e maceradas manualmente em um gral com pistilo para obtenção de uma torta homogênea. Diferentes proporções de massas desta torta produzida, previamente determinadas (Tabela 3), foram adicionadas em frascos de Erlenmeyer contendo 100 mL de água destilada. Essas soluções foram submetidas à agitação ultrassônica (Elmasonic, modelo P60H) sintonizada a

uma frequência de 80 kHz e 100 % de potência, para extração dos componentes ativos coagulantes presentes nas sementes de MO.

Por fim, essas soluções foram filtradas a vácuo para serem avaliadas no processo de coagulação/floculação/sedimentação.

3.3 Preparo da água residuária sintética (Corante Azul Reativo 5G)

A água residuária sintética utilizada nos experimentos de coagulação/floculação/sedimentação era composta de uma solução de corante Azul Reativo 5G (Texpal Química Ltda). Em um béquer foi adicionando 0,05 g L⁻¹ de corante em água destilada.

3.3.1 Experimentos de coagulação/floculação com água residuária sintética

Os experimentos foram realizados em batelada com um sistema composto por um béquer e agitador magnético (Fisatom, modelo 752A). Para cada experimento, 10 mL do biocoagulante de MO foi adicionado à 1 L de água residuária sintética. A solução era submetida a agitação por 1 minuto em mistura rápida e 10 minutos em mistura lenta.

Após o tempo de sedimentação de 60 minutos, alíquotas do sobrenadante foram coletadas para quantificar o percentual de remoção da cor da água residuária sintética avaliada. A determinação da cor foi realizada por espectrometria molecular (UV-Vis de varredura com feixe duplo, Perkin Elmer, modelo Lambda 45) a λ - 618 nm (SANTOS et al., 2015) e o percentual calculado de acordo com a Equação 1.

$$\text{Remoção da cor (\%)} = (C_i - C_f) / (C_i) \times 100 \quad (1)$$

Em que:

C_i= Concentração inicial

C_f= Concentração final

3.4 Planejamento experimental (água residuária sintética)

O experimento foi dividido em dois delineamentos. Inicialmente, para otimizar o processo de extração da proteína coagulante da semente em meio aquoso, utilizou-se como

estratégia um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), tendo como fatores estudados: a concentração de massa de MO e o tempo em ultrassom, com o objetivo de definir as melhores condições de preparo do coagulante.

Após, um Delineamento Inteiramente Casualizado (DIC), foi utilizado para avaliar o efeito de diferentes soluções salinas no processo de extração do coagulante de MO.

Após obtenção das condições ótimas com a aplicação dos planejamentos experimentais, os extratos (em meio aquoso e salino) foram preparados para a fabricação do biocoagulante de MO. Os mesmos foram secos via liofilização, e armazenados para posterior análise de desempenho de vida útil.

3.4.1 Otimização do processo de extração em meio aquoso e análise estatística

Para otimizar o processo de extração das sementes de MO em meio aquoso, os níveis e ensaios experimentais foram definidos a partir do planejamento aplicado (DCCR). O esquema utilizado foi um fatorial completo 2^2 , incluindo os 4 pontos axiais e 4 pontos centrais, totalizando 12 ensaios, realizados em triplicata. Os intervalos das variações entre os limites inferiores e superiores de cada variável independente foram estabelecidos a partir de experimentos preliminares (Tabela 3).

Tabela 3 - Valores utilizados no delineamento composto central rotacional para os dois fatores avaliados em meio aquoso

Fatores	Unidade	Variável	Valores codificados				
			-1,41	-1	0	+1	+1,41
			Valores reais				
MO	g	X_1	0,5	0,8	1,5	2,2	2,5
Tempo	min	X_2	3	4,3	7,5	10,7	12

Foram calculados os efeitos das variáveis, os respectivos erros e a análise de variância (ANOVA), para verificar a qualidade do ajuste do modelo quadrático obtido, o qual relaciona a variável-resposta remoção da cor às demais variáveis independentes (X_1 e X_2) analisadas. A representação deste modelo constitui-se em um gráfico de superfície de resposta que auxiliou na determinação da região ótima de operação do sistema.

A partir da análise da superfície de resposta, realiza-se a validação experimental, isto é, o comparativo entre o valor da variável-resposta predito pelo modelo e o observado. Estes experimentos foram conduzidos a partir de processos de coagulação/floculação/sedimentação.

3.4.2 Avaliação do efeito da concentração de sais no processo de extração e análise estatística

Para avaliar o efeito de solução salina de cloreto de sódio (NaCl) e cloreto de potássio (KCl) para extração do biocoagulante da semente de MO, um DIC foi utilizado conforme a Tabela 4. Todos os experimentos foram realizados em quintuplicata para cada um dos sais avaliados, resultando em um arranjo fatorial 2x5.

Tabela 4 - Valores utilizados no DIC para os sais utilizados

Sais	Unidade	Concentração				
Cloreto de sódio (NaCl)	M*	0	0,25	0,50	0,75	1
Cloreto de potássio (KCl)	M*	0	0,25	0,50	0,75	1

* Molar

A análise de variância (ANOVA), o teste de comparação de médias (Tukey) com 95% de confiança, a normalidade de erros por meio do método de Shapiro-Wilk, e a homocedasticidade de erros pelo método Levene, foram aplicados para comparação dos resultados.

3.5 Validação das condições de preparo do biocoagulante de MO

A partir da análise de superfície de resposta foi possível determinar as condições do processo em que se obteve as melhores condições de remoção da cor da água residuária sintética. Assim validou-se o modelo confirmando experimentalmente a remoção da cor em uma faixa mais ampla, levando-se em consideração a região ótima obtida a partir de experimentos de coagulação/floculação/sedimentação.

3.6 Experimentos de liofilização dos biocoagulantes de MO

Para o processo de liofilização, foram utilizados recipientes de alumínio nos quais amostras dos biocoagulantes de MO produzidos foram acondicionadas e congeladas em freezer de geladeira doméstica frost free com temperatura variando entre -22 e -18 por 24 horas. Em seguida, as amostras foram dispostas na torre do liofilizador (Free Zone 6, modelo 7753522, Labconco Corporation, Kansas City, MO, EUA), a uma pressão de 0,024

mbar, condensador a -40 °C e temperatura das bandejas de ± 40 °C, acoplado a bomba de vácuo Edwards até pressão final de 35 μmHg , durante um período de 24 horas.

Após a secagem, os biocoagulantes foram armazenados e reidratados para a utilização. O rendimento médio das amostras foi calculado com base na proporção líquida e massa seca após a liofilização.

3.7 Desempenho do tempo de vida útil dos biocoagulantes de MO

3.7.1 Avaliação preliminar do potencial coagulante

Para realizar a avaliação do desempenho do tempo de vida útil dos biocoagulantes de MO otimizados, realizou-se inicialmente uma avaliação preliminar do potencial coagulante dos extratos biocoagulantes de MO produzidos, com a finalidade de comprovar a efetiva necessidade de aplicação de processo de secagem para aumentar o tempo de armazenamento das soluções.

A manutenção da atividade coagulante das sementes de MO foi avaliada a partir de experimentos preliminares de coagulação/floculação/sedimentação, utilizando o extrato biocoagulante de MO em meio aquoso fresco (recém-preparado), após secagem via liofilização, e ambos após determinado período de armazenamento (Tabela 5).

Tabela 5 - Avaliação preliminar da manutenção do potencial coagulante de extratos de MO

Extratos de MO	Dias de armazenamento							
	0	1	2	3	4	5	6	7
Extrato de MO fresco (recém-preparado)	X	X	X					
Extrato de MO liofilizado	X							X

3.7.2 Experimentos do desempenho de vida útil dos biocoagulantes de MO

Para avaliar o desempenho do tempo de vida útil dos biocoagulantes de MO otimizados extraídos em meio aquoso e salino, eles foram secos via liofilização e armazenados a temperatura ambiente em dessecador e em embalagem à vácuo. Amostras mensais dos biocoagulantes foram ressolubilizadas em água destilada e alíquotas de 10 mL adicionadas à água residual sintética (1 L) para determinação da remoção da cor a partir de

experimentos de coagulação/floculação. As análises foram realizadas durante um período de 12 meses.

3.8 Caracterização dos biocoagulantes de MO

Os biocoagulantes de MO produzidos foram caracterizados em relação à quantidade de proteínas solúveis, segundo o método de Lowry et al. (1951), ambos em triplicata. Análises morfológicas foram realizadas via microscópio eletrônico de varredura MEV-EDS (Quanta 250 FEI) acoplado ao software de espectro Aztec 3.0 de suporte EDS (Oxford Instruments Nanotechnology Tools Ltda.). As amostras dos biocoagulantes foram dispostas sobre uma fita dupla de carbono e suporte de alumínio e recobertas com ouro.

Análises de potencial zeta foram realizadas com o intuito de investigar as cargas eletrostáticas das soluções biocoagulantes, as quais foram avaliadas em função da variação do pH (2-12) em equipamento Beckman Coulter Delsa (TM) via software Delsa Particle Analyzer (Nano UI 3.73), seguindo orientações do fabricante.

A determinação de proteínas totais presente nas amostras dos biocoagulantes de MO foi realizada seguindo a metodologia descrita por Bradford (1976). Para obtenção da curva padrão de proteínas, inicialmente preparou-se o reagente de Bradford dissolvendo-se 100 mg de Coomassie Brilliant Blue G-250 (Sigma-Aldrich) em 50 mL de etanol 95% e 100 mL de ácido fosfórico 85%. Essa solução foi avolumada para 1000 mL utilizando-se água deionizada. Após filtração em papel filtro quantitativo foi mantida sob refrigeração.

Para diferentes concentrações conhecidas de albumina sérica bovina (BSA, Sigma-Aldrich), 100 µL foram adicionadas a 2,5 mL do reagente de Bradford produzido. Essa mistura foi agitada manualmente e após 10 minutos realizaram-se as leituras das absorvâncias λ - 595 nm em espectrometria molecular (UV-Vis de varredura com feixe duplo, Perkin Elmer, modelo Lambda 45).

3.9 Caracterização da água residuária de lavanderia têxtil

Para avaliar a performance dos biocoagulantes de MO produzidos e o sulfato de alumínio, coagulante químico convencionalmente utilizado, o efluente bruto proveniente do processamento industrial de uma lavanderia têxtil localizada na Região Oeste do Paraná/Brasil. A coleta foi realizada após o procedimento de raspagem de fios, última etapa industrial, a qual antecede o tanque de aeração para posterior tratamento físico-químico.

O efluente foi previamente caracterizado pela análise dos parâmetros Demanda Química de Oxigênio (DQO), temperatura, cor, turbidez e pH, seguindo as metodologias descritas no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2012).

3.9.1 Experimentos de coagulação/floculação com água residuária de lavanderia têxtil

3.9.1.1 Remoção de cor e turbidez utilizando biocoagulante de MO e coagulantes inorgânicos

Os ensaios preliminares foram realizados com a mesma dosagem e água residuária sintética utilizada no presente estudo a fim de determinar qual coagulante inorgânico e natural avaliados apresentava melhores percentuais de remoção de cor. Experimentos de coagulação/floculação foram aplicados em escala de bancada com o biocoagulante de MO salino e aquoso, tanfloc, sulfato de alumínio e cloreto férrico. Os coagulantes naturais e inorgânicos que apresentaram melhores resultados foram aplicados em estudo comparativo de percentuais de remoção de cor e turbidez em água residuária proveniente de lavanderia industrial têxtil.

A faixa de concentração foi estabelecida com base em trabalhos na literatura para utilização de água residuária (acima de 600 mg L^{-1}) (LO MONACO et al., 2012), uma vez que a qualidade das águas residuárias é inferior à qualidade da água de captação para tratamento e consumo humano e portanto, a concentração de coagulante necessária para tratar águas residuárias é superior a utilizada para tratar água de consumo humano.

Os coagulantes foram avaliados no processo de coagulação/floculação e conduzidos em Jar test com capacidade para 6 ensaios. As condições operacionais do equipamento foram de velocidade de mistura rápida de 100 rpm por 2 minutos e a velocidade de mistura lenta de 20 rpm por 10 minutos (BRUPTAWAT et al., 2007; FORMENTINI-SCHMITT et al., 2013), seguido de 60 minutos de sedimentação. Após transcorrido o tempo realizou-se a coleta de 50 mL do sobrenadante para as respectivas determinações analíticas.

3.9.2 Planejamento experimental (água residuária de lavanderia têxtil)

Dois planejamentos experimentais do tipo DCCR foram aplicados para um estudo comparativo entre o biocoagulante de MO e coagulante inorgânico sulfato de alumínio. Investigou-se a influência da concentração dos coagulantes e o pH do efluente têxtil na

eficiência de remoção da cor e turbidez na coagulação/floculação/sedimentação. O esquema fatorial utilizado para os planejamentos foi um fatorial completo 2^2 , incluindo os 4 pontos axiais e 4 pontos centrais, totalizando 12 ensaios, realizados em duplicata, para cada coagulante avaliado.

Para o ajuste do pH do efluente têxtil foram utilizadas soluções concentradas ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$) de hidróxido de sódio (NaOH) e ácido clorídrico (HCl). Os intervalos das variações entre os limites inferiores e superiores de cada variável independente foram estabelecidos a partir de experimentos preliminares e as concentrações estudadas para cada solução coagulante e pH são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Valores utilizados no delineamento composto central rotacional para os fatores avaliados em água residuária de lavanderia têxtil

Fatores	Variável	Valores codificados				
		-1,41	-1	0	+1	+1,41
		Valores reais				
Coagulante ¹	Y ₁	2000	2145	2500	2854	3000
pH	Y ₂	3	4,02	6,5	8,9	10

Nota: ¹Valores reais de *Moringa oleifera* e Sulfato de alumínio expressos em mg L^{-1} .

Estes experimentos foram realizados em duplicata e investigou-se a remoção da cor e turbidez em função do pH do meio e das concentrações das soluções coagulantes relacionadas na Tabela 6. Amostras foram coletadas no início e ao final de cada ensaio do delineamento de tratamentos, para análise dos parâmetros remoção de cor ($\lambda_{450\text{nm}}$ definido em espectrofotômetro) e remoção de turbidez. O tempo de sedimentação utilizado para ambos foi de 60 minutos. A partir dos dados obtidos determinou-se a eficiência das remoções de acordo com as Equações 2 e 3 respectivamente.

$$\text{Remoção de cor (\%)} = (Cor_{inicial} - Cor_{final}) / (Cor_{inicial}) \times 100 \quad (2)$$

$$\text{Remoção de turbidez (\%)} = (Turbidez_{inicial} - Turbidez_{final}) / (Turbidez_{inicial}) \times 100 \quad (3)$$

Para cada variável resposta gerou-se um modelo matemático quadrático representativo do processo, obtidos a partir do ajuste estatístico dos resultados correspondentes a todos os ensaios do delineamento de tratamentos, utilizando o software Statistica.

3.9.3 Otimização das condições e função desejabilidade

Segundo Novaes et al. (2017), se o estudo contemplar a otimização de mais de uma variável resposta, a aplicação da função desejabilidade pode ser utilizada, essa função foi proposta por Derringer e Suich em 1980 e é uma metodologia que se baseia na transformação de cada resposta individual em uma escala adimensional de desejabilidades individuais.

Desta forma, para avaliar as variáveis-respostas simultaneamente e encontrar os valores operacionais ótimos das variáveis independentes controladas no sistema, utilizou-se a técnica da função de desejabilidade (desirability function), proposta por Derringer & Suich (1980) utilizando o software Statistica.

A significância estatística dos modelos matemáticos foi testada pela Análise de Variância (ANOVA) com um intervalo de confiança de 95%. Os modelos matemáticos foram posteriormente validados com base em dados de eficiência de remoção de cor e turbidez obtidos em um ensaio de validação conduzido em condições pH e concentração dos coagulantes dentro dos limites em que foram gerados.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta sessão encontram-se descritos os resultados dos procedimentos analíticos e experimentais obtidos de acordo com as fases determinadas no estudo.

4.1 Otimização do processo de extração do biocoagulante de MO em meio aquoso

Na Tabela 7, observa-se a Matriz do delineamento experimental juntamente às respostas relativas à percentagem de remoção da cor de água residuária sintética avaliada nos experimentos de coagulação/floculação/sedimentação, utilizando o biocoagulante de MO.

Por meio da análise de absorvância da água residuária sintética sem tratamento, foi possível calcular a eficiência de remoção, respectivo a cada teste. Cabe salientar que os dados apresentados são valores médios, pois todos os ensaios foram realizados em triplicata.

Tabela 7 - Matriz do delineamento experimental (DCCR) e % de remoção da cor pelo biocoagulante de MO em meio aquoso

Testes	Níveis reais dos fatores		Variável-resposta	
	MO ¹ (X ₁)	Tempo ² (X ₂)	Processo de coagulação	Proteínas totais ³
			Remoção da cor (%)	Bradford
1	0,8 (-1)	4,3 (-1)	14,00±0,02	1,76
2	2,2 (1)	4,3 (-1)	23,26±0,15	1,79
3	0,8 (-1)	10,7 (1)	8,68±0,50	1,79
4	2,2 (1)	10,7 (1)	14,76±0,02	1,80
5	1,5 (0)	7,5 (0)	17,17±0,03	1,81
6	1,5 (0)	7,5 (0)	17,79±0,07	1,82
7	1,5 (0)	7,5 (0)	17,76±0,07	1,83
8	1,5 (0)	7,5 (0)	17,46±0,22	1,83
9	0,5 (-1,41)	7,5 (0)	9,40±0,15	1,83
10	2,5 (1,41)	7,5 (0)	16,95±0,01	1,83
11	1,5 (0)	3,0 (-1,41)	16,05±0,05	1,87
12	1,5 (0)	12,0 (1,41)	9,94±0,13	1,89
Branco	-	-	3,50±0,03	-

Nota: ¹Valores reais de *Moringa oleifera* expressos em g/100 mL; ²Valores reais expressos em minutos; ³Valores reais expressos em mg mL L⁻¹.

Conforme os resultados obtidos para os diferentes experimentos realizados (Tabela 7), nas condições de X_1 e X_2 , o percentual de remoção da cor utilizando o biocoagulante de MO em meio aquoso variou de 8,68% a 23,26%. O experimento realizado sem a adição do biocoagulante apresentou baixa remoção (3,5%), confirmando a estabilidade do corante Azul Reativo 5G e a possível aplicação do biocoagulante natural no tratamento de águas residuárias contaminadas com corantes industriais. Quanto aos valores obtidos na quantificação de proteínas totais, observa-se que não houve uma diferença significativa entre os experimentos, não interferindo assim na eficiência do processo.

Por meio da ANOVA, foi possível avaliar o modelo matemático para a variável remoção da cor. Na Tabela 9, observa-se os coeficientes do modelo de regressão a partir da matriz codificada (Tabela 8). Foram considerados significativos os parâmetros com p-valores menores que 0,05, em termos lineares e quadráticos. Na Figura 3, com o auxílio do gráfico de Pareto é possível identificar quais os parâmetros e interações têm influências significativas sobre a variável resposta cor, com 95% de confiança ($p < 0,05$), representado pela linha traçada vermelha.

Tabela 8 - Coeficiente de regressão para a remoção da cor

Fatores	Coeficiente de regressão	t(6)	Erro padrão	p-valor	Estimativas de intervalo (95%)	
					Limite inferior	Limite superior
Média	17,53	22,04	0,79	0,0000*	15,59	19,48
X_1 (L)	3,25	5,78	0,56	0,0011*	1,87	4,63
X_1 (Q)	-1,66	-2,63	0,63	0,0389*	-3,20	-0,11
X_2 (L)	-2,81	-4,99	0,56	0,0024*	-4,19	-1,43
X_2 (Q)	-1,75	-2,77	0,63	0,0032*	-3,29	-0,20
X_1X_2	-0,79	-0,99	0,79	0,3565	-2,74	1,15

Nota: (L) Termos Lineares; (Q) Termos Quadráticos.

*estatisticamente significativo com um intervalo de confiança de 95%.

O modelo matemático proposto representativo do processo para remoção da cor é apresentado na Equação 4.

$$\text{Remoção da cor (\%)} = 17,53 + 3,25x_1 - 1,66x_1^2 - 2,81x_2 - 1,75x_2^2 - 0,79x_1x_2 \quad (4)$$

Em que:

X_1 – valor codificado de Moringa;

X_2 – valor codificado do tempo.

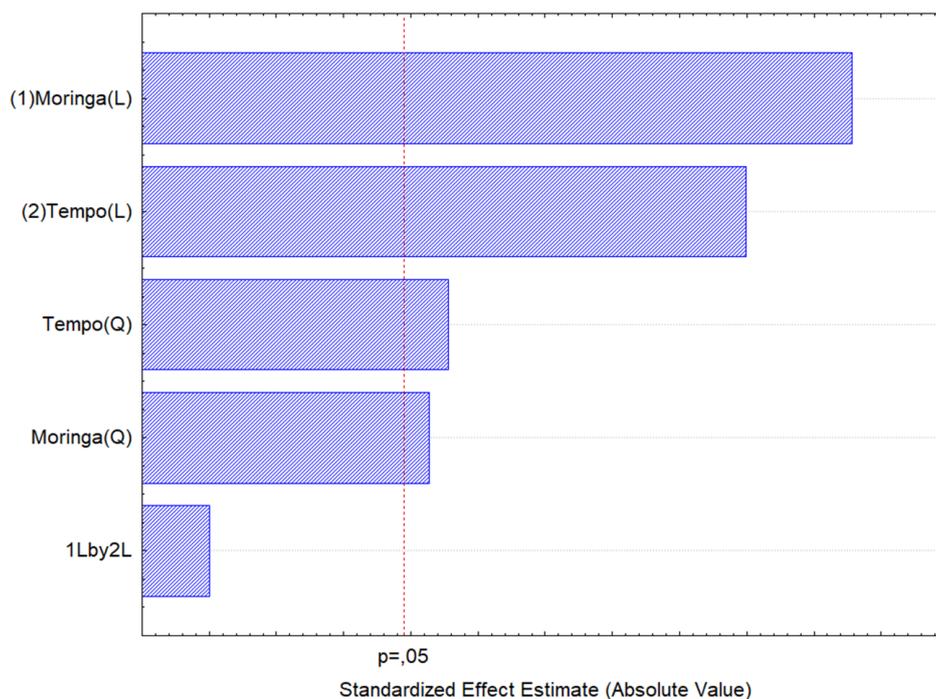


Figura 3 - Diagrama de Pareto

A partir dos efeitos dos fatores (Tabela 8 e Figura 3) sobre o percentual de remoção da cor, percebe-se que tanto para a concentração de MO quanto para o tempo, nos termos lineares e quadráticos, os resultados indicam que são estatisticamente significativos, uma vez que o p-valor obtido é inferior ao nível de significância adotado, de 5%. Apesar do termo de interação entre os fatores não ser significativo, ele foi mantido no modelo e sua contribuição incorporada aos resíduos.

Segundo Barros Neto et al. (2001), uma regressão, embora significativa do ponto de vista do teste F, pode não ser útil para realizar previsões por cobrir uma faixa de variação pequena dos fatores estudados. Box & Wetz (1973) sugeriram para que uma regressão possa ser considerada significativa, não apenas estatisticamente, mas também útil para fins preditivos, o valor de $F_{\text{calculado}}$ para a regressão deve ser, no mínimo, de quatro a cinco vezes maior que o valor de F_{tabelado} .

De acordo com a análise de variância (Tabela 9), o modelo apresentado é significativo a 95% de significância, visto que o $F_{\text{calculado}}$ para a regressão é significativo, superior ao F_{tabelado} , confirmando predição adequada dos dados experimentais (MYERS & MONTGOMERY, 2002), apresentado um p-valor de 0,0006. O coeficiente de determinação (R^2) foi de 0,92, indicando que o modelo explicou 92% da variação dos dados apresentados. Neste contexto, pode-se inferir que o modelo matemático um bom ajuste estatístico aos dados experimentais.

Tabela 9 - ANOVA para a remoção da cor da água residuária sintética avaliada

Fonte de Variação	SQ	GL	MQ	F _{Calculado}	F _{Tabelado}	p-valor
Regressão	202,52190	4	50,630	20,018	4,120	0,0006
Resíduos	17,70460	7	2,529			
Total	220,22650	11				

% Coeficiente de determinação, (R^2) 92,22%.

A superfície de resposta gerada pelo modelo representativo do processo, condições de X_1 e X_2 que resultem em maior remoção da cor no tratamento avaliado, podem ser obtidas. Os resultados são observados nos gráficos de superfície de resposta e perfil de contorno (Figuras 4 e 5).

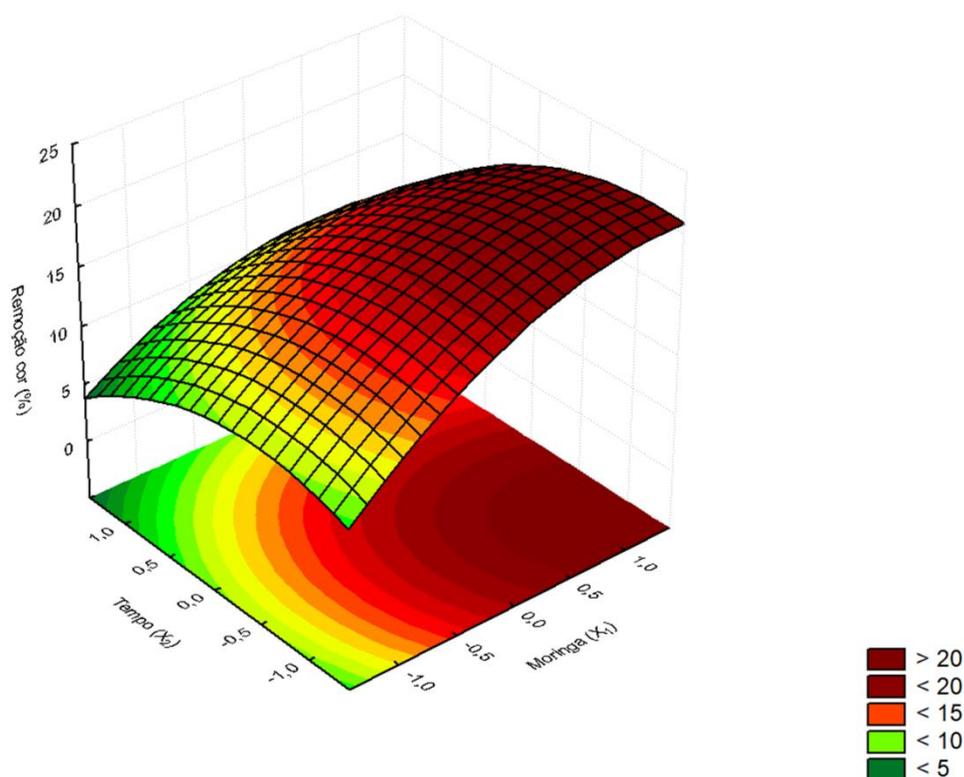


Figura 4 - Gráfico de superfície de resposta para o parâmetro remoção da cor (%) em função da MO (X_1) e do tempo (X_2)

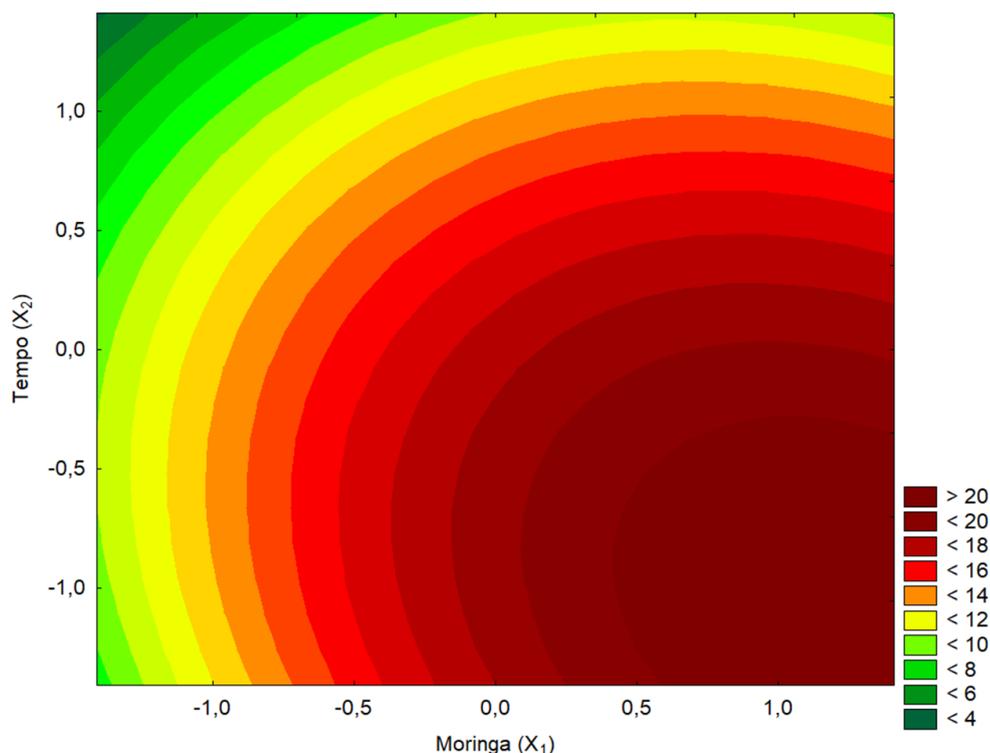


Figura 5 - Gráfico de curvas de contorno para o parâmetro remoção da cor (%) em função da MO (X_1) e do Tempo (X_2)

Dentro das faixas estudadas pode-se concluir que a remoção da cor de fato foi afetada pelas duas variáveis independentes. O aumento da concentração de MO proporcionou um maior percentual de remoção no processo. Enquanto que a diminuição do tempo de agitação em ultrassom proporcionou maior eficiência de remoção, que pode ser justificado pois o tempo de contato é considerado uma variável de fundamental importância para garantia de melhor eficiência no processo (MASON, et al., 2011).

Além disso, analisando a superfície de resposta e curvas de contorno podemos verificar a existência de uma região ótima para o percentual de remoção da cor. Considera-se assim, que é ideal operar em uma faixa que varia entre 1,5 g (0) a 2,5 g (1,41) para X_1 , e 3 minutos (-1,41) a 7,5 minutos (0) para X_2 . No entanto, a máxima remoção da cor é atingida quando os fatores assumem os valores correspondentes a 2,38 g (1,24) para a X_1 , e 4 minutos (-1,08) para X_2 .

4.2 Validação experimental do modelo matemático proposto

Na Tabela 10 observa-se a eficiência prevista e observada para a remoção da cor da água residuária sintética, com base em ensaio de validação foram testadas duas condições

diferentes das utilizadas na matriz do delineamento que originou os dados para o ajuste do modelo, a primeira na condição de máxima remoção, correspondente a 2,38 g (1,24) para X_1 e 4 min (-1,08) para X_2 ; e adicionalmente, em 2,5 g (1,41) para X_1 e 3 min (-1,41) para X_2 , que constitui uma condição situada no extremo da faixa de estudo, escolhida considerando-se os efeitos demonstrados pelos dois fatores.

Tabela 10 - Resultados dos experimentos de validação do modelo ajustado para a remoção da cor

Experimentos	MO ¹ (X_1)	Tempo ² (X_2)	Remoção da cor	
			estimada (%)	observada (%)
1	2,38g (1,24)	4 min (-1,08)	20,01	22,41±0,8113
2	2,5g (1,41)	3 min (-1,41)	19,31	16,27±1,4140

¹Valores reais de MO expressos em g/100 mL; ²Valores reais expressos em minutos

Observa-se maior imprecisão do modelo na predição dos dados experimentais para a condição situada na faixa dos extremos (Experimento 2), apresentando uma diferença próxima a 3% abaixo do valor estimado. Para a condição de máxima remoção o modelo matemático representativo do processo descreve satisfatoriamente a eficiência de remoção da cor apresentando uma baixa variabilidade intrínseca ao processo.

4.3 Efeito da concentração das soluções salinas no processo de extração

São apresentadas as eficiências médias para as diferentes concentrações das soluções salinas (NaCl e KCl) utilizadas e os resultados do teste F, são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Valores médios de remoção da cor para os biocoagulantes de MO extraídos com soluções salinas nas diferentes concentrações estudadas

[] KCl* e NaCl* (mol L ⁻¹)	% Remoção da cor	
	KCl	NaCl*
0,00	22,42 a ± 0,0251	22,42 a ± 0,0251
0,25	25,56 b ± 0,0819	25,08 d ± 0,0457
0,50	27,94 c ± 0,0208	20,65 b ± 0,0425
0,75	28,05 c ± 0,0913	26,97 e ± 0,0272
1,00	28,41 d ± 0,0498	21,76 c ± 0,1094
p-valor	4,54E-25**	4,00E-28**

*Médias seguidas por letras iguais nas colunas, não diferem pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade. **Significativo à 5% de probabilidade.

Conforme a Tabela 11, a remoção da cor obtida pelas soluções biocoagulantes de MO salinas apresentaram comportamento similar. O maior percentual de remoção ocorreu em diferentes concentrações, $1,0 \text{ molL}^{-1}$ para KCl e $0,75 \text{ molL}^{-1}$ para NaCl. Verifica-se que o sal KCl tem estabilidade de comportamento, pois ao aumentar sua concentração ocorre elevação do percentual de remoção da cor, comportamento diferenciado para o sal NaCl, pois ocorrem oscilações na remoção da cor com o aumento da concentração do sal.

Desta forma, além das várias famílias de proteínas com atividade coagulante presentes nas sementes de MO (GASSENSCHMIDT et al., 1995; BROIN et al., 2002), segundo Ndabigengesere et al. (1995), uma maior solubilidade de coagulantes é alcançada através de elevação na salinidade durante o processo de extração, e o aumento da densidade de cargas, devido à dissociação do sal, pode contribuir para esta melhora no processo de coagulação/floculação (MADRONA et al., 2010).

Diante desse comportamento, os experimentos para avaliar a estabilidade do biocoagulante de MO em meio salino foram realizados utilizando somente o sal KCl para extrair os componentes biocoagulantes da MO.

A partir dos resultados obtidos com os testes de Shapiro-Wilk e Levene, comprovou-se que para ambos os sais, os erros não são normalmente distribuídos, porém os dados obtidos são homocedásticos, apresentando assim estimativas eficientes com menor erro padrão.

4.4 Caracterização dos biocoagulantes de MO

A análise de proteínas solúveis dos biocoagulantes pelo método de Lowry indicou que os biocoagulantes de MO liofilizados, produzidos em meio aquoso e salino, possuíam $717,58 \pm 9,77 \text{ mg L}^{-1}$ e $6391,08 \pm 9,77 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente. Estes resultados corroboram com o maior percentual de remoção do corante obtido com a utilização do extrato salino.

Estudos indicam que a propriedade coagulante da proteína da MO, obtidos a partir de soluções salinas, apresentam maior eficiência quando comparados a métodos de extração em meio aquoso (OLADOJA, 2015). Esse comportamento é justificado pela elevada quantidade de proteínas solúveis presentes nos coagulantes obtidos por extração salina, uma vez que aumentam as forças iônicas e aumentam a solubilidade dos compostos ativos presentes em solução (KANSAL & KUMURI, 2014), devido a dissociação proteica facilitada (NOOR et al., 2015). Este comportamento pode ser observada no presente estudo, no qual o

biocoagulante de MO liofilizado, produzido em meio salino, apresentou quase 9 vezes a concentração de proteínas observadas no biocoagulante de MO liofilizado produzido em meio aquoso. Baptista et al. (2015), obtiveram em seus experimentos valores de proteínas superiores aos relatados neste estudo, entretanto, a metodologia utilizada para a obtenção dos extratos coagulantes foi a ultrafiltração por membranas, metodologia que requer pressões elevadas e um alto consumo energético.

Polieletrólitos orgânicos, com massa molecular de aproximadamente 3kDa, só podem ser obtidos das sementes de MO utilizando-se métodos de extração com soluções salinas (OKUDA et al., 2001), e estes compostos orgânicos apresentam efeitos coagulantes de elevada eficiência (YIN, 2010).

O resultado da análise de potencial zeta em função do pH para ambos biocoagulantes de MO liofilizados, estão expressos na Figura 6.

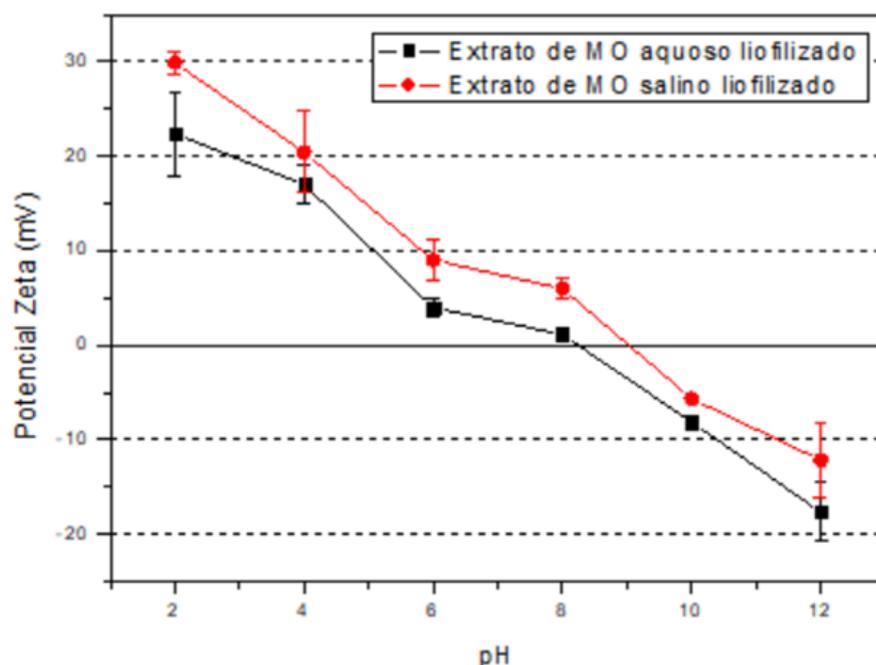


Figura 6 - Potencial Zeta versus pH dos biocoagulantes de MO liofilizados, produzidos em meio aquoso e salino.

Na Figura 6 é possível verificar o ponto isoelétrico (PIE) dos biocoagulantes de MO liofilizados avaliados, os quais são representados pelo valor no qual cruza-se a linha no ponto de carga zero. Isso indica que para valores de pH inferiores ao PIE todas as cargas eletrostáticas são positivas, ou seja, o biocoagulante será efetivo em qualquer pH abaixo do PIE. Ao passo que, em pH superior ao PIE, as cargas são negativas, logo, os resultados serão

limitados para remover qualquer contaminante e tratar água ou efluente com carga eletrostática negativa.

O PIE dos biocoagulantes avaliados, ou seja, o pH no qual o número de cargas elétricas positivas são iguais ao número de cargas negativas (carga nula), ocorreram nos pHs 8,28 em meio aquoso e 9,05 em meio salino. Kwaambwa & Maikokera (2007); Oluduro & Aderiyi (2007) obtiveram em seus experimentos utilizando MO extraída com NaCl, valor do PIE entre pH 10-11, essa diferença de faixa pode estar relacionada a presença do sal KCl no meio reacional do presente estudo.

Essa diferença entre o PIE dos biocoagulantes pode ser favorável para o tratamento de efluentes em diferentes faixas de pH, uma vez que um dos mecanismos envolvidos nos tratamentos das mais variadas origens é a neutralização de cargas (YARAHMADI et al., 2009). No pH acima de 8 para o biocogulante de MO liofilizado, produzido em meio aquoso, e superior a 9 para o salino, o potencial zeta é negativo, demonstrando assim que os biocoagulantes de MO liofilizados podem atuar em uma faixa maior de pH para um possível mecanismo de coagulação/floculação/sedimentação, de adsorção e neutralização das cargas, que dependerá do potencial zeta do efluente ser negativo.

A análise morfológica observada nas imagens de MEV dos biocoagulantes de MO liofilizados avaliados são demonstradas nas Figuras 7 e 8.

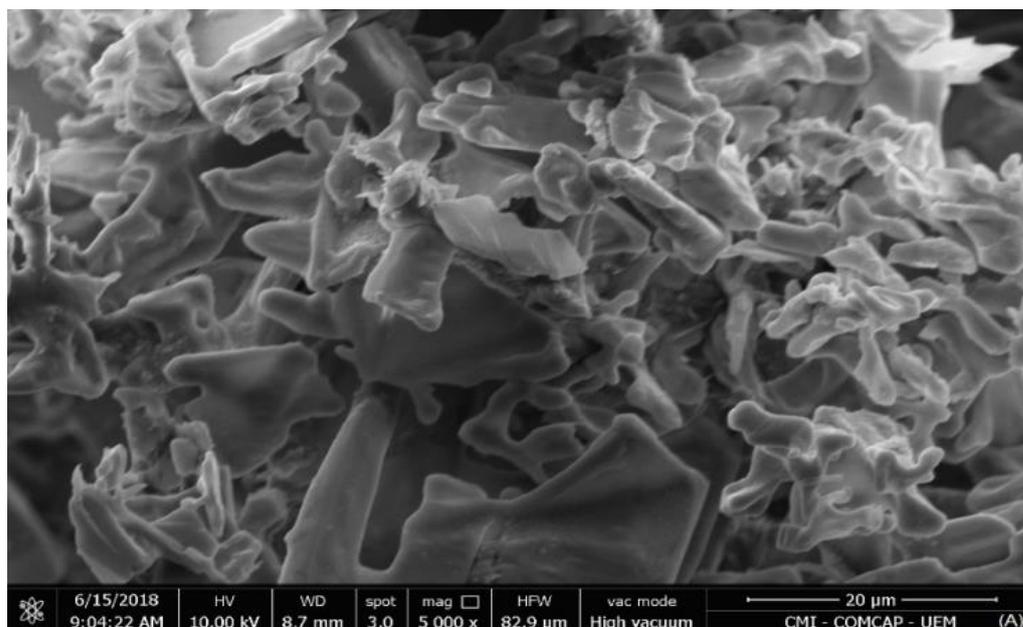


Figura 7 - MEV do biocogulante de MO liofilizado, produzido em meio aquoso.

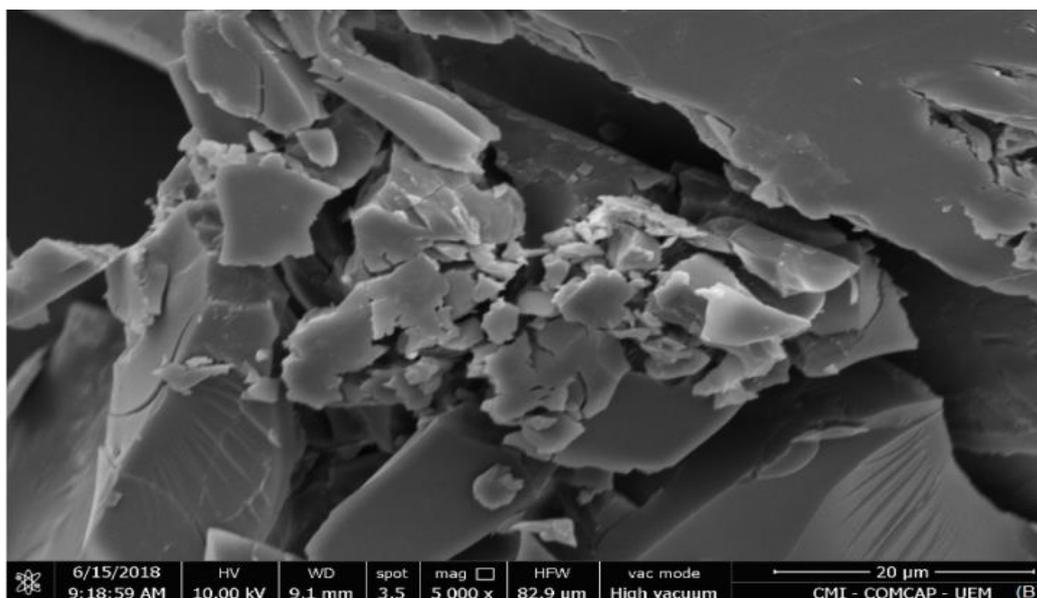


Figura 8 - MEV do biocoagulante de MO liofilizado, produzido em meio salino.

As micrografias indicam a aglomeração do material orgânico, proveniente da extração dos compostos das sementes de MO extraídos em meio aquoso (Figura 7) e meio salino (Figura 8). A análise de MEV do biocoagulante de MO liofilizado, produzido em meio aquoso revelou uma distribuição estrutural de forma irregular apresentando tamanhos diferentes. Para o biocoagulante de MO liofilizado, produzido em meio salino observa-se uma estrutura rígida, espessa e homogênea possivelmente pela presença do sal (KCl).

Com o intuito de avaliar a aplicação do biocoagulante de MO produzido em efluentes reais, realizou-se a sua aplicação em água residuária proveniente de lavanderia industrial têxtil em comparação ao uso de um coagulante inorgânico.

4.5 Caracterização da água residuária têxtil

As águas residuárias provenientes do processamento industrial têxtil podem apresentar características físico-químicas que variam muito de acordo com os diferentes setores, além disso, o processo de coloração do tecido e a composição residual em relação à sazonalidade podem diferir amplamente de uma indústria para outra (VAJNHANDL & VALH, 2014).

A água residuária utilizada no estudo é proveniente de lavanderia industrial têxtil, a qual realiza a lavagem de 8.000 peças jeans por dia gerando aproximadamente 400.000 L de água ao longo do processo industrial. A Tabela 12 apresenta os resultados obtidos através da caracterização físico-química da água residuária.

Tabela 12 - Caracterização da água residuária de lavanderia industrial têxtil

Parâmetros	Unidade	Valor médio*
Cor aparente	mg _{Pt-Co} L ⁻¹	4070±54,20
DQO	mg L ⁻¹	1050±68,00
pH	-	6,7±0,01
Temperatura	°C	25,0±0,01
Turbidez	NTU	120±6,00

*Valor médio calculado com base na água residual têxtil utilizada em todos os ensaios do delineamento experimental.

Observam-se valores elevados para a maioria dos parâmetros analisados. A água residuária têxtil apresentou intensa coloração azul-arroxeadada, verificada pelos altos valores de cor aparente (4070 mg_{Pt-Co} L⁻¹), próximo ao valor de 4500 mg_{Pt-Co} L⁻¹ encontrado por Dotto et al. (2019). O valor de DQO encontrado (1050 mg L⁻¹) indica a presença de matéria orgânica e apesar do valor de turbidez não ser considerado elevado, demonstra-se a necessidade de um tratamento primário. O processo de coagulação/floculação é uma alternativa, uma vez que neste tipo de tratamento ocorre a redução de materiais suspensos e coloidais, responsáveis pela turbidez das águas (ARVANITTOYANNIS & KASSAVETI, 2008).

4.6 Tempo de vida útil dos biocoagulantes de MO

Os valores médios obtidos para a remoção da cor, considerando os tratamentos estudados: biocoagulante de MO em meio aquoso recém-preparado (Dia 0) e após armazenamento (Dia 1 e 2), biocoagulante de MO em meio aquoso recém-preparado e seco via liofilização (Dia 0) e após armazenamento (Dia 7) são apresentados na Figura 9.

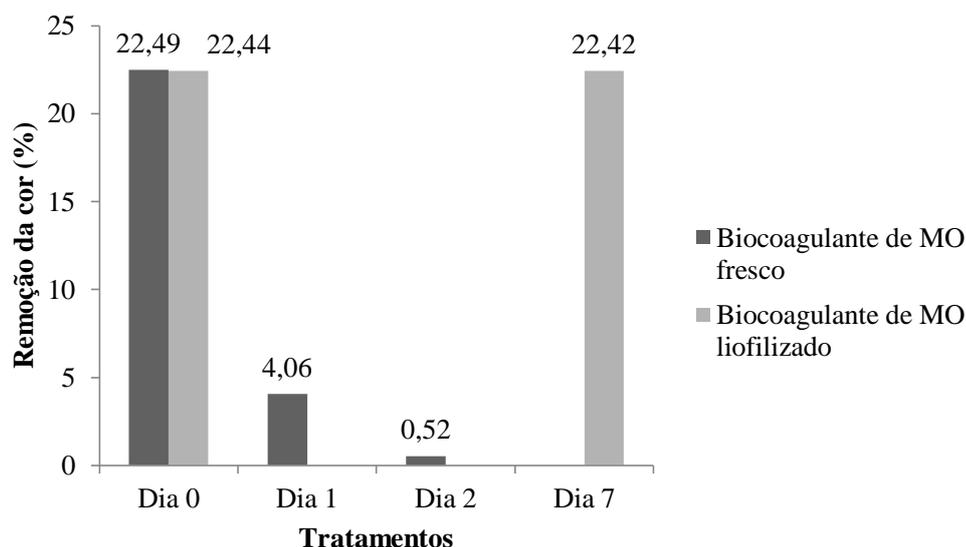


Figura 9 - Experimentos de avaliação do armazenamento dos biocoagulantes de MO em meio aquoso e após liofilização.

Os melhores percentuais de remoção da cor ocorreram no dia do preparo, ou seja, correspondem ao biocoagulante de MO quando utilizado fresco (Figura 9). Após o armazenamento, é possível observar que houve um decréscimo considerável atingindo um percentual de remoção inferior a 1% no segundo dia. Acredita-se que a diminuição da eficiência do percentual de remoção da cor deve-se a degradação da matéria orgânica no meio aquoso, decorrente da presença de carboidratos, proteínas e lipídios presentes na composição da MO.

Todo biomaterial sofre deterioração pela presença de umidade e variação de temperatura, entretanto, Katayon et al. (2006) verificaram em experimentos de coagulação, que a eficiência coagulante da MO independe da temperatura de armazenamento e do recipiente, no entanto, ela diminuiu quando o tempo de armazenamento aumentou.

Ndabigengesere et al. (1995); Okuda et al. (1999) e Madrona et al. (2010), sugerem que o extrato de MO deve ser preparado no dia da sua utilização, ou, quando mantido sob refrigeração, deve ser utilizado dentro de no máximo três dias, devido a perda da sua capacidade coagulante com o decorrer do tempo. Comportamento este, confirmado por Vargas et al. (2017), que ao realizarem a avaliação da atividade coagulante da MO em temperatura ambiente observaram diminuição das remoções de corantes após o terceiro dia de armazenamento.

Entretanto, nos experimentos com o biocoagulante de MO liofilizado e armazenado durante sete dias, o comportamento quanto ao percentual de remoção foi equivalente ao

biocoagulante de MO fresco, o que possibilita uma alternativa para a conservação das propriedades do biocoagulantes. Segundo Tattini Jr. et al. (2006), a liofilização é um dos métodos comumente utilizados para aumentar a estabilidade de proteínas através da remoção de água (desidratação), proporcionando estabilidade adequada por longo período de armazenagem em temperatura ambiente.

De acordo com os resultados o biocoagulante de MO liofilizado manteve sua eficiência como agente coagulante estável, mesmo após um período de sete dias de armazenamento. Assim, optou-se por estender este período e analisar duas formas diferentes de armazenamento, no qual foram realizadas avaliações mensais da manutenção do potencial dos biocoagulante de MO (aquoso e salino). Os resultados obtidos a partir do percentual de remoção da cor de água residuária sintética nos diferentes meses avaliados para as diferentes formas de armazenamentos encontram-se nas Tabelas 13 e 14.

Tabela 13 - Avaliação da estabilidade do biocoagulante de MO liofilizado produzido em meio aquoso e salino (armazenados em dessecador) para remoção da cor de água residuária sintética

Biocoagulantes MO (dessecador)	Remoção da cor (%)											
	Meses avaliados											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Água destilada	22,4	22,4	22,4	22,4	22,4	22,4	22,4	22,4	22,4	22,4	22,3	22,3
KCl 1 Molar	28,4	28,4	28,4	28,4	28,4	28,3	28,3	28,3	28,3	28,3	28,3	28,3

Tabela 14 - Avaliação da estabilidade do biocoagulante de MO liofilizado produzido em meio aquoso e salino (armazenados em embalagem à vácuo) para remoção da cor de água residuária sintética

Biocoagulantes MO (à vácuo)	Remoção da cor (%)											
	Meses avaliados											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Água destilada	22,4	22,4	22,4	22,4	22,4	22,4	22,3	22,3	22,3	22,3	22,3	22,3
KCl 1 Molar	28,3	28,3	28,3	28,3	28,3	28,3	28,3	28,3	28,3	28,3	28,3	28,3

De acordo com as Tabelas 12 e 13, observa-se que ambos biocoagulantes estudados, quando armazenados sob diferentes condições (em dessecador e embalado à vácuo), mantiveram-se estáveis em relação a sua capacidade biocoagulante ao longo do período avaliado.

Quando comparados os percentuais de remoção de cor, o biocoagulante de MO salino apresenta os melhores resultados em relação ao biocoagulante de MO aquoso. Para

Okuda et al. (2001), a eficiência do processo de coagulação utilizando MO pode ser aumentada pela extração de seus agentes ativos coagulantes utilizando soluções salinas com um eletrólito de valência, como o NaCl ou KCl, confirmando os resultados obtidos nos experimentos com o bicoagulante de MO salino liofilizado estudado.

Similares resultados obtidos por Valverde et al. (2014); Tie et al. (2015); Dotto et al. (2019), utilizando o coagulante de MO extraído em soluções salinas, verificaram aumento na eficiência da coagulação, o qual consideram estar associado ao efeito do sal no aumento das dissociações proteína-proteína e solubilidade da proteína devido a força iônica relativa ao sal.

O percentual obtido com a remoção da cor ao longo do período de armazenamento foi mantido para os dois biocoagulantes de MO avaliados, entretanto, quando comparados a diferença apresentada foi de 6%, fato este que deve ser destacado, pois a relação custo/benefício com a utilização de solução salina deve ser analisada, além de definir a finalidade ou forma de disposição da água tratada.

4.7 Experimentos de coagulação/floculação com água residuária de lavanderia têxtil

4.7.1 Remoção de cor e turbidez utilizando biocoagulante de MO e sulfato de alumínio

Os experimentos preliminares de remoção da cor em água residuária sintética utilizando a dosagem do estudo (10 mL), apresentaram os seguintes percentuais de remoção da cor: sulfato de alumínio (22,93%), cloreto férrico (18,51%), tanfloc (16,62%), biocoagulante de MO (22,45%), biocoagulante de MO-KCl (27,59%). Desta forma, optou-se por utilizar o biocoagulante de MO salino liofilizado e o sulfato de alumínio para o estudo comparativo de remoção de cor e turbidez. A faixa de concentração dos coagulantes e o pH do meio para os experimentos utilizando água residuária sintética proveniente de lavanderia industrial têxtil foram baseados na literatura (LO MONACO et al., 2012).

Desta forma, os experimentos foram realizados para avaliar as remoções de cor e turbidez, relacionadas ao pH do meio e diferentes concentrações dos coagulantes estudados (biocoagulante de MO em comparação ao sulfato de alumínio), a fim de determinar quais valores utilizados proporcionaram os melhores resultados.

Tabela 15 – Remoção da cor e turbidez utilizando biocoagulante de MO e sulfato de alumínio após tratamento de coagulação/floculação

Testes	Variáveis independentes		Variáveis – respostas			
			Processo de coagulação/floculação			
	Y ₁ (MO)	Y ₂ (Tempo)	BIOCOAGULANTE MO		SULFATO DE ALUMÍNIO	
Remoção da cor (%)			Remoção da turbidez (NTU)	Remoção da cor (%)	Remoção da Turbidez (NTU)	
1	-1 (4,02)	-1 (2145)	63,98	66,29	73,61	81,70
2	1 (8,9)	-1 (2145)	57,88	56,76	79,21	87,34
3	-1 (4,02)	1 (2854)	64,25	59,57	62,17	69,41
4	1 (8,9)	1 (2854)	54,80	31,56	74,23	87,45
5	0 (6,5)	0 (2500)	55,83	32,45	67,25	83,72
6	0 (6,5)	0 (2500)	55,97	32,80	67,30	83,78
7	0 (6,5)	0 (2500)	55,87	32,09	67,45	83,72
8	0 (6,5)	0 (2500)	55,91	32,80	67,50	83,78
9	-1,41 (3)	0 (2500)	63,66	66,24	63,05	80,32
10	1,41 (10)	0 (2500)	57,64	49,41	82,09	88,24
11	0 (6,5)	-1,41 (2000)	58,41	51,71	73,17	51,06
12	0 (6,5)	1,41 (3000)	56,16	64,88	72,39	44,15

Na Tabela 15 é possível observar as eficiências de remoção de cor e turbidez nas diferentes condições do delineamento de tratamento. A maior redução dos parâmetros com a utilização do biocoagulante de MO ocorreu para a variável cor (63,98%), em uma concentração de 2145 mg L⁻¹ e em pH ácido (4,02). Nesta mesma concentração e pH, também foi observada a melhor remoção de turbidez (66,29%).

O coagulante inorgânico sulfato de alumínio apresentou melhores resultados com uma concentração de 2500 mg L⁻¹ em pH 10, apresentando uma remoção de cor de 82,09% e 88,24% de turbidez. Resultado semelhante foi obtido por Couto Jr. et al. (2013), que ao avaliarem o desempenho do coagulante químico em processo de coagulação/floculação para tratamento de efluente industrial têxtil atingiram um percentual de remoção de cor 99,06% e 99,29% de turbidez.

Dotto et al. (2019), também obtiveram melhores remoções de corantes têxteis em pH ácido, demonstrando que a natureza catiônica da proteína coagulante de MO contribui para o melhor desempenho de coagulação em valores de pHs baixos.

Ströher et al. (2012), avaliaram a remoção da cor e turbidez em efluente de lavagem de jeans utilizando o coagulante natural de MO, após o tratamento obtiveram remoções maiores de 80,33% para cor e 91,10% para turbidez, sendo superior à eficiência alcançada no presente estudo. Esses resultados podem estar relacionados à diferente forma de preparo utilizada, tempo de mistura e sedimentação, bem como as características do efluente (VERMA et al., 2012). Além disso, a queda da eficiência de remoção de turbidez após adição do coagulante de MO pode ser explicada pelo aumento da carga orgânica, fato este justificável considerando que esta é uma oleaginosa rica em substâncias orgânicas em função da presença de proteínas na solução (NDABIGENGESERE & NARASIAH, 1998). Em levantamento das características do extrato aquoso bruto das sementes de MO, Ndabigengesere & Narasiah (1998) quantificaram uma concentração de 15.000 mgO₂ L⁻¹ de DQO. Paterniani et al. (2009), confirmam que o aumento dos parâmetros de cor e turbidez em águas tratadas são observados principalmente quando a água apresenta valores iniciais relativamente baixos e indicam também que quanto maior a turbidez da água bruta a ser tratada maior também deve ser a concentração do coagulante empregado.

4.7.2 Efeito dos fatores estudados na remoção de cor e turbidez

Como pode ser observado na Tabela 16, para os fatores analisados na remoção da cor utilizando o biocoagulante de MO, somente o pH (termo linear e quadrático) influenciou significativamente o processo de coagulação/floculação. Já para a remoção de turbidez, além do pH (termo linear e quadrático) a MO (quadrático) também influenciou significativamente no processo, uma vez que o p-valor obtido é menor que o nível de significância adotado, de 5%.

O termo linear e quadrático da MO e a interação entre os fatores pH e MO, para a variável remoção da cor, bem como o termo linear da MO e a interação entre os fatores para a variável remoção da turbidez, não são estatisticamente significativos, uma vez que o p-valor obtido é menor que o nível de significância adotado, tendo sido incorporados aos resíduos para o cálculo da ANOVA apresentada.

Tabela 16 – Análise de variância para a remoção de cor e turbidez utilizando o biocoagulante de MO

	Fator ¹	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	p-valor
Remoção de cor	Y ₁ (L)	72,51	1	72,51	0,0004*
	Y ₁ (Q)	46,38	1	46,38	0,0015*
	Y ₂ (L)	4,48	1	4,48	0,1378
	Y ₂ (Q)	6,49	1	6,49	0,0852
	Y ₁ x Y ₂	2,80	1	2,80	0,2248
	Resíduo	9,19	6	1,53	
Total		136,89	11		
Remoção de turbidez	Y ₁ (L)	470,64	1	470,64	0,0353*
	Y ₁ (Q)	845,44	1	845,44	0,0110*
	Y ₂ (L)	22,28	1	22,28	0,5777
	Y ₂ (Q)	880,60	1	880,60	0,0100*
	Y ₁ x Y ₂	85,28	1	85,28	0,2934
	Resíduo	386,12	6	64,355	
Total		2406,26	11		

Fator¹: Y₁ corresponde a variável pH e Y₂ a variável MO.

*estatisticamente significativa a 95% de significância.

A Tabela 17 apresenta os resultados para os fatores quando utilizado o sulfato de alumínio. Para a variável remoção da cor os termos significativos a 5% de significância foram o pH (termo linear) e o sulfato de alumínio (termo quadrático). Já para a variável remoção da turbidez o único termo significativo foi o termo quadrático do sulfato de alumínio. Todos os demais termos foram incorporados aos resíduos.

Tabela 17 – Análise de variância para a remoção de cor e turbidez utilizando o sulfato de alumínio

	Fator ¹	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	p-valor
Remoção de cor	Y ₁ (L)	248,30	1	248,30	0,0009*
	Y ₁ (Q)	39,99	1	39,99	0,0508
	Y ₂ (L)	38,42	1	38,42	0,0542
	Y ₂ (Q)	43,47	1	43,47	0,0441*
	Y ₁ x Y ₂	10,42	1	10,42	0,2600
	Resíduo	40,46	6	6,76	
Total		407,36	11		
Remoção de turbidez	Y ₁ (L)	152,22	1	152,22	0,2277
	Y ₁ (Q)	113,23	1	113,23	0,2906
	Y ₂ (L)	60,30	1	60,30	0,4302
	Y ₂ (Q)	1284,05	1	1284,05	0,0079*
	Y ₁ x Y ₂	38,40	1	38,40	0,5250
	Resíduo	506,15	6	84,35	
Total		2367,25	11		

Fator¹: Y₁ corresponde a variável pH e Y₂ a variável SA.

*estatisticamente significativa a 95% de significância.

Os resultados obtidos neste estudo demonstram que para a faixa de concentração do coagulante empregado não houve um efeito significativo. Nas Tabelas 18 e 19 são apresentados os efeitos dos fatores estudados sobre as eficiências de remoção das variáveis analisadas. O efeito de um fator pode ser entendido como a variação causada na resposta, quando percorremos todos os níveis desse fator, independentemente dos demais fatores (RODRIGUES & IEMA, 2014). Consideram-se significativos os parâmetros com p-valores menos que 5% ($p < 0,05$).

Para a eficiência de remoção da cor utilizando o biocoagulante de MO, o pH (termo linear e quadrático) e a MO (termo quadrático) exercem efeito estatisticamente significativo, já o pH e a MO em termos quadráticos apresentam efeito positivo, ou seja, a passagem do nível baixo para o nível alto dos fatores estudados e a variação de todos os níveis de um dos fatores dentro de cada nível do outro fator aumentou a remoção da cor no processo de coagulação/floculação. Os demais fatores foram significativos a 5% de significância.

Tabela 18 – Análise de efeitos para a remoção da cor e turbidez do biocoagulante de MO

	Fator	Efeito	p-valor
Remoção de cor	Média	55,89	0,0000*
	Y ₁ (L)	-6,03	0,0004*
	Y ₁ (Q)	5,40	0,0015*
	Y ₂ (L)	-1,50	0,1378
	Y ₂ (Q)	2,02	0,0852*
	Y ₁ x Y ₂	-1,67	0,2248
Remoção de turbidez	Média	32,55	0,0002*
	Y ₁ (L)	-19,07	0,0186*
	Y ₁ (Q)	27,02	0,0067*
	Y ₂ (L)	-3,34	0,5955
	Y ₂ (Q)	22,22	0,0159*
	Y ₁ x Y ₂	-9,23	0,3150

Fator¹: Y₁ corresponde a variável pH e Y₂ a variável MO.

*estatisticamente significativa a 95% de significância.

Para a remoção da turbidez utilizando o biocoagulante, a MO e o pH (termos lineares) apresentaram efeito negativo, entretanto, este efeito foi significativo apenas para o pH, uma vez que o p-valor obtido é inferior ao nível de significância adotado, 5%. O efeito do pH do meio manifesta-se sobre a eficiência de remoção da turbidez, comportamento semelhante foi alcançado por Muthuraman & Sasikala (2014), que ao utilizarem o coagulante de MO para tratamento de águas turvas sintéticas os autores verificaram que enquanto o pH aumenta a eficiência de remoção de turbidez diminui.

De acordo com Vilaseca et al. (2014), a estrutura química, especificamente relacionada ao número de grupos sulfônicos, afeta o comportamento dos corantes no que diz respeito a utilização do coagulante de MO, além disso, segundo os autores alterações no valor do pH resultam em nenhuma mudança significativa na remoção de corantes reativos, apresentando desempenho ligeiramente melhor para processos que ocorrem em pH 9. Enquanto Luz et al. (2013), afirmam que corantes com propriedades catiônicas e aniônicas foram removidos em condições ácidas com pH de 2,5 à 5, dados estes que corroboram com os resultados obtidos neste estudo, no qual o melhor percentual de remoção de cor e turbidez ocorreram em pH ácido, justificando os melhores resultados nesta faixa.

Para o sulfato de alumínio na remoção de cor os termos significativos foram o pH (termo linear) e o sulfato de alumínio (termo quadrático), enquanto que o único fator negativo no processo foi o sulfato de alumínio em termos lineares, o qual não foi significativo. Estes resultados demonstram comportamento contrário em relação ao biocoagulante de MO, ou seja, para o sulfato de alumínio o aumento do pH favorece a remoção, dados que corroboram com o estudo de Léo et al. (2009) que avaliaram maior eficiência de remoção com o aumento do pH.

Já para a remoção de turbidez o único fator significativo a 5% foi o sulfato de alumínio (termo quadrático). O termo linear do coagulante apresentou efeito negativo no processo.

Tabela 19 – Análise de efeitos para a remoção da cor e turbidez do sulfato de alumínio

	Fator	Efeito	p-valor
Remoção de cor	Média	67,37	0,0000*
	Y ₁ (L)	11,15	0,0009*
	Y ₁ (Q)	5,02	0,0508
	Y ₂ (L)	-4,38	0,0542
	Y ₂ (Q)	5,23	0,0441*
	Y ₁ x Y ₂	3,22	0,2600
Remoção de turbidez	Média	83,70	0,0000*
	Y ₁ (L)	8,73	0,2277
	Y ₁ (Q)	8,44	0,2906
	Y ₂ (L)	-5,49	0,4302
	Y ₂ (Q)	-28,44	0,0079*
	Y ₁ x Y ₂	6,19	0,5250

Fator¹: Y₁ corresponde a variável pH e Y₂ a variável SA.

*estatisticamente significativa a 95% de significância.

4.7.3 Validação estatística dos modelos matemáticos propostos

Nas Tabelas 20 e 21, observa-se o resumo da ANOVA para a validação estatística dos modelos matemáticos propostos para a remoção de cor e turbidez.

Tabela 20- Resumo da ANOVA para remoção de cor e turbidez utilizando o biocoagulante de MO

	Fonte de Variação	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F _{calculado}	p-valor
Remoção de cor	Regressão	118,90	2	59,45	23,28	0,0002*
	Resíduos	22,97	9	2,55		
	Total	141,87	11			
Remoção de turbidez	Regressão	2196,70	3	732,23	11,86	0,0026*
	Resíduos	493,70	8	61,71		
	Total	2690,40	11			

% variação explicada (R^2) = 83,80 para remoção de cor e 81,65 para remoção de turbidez;

*estatisticamente significativo com um intervalo de confiança de 95%.

Tabela 21 – Resumo da ANOVA para remoção de cor e turbidez utilizando o sulfato de alumínio

	Fonte de Variação	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F _{calculado}	p-valor
Remoção de cor	Regressão	291,78	2	145,89	10,15	0,0049*
	Resíduos	129,30	9	14,36		
	Total	421,08	11			
Remoção de turbidez	Regressão	1284,05	1	1284,05	14,75	0,0033*
	Resíduos	870,31	10	87,03		
	Total	2154,36	11			

% variação explicada (R^2) = 69,29 para remoção de cor e 59,60 para a remoção de turbidez;

*estatisticamente significativo com um intervalo de confiança de 95%.

Os modelos matemáticos quadráticos representativos do processo são estatisticamente significativos, uma vez que os p-valores 0,0002 e 0,0026 obtidos com o biocoagulante de MO, e p-valores 0,0049 e 0,0033 para o sulfato de alumínio, respectivamente, são inferiores ao nível de significância adotado, de 5%. Além disso, conforme os dados obtidos na análise de variância ao aplicar o teste F para validação do modelo (MONTGOMERY, 1997), o $F_{\text{calculado}}$ é maior que o F_{tabelado} para as duas variáveis analisadas e para os dois coagulantes, fato observado pelo p-valor menor do que 0,05, o que demonstra que o modelo de regressão é válido.

Assim é possível construir as superfícies de resposta e curvas de contorno do pH em função dos coagulantes MO e sulfato de alumínio, que resultam em maiores remoções de cor e turbidez.

Dentro das faixas estudadas pode-se concluir que a remoção de cor com o biocoagulante de MO foi afetada pelo pH, independente das concentrações do coagulante utilizado. Porém observa-se uma tendência de maiores percentuais de remoção quando utiliza-se maiores concentrações do biocoagulante em pH ácido (Figura 10 a). Para a remoção de turbidez (Figura 10 b), o perfil da superfície indica que os melhores resultados estariam nos extremos das condições testadas.

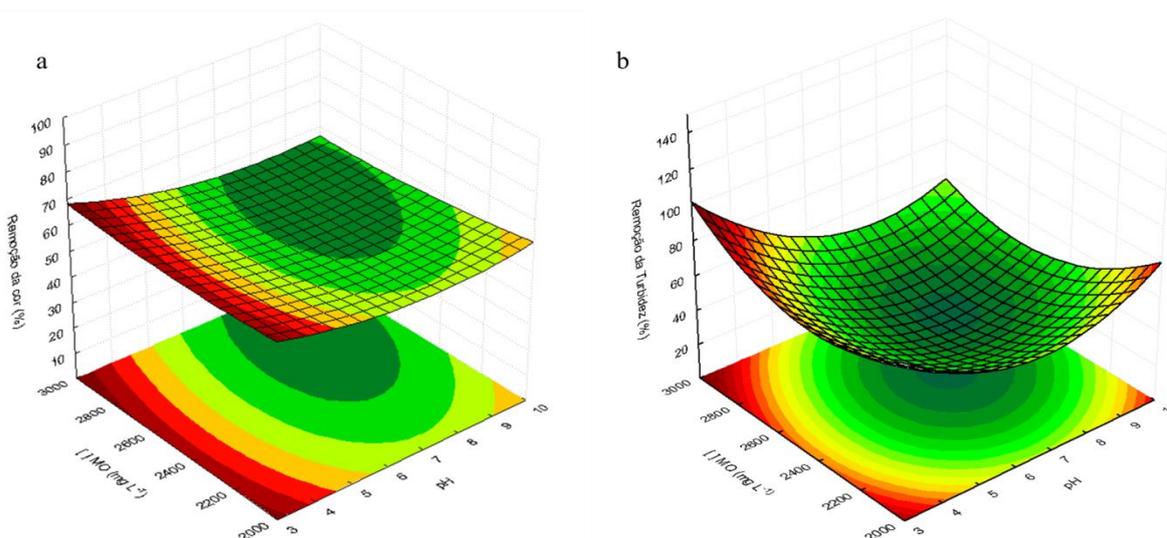


Figura 10 – Remoção da cor (a) e turbidez (b) do biocoagulante de MO

Para a remoção de cor utilizando sulfato de alumínio, o gráfico aponta para menores concentrações do coagulante inorgânico e uma tendência crescente para o pH do meio (Figura 11 a). Entretanto, para a remoção de turbidez (Figura 11 b), é possível perceber que de fato o pH não é significativo, uma vez que as faixas de remoção independem do valor de pH. Nesse caso porém, é possível identificar uma região ótima para a concentração do coagulante, que corresponde à faixa de 2000 à 2800 mg L⁻¹.

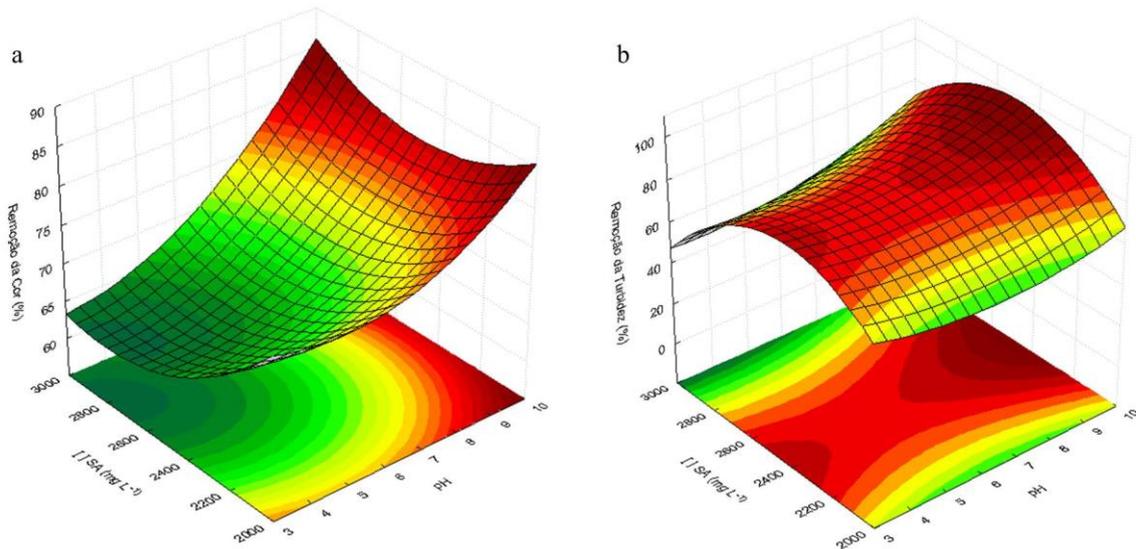


Figura 11 – Remoção da cor (a) e turbidez (b) do sulfato de alumínio

Para avaliar as variáveis-respostas simultaneamente e encontrar valores operacionais ótimos dos fatores em estudo, utilizou-se a técnica da função de desejabilidade (desirability function), proposta por Derringer & Suich (1980), na qual a otimização simultânea de todas as variáveis-resposta maximizam-se num único valor denominado desejabilidade global. As Figuras 12 e 13 demonstram a faixa ótima de trabalho pela superposição das curvas de nível para as respostas avaliadas nos ensaios de coagulação/floculação para o biocoagulante de MO e para o sulfato de alumínio respectivamente. A função desejabilidade forneceu as condições de modo a proporcionar a maximização simultânea da remoção de cor e de turbidez para utilização do biocoagulante em pH 3 e concentração de MO de 3000 mg L^{-1} ; e para o coagulante inorgânico, pH 10 e concentração de sulfato de alumínio de 2750 mg L^{-1} .

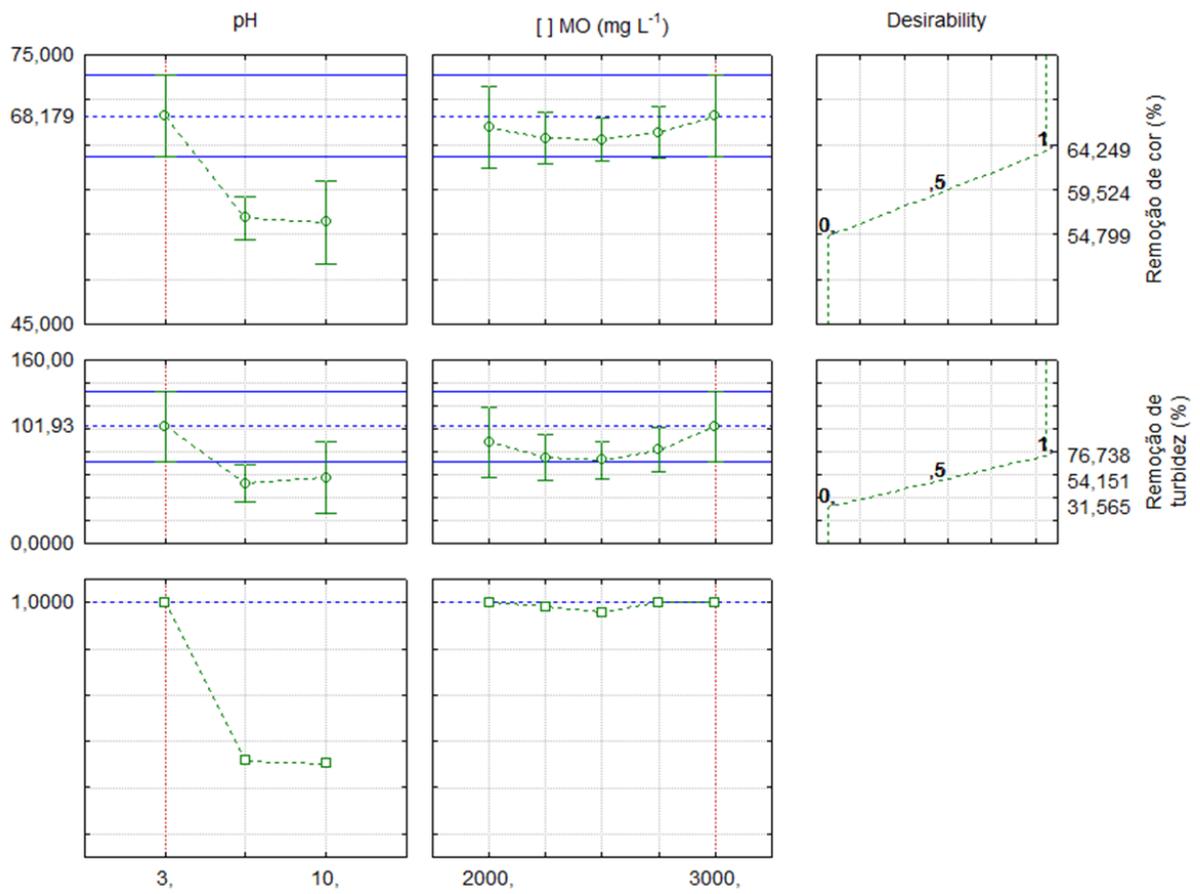


Figura 12 – Aplicação da função desejabilidade para o biocoagulante de MO

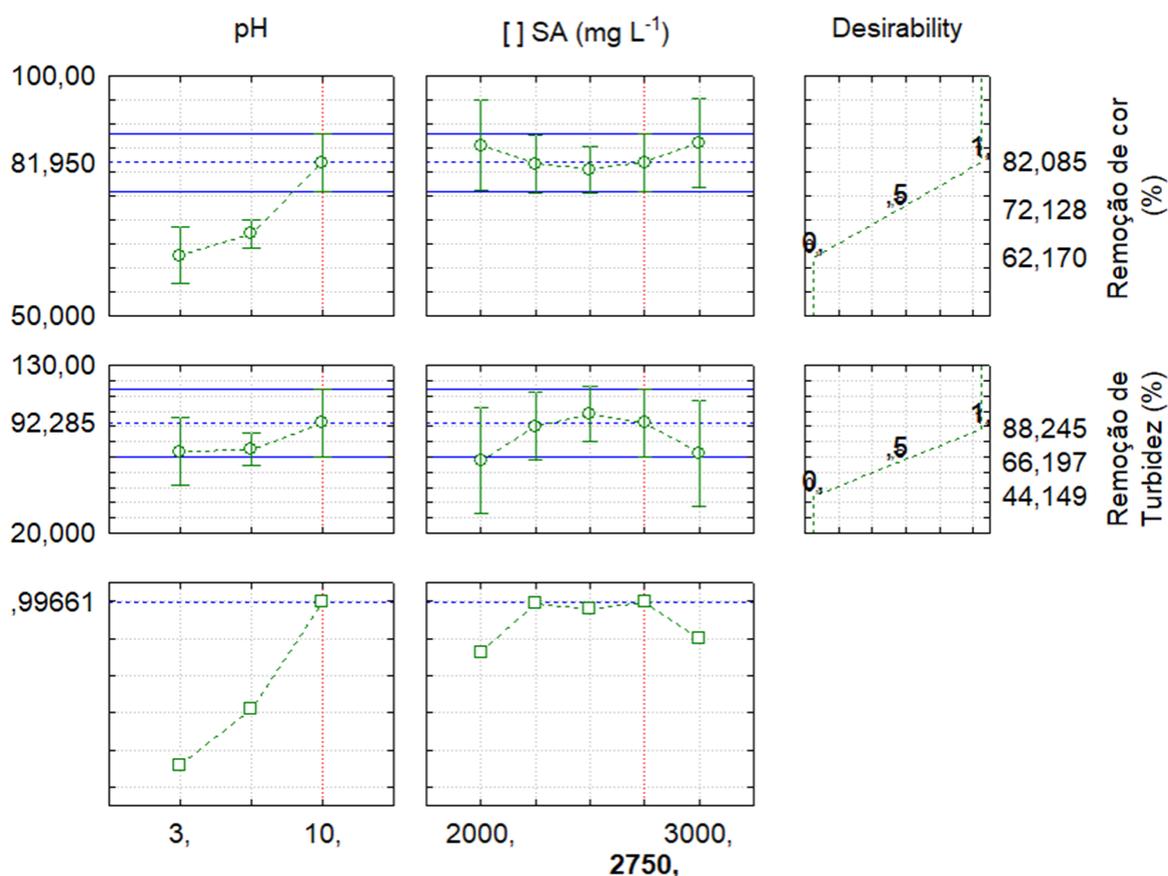


Figura 13 – Aplicação da função desejabilidade para o sulfato de alumínio

Na Tabela 22 observam-se as eficiência previstas e observadas para a remoção da cor e turbidez dos coagulantes avaliados, de acordo com experimentos conduzidos em condições ótimas de operação do sistema. Os modelos matemáticos representativos do processo descrevem satisfatoriamente a eficiência de remoção das variáveis analisadas apresentando erros baixos e valores próximos ao estimado.

Tabela 22 – Validação experimental dos experimentos propostos

Parâmetros	Eficiência prevista (%)		Eficiência observada (%)		Erro (%)	
	MO	SA	MO	SA	MO	AS
RC	68,18	82,0	67,13	81,45	1,57	0,61
RT	100	92,28	91,98	92,00	8,72	0,30

Desta forma, a utilização de diferentes coagulantes em um processo de tratamento de coagulação/floculação/sedimentação utilizando efluente industrial têxtil, proporcionam percentuais de remoção de cor e turbidez eficientes quando comparados aos dados obtidos nos experimentos realizados com efluente sintético preparado com corante.

5 CONCLUSÃO

A aplicação da técnica de secagem via liofilização proporcionou um aumento do tempo de vida útil do biocoagulante de MO, potencializando a sua capacidade coagulante mantendo-o ativo e estável na eficiência ao longo do período avaliado. Fato este, que possibilita proporcionar a produção em larga escala do produto mediante análise de viabilidade econômica.

Os valores ótimos obtidos com a extração da proteína em ultrassom no preparo dos biocoagulantes de MO, resultaram em maiores percentuais de remoções de cor em água residuária sintética com o produzido em meio salino (solução de KCl 1 mol^{-1}), já quando comparado ao produzido em meio aquoso, a diferença apresentada foi de 6%.

O biocoagulante de MO liofilizado mostrou-se eficiente para a remoção de cor e turbidez quando aplicado em água residuária proveniente de lavanderia industrial têxtil. A condição ótima de operação do processo aplicado de coagulação/floculação resulta em uma boa eficiência chegando a 67,13% de remoção de cor e 91,98% de turbidez, simultaneamente, apresentando uma boa correlação quando comparado ao sulfato de alumínio, que atingiu percentuais de remoção de 81,45% para a cor e 92% para a turbidez. Porém, por se tratar de um produto orgânico e com boa eficiência de remoção, reforça a hipótese de ser um biocoagulante alternativo ao seu uso.

Todavia, para maximizar os percentuais de remoção da cor para o presente estudo, os fatores levados em consideração para as condições do processo de coagulação/floculação/sedimentação e as variáveis avaliadas devem ser mais amplas. Além disso, apesar de soluções salinas apresentarem maiores percentuais de remoção dos parâmetros, a relação custo/benefício com a sua utilização deve ser analisada, devido a finalidade ou forma de disposição da água tratada.

Desta forma, o biocoagulante de MO destaca-se como uma excelente alternativa ao uso de coagulantes convencionais quando utilizado em processos de coagulação/floculação/sedimentação para águas residuais têxteis, auxiliando na obtenção de remoções dos parâmetros cor e turbidez. Outro aspecto importante observado neste estudo diz respeito a técnica utilizada como forma de preservar as características coagulantes da semente, a qual se destaca por ser inovadora promovendo maior tempo de vida útil do biocoagulante.

6 REFERÊNCIAS

ABDULSALAM, S.; GITAL, A.A.; MISAU, I.M.; SULEIMAN, M.S. Water clarification using Moringa oleifera seed coagulant: Maiduguri raw water as a case study. **Journal of Food, Agriculture & Environment**, Helsinki, v.5, n.1, p.302-306, 2007.

ABIDIN, Z.Z.; MOHD, N.S.; MADEHI, N.; SOBRI, S. Optimisation of a method to extract the active coagulant agent from Jatropha curcas seeds for use in turbidity removal. **Ind. Crop. Prod.** 41, p. 319-323, 2013.

ABOULHASSAN, M.A.; SOUABI, S.; YAACOUBI, A.; BAUDU, M. Improvement of paint effluents coagulation using natural and synthetic coagulant aids. **Journal of Hazardous Materials**, v. 138, n.1, p. 40-45, 2006.

ABRAHANT, E.N. **Dyes and Their Intermediates**. Edward Arnold Ltd.; London, 1977.

AGRAWAL, H.; SHEE, C.; SHARMA, A.K. Isolation of a 66 KDa protein with coagulation activity from seeds of Moringa oleifera. **Global Journal of Biotechnology & Biochemistry**, v.2, p.36-39, 2007.

ALI, E.; MUYIBI, S.; SALLEH, H.; ALAM, M.; SALLEH, R. Production of natural coagulant from Moringa oleifera seed for application in treatment of low turbidity water. **Journal of Water Resource and Protection**, 2, p. 259–266, 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, L.H.; MENDES, F.D.S.; ESPINDOLA, J.C.; AMARAL, M.S.C. Nanofiltration as tertiary treatment for the reuse of dairy wastewater treated by membrane bioreactor. **Separation and Purification Technology**, 126, 21–24, 2014.

ANTOV, M.G.; ŠĆIBAN, M.B.; PETROVIĆ, N.J. Proteins from common bean (*Phaseolus vulgaris*) seed as a natural coagulant for potential application in water turbidity removal. **Bioresource Technology**, 101, 2167–2172, 2010.

ANWAR, F.; LATIF, S.; ASHRAF, M.; GILANI, A.H. Moringa oleifera: A food plant with multiple medicinal uses. **Phytotherapy Research**, n.21, 2007.

APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 22th ed. Washinton, DC – EUA: Ed. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 2012.

ARANTES, C.C.; RIBEIRO, T.A.P.; PATERNIANI, J.E.S. Processamento de sementes de Moringa oleifera utilizando-se diferentes equipamentos para obtenção de solução coagulante. **Rev. bras. eng. agríc. ambient.**, Campina Grande, v.16, n. 6, 2012.

ARRIGONI-BLANK, M.F.; ALVARENGA, A.A.; BLANK, A.F.; CARVALHO, D.C. Armazenamento e viabilidade de sementes de *Campomanesia rufa*. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v.21, n.1, p. 85-90, 1997.

ARVANITOYANNIS, I.; KASSAVETI, A. Dairy waste management: treatment methods and potencial uses of treated waste. **Waste Management for the Food Industries**, p.801-859, 2008.

AWAD, M.; WANG, H.; LI, F. Preliminary study on combined use of Moringa seeds extract and PAC for water treatment. **Research Journal of Recent Sciences**, 2 (8), 52-55, 2013.

AWWA (American Water Works Association). **Water Treatment: Principles and practices of water supply operations**. Denver: AWWA. 3ed. 2003.

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**, 276, p.166-173, 2015.

BARBOSA-CÁNOVAS, G.V.; VEGA-MERCADO, H. **Deshidratación de Alimentos**. Zaragoza: Acribia, 2000.

BARRETO, M.B.; BEZERRA, A.M.E.; FREITAS, J.V.B.; GRAMOSA, M.V.; NUNES, E.P.; SILVEIRA, E.R. Constituintes químicos voláteis e não voláteis de *Moringa oleifera* Lam., Moringaceae. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, João Pessoa, v. 19, n. 4, p. 893-897, 2009.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Como fazer experimentos pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. Campinas: **Editora da UNICAMP**, 2001.

BASSIN, J.P.; DEZOTTI, M. **Tratamento primário, secundário e terciário de efluentes**. In: Dezotti, M. Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos. Rio de Janeiro: E-papers. 360p. Série Escola Piloto de Engenharia Química COPPE/UFRJ, v.5, 2008.

BASTIAN, E.Y.O. **Guia Técnico Ambiental da Indústria Têxtil**. São Paulo: CETESB – SINDITEXTIL, 2009.

BELTRÁN-HEREDIA, J.; SÁNCHEZ-MARTÍN, J. Removal of sodium lauryl sulphate by coagulation/flocculation with *Moringa oleifera* seed extract. **Journal of Hazardous Materials**, 164, p. 713–719, 2009.

BELTRÁN-HEREDIA, J.; SÁNCHEZ-MARTÍN, J.; MUNOZ-SERRANO, A.; PERES, J. A Towards overcoming TOC increase in wastewater treated with *Moringa oleifera* seed extract. **Chemical Engineering Journal**, v.188, p. 40–46, 2012.

BERGAMASCO, R.; KORRADT-MORAES, L.C.; VIEIRA, M.F.; FAGUNDES-KLEN, M.F.; VIEIRA, A.M.S. Performance of a coagulation-ultrafiltration hybrid process for water supply treatment. **Chemical Engineering Journal**, 166, 483–489, 2011.

BHATTI, Z.A.; MAHMOOD, Q.; RAJA, I.A. Sewage Water Pollutants Removal Efficiency Correlates to the Concentration Gradient of Amendments. **J. Chem. Soc. Pak**. v. 41, n. 4, p. 665-673, 2009.

BHAUMIK, M.; McCRINDLE, R.I.; MAITY, A.; AGARWAL, S.; GUPTA, V.K. Polyaniline nanofibers as highly effective re-usable adsorbent for removal of reactive black 5 from aqueous solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.466, p. 442–451, 2016.

BILAL, M.S.; ABIDI, A.B. Physiological and biochemical changes during seed deterioration: a review. **International Journal of Rescent Scientific Research**, v.6, p. 3416-3422, 2015.

BINA, B.; MEHDINEJAD, M.H.; DALHAMMER, G.; RAJARAO, G.; NIKAEEN, M.; ATTAR, H.M. Effectiveness of *Moringa oleifera* Coagulant Protein as Natural Coagulant aid in Removal of Turbidity and Bacteria from Turbid Waters. **World Academy of Science Engineering and Technology**, 67, p. 618–620, 2010.

BROIN, M.; SANTAELLA, C.; CUINE, S.; KOKOU, K.; PELTIER, G.; JOËT, T. Flocculent activity of a recombinant protein from *Moringa oleifera* Lam. seeds. **Appl Microbiol Biotechnol.**, 60:114-119, 2002.

BORCHATE S.S.; KULKARNI, G.S.; KORE, V.S. A review on applications of coagulation-flocculation and ballast flocculation for water and wastewater. **International Journal of Innovations in Engineering and Technology**, 4, p. 216-223, 2014.

BOX, G. E. P.; WETZ, J. Criteria for judging adequacy of estimation by an approximate response function. **University of Wisconsin Technical Report**, n. 9, 1973.

BRADFORD, M. **Analytical Biochemistry**. 72, p. 248-254, 1976.

BRASIL, Resolução RCD nº 26, de 13 de maio de 2014. Dispõe sobre o registro de medicamentos fitoterápicos. D.O.U. – Diário oficial da união; poder executivo, de 14 de maio de 2014.

BROADHEAD, J.; ROUAN, S.K.E.; RHODES, C.T. The spray drying of pharmaceuticals. **Drug Development and Industrial Pharmacy**, v.18, n.11-12, p.1169-206, 1992.

BROSTOW, W.; PAL, S.; SINGH, R.P. A model of flocculation. **Materials Letters**, v. 61, p.4381-4384, 2007.

BHUPTAWAT, H.; FOLKARD, G.K.; CHAUDHARI, S. Innovative physico-chemical treatment of wastewater in incorporating *Moringa oleifera* seed coagulant. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v.142, n.1, p.477-482, 2007.

CAMPOS, J.R.; POVINELLI, J. **Coagulação e Flocculação**. In: Técnica de Abastecimento e Tratamento de Água, v. 2, 2a. ed. São Paulo: CETESB/ ASCETESB, p. 91-130, 1987.

CARDOSO, K. C.; BERGAMASCO, R.; COSSICH, E.S.; MORAES, L.C.K. Otimização dos tempos de mistura e decantação no processo de coagulação/floculação da água bruta por meio da *Moringa oleifera* Lam. **Acta Sientiarum Technology**. v. 30, n. 2, 2008.

CARDOSO, S.; RUBENSAM, J.M. Elaboração e avaliação de projetos para agroindústria. **Métodos de conservação de alimentos**. 1 ed. UFRGS, p. 24-27, 2011.

- CARVALHO, F.; PRAZERES, A.R.; RIVAS, J. Cheese whey wastewater: characterization and treatment. **Science of the total environment**, v. 445, p. 385-396, 2013.
- CARVALHO, N.M.; NAKAGAWA, J. **Sementes: ciência, tecnologia e produção**. Jaboticabal: FUNEP, 2000. 588 p.
- CELESTINO, S.M.C. **Princípios de Secagem de Alimentos**. Distrito Federal: EMBRAPA Cerrado, 2010. 51 p.
- CERQUEIRA, A.; RUSSO, C.; MARQUES, M.R.C. Electroflocculation For Textile Wastewater Treatment. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v.26, n.4, p. 659-668, 2009.
- CHAVES, K.O.; MONTEIRO, C.R.L.; MUNIZ, C.R.; GOMES, R.B.; BUARQUE, H.L.B. Adsorção de índigo de carmim em biomassas mortas de *Aspergillus niger*. **Engenharia Sanitária e Ambiental**. Rio de Janeiro, v. 13, n. 4, p. 351-355, 2008.
- CHOY, S.Y.; PRASAD, K.M.N.; WU, T.Y.; RAMANAN, R.N. A review on common vegetables and legumes as promising plant-based natural coagulants in water clarification. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v.12, n.1, p. 367-390, 2013.
- CHOY, S.Y.; PRASAD, K.N.; WU, T.Y.; RAGHUNANDAN, M.E.; RAMANAN, R.N. Performance of conventional starches as natural coagulants for turbidity removal. **Ecological Engineering**, v. 94, p. 352–364, 2016.
- CIABATTI, I.; TOGNOTTI, F.; LOMBARDI, Treatment and reuse of dyeing effluents by potassium ferrate. **Desalination**, 250, p. 222-228, 2010.
- COPELAND, L. O. **Principles of seed science and technology**. Minnesota: Burgess, 1976. 369 p.
- CORVELLO, W.B.V.; VILELA, F.A.; NEDEL, J.L.; PESKE, S.T. Época de colheita e armazenamento de cedro (*Cedrela fissilis* Vell.). **Revista Brasileira de Sementes**, Londrina, v. 21, n. 2, p. 28-34, 1999.
- COUTO JR., O. M.; BARROS, M. A. S. D.; PEREIRA, N. C. Study on coagulation and flocculation for treating effluents of textile industry. **Acta Sci. Technol**, 35, 83–88, 2013.
- DALVAND, A.; EHRAMPOUSH, M.H.; GHANEIAN, M.T.; MOKHTARI, M.; EBRAHIMI, A.A.; AHMADI, R.M.; MAHVI, A.H. Application of chemical coagulation process for direct dye removal from textile wastewater. **J Environ Health Sustain Dev**. 2, 3, 333-9, 2017.
- DE PAULA, H.M.; ILHA, M.S.O.; ANDRANDE, L.S. Concrete plant wastewater treatment process by coagulation combining aluminum sulfate and *Moringa oleifera* powder. **J. Clean. Prod.** 76, 125-130, 2014.

DEBNATH, S.; BISWAS, D.; RAY, K.; GUHA, D. Moringa oleifera induced potentiation of serotonin release by 5-HT (3) receptors in experimental ulcer model. **International Journal of Phytotherapy and Phytopharmacology**, 18, 91-5, 2011.

DERRINGER, G.; SUICH, R. Simultaneous optimization of several response variables. **Journal of Quality Technology**, v.12, n.4, p. 214-219, 1980.

DEZFOOLI, S.M.; UVERSKY, V.N.; SALEEM, M.; BAHARUDIN, F.S.; HITAM, S.M. S.; BACHMANN, R.T. A simplified method for the purification of an intrinsically disordered coagulant protein from defatted Moringa oleifera seeds. **Process Biochemistry**, 51, 1085, 2016.

DI BERNARDO, L; DANTAS, A.B. **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água**. São Carlos: Editora Rima, 2005.

DOTTO, J.; FAGUNDES-KLEN, M.R.; VEIT, M.T.; PALACIO, M.S.; BERGAMASCO, R. Performance of different coagulants in the coagulation/flocculation process of textile wastewater. **Journal of Cleaner Production**, 208, 656-665, 2019.

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

DUTRA, R.C.; PITTELLA, F.; FERREIRA, A.S.; LARCHER, P. FARIAS, R.E.; BARBOSA, N.R. Efeito cicatrizante das sementes de *Pterodon emarginatus* Vogel em modelos de úlceras dérmicas experimentais em coelhos. **Latin American Journal of Pharmacy**, v.28, n.3, p.375-82, 2009.

EDZWALD, J.K.; BOTTERO, J.Y.; YVES, K.J.; KLUTE, R. **Particle alteration and particle production process**. In: AWWARF & IWSA. Treatment process selection for particle removal. Denver: AWWA Research Foundation, 1997.

ESTEVES, M.F. Descoloração de efluentes de tinturaria por oxidação electroquímica. In: CONFERÊNCIA NACIONAL DE AMBIENTE, 8, 2004, Lisboa. **Anais eletrônicos...** Lisboa: DCEA, 2004.

FAHEY, J.W. *Moringa oleifera*: a review of the medical evidence for its nutritional, therapeutic, and prophylactic properties. Part 1. **Trees for Life Journal**, v.1, p. 1-15, 2005.

FIorentin, L.D.; TRIGUEROS, D.E.G.; MÓDENES, A.N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; PEREIRA, N.C.; BARROS, S.T.D.; SANTOS, O.A.A. Biosorption of reactive blue 5G dye onto drying orange bagasse in batch system: Kinetic and equilibrium modeling. **Chemical Engineering Journal**, v. 163, n. 1-2, 2010.

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**, 224, 1682–1692, 2013.

FU, Y., VIRAGHAVAN, T. Fungal Decolorization of dye wastewaters: a review. **Bioresource Technology**, 79, p. 251-262, 2001.

FURLAN, F.R.; SILVA, L.G.de M. da; MORGADO, A.F.; SOUZA, A.A.U. de; SOUZA, S.M.A.G.U. de. Removal of reactive dyes from aqueous solutions using combined coagulation/flocculation and adsorption on activated carbon. **Resources, Conservation and Recycling**, n. 54, p.283-290, 2010.

GALLÃO, M.I.; LEANDRO, F.D.; BRITO, E.S. Avaliação química e estrutural da semente de Moringa. **Revista Ciências Agrárias**, v.37, n.1, p.106-109, 2006.

GAO, B.Y.; YUE, Q.Y.; WANG, Y.; ZHOU, W.Z. Color removal from dye-containing wastewater by magnesium chloride. **Journal of Environmental Management**, 82, p. 167-172, 2007.

GASSENSCHMIDT, U.; JANY, K.D.; TAUSCHER, B.; NIEBERGALL, H. Isolation and characterization of a flocculating protein from *Moringa oleifera* Lam. **Biochemistry Biophysical Acta**, v.13, p.477-481, 1995.

GHEBREMICHAEL, K.A.; GUNARATN, K.R.; HENRIKSSON, H.; BRUMER, H.; DALHAMMAN, G. A simple purification and activity assay of the coagulant protein from *Moringa oleifera* seed. **Water Research**, v.39, p.2338-2344, 2005.

GIDDE, M.R.; BHALERAO, A.R.; MALUSARE, C.N. Comparative study of different forms of *Moringa oleifera* extracts for turbidity removal. **International Journal of Engineering Research and Development**, 2, 1, 14-21, 2012.

GOPALAKRISHNAN, L.; DORIYA, K.; KUMAR, D.S. *Moringa oleifera*: a review on nutritive importance and its medicinal application. **Food Science and Human Wellness**, 5, p. 49–56, 2016.

GUPTA, A.; CHAUDHURI, M. Domestic water purification for developing countries. **Aqua**, v. 41, n. 5, p. 290-298, 1992.

HAMEED, Y.T.; IDRIS, A.; HUSSAIN, S.A.; ABDULLAH, N.; MAN, H.C.; SUJA, F. A tanninbased agent for coagulation and flocculation of municipal wastewater as a pretreatment for biofilm process. **J. Clean. Prod.** 182, 198-205, 2018.

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

HASSEMER-NAGEL, M.E.; CORAL, L.A.; LAPOLLI, F.R. Processo UV/H₂O₂ como pós-tratamento para remoção de cor e polimento final em efluentes têxteis. **Química Nova**, v.35, n.5, 900-904, 2012.

HOGG, R. **Flocculation and dewatering of fine-suspension particles**. In: Stechemesser, H., Dobias, B. (Eds.), *Coagulation and Flocculation*, 2a. ed. CRC Press, Florida, 2005.

HUANG, H.; SCHWAB, K.; JACANGELO, J.G. Pretreatment for low pressure membranes in water treatment: a review. **Environmental Science and Technology**, 43, p. 3011-3019, 2009.

HUANG, X.; BO, X.; ZHAO, Y.; GAO, Y.; WANG, Y.; SUN, S.; YUE, Q.; LI, Q. Effects of compound bioflocculant on coagulation performance and floc properties for dye removal. **Bioresour. Technol.** 165, p. 116-121, 2014.

JAHN, S.A.A. Using Moringa Oleifera seeds as coagulant in developing countries. **J.A.W.W.A.**, p. 43-50, 1988.

JAHN, S.A.A.; DIRAR, H. Studies on natural water coagulants in Sudan, with special reference to Moringa oleifera seeds. **Water SA.**, n. 5, p. 90-97, 1979.

JEON, J.R.; KIM, E.J.; KIM, Y.M.; MURUGESAN, K.; KIM, J.H.; CHANG, Y.S. Use of grape seed and its natural polyphenol extract as a natural organic coagulant for removal of cationic dyes. **Chemosphere**, v.77, n.8, p. 1090-1098, 2009.

KANSAL, S.K.; KUMARI, A. Potential of M. oleifera for the Treatment of Water and Wastewater. **Chem. Rev.** 114, 4993-5010, 2014.

KARADI, R.V.; GADGE, N.B.; ALAGAWADI, K.R.; SAVADI, R.V. Effect of Moringa oleifera Lam. root-wood on ethylene glycol induced urolithiasis in rats. **Journal of Ethnopharmacology**, v.105, p. 306-311, 2006.

KASPER, J.C.; FRIESS, W. The freezing step in lyophilization: Physico-chemical fundamentals, freezing methods and consequences on process performance and quality attributes of biopharmaceuticals. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 78, p. 248-263, 2011.

KATAYON, S.; NOOR, M.J.; ASMA, M.; GHANI, L.A.; THAMER, A.M.; AZNI, I.; AHMAD, J.; KHOR, B.C.; SULEYMAN, A.M. Effects of storage conditions of Moringa oleifera seeds on its performance in coagulation. **Bioresource Technology**, 97 (13), 1455-1460, 2006.

KHALAFALLA, M.M.; ABDELLATEF, E.; DAFALLA, H.M.; NASSRALLAH, A.A.; ABOUL-ENEIN, K.M.; LIGHTFOOT, D.A.; EL-DEEB, F.E.; EL-SHEMY, H.A. Active principle from Moringa oleifera Lam Leaves effective against two leukemias and a hepatocarcinoma. **Afr. J. Biotechnol.** v.9, p.8467-8471, 2010.

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

KOPRIVANAC, N.; KUSIC, H.; VUJEVIC, D.; PETERNEL, I.; LOCKE, B.R. Influence of iron on degradation of organic dyes in corona. **Journal of Hazardous Materials**, v.117, p.113-119, 2005.

KOROISHI, E.T.; BONAN, A.A.; ANDRADE, C.B.; SILVA, A.F.; SANTOS, W.L.F.; SILVA, C.F. Determinação de isotermas de adsorção de corante têxtil em carvão ativo, serragem e algas marinhas arribadas. **Acta Scientiarum Technology**, Maringá, v.22, n.4, p. 1185-1188, 2000.

KUKIĆ, D.V.; ŠĆIBAN, M.B.; PRODANOVIĆ, J.M.; TEPIĆ, A.; VASIĆ, M.A. Extracts of fava bean (*Vicia faba* L.) seeds as natural coagulants. **Ecological Engineering**, 84, 229–232, 2015.

KUNZ, A.; ZAMORA, P. P. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, p. 78-82, 2002.

KWAAMBWA, H.M.; MAIKOKERA, R. A fluorescence spectroscopic study of a coagulating protein extracted from *Moringa oleifera* seeds. **Colloid Surf.** 60, p.213–220, 2007.

LÉDO, P.G.S.; LIMA, R.F.S.; PAULO, J.B.A.; DUARTE, M.A.C. Estudio Comparativo de Sulfato de Aluminio y Semillas de *Moringa oleifera* para la Depuración de Aguas con Baja Turbiedad. **Información Tecnológica**, v.20 (5), p.3-12, 2009.

LEE, C.S.; ROBINSON, J.; CHONG, M.F. A review on application of flocculants in wastewater treatment. **Process Safety and Environmental Protection**, 92, 489, 2014.

LEME, F. P. **Engenharia do saneamento ambiental**. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos. Editora S. A., 1984. p. 143-152.

LEONE, A.; FIORILLO, G.; CRISCUOLI, F.; RAVASENGHI, S.; SANTAGOSTINI, L.; FICO, G.; SPADAFRANCA, A.; BATTEZZATI, A.; SCHIRALDI, A.; POZZI, F.; LELLO, S.; FILIPPINI, S.; BERTOLI, S. Nutritional Characterization and Phenolic Profiling of *Moringa oleifera* Leaves Grown in Chad, Sahrawi Refugee Camps, and Haiti. **International Journal of Molecular Sciences**, v.16, p.18923-18937, 2015.

LETTERMAN, R.D.; YIACOUMI, S. Coagulation and flocculation. In: Edzwald, J.K (editor). **Water Quality and treatment: A Handbook on Drinking Water**. 6^a ed. New York: McGraw-Hill, 2011. p. 8.2-8.72.

LIANG, C.Z.; SUN, S.-P.; Li, F.Y.; ONG, Y.K.; CHUNG, T.S. Treatment of highly concentrated wastewater containing multiple synthetic dyes by a combined process of coagulation/flocculation and nanofiltration. **J. Membr. Sci. Technol.** 469, p. 306-315, 2014.

LIBÂNIO, M. **Fundamentos de qualidade e tratamento de água**. 2a ed. Campinas/SP: Editora Átomo, 2008.

LIMA JÚNIOR, R. N.; ABREU, F.O.M.S. Produtos naturais utilizados como coagulantes e floculantes para tratamento de águas: uma revisão sobre benefícios e potencialidades. **Revista Virtual Química Nova**, v. 10, n.3, p.709-735, 2018.

LIN, S. **Water and wastewater calculations manual**. New York: McGraw-Hill, 2001.

LO MONACO, P.A.V.; MATOS, A.T.; EUSTÁQUIO JÚNIOR, V.; NASCIMENTO, F.S.; PAIVA, E.C.R. Ação coagulante do extrato de sementes de *moringa* preparado em diferentes substâncias químicas. **Engenharia na Agricultura**, Viçosa-MG, v.20, n.05, p.453-459, 2012.

LOPEZ-QUIROGA, E.; ANTELO, L.T.; ALONSO, A.A. Time-scale modeling and optimal control of freeze-drying. **Journal of Food Engineering**, v.111, p. 655-666, 2012.

LORENZI, H.; MATOS, F.J.A. **Plantas medicinais no Brasil: nativas e exóticas cultivadas**. Nova Odessa: Instituto Plantarum, 2002. 347 p.

LOWRY, O.H.; ROSEBROUGH, N.J.; FARR, A.L.; RANDALL, R.J. Protein measurement with the folin phenol reagent. **The Journal of Biological Chemistry**, 193, 265, 1951.

LUZ, L.A.; SILVA, M.C.C.; FERREIRA, R.S.; SANTANA, L.A.; SILVA-LUCCA, R.A.; MENTELE, R.; OLIVEIRA, M.L.V.; PAIVA, P.M.G.; COELHO, L.C.B.B. Structural characterization of coagulant *Moringa oleifera* lectin and its effect on hemostatic parameters. **Int. J. Biol.Macromol.** 58, 31–36, 2013.

MACEDO, E.C.; GROTH, D.; SOAVE, J. Influência da embalagem e do armazenamento na qualidade fisiológica de sementes de algodão. **Revista Brasileira de Sementes**, Campinas, v. 20, n. 2, p. 454-461, 1998.

MADRONA, G.S.; SEOLIN, V.J.; BERGAMASCO, R.; KLEN, M.R F. The Potential of Different Saline Solution on the Extraction of the *Moringa oleifera* Seed's Active Component for Water Treatment. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, v.9, n.1, 2011.

MADRONA, G.S.; SERPELLONI, G.B.; VIEIRA, A.M.S.; CARDOSO, K.C.; BERGAMASCO, R. Study of the effect 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.

MADSEN, M.; SCHLUNDT, J.; OMER, E.R.; Effect of water coagulation by seeds of *moringa oleifera* on bacterial concentrations. **Journal of tropical medicine and hygiene**, v. 90,, p. 101-109, 1987.

MANGALE, S.M.; CHONDE, S.G.; RAUT, P.D. Use of *Moringa oleifera* (drumstick) seed as natural absorbent and an antimicrobial agent for ground water treatment. **Research Journal of Recent Sciences**, 1(3), 31-40, 2012.

MANGRICH, A.S.; DOUMER, M.E.; MALLMANN, A.S. Química verde no tratamento de águas: Uso de coagulante derivado de tanino de *Acacia mearnsii*. **Revista Virtual de Química**, v. 6 (1), p. 2-15, 2014.

MANGRICH, A.S.; DOUMER, M.E.; MALLMANN, A.S.; WOLF, C.R. Química Verde no Tratamento de Águas: Uso de Coagulante Derivado de Tanino de *Acácia mearnsii*. **Revista Virtual de Química**, 2013.

MARTÍN, M.A.; GONZÁLEZ, I.; BERRIOS, M.; SILES, J.A.; MARTÍN, A. Optimization of coagulation–flocculation process for wastewater derived from sauce manufacturing using factorial design of experiments. **Chemical Engineering Journal**, v. 172, p. 771– 782, 2011.

MARTINS, L.M.; SILVA, C.E.; MOITA NETO, J.M.; LIMA, A.S.; MOREIRA, R.F.P.M. Aplicação de Fenton, foto-Fenton e UV/H₂O₂ no tratamento de efluente têxtil sintético contendo o corante Preto Biozol UC. **Eng. Sanit. Ambient.** Rio de Janeiro, v.16, n.3, set. 2011.

- MASTERS, K. **Spray drying handbook**. 3rd, London: George Godwing Ltd.1979. 687p.
- MIERZWA, J. C.; HESPANHOL, I. **Água na indústria: uso racional e reúso**. São Paulo: Oficina de Textos, Cap IV: Técnicas para o tratamento de água na indústria, p. 47-52 e 60-65, 2005.
- MÓDENES, A.N.; ROSS, A.A.; SOUZA, B.V.; DOTTO, J.; GERALDI, C.Q.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; KROUMOV, A.D. Biosorption of BF-4B Reactive Red Dye by using Leaves of Macrophytes *Eichhornia crassipes*. Int. **J. Bioautomation**, v.17(1), p.33-44, 2013.
- MOHAMMADI, H.; SOLTANI, A.; SADEGHIPOUR, H.R.; ZEINALI, E. Effects of seed aging on subsequent seed reserve utilization and seedling growth in soybean. **International Journal of Plant Production**, v.5, p. 65-70, 2011.
- MONTGOMERY, D.C. **Design and analysis of experiments**. Fourth ed., New York (NY): John Wiley & Sons, 1997.
- MOYO, B.; MASIKA, P.J.; HUGO, A.; MUCHENJE. Nutritional characterization of Moringa (*Moringa oleifera* Lam.) leaves. **African Journal of Biotechnology**, v.10, p. 12925-12933, 2011.
- MUHAMMAD, H.I.; ASMAWI, M.Z.; KHAN, N.A.K. A review on promising phytochemical, nutritional and glycemic control studies on *Moringa oleifera* Lam. in tropical and sub-tropical regions. **Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine**, v.6, p. 896-902, 2016.
- MUTHURAMAN, G.; SASIKALA, S. Removal of turbidity from drinking water using natural coagulants. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 20, 1727–1731, 2014.
- MUYIBI, A.S.; EVISON, L.M. Coagulation of turbid water and softening of hardwater with *Moringa oleifera* seeds. **International Journal of Environmental Studies**, 49, p. 247–259, 1996.
- MUYIBI, S.A.; ALFUGARA, A.M.S. Treatment of surface water with *Moringa Oleifera* seed extract and alum - A comparative study using a pilot scale water treatment plant. **International Journal of Environmental Studies**, v. 60, n.6, p. 617-626, 2003.
- MUYIBI, S.A.; OKUOFU, C.A. Coagulation of low turbidity surface waters with *Moringa oleifera* seeds. **International Journal of Environmental Studies**, v. 48, n. 3-4, p. 263-273, 1995.
- MYERS, R.H.; MONTGOMERY, D.C. **Response Surface Methodology Process and Product Optimization Using Designed Experiments**. New-York, USA, 2002.
- NDABIGENGESERE, A.; NARASIA, K. B.; TOLBOT, B.G. Active agents and Mechanisms of coagulation of turbid waters using *Moringa Oleifera*. **Wat. Res.** v.29, p. 703-710, 1995.
- NDABIGENGESERE, A.; NARASIAH, K. S. Quality of water treated by coagulation using *Moringa oleifera* seeds. **Water Research**, 32, 3, p. 781-791, 1998.

NEVES, L.; MANAGÓ, B.L.; CAVALLINI, G.S.; VIDAL, C.M.S.; SOUZA, J.B. Aplicação de coagulante natural á base de tanino na coagulação/floculação para tratamento de efluente de indústria de papel e celulose. **The 47th ABTCP International Pulp and Paper Congress**, p. 7-9. 2014.

NOOR, M.J.M.M.; MOHAMED, E.H.; GHAZALI, A.H. Effectiveness of salt-extracted freeze-dried Moringa oleifera as a coagulant. **Desalin Water Treat.** 55, 3621–3627, 2015.

NOOR, M.J.M.M.; MOHAMED, E.H.; MOHAMMAD, T.A.; GHAZALI, A.H. Effect of the packaging and storage conditions on the coagulation activity of spray-dried salt-extracted Moringa oleifera. **Desalination and Water Treatment**, 51, p. 1947–1953, 2013.

NOVAES, C. G.; YAMAKI, R. T.; DE PAULA, V. F.; DO NASCIMENTO JÚNIOR, B. B.; BARRETO, J. A.; VALASQUES, G. S.; BEZERRA, M. A. Otimização de métodos analíticos usando metodologia de superfícies de resposta - Parte I: variáveis de processo. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 3, 2017.

NWAIWU, N.E.; LINGMU, B. Studies on the effect of settling time on coliform reduction using moringa oleifera seed powder. **J. Appl. Sci. Environ. Sanitation**, v.6, n.32, p. 279-286, 2011.

OETJEN, G.; HASELEY, P. **Freeze-Drying**. 2a.ed. Weinheim: Wiley-vch, 2004.

OKUDA, T.; BAES, A.U.; NISHIJIMA, W.; OKADA, M. Improvement of extraction method of coagulation active components from Moringa oleifera seed. **Water Research**, v.33, p. 3373-3378, 1999.

OKUDA, T.; BAES, A.U.; NISHIJIMA, W.; OKADA, M. Isolation and Characterization of Coagulant Extracted from Moringa oleifera Seed by Salt Solution. **Water Research**, 35, p. 405-410, 2001.

OLADOJA, N.A. Headway on natural polymeric coagulants in water and wastewater treatment operations. **J. Water Process Eng.** 6, p.174–192, 2015.

OLADOJA, N.A.; SALIU, T.D.; OLOLADE, I.A.; ANTHONY, E.T.; BELLO, G.A. A new indigenous green option for turbidity removal from aqueous system. **Separation and Purification Technology**, 186, 166, 2017.

OLIVEIRA, O.W.; PETROVICK, P.R. Secagem por aspersão (spray drying) de extratos vegetais: bases e aplicações. **Brazilian Journal of Pharmacognosy**, v. 20(4), p. 641-650, 2010.

OLIVEIRA, W.P.; FREITAS, L.A.P.; FREIRE, J.T. **Secagem de produtos farmacêuticos**. In: FREIRE, J.T.; SILVEIRA, A.M. Fenômenos de transporte em sistemas particulados: fundamentos e aplicações. São Carlos: Suprema, Cap. 10, 2009.

OLSON, M.E.; FAHEY, J.W. Moringa oleifera: un árbol multiusos para las zonas tropicales secas. **Revista Mexicana de Biodiversidad**, v.82, n.4, p.1071-1082, 2011.

OLUDURO, A.O.; ADERIYE, B.I. Efficacy of Moringa oleifera seed extract on the microflora of surface and underground water. **J. Plant Sci.** 2, p.453–458, 2007.

ORTEGA, A.A.; ACIELO, J.M.A.E.; HERMIDA, M.C. H. Mega-regions in the Philippines: Accounting for special economic zones and global-local dynamics. **Cities**, v. 48, p. 130-139, 2015.

PÁDUA, G.P.; VIEIRA, R.D. Deterioração de sementes de algodão durante o armazenamento. **Revista Brasileira de Sementes**, Campinas, v. 23, n. 2, p. 255-262, 2001.

PARK, K.J.; BIN, A.; BROD, F.P.R. Obtenção das isotermas de sorção e modelagem matemática para a pêra bartlett (*Pyrus* sp.) com e sem desidratação osmótica. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.21, n.1, p.73-77, 2001.

PASCHOAL, F.M.M; TREMILIOSI-FILHO, G. Aplicação da tecnologia de eletrofloculação na recuperação do corante índigo blue a partir de efluentes industriais. **Química Nova**, v.28, n.5, p.766-772, 2005.

PATEL, H.; VASHI, R.T. Removal of Congo Red dye from its aqueous solution using natural coagulants. **J. Saudi Chem. Soc.** 16, p. 131- 136, 2012.

PATERNIANI, J.E.S.; MANTOVANI, M.C.; SANT'ANNA, M.R. Uso de sementes de Moringa oleifera para tratamento de águas superficiais. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.13, n.6, p.765–771, 2009.

PATERNIANI, J.E.S.; RIBEIRO, T.A.P.; MANTOVANI, M.C.; SANT'ANNA, M.R. Water treatment by sedimentation and slow fabric filtration using Moringa oleifera seeds. **African Journal of Agricultural Research**, v.5, p.1256-1263, 2010.

PEDROSA, J.P.; CIRNE, L.E.M.R.; NETO, J.M.M. Teores de bixina e proteína em sementes de urucum em função do tipo e do período de armazenagem. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.3, n.1, p.121-123, 1999.

PEGORARO, D.S. Poliacrilamidas aceleram remoção de sólidos suspensos dos efluentes tratados. **Química e derivados**, São Paulo, set. Floculação, p.18, 2015.

PEREDA, J.A.O. **Tecnologia de alimentos**. Porto Alegre - RS: Art Med, 2005.

POPINIGIS, F. **Fisiologia da semente**. Brasília: AGIPLAN, 1985. 289 p.

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

PRITCHARD, M.; CRAVEN, T.; MKANDAWIRE, T.; EDMONDSON, A.S.; O'NEIL, J.G. A study of the parameters affecting the effectiveness of Moringa oleifera in drinking water purification. **Physics and Chemistry of the Earth**, n.35, p.791–797, 2010.

RAFATULLAH, M.; SULAIMAN, O.; HASHIM, R.; AHMAD, A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. **J. Hazard. Mater.**, v.177, p.70–80, 2010.

RAMACHANDRAN, C.; PETER, K.V.; GOPALAKRISHNAN, P.K. Drumstick (*Moringa oleifera*): a multipurpose Indian vegetable. **Economic Botany**, v. 34, n.3, p. 276-283, 1980.

RAMOS, L.M.; COSTA, R.S.; MÔRO, F.V.; SILVA, R.C. Morfologia de frutos e sementes e morfofunção de plântulas de *Moringa oleifera* Lam.). **Comunicata Scientiae**, 1, 2, p.156-160, 2010.

RAZIS, A.F.A.; IBRAHIM, M.D.; KNTAYYA, S.B. Health benefits of *Moringa oleifera*. **Asian Pacific Journal of Cancer Prevention**, v.15, p. 8571-8576, 2014.

REY, L.; MAY, J.C. **Freeze Drying/Lyophilization of Pharmaceutical and Biological Products**. 3 ed. London: Informa Healthcare, 2010.

RICHTER, C.A. **Água – Métodos e Tecnologias de Tratamento**. 1 ed. São Paulo: Editora Edgard Blucher Ltda, 2009.

RITCHER, C.A.; AZEVEDO NETTO, J.M. **Tratamento de água: tecnologia atualizada**. São Paulo: Edgard Blücher, 1991.

ROBINSON T.; MCMULLAN G.; MARCHANT R.; NIGAM P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**, 77, p. 247-255, 2001.

ROCKWOOD, J.L.; ANDERSON, B.G.; CASAMATTA, D.A. Potential uses of *Moringa oleifera* and an examination of antibiotic efficacy conferred by *M. oleifera* seed and leaf extracts using crude extraction techniques available to underserved indigenous populations. **International Journal of Phytotherapy Research**, 3, 61–71, 2013.

RODRIGUES, M. R.; IEMMA, A. F. **Experimental design and process optimization**. 2a. ed. São Paulo: 2014.

RODRIGUES, M.I.; LEMMA, A.F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos**. 2a. ed. Campinas, SP, 2009.

RONDEAU, V.; COMMENGES, D.; JACQMIN-GADDA, H.; DARTIGUES, J.F. Relation between aluminum concentrations in drinking water and Alzheimer's diseases: an 8 year follow-up study. **Am. J. Epidemiol**, 152, p. 59-66, 2000.

SÁNCHEZ-MARTINS, J.; BELTRÁN-HEREDIA, J.; PERES, J. Improvement of the flocculation process in water treatment by using *Moringa oleifera* seeds extract. **Brasylian Journal of Chemical Engineering**, 29(3), p. 495-502, 2012.

SANTANA, T.M.; SANTANA, M.M.D. Estudo do tratamento e clarificação de água com torta de sementes de *Moringa oleifera* Lam. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v. 13, n. 3, p. 295-299, 2011.

SANTOS, B.S.; EYNG, E.; BITTENCOURT, P.R.S. ; FRARE, L.M. ; HELMANN, A.C. **Avaliação da remoção de corante Azul Reativo 5G por eletrofloculação**. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental - 28º CBESA, 2015, Rio de Janeiro. Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental - 28º CBESA, 2015.

SANTOS, R.O.; RABELO, T.S.; SCRHANK, S.G. **Uso de sementes de Moringa oleífera para o tratamento de efluentes têxteis**. In: Congresso brasileiro de engenharia sanitária e ambiental, 24., 2007, Belo Horizonte (MG). Anais... Belo Horizonte, 2007.

SANTOS, W.R.; MATOS, D.B.; OLIVEIRA, B.M.; SANTANA, T.M.; SANTANA, M.M.; SILVA, G.F. Estudo do tratamento e clarificação de água com torta de sementes de *Moringa oleifera* Lam. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v.13, n.3, p-295-299, 2011.

SCHMITT, D.M.F.; FAGUNDES-KLEN, M.R.; VEIT, M.T.; BERGAMASCO, R.; FERRANDIN, A.T. Estudo da eficiência do composto ativo de Moringa oleifera extraída com soluções salinas na tratabilidade de águas residuárias da indústria de laticínios. **Engevista**, v.16, n. 2, p. 221-231, 2014.

SCHWARTZ, B. Self determination: The tyranny of freedom. **American Psychologist**, 55, p. 79–88, 2000.

SHABAN, M. Review on physiological aspects of seeds deterioration. **International Journal of Agriculture and Crop Sciences**, v.6, p.627-631, 2013.

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

SHOFIAN, N.M.; HAMID, A.A.; OSMAN, A.; SAARI, N.; ANWAR, F.; PAK DEK, M. S.; HAIRUDDIN, M.R. Effect of freeze-drying on the antioxidant compounds and antioxidant activity of selected tropical fruits. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 12, n. 7, p. 4678-4692, 2011.

SILVA, G.F.; SANTOS, W.R.; MATOS, D.B.; OLIVEIRA, B.M.; Moringa oleifera para la Depuración de Aguas con Baja Turbiedad. **Información Tecnológica**, v. 20(5), p.3-12, 2009.

SILVA, T.S.S. **Estudo de tratabilidade físico-química com uso de taninos vegetais em água de abastecimento e esgoto**. São Paulo: Fundação Oswaldo Cruz, Escola Nacional de Saúde Pública, 1999.

SIMATE, G.S.; IYUKE, S.E.; NDLOVU, S.; HEYDENRYCH, M.; WALUBITA, L.F. Human health effects of residual carbon nanotubes and traditional water treatment chemicals in drinking water. **Environ. Int.** 39, 1, 38–49, 2012.

SKORONSKI, E.; NIERO, B.; FERNANDES, M.; ALVES, M.V.; TREVISAN, V. Estudo da aplicação de tanino no tratamento de água para abastecimento captada no rio Tubarão, na cidade de Tubarão, SC. **Ambiente & Água**, v.9, n.4, p.679-687, 2014.

STOHS, S.J.; HARTMAN, M.J. Review of the Safety and Efficacy of *Moringa oleifera*. **Phytotherapy Research**, v.29, p. 796-804, 2015.

STRÖHER, A. P.; COUTO JR., O. M.; MENEZES, M. L., BERGAMASCO, R., PEREIRA, N. Moringa oleifera Lam application in the treatment of effluent from wash jeans. **E-xacta**, 5, 61–66, 2012.

TAT, W.K.; IDRIS, A.; NOOR, M.J.M.M.; MOHAMED, T.A.; GHAZALI, A.H.; MUYIBI, S.A. Optimization study on sewage sludge conditioning using *Moringa oleifera* seeds. **Desalination and Water Treatment**, 16, p. 402–410, 2010.

TATTINI JR, V.; PARRA, D.F.; PITOMBO, R.N.M. Influência da taxa de congelamento no comportamento físico-químico e estrutural durante a liofilização da albumina bovina. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v.42, n.1, 2006.

TAUBENBOCK, H.; ESCH, T.; FELBIER, A.; WIESNER, M.; ROTH, A.; DECH, S. Monitoring urbanization in mega cities from space. **Remote Sensing of Environment**, v.117, p. 162-176, 2012.

TCHOBANOGLIOUS, G.; STENSEL, H.D.; TSUCHIHASHI, R., BURTON, F. ABUORF, M.; BOWDEN, G.; PFRANG, W. **Tratamento de efluentes e recuperação de recursos**. Metcalf Eddy; tradução: Ivanildo Hespanhol, José Carlos Mierzwa. 5. ed. Porto Alegre: McGraw Hill, 1980p., 2016.

TEIXEIRA, H.F. **Avaliação da influência de adjuvantes farmacêuticos sobre as características físicas, químicas, tecnológicas e farmacológicas de extratos secos nebulizados de *Achyrocline satureioides* (Lam.)**. Compositae - Marcela, Caderno de Farmácia, v.13, n.2, p.151-2, 1997.

TEIXEIRA, M.R.; CAMACHO, F.P.; SOUSA, V.S.; BERGAMASCO, R. Green Technologies for cyanobacteria and natural organic matter water treatment using natural based products. **Journal of Cleaner Production**, 162, 484, 2017.

TESFAY, S.Z.; BERTLING, I.; ODINDO, A.O.; WORKNEH, T.S.; MATHABA, N. Levels of anti-oxidants in different parts of moringa (*Moringa oleifera*) seedling. **African Journal of Agricultural Research**, v.6, p. 5123-5132, 2011.

TEUNOU, E.; FITZPATRICK, J.J.; SYNOTT, E.C. Characterization of food powder flowability. **Journal of Food Engineering**, v. 39, n. 1, p. 31-37, 1999.

TEXPAL INDÚSTRIA QUÍMICA. **Boletim técnico do corante Azul Reativo BF 5G**. Valinhos, SP, 2005.

TEXPAL INDÚSTRIA QUÍMICA. **Ficha de informação de segurança de produtos químicos**. FISPQ. Revisão A, 2008.

THEODORO, J.D.P.; LENZ, G.P.; ZARA, R.F.; BERGAMASCO, R. Coagulantes and Natural Polymers: Perspectives for the Treatment of Water. **Plastic and Polymer Technology**, v.2, n.3, p. 55-62, 2013.

THOMPSON JUNIOR, J.P. **Passando a Limpo – A flotação por ar dissolvido no tratamento de efluentes industriais**. 1º edição, Paco Editorial, 2015.

TIE, J.; JIANG, M.; LI, H.; ZHANG, S.; ZHANG, X. A comparison between *Moringa oleifera* seed presscake extract and polyaluminum chloride in the removal of direct black 19 from synthetic wastewater. **Industrial Crops and Products**, 74, 530–534, 2015.

VALVERDE, K.C.; COLDEBELLA, P.F.; NISHI, L.; MADRONA, G. S.; CAMACHO, F. P.; SANTOS, T.R.T.; SANTOS, O.A. A.; BERGAMASCO, R. Avaliação do tempo de degradação do coagulante natural Moringa oleifera Lam. em pó no tratamento de água superficial. **E-xacta**, Belo Horizonte, v. 7 n.1, p. 75-82, 2014.

VARGAS, R.R.; MACHADO, M.C.; SILVA, M.A.; ENGELS, T. Uso de sementes de Moringa Oleífera (LAM) no tratamento de efluente têxtil. **Revista Principia**, 33, 37-49, 2017.

VAZ, L.G.L.; FAGUNDES-KLEN, M.R.; VEIT, M.T.; 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. **Revista Eclética Química**, v. 35, n. 4, 2010.

VENKATARAMAN, K. **The Chemistry of Synthetic Dyes: The Reactive Dyes**; Academic Press; New York, Vol. III, 1974.

VERMA, A.K.; DASH, R.R.; BHUNIA, P. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. **J. Environ. Manag.** 93, p.154-168, 2012.

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 oleifera seed as a natural adsorbent for wastewater treatment. **Water Air Soil Pollut.** n. 206, p. 273 281, 2010.

VILASECA, M.; LÓPEZ-GRIMAU, V.; GUTIÉRREZ-BOUZÁN, C. Valorization of waste obtained from oil extraction in Moringa oleifera seeds: coagulation of reactive dyes in textile effluents. **Materials (Basel)** 7, 6569–6584, 2014.

WANG, B.; WANG, W.; HAN, H.; HU, H.; ZUANG, H. Nitrogen removal and simultaneous nitrification and denitrification in a fluidized bed step-feed process. **Journal of Environmental Sciences**, 24, p. 303–308, 2012.

WANG, J.P.; CHEN, Y.Z.; GE, X.W.; YU, H.Q. Optimization of coagulation–flocculation process for a paper-recycling wastewater treatment using response surface methodology. **Colloids and Surfaces A: Physico chemical and Engineering Aspects**, v. 302, p. 204–210, 2007.

WATANABE, Y. Flocculation and me. **Water Research**, v. 114, p. 88-103, 2017.

WEIHERMANN, E.; VIGOLO, E.; OLIVEIRA, K.A.S.H.P.; YOSHINO, J.I.; MORAES, A.C. **Cloreto férrico e sulfato de alumínio**: importância dos coagulantes/floculantes no tratamento de efluentes galvânicos. Centro Universitário SOCIESC – UNISOCIESC, 2009.

WEINER, R.F.; MATTHEWS, R. **Environmental Engineering**. Burlington: Butterworth-Heinemann. 4ed. 2003.

WOLF, G.; SCHNEIDER, R.M.; BONGIOVANI, M.C.; ULIANA, E.M.; AMARAL, A.G. Application of coagulation/Flocculation Process of Dairy Wastewater from Conventional Treatment Using Natural Coagulant for Reuse. **Chemical Engineering Transactions**, v. 43, 2015.

WU, T.Y.; MOHAMMAD, A.W.; LIM, S.L.; LIM, P.N.; HAY, J.X.W. Recent advances in the reuse of wastewaters for promoting sustainable development. In: Sharma, S.K., Sanghi, R. (Eds.), **Wastewater Reuse and Management**. Springer, Netherlands, p. 47–103, 2013.

YARAHMADI, M.; HOSSIENI, M.; BINA, B.; MAHMOUDIAN, M.H.; NAIMABADIE, A.; SHAHSAVANI, A. Application of Moringa oleifera seed extract and polyaluminum chloride in water treatment. **World Appl. Sci. J.** 7, 962–967, 2009.

YIN, C-Y. Emerging usage of plant-based coagulants for water and wastewater treatment. **Process Biochem**, 45, p.1437–1444, 2010.

ZANELLA, C.; LUZZI, D.; BARICHELO, R. Análise da Gestão dos Tratamentos de Efluentes Líquidos Gerados pelos Pequenos Abatedouros de Suínos de Chapecó-SC. **Revista Eletrônica Sistemas & Gestão**, v. 13, n.1, pp. 10-24, 2018.

ZEMMOURI, H.; DROUCHE, M.; SAYEH, A.; LOUNICI, H.; MAMERI, N. Coagulation flocculation test of Keddara's water dam using chitosan and sulfate aluminium. **Procedia Engeneering**, 33, 254–260, 2012.

ZONTA, J.P.; ARAUJO, E.F.; ARAUJO, R.F.; DIAS, L.A.S. Diferentes tipos de secagem: Efeitos na qualidade fisiológica de sementes de pinhão manso. **Revista Brasileira de Sementes**, v. 33, n. 4, p. 721-731, 2011.