

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

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE BIONANOPARTÍCULAS NA COAGULAÇÃO
E SEU EFEITO ECOTOXICOLÓGICO NA TRATABILIDADE DE EFLUENTE
DA INDÚSTRIA FRIGORÍFICA**

ALINE DOS SANTOS ANTUNES

TOLEDO – PR – BRASIL

Março de 2020

ALINE DOS SANTOS ANTUNES

AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE BIONANOPARTÍCULAS NA COAGULAÇÃO E
SEU EFEITO ECOTOXICOLÓGICO NA TRATABILIDADE DE EFLUENTE DA
INDÚSTRIA FRIGORÍFICA

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

Orientador: Prof. Dra. Márcia Regina Fagundes Klen
Coorientador: Prof. Dra. Cleide Viviane Buzanello Martins

Toledo, PR – Brasil

Março – 2020

Ficha de identificação da obra elaborada através do Formulário de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da Unioeste.

Antunes, Aline dos Santos

Avaliação da eficiência de bionanopartículas na coagulação e seu efeito ecotoxicológico na tratabilidade de efluente da indústria frigorífica / Aline dos Santos Antunes; orientador(a), Márcia Regina Fagundes Klen; coorientador(a), Cleide Viviane Buzanello Martins, 2020. 76 f.

Dissertação (mestrado), Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus de Toledo, Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2020.

1. Efluente da indústria frigorífica. 2. Coagulação/floculação. 3. Moringa oleifera. 4. Bionanopartículas. I. Klen, Márcia Regina Fagundes . II. Martins, Cleide Viviane Buzanello . III. Título.

Agradecimentos

Agradeço a Deus por ter me concedido esta oportunidade, e ser minha fonte de força e coragem nos momentos difíceis.

Ao meu esposo Jakson, pelos sábios conselhos, apoio e paciência.

Aos meus pais Irineu e Rosangela, por me ensinarem valores fundamentais para a vida, e à minha irmã Fernanda pelo carinho e amizade.

À minha orientadora Dra. Márcia Regina Fagundes Klen, pela confiança depositada em mim, pelas palavras de motivação e pelo direcionamento ao longo desta pesquisa.

À minha coorientadora Dra. Cleide Viviane Buzanello Martins, pela paciência e dedicação. Seus valiosos ensinamentos foram vitais para a concretização deste trabalho.

À Ma. Carina Contini Triques, pela amizade, preocupação, e benevolência ao compartilhar seu conhecimento.

Ao Dr. Paulo Vanderlei Sanches, pelas contribuições primordiais durante a etapa inicial da pesquisa.

Às colegas Carolina e Marcella, pelo carinho e apoio.

Aos colegas e colaboradores da Unioeste, pelo suporte ofertado durante o andamento das atividades práticas e teóricas.

À empresa que colaborou com o fornecimento de água residuária para a realização desta pesquisa.

Ao CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pelo apoio financeiro.

E a todos que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento desta dissertação.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE TABELAS	vi
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	vii
RESUMO	viii
ABSTRACT	x
1. Introdução.....	1
2. Revisão Bibliográfica	3
2.1 Água doce superficial	3
2.2 Águas residuais industriais	3
2.2.1 Ecotoxicidade de águas residuais.....	4
2.3 Efluente da indústria frigorífica	5
2.4 Coagulação/Floculação	6
2.4.1 Coagulantes inorgânicos	7
2.4.2 Coagulantes naturais	8
2.4.3 <i>Moringa oleífera</i> (MO)	8
2.5 Nanotecnologia	10
2.5.1 Nanopartículas de óxido de ferro (Fe ₃ O ₄).....	11
2.6 Estudos relacionados à <i>Moringa</i> , nanopartículas e bionanopartículas.....	12
2.6.1 <i>Moringa oleífera</i> (MO)	12
2.6.2 Nanopartículas de óxido de ferro	14
2.6.3 Bionanopartículas (BioNPs).....	14
2.7 Estudos para o tratamento do efluente da indústria frigorífica	15
3. Materiais e Métodos	18
3.1 Caracterização da água residuária.....	18
3.2 Preparo dos extratos coagulantes de <i>Moringa oleífera</i>	20
3.3 Avaliação da concentração de <i>Moringa</i>	21
3.4 Síntese das Nanopartículas magnéticas	21
3.5 Preparo das Bionanopartículas (BioNPs)	21
3.6 Cinética de sedimentação.....	22
3.7 Condições experimentais de Coagulação/ Floculação/Sedimentação	22
3.8 Análise da carga microbiana.....	23
3.9 Testes de toxicidade.....	25

3.10 Análise do lodo	26
3.11 Reúso das bionanopartículas.....	27
3.12 Análise Estatística.....	27
4. Resultados e discussões	28
4.1 Caracterização da água residuária.....	28
4.2 Experimentos Preliminares	29
4.2.1 Determinação do sal para extração do coagulante de Moringa.....	29
4.2.2 Determinação da concentração de coagulante	31
4.3 Estudo cinético de sedimentação	33
4.4 Caracterização do efluente tratado.....	37
4.5 Avaliação da carga microbiana.....	39
4.5.1 Mesófilos aeróbios heterotróficos	39
4.5.2 Bolores e leveduras	41
4.6 Avaliação ecotoxicológica	43
4.7 Avaliação do lodo	47
4.8 Reúso das nanopartículas magnéticas.....	48
5. Conclusão	51
6. Sugestões para trabalhos futuros	53
7. Referências	54

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: <i>Moringa oleifera</i> (a) árvore (b) vagens (PRITCHARD et al., 2010).....	9
Figura 3.1: Principais etapas experimentais realizadas no presente estudo	18
Figura 3.2: Sementes de <i>Moringa oleifera</i> com casca e sem casca.....	20
Figura 3.3: Procedimento empregado na análise para contagem total de microrganismos aeróbios mesófilos e bolores e levedura.....	24
Figura 3.4: Distribuição das sementes de alface na placa de Petri	25
Figura 4.1: Remoção de turbidez ao utilizar os sais CaCl_2 e KCl nas diferentes concentrações (0,1; 0,5; 1,0 M) para extração proteica da semente. Legenda: as letras iguais representam tratamentos estatisticamente iguais entre si (95% de confiança).	30
Figura 4.2: Remoção de turbidez obtida com a variação na concentração de coagulante de <i>Moringa</i> extraído com CaCl_2 0,1 M após 60 min de sedimentação. Legenda: as letras iguais representam tratamentos estatisticamente iguais entre si (95% de confiança).....	31
Figura 4.3: Remoção de turbidez para diferentes tratamentos em diferentes tempos de sedimentação. Legenda: Letras diferentes representam tratamentos diferentes entre si estatisticamente (95% de confiança).	34
Figura 4.4: Remoção de $\text{UV}_{254\text{nm}}$ para os diferentes tratamentos em diferentes tempos de sedimentação. Legenda: Letras representam tratamentos diferentes entre si estatisticamente (95% de confiança).....	34
Figura 4.5: Cinética de sedimentação menos espaçada para o tratamento H (500 mg L^{-1} de MO).	36
Figura 4.6: Quantificação de microrganismos mesófilos aeróbios heterotróficos em amostras do efluente bruto, controle e tratado.	40
Figura 4.7: Crescimento celular de microrganismos mesófilos aeróbios heterotróficos após período de incubação, no qual (a) é o efluente controle e (b) é o efluente tratado.....	41
Figura 4.8: Quantificação de bolores e leveduras em amostras do efluente bruto, controle e tratado.	42
Figura 4.9: Crescimento celular de bolores e leveduras após período de incubação, no qual (a) é o efluente controle e (b) é o efluente tratado.....	42
Figura 4.10: Sementes de <i>Lactuca sativa</i> germinadas em uma placa de Petri para uma concentração de efluente aleatória.....	44
Figura 4.11: Análise métrica do hipocótilo e radícula.....	44
Figura 4.12: Comprimento médio dos hipocótilos das alfaces para amostras com diferentes concentrações de efluente tratado e de efluente não tratado	45
Figura 4.13: Comprimento médio das radículas das alfaces para amostras com diferentes concentrações de efluente tratado e de efluente não tratado	45
Figura 4.14: Difratograma obtido para a semente de <i>Moringa</i> , magnetita e lodo gerado após tratamento com bionanopartículas (tratamento B, 10 min de sedimentação).....	48
Figura 4.15: Remoção de turbidez e $\text{UV}_{254\text{nm}}$ para o reuso das nanopartículas com tempo de sedimentação de 10 min.	49
Figura 4.16: Quantidade real de nanopartículas funcionalizadas (com 20 ml do extrato proteico de <i>Moringa</i>) durante os ciclos de reuso.....	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Estudos recentes para o tratamento de efluentes gerados pela indústria de abate e processamento de carnes.....	16
Tabela 3.1: Parâmetros avaliados na caracterização do efluente.....	19
Tabela 3.2: Sais e suas respectivas concentrações utilizadas no preparo de extrato coagulante de Moringa.....	20
Tabela 3.3: Tratamentos utilizados para a avaliação da cinética de sedimentação	22
Tabela 4.1: Caracterização do efluente e comparação com outros estudos.....	28
Tabela 4.2: Caracterização do efluente tratado e remoções obtidas em relação aos ensaios de controle	37
Tabela 4.3: Elementos predominantes no efluente tratado e comparação com o efluente bruto	38
Tabela 4.4: Valores de ICR (Índice de Crescimento Relativo) para diferentes concentrações do efluente bruto (não tratado) e efluente tratado com BioNPs	46

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BioNPs – Bionanopartículas

C/F/S – Coagulação/Floculação/Sedimentação

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio

DRX – Difração de Raio-X

DQO – Demanda Química de Oxigênio

EC – Eletrocoagulação

MO – *Moringa oleífera*

NP – Nanopartícula

NTU – Unidade Nefelométrica de Turbidez

PCA – Ágar Padrão para Contagem

RPM – Rotação por minuto

SDA – Ágar Sabourand Dextrose

ST – Sólidos Totais

SST – Sólidos Suspensos Totais

TXRF – Técnica de Fluorescência de Raio-X por Reflexão Total

UFC – Unidades Formadoras de Colônias

UV – Radiação Ultravioleta

AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE BIONANOPARTÍCULAS NA COAGULAÇÃO E SEU EFEITO ECOTOXICOLÓGICO NA TRATABILIDADE DE EFLUENTE DA INDÚSTRIA FRIGORÍFICA

AUTOR: ALINE DOS SANTOS ANTUNES

ORIENTADOR: PROF. DRA. MÁRCIA REGINA FAGUNDES KLEN

COORIENTADOR: PROF. DRA. CLEIDE VIVIANE BUZANELLO MARTINS

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual do Oeste do Paraná; Rua da Faculdade, 645; CEP: 85903-000 - Toledo - PR, Brasil, defendida em 09 de março de 2020. 64 p.

RESUMO

A indústria de abate de animais e processamento de carnes é responsável por gerar grandes quantidades de efluentes contendo altas cargas de contaminantes. Geralmente, no tratamento desta água residuária são utilizados coagulantes inorgânicos. Porém, coagulantes de fontes naturais vêm se destacando por apresentar vantagens no âmbito econômico e ambiental em relação aos convencionais. Neste contexto, o presente trabalho objetivou avaliar a eficiência do processo de coagulação/floculação/sedimentação utilizando como coagulante natural o extrato proteico da semente de *Moringa oleífera* em associação com nanopartículas magnéticas (bionanopartículas) no tratamento do efluente bruto de uma indústria frigorífica. Inicialmente avaliou-se as remoções de turbidez do efluente ao empregar soluções salinas (KCl e $CaCl_2$) e solução aquosa no preparo do extrato coagulante de Moringa, e em seguida, determinou-se a dosagem de Moringa mais eficiente na remoção do mesmo parâmetro. Após os estudos preliminares, realizou-se a síntese das nanopartículas magnéticas e das bionanopartículas (BioNPs), e definiu-se as melhores condições para o tratamento (massa de nanopartícula utilizada no preparo das BioNPs, dosagem de coagulante e tempo de sedimentação) avaliando as remoções de turbidez e UV_{254nm} . Amostras de efluente bruto e tratado foram empregadas nas análises da carga microbiana e de fitotoxicidade com o bioindicador *Lactuca sativa*. Também, avaliou-se a eficiência do processo após o reúso das nanopartículas. No estudo preliminar identificou-se que a solução 0,1 M de $CaCl_2$ e a dosagem de 750 mg L⁻¹ de Moringa foram os mais eficientes na remoção de turbidez (91,38%). Para o uso das BioNPs determinou-se as melhores condições sendo de 60 mg de

nanopartículas, dosagem de 500 mg L⁻¹ de BioNPs e 10 minutos de sedimentação sob influência de um campo magnético externo (remoções de 96,14% de turbidez e 43,63% de UV_{254nm}). O uso das BioNPs possibilitou a diminuição do tempo de sedimentação de 2,33 h para 10 min em relação à Moringa. Após o tratamento, foram observadas elevadas remoções na carga microbiana do efluente. Além disso, o efluente tratado não apresentou inibição ao crescimento da planta *Lactuca sativa*. O reúso das nanopartículas se mostrou eficiente, pois, após três ciclos de regeneração observou-se uma baixa variação na remoção de turbidez e de UV_{254nm}. Conclui-se que as BioNPs são eficientes para o tratamento primário do efluente da indústria frigorífica, e adicionalmente, apresentam vantagens como, a redução da carga microbiana, reaproveitamento das nanopartículas e a não toxicidade.

EVALUATION OF BIONANOPARTICLES EFFICIENCY IN COAGULATION AND ITS ECOTOXICOLOGICAL EFFECT ON THE TREATABILITY OF A SLAUGHTERING INDUSTRY EFFLUENT

AUTHOR: ALINE DOS SANTOS ANTUNES

SUPERVISOR: PROF. DRA. MÁRCIA REGINA FAGUNDES KLEN

CO SUPERVISOR: PROF. DRA. CLEIDE VIVIANE BUZANELLO MARTINS

Master Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; Western Paraná State University; Rua da Faculdade, 645; CEP: 85903-000 - Toledo - PR, Brazil, presented on March, 9th 2020. 64 p.

ABSTRACT

The animal slaughter and meat processing industry is responsible for generating large quantities of effluents containing high loads of contaminants. Usually, in the treatment of this wastewater, inorganic coagulants are used. However, coagulants from natural sources have stood out for presenting advantages in the economic and environmental scope compared to conventional ones. In this context, the present study aimed at evaluating the efficiency of the coagulation/flocculation/sedimentation process using the protein extract of the Moringa seed as a natural coagulant in association with magnetic nanoparticles (bionanoparticles) in the treatment of the raw effluent of a poultry and pork slaughtering and processing industry. Initially, effluent turbidity removal was evaluated when employing saline solutions (KCl and CaCl₂) and aqueous solution in the preparation of the Moringa coagulant extract, and, after that, it was determined the most efficient Moringa dosage in the removal of the same parameter. After the preliminary studies, magnetic nanoparticles and bionanoparticles (BioNPs) were synthesized, and the best conditions for the treatment were defined (mass of nanoparticles used in the BioNPs preparation, coagulant dosage and sedimentation time) evaluating the turbidity and UV_{254nm} removal. Samples of the raw effluent and the treated one were employed in the microbial load and phytotoxicity with the *Lactuca sativa* bioindicator. Also, the efficiency of the process was evaluated after the reuse of the nanoparticles. In the preliminary study it was identified that the 0.1 M CaCl₂ solution and the 750 mg L⁻¹ dosage of Moringa were the most efficient in removing turbidity

(91.38%). For the BioNPs use, the best conditions were determined being 60 mg of nanoparticles, 500 mg L⁻¹ of BioNPs and 10 minutes of sedimentation under the influence of an external magnetic field (96.14% turbidity removals and 43.63% UV_{254nm} removals). The use of BioNPs enabled the reduction of the sedimentation time from 2.33 h to 10 min in comparison to Moringa. After the treatment, it was observed high removals of the microbial load of the effluent. In addition, the treated effluent did not inhibit the growth of the *Lactuca sativa* plant. The reuse of the nanoparticles proved to be efficient, since, after three regeneration cycles, there was a low variation in the removal of turbidity and UV_{254nm}. It is concluded that the BioNPs are efficient for the primary treatment of the slaughterhouse effluent, and additionally, they present advantages such as the reduction of the microbial load, reuse of the nanoparticles and non-toxicity.

1. Introdução

A água doce superficial não é um recurso ilimitado, ela representa a menor fração de água do planeta ao mesmo tempo em que é a forma mais utilizada para as atividades antrópicas, e a que mais está susceptível à poluição (ALENCASTRO, 2016).

Um dos principais motivos da degradação dos recursos hídricos superficiais é a descarga de águas residuais no meio ambiente sem tratamentos apropriados, especialmente em países menos desenvolvidos (WWAP, 2017).

A produção de alimentos, principalmente de carnes é uma das atividades que mais consome água no mundo todo, portanto, é responsável pela geração de grandes volumes de efluentes (WEETMAN, 2019). A água residuária da indústria de abate e processamento de carnes é conhecida por conter altas cargas de poluentes, sendo indispensável o tratamento deste efluente (PACHECO, 2006a).

A coagulação/floculação é um dos processos fundamentais utilizados no tratamento de águas residuais. Este é responsável pela remoção de partículas coloidais suspensas, geralmente constituídas de matéria orgânica e inorgânica finamente dividida e microrganismos (RICHTER & AZEVEDO NETTO, 2003). Os coagulantes atuam na redução das forças repulsivas das partículas em suspensão, possibilitando a formação de aglomerados com peso suficiente para que possam sedimentar (RICHTER & AZEVEDO NETTO, 2003).

Atualmente, os coagulantes mais empregados na coagulação são os sais de alumínio ou ferro, porém, o uso destes apresentam algumas desvantagens, como, a geração de grandes quantidades de lodo, alteração no pH da água tratada, altos custos de aquisição do produto químico, toxicidade do lodo gerado e da água tratada (OLADOJA et al., 2017).

Em contrapartida, os coagulantes de origens naturais, principalmente de plantas, não são corrosivos, não apresentam alta toxicidade, não alteram o pH da água tratada, podem ser acessíveis em regiões com baixos recursos e geram menor quantidade de lodo (CHOY et al., 2014).

Entre as plantas que apresentam efeito coagulante, a *Moringa oleífera* (MO) se destaca. Devido à pouca tecnologia empregada na produção do coagulante de Moringa e a viabilidade do cultivo da planta em regiões áridas e tropicais (sendo estas geralmente as

regiões mais afetadas pela falta de água e de saneamento) entende-se que o emprego deste coagulante pode ser um escape aos problemas socioeconômicos e ambientais (FRIGHETTO et al., 2007).

Ainda, a eficiência do coagulante da MO pode ser potencializada quando associado à nanopartículas magnéticas dando origem à bionanopartículas (BioNPs). As BioNPs atuam significativamente na diminuição do tempo de sedimentação da água tratada através da ação de um campo magnético externo (MATEUS et al., 2018).

Na literatura encontram-se diversos estudos utilizando MO como coagulante no tratamento de águas superficiais e sintéticas, porém há escassez de trabalhos com efluentes reais industriais contendo altos valores de turbidez. Além disso, apesar da MO ser amplamente estudada, pesquisas relacionadas à redução da carga microbiana após o tratamento primário de um efluente, e também, os efeitos toxicológicos deste coagulante sob um efluente tratado são extremamente escassas, principalmente quando se avalia a MO associada à nanopartículas.

Desta forma, o presente trabalho tem como objetivo estudar o processo de coagulação/ floculação/sedimentação no tratamento primário do efluente da indústria de carnes utilizando como coagulante nanopartículas magnéticas funcionalizadas com extrato de Moringa. Para atingir este objetivo, foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- Caracterizar o efluente da indústria de abate e processamento de aves e suínos.
- A partir da análise de redução de turbidez do efluente, determinar a solução a ser utilizada no preparo do extrato coagulante da semente de Moringa, sendo solução aquosa, ou solução salina de KCl e de CaCl₂ em diferentes concentrações.
- Determinar a dosagem do extrato coagulante de Moringa mais eficiente para a remoção de turbidez.
- Realizar a síntese das nanopartículas magnéticas e das bionanopartículas.
- Determinar as melhores condições para o tratamento com bionanopartículas na remoção dos parâmetros turbidez e UV_{254nm}.
- Avaliar a remoção da carga microbiana no efluente após o tratamento.
- Avaliar a ecotoxicidade do efluente tratado com bionanopartículas.
- Avaliar a eficiência do reúso das nanopartículas.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Água doce superficial

A água é o recurso mais abundante da Terra e indispensável à manutenção da vida. Porém, apesar do ciclo hidrológico manter a quantidade total de água praticamente constante no planeta, a sua distribuição não é homogênea, sendo que a água doce representa apenas aproximadamente 3% do total de água disponível (VON SPERLING, 2005; ESTEVES, 2011).

A quantidade de água doce superficial é ínfima mesmo em relação à quantidade de água doce subterrânea, por isso, há uma maior preocupação com a preservação deste recurso, que além de representar a menor fração está mais sujeito a contaminações (VON SPERLING 2005).

As águas doces superficiais são as mais utilizadas para suprir as necessidades humanas devido à sua facilidade de acesso, na forma de rios, lagos e lagoas (WHATELY & CAMPANILI, 2016). Estes ecossistemas proporcionam diversas atividades, algumas até insubstituíveis à humanidade, como a geração de energia elétrica, dessedentação de animais, navegação e abastecimento de água potável para residências e indústrias (ALLAN & CASTILLO, 2007).

Porém, a disponibilidade de água doce superficial vem sendo prejudicada devido à sua degradação. O aumento demasiado das atividades antrópicas aliado à falta de infraestrutura e de recursos financeiros faz com que a descarga de águas residuais não tratadas seja uma prática comum em muitos países. Apesar de todos os avanços tecnológicos ocorridos nas últimas décadas, atualmente estima-se que mais de 80% das águas residuais do mundo são destinadas ao meio ambiente sem tratamento adequado, descarregadas principalmente em córregos e rios (WWAP, 2017).

2.2 Águas residuais industriais

Segundo o “*World Water Assessment Programme*”, além de causar impactos negativos sobre o meio ambiente, o lançamento de águas residuais não tratadas na natureza pode ser responsável por efeitos nocivos à saúde humana (WWAP, 2017).

Segundo Telles (2013), os efluentes industriais podem inicialmente ser classificados como orgânicos e inorgânicos. Os inorgânicos são definidos principalmente por conter alguns metais, enquanto os orgânicos apresentam elevadas quantidades de matéria biodegradável, como é o caso das indústrias alimentícias.

De maneira geral, os efluentes líquidos industriais são constituídos de uma mistura muito complexa, pois, apresentam em sua composição inúmeras substâncias, cujas características e níveis podem variar muito dependendo da fonte poluidora, como indústrias do setor químico, alimentício, têxtil, farmacêutico, entre outros (DEZOTTI, 2008; MACKENZIE & SUSAN, 2016).

2.2.1 Ecotoxicidade de águas residuais

Sabe-se que, mesmo após passar pelos processos convencionais nas estações de tratamento, as águas residuárias podem apresentar alguns compostos tóxicos em sua composição, e assim, comprometer o desenvolvimento dos organismos presentes no ecossistema onde foram lançadas (JIN et al., 2007).

Por se tratar de misturas complexas, a avaliação apenas de parâmetros físicos e químicos não é suficiente para indicar o potencial tóxico dos efluentes sobre organismos vivos, sendo o uso de bioindicadores extremamente importante para a avaliação de possíveis impactos dos efluentes sobre o meio ambiente (AGUIAR et al., 2016).

Apesar das plantas serem extremamente importantes para os ecossistemas aquáticos, avaliações dos efeitos tóxicos sobre as plantas são mais escassos do que para animais (YAN et al., 2015). O efeito tóxico de uma substância sobre o organismo vegetal pode ser evidenciado através da inibição da germinação das sementes e também pela inibição do crescimento das radículas das plantas (PINO et al., 2016).

A *Lactuca sativa* é uma das plantas empregadas como bioindicador nos ensaios de toxicidade. Esta planta apresenta rápida resposta tanto para soluções concentradas quanto para soluções diluídas do efluente (PALÁCIO et al., 2009).

2.3 Efluente da indústria frigorífica

A produção de alimentos é uma das principais responsáveis pelo elevado consumo de água no mundo todo, sendo a carne o alimento que merece destaque neste quesito (WEETMAN, 2019).

No Brasil, estima-se que o consumo de água nas indústrias frigoríficas seja de 2500 L por cabeça de bovinos, 1200 L de água por cabeça de suínos e de 14 L de água por cabeça de frangos (TELLES, 2013).

Conforme Pacheco (2006a), 80 a 95% da água consumida em frigoríficos é descarregada como efluente líquido. Segundo o autor, o processo que mais influencia na quantidade de água residual é a lavagem dos equipamentos, utensílios e salas.

Uma prática comum neste tipo de indústria é o descarte de resíduos orgânicos sólidos diretamente na linha de efluente líquido, onde os resíduos estão sujeitos a turbulências, impactos mecânicos, aquecimento, entre outros, que ocasionam a sua fragmentação aumentando a quantidade de carga orgânica em suspensão (PACHECO et al., 2006b).

O efluente gerado pelo abate e processamento de carnes apresenta um grande potencial poluidor por conter em sua composição altos teores de substâncias orgânicas, sólidos, nutrientes (principalmente fósforo e nitrogênio) e gorduras (MEES et al., 2009). Ainda, este efluente pode conter compostos químicos, dado que, na etapa de higienização e sanitização de salas, equipamentos e utensílios são utilizados inúmeros produtos, como, detergentes, alcalinizantes, surfactantes entre outros (FELLOWS, 2019).

Dadas as características do efluente, é indispensável a realização de tratamentos que visem a diminuição dos contaminantes gerados nestas indústrias. Abaixo são descritas as principais etapas de um processo convencional de tratamento de efluentes, as quais, são geralmente aplicadas na indústria frigorífica.

-Tratamento primário: etapa na qual materiais grosseiros podem ser removidos por grades e peneiras. Os sólidos coloidais podem ser removidos após sedimentação realizada com a ajuda dos processos de coagulação e floculação, e os materiais flutuantes podem ser removidos com um dispositivo escumador (MANAHAN, 2013).

-Tratamento secundário: o principal objetivo deste tratamento é a remoção da matéria orgânica dissolvida e em suspensão remanescente do tratamento anterior, geralmente um

processo biológico no qual microrganismos são responsáveis pela oxidação da matéria orgânica (ROCHA et al., 2009).

-Tratamento terciário: processos alternativos como adsorção com carvão ativado, osmose reversa e desinfecção, empregados na remoção de um poluente específico ou complementar a etapa anterior para remoção de compostos orgânicos dissolvidos, nutrientes, organismos patogênicos entre outros (ROCHA et al., 2009).

2.4 Coagulação/Floculação

A coagulação é um dos principais processos usados para o tratamento de águas e esgotos. Com o objetivo da clarificação, este processo é fundamental para o aumento da velocidade de sedimentação de contaminantes (FERREIRA FILHO, 2017).

A eficiência da coagulação seguida da floculação influencia na eficiência das etapas posteriores, pois, estes processos visam a redução de partículas coloidais que podem estar relacionadas à cor, turbidez, sabor e odor (HELLER & PÁDUA, 2006).

Um dos principais mecanismos de coagulação é a coagulação por neutralização de cargas, no qual, a dispersão do coagulante em um tanque com mistura rápida ocasiona a formação de espécies hidrolisadas solúveis com cargas positivas que podem adsorver sobre a superfície dos coloides reduzindo as forças repulsivas e permitindo a formação de pequenos aglomerados (HELLER & PÁDUA, 2006; CALIJURI & CUNHA, 2013).

Outro mecanismo de coagulação bastante usual é a coagulação por arraste (ou varredura). Esta ocorre quando as dosagens de coagulante são elevadas, resultando na formação volumosa de precipitados de hidróxidos (géis insolúveis), devido às reações com álcalis presentes. Os géis atraem os coloides (cargas negativas) permitindo o arraste e aglomeração das impurezas (NAIME & SPILKI, 2012; CALIJURI & CUNHA, 2013).

A coagulação também pode ocorrer pela utilização de polieletrólitos sintéticos ou naturais (como polímeros de origem biológica), os quais, contêm longas moléculas poliméricas que apresentam sítios com carga positiva e adsorvem aos coloides (METCALF & EDDY, 2016).

Na coagulação, a determinação da dosagem de coagulante é muito importante, pois dosagens errôneas do coagulante podem levar à reversão da carga superficial das impurezas, diminuindo a eficiência do processo (HELLER & PÁDUA, 2006).

Posteriormente à formação de pequenos aglomerados (coagulação), há uma diminuição da velocidade de mistura, permitindo assim que os aglomerados colidam e se agreguem formando pequenos flocos, os quais, podem ser facilmente removidos (METCALF & EDDY, 2016).

A sedimentação é o processo mais antigo utilizado no tratamento de águas residuais (MACKENZIE, 2017). Também é um dos processos mais baratos utilizados para a retirada dos flocos do efluente (METCALF & EDDY, 2016).

2.4.1 Coagulantes inorgânicos

Algumas das características desejáveis em coagulantes são o seu efeito não tóxico e a presença de cátions (para se alcançar a neutralidade eletrônica, sendo que a maioria dos coloides apresentam cargas negativas) (MACKENZIE & SUSAN, 2016).

A escolha do coagulante é realizada pela análise técnica e econômica para cada tipo de efluente. Os coagulantes mais empregados no tratamento de efluentes industriais são o sulfato de alumínio, o sulfato férrico e o cloreto férrico (MACKENZIE & SUSAN, 2016).

Porém, o uso destes coagulantes gera grandes quantidades de lodo, além de ser um lodo carregado de hidróxidos metálicos não biodegradáveis, que são prejudiciais ao meio ambiente. Também, os coagulantes metálicos podem alterar o pH da água tratada, e apresentar custos de aquisição elevados (OLADOJA et al., 2017).

Outro fator negativo é o residual destes elementos que podem permanecer na água após o tratamento, principalmente o alumínio, sendo que este pode ocasionar diversas doenças, especialmente neurológicas (JÚNIOR & ABREU, 2018).

Segundo Calijuri & Cunha (2013), a utilização de pequenas dosagens de polímeros em adição aos coagulantes inorgânicos é uma prática muito comum e visa a obtenção de flocos maiores. Porém, o uso de polímeros sintéticos no tratamento da água vem sendo discutido como um problema ambiental e de saúde pública, dado o potencial toxicológico e carcinogênico de alguns monômeros (OLADOJA et al., 2017).

2.4.2 Coagulantes naturais

Os coagulantes naturais são basicamente polissacarídeos ou proteínas. O mecanismo de coagulação predominante em polímeros é a adsorção e neutralização de cargas (sorção de particulados com cargas opostas) (YIN, 2010).

A utilização de polímeros orgânicos de origem natural como coagulante apresenta algumas vantagens em relação aos sais metálicos, como, o baixo custo, atuação em um grande intervalo de pH, redução da quantidade de lodo gerado e não toxicidade (CHOY et al., 2014).

Os biocoagulantes possuem outras características desejáveis, como, fácil aplicabilidade, não apresentam variação significativa no pH da água tratada, não são corrosivos e geram resíduos biodegradáveis, podendo ser utilizados no tratamento de água e efluentes como uma opção sustentável (CHOY et al., 2014; OLADOJA et al., 2017).

Porém, segundo Poumaye et al. (2012), uma desvantagem da utilização do coagulante natural, é que este pode favorecer o aumento de matéria orgânica na água tratada, sendo necessário a aplicação de um processo, como a filtração, para remoção desta matéria.

Conforme Yin (2010), a eficiência da ação coagulante já foi provada em diferentes plantas. Segundo o autor, a principal vantagem das plantas em relação aos coagulantes naturais de fontes não vegetais é o seu potencial de produção em massa.

Ainda, o cultivo de plantas para a produção de coagulantes naturais pode atuar de maneira promissora no desenvolvimento econômico de áreas rurais (SALEEM & BACHMANN, 2019).

Conforme Saleem & Bachmann (2019), entre as diferentes plantas estudadas no tratamento de água via coagulação/floculação, a *Moringa oleífera* é uma das que mais se destaca, devido principalmente à sua alta eficiência e por poder ser cultivada em diferentes regiões do mundo.

2.4.3 *Moringa oleífera* (MO)

A *Moringa oleífera* é uma árvore de tamanho médio pertencente à família Moringaceae, sendo uma planta tropical originária da Índia. Possui altos teores de proteínas,

carboidratos, vitaminas A e C, entre outros, sendo que suas folhas, flores e vagens podem ser consumidas (RAMACHANDRAN et al., 1980).

Existem plantações comerciais desta planta no mundo todo. Na Índia estima-se que milhares de hectares são destinados ao cultivo de Moringa (SALEEM & BACHMANN, 2019). No Brasil, onde é popularmente conhecida como lírio branco, a MO encontra-se principalmente na região nordeste, devido sua boa adaptação em locais com baixa pluviometria e clima quente (HELLER & PÁDUA, 2006).

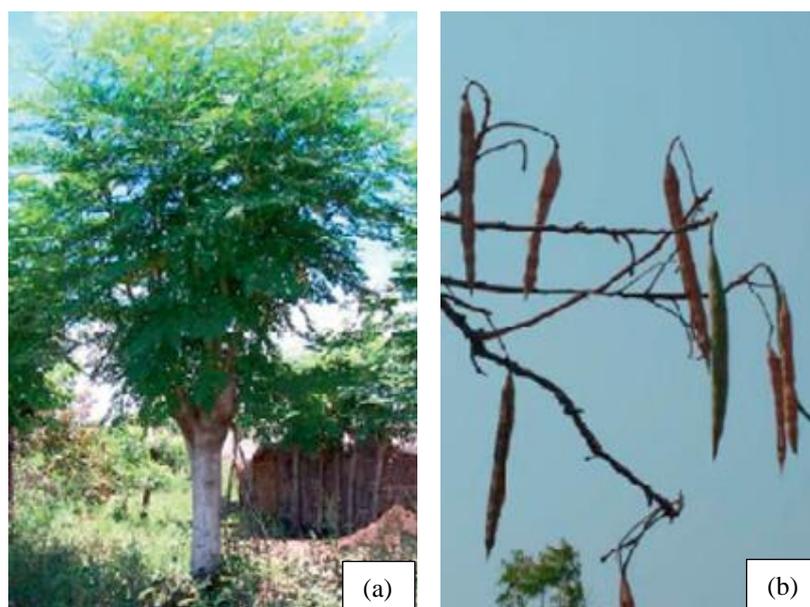


Figura 2.1: *Moringa oleifera* (a) árvore (b) vagens (PRITCHARD et al., 2010)

Esta espécie apresenta virtudes medicinais, dado que quase todas as partes da planta (raízes, folhas, flores e sementes) podem ser aplicadas no tratamento de diversas doenças (RAMACHANDRAN et al., 1980).

Uma das características mais conhecidas da planta é a sua atividade coagulante (HELLER & PÁDUA, 2006). O efeito de coagulação é ocasionado devido aos compostos ativos presentes na semente da planta, basicamente, são proteínas catiônicas solúveis de baixo peso molecular, cujo principal mecanismo de coagulação é a adsorção e neutralização de cargas (NDABIGENGESERE et al., 1995).

Conforme Baptista et al. (2017), possivelmente não apenas um, mas, vários compostos ativos presentes na semente podem ser responsáveis pela coagulação/floculação. Os autores verificaram que a globulina e a albumina representam a maior fração proteica nas

sementes de MO, estas, isoladamente apresentam potencial de coagulação, ao mesmo tempo em que, outras proteínas presentes em menores proporções, como a glutelina e a prolamina não se mostram eficientes para o processo de coagulação.

A extração dos compostos ativos utilizando solução aquosa é eficiente, porém, estudos demonstraram que a extração com solução salina apresenta uma eficiência de coagulação muito superior (OKUDA et al., 1999; MADRONA et al., 2010).

Uma das vantagens do uso da semente como coagulante é a geração de resíduos biodegradáveis, além disso, o uso da MO como coagulante natural no tratamento de águas apresenta benefícios socioeconômicos principalmente em países em desenvolvimento (AL-ANIZI et al., 2014), porém, estudos que busquem uma maior viabilidade e empregabilidade deste coagulante são muito importantes. Uma alternativa promissora seria uso deste coagulante associado à nanotecnologia para a remoção de diferentes poluentes (DOS SANTOS et al., 2018a).

2.5 Nanotecnologia

O início da nanotecnologia foi dado por Richard Feynman em 1959, onde, em uma das suas palestras, transmitiu a ideia de que os novos materiais poderiam ser criados através da manipulação de átomos, desde que respeitadas as leis da natureza. Desde então, inúmeros cientistas vêm se aprimorando nesta arte (CADIOLI & SALLA, 2006).

A nanotecnologia dedica-se aos procedimentos responsáveis por conferir novas funcionalidades à diferentes materiais através do manejo da matéria em escala manométrica (WELLER et al., 2017). Considera-se nanomateriais ou nanopartículas, objetos ou partículas com dimensões entre 1 e 100 nanômetros (METCALF & EDDY, 2016).

Quando associados à polímeros ou resinas, nanopartículas constituem novos materiais chamados nanocompósitos. Nanopartículas e nanocompósitos podem ser empregados de forma satisfatória em diferentes tipos de indústrias, como a química, automotiva e aeronáutica, farmacêutica, entre outras (TOMA, 2004).

Nanomateriais podem apresentar características desejáveis, como alta estabilidade térmica, alta resistência, baixa permeabilidade e até alta condutividade elétrica, fazendo com que o seu emprego seja eminente em produtos como, automóveis, cosméticos, roupas, componentes eletrônicos, purificadores de água, entre outros (MANAHAN, 2013).

Segundo Toma (2004), uma das principais vantagens dos nanomateriais é a sua grande área superficial, dado que, nanopartículas apresentam maior quantidade de átomos ou sítios ativos na superfície, e assim podem aumentar o poder de catálise ou adsorção. Outra vantagem considerada pelo autor é a resistência do material, sendo que, materiais nanométricos bem empacotados conferem maior resistência em relação à materiais constituídos de um aglomerado desordenado de partículas grandes.

Segundo Manahan (2013), apesar da nanotecnologia ser um mercado em ascensão, pouco se sabe sobre os efeitos toxicológicos de muitos nanomateriais. Dado que, devido ao seu tamanho diminuto, nanopartículas podem penetrar nas estruturas biológicas básicas, alterando sua funcionalidade, podendo causar até morte celular (BUZEA et al., 2007).

Por outro lado, existem nanomateriais que não apresentam toxicidade, e alguns que são totalmente benéficos à saúde, como, as nanopartículas utilizadas na absorção de raios ultravioletas no filtro solar, por exemplo (BUZEA et al., 2007).

Dentre os materiais nanométricos, as nanopartículas magnéticas são alvos de estudos devido à sua grande gama de aplicações (KARAAGAC et al., 2010). Os materiais magnéticos que se destacam são aqueles produzidos a partir de metais de transição, como Fe, Co e Ni, principalmente os óxidos de ferro (DA RÓZ et al., 2015).

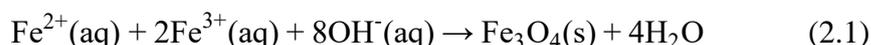
2.5.1 Nanopartículas de óxido de ferro (Fe₃O₄)

No meio ambiente são encontrados diferentes tipos de óxido de ferro, porém, entre os mais comuns e com maior interesse tecnológico está a magnetita (Fe₃O₄) (TEJA & KOH, 2009).

A magnetita é considerada a principal responsável pelas propriedades magnéticas das rochas, ou seja, é o mineral mais magnético existente. Esta, apresenta coloração escura (preta) e contém ambas as espécies iônicas do ferro (II e III). Pode ser encontrada em rochas, e também em organismos vivos, onde serve como instrumento de orientação (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003).

Métodos tais como a microemulsão e sol-gel podem ser empregados na síntese de nanopartículas de óxido de ferro, porém, estes apresentam desvantagens que inviabilizam sua aplicação, como, temperaturas elevadas e uso de solventes orgânicos, sendo o método de coprecipitação um método mais simples e vantajoso (MATEUS et al., 2018).

No método da coprecipitação, a magnetita é sintetizada de maneira imediata sob temperatura ambiente em um meio básico e aquoso contendo os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} . Inicialmente, há a formação de aquocomplexos de ferro hidroxilados devido à hidrólise em meio básico aquoso, em seguida, os complexos sofrem reações de condensação formando redes de óxido de ferro sólido, conforme equação geral abaixo (DA RÓZ et al., 2015).



Segundo da Róz (2015), as nanopartículas magnéticas sintetizadas apresentam estabilidade em meio aquoso ou orgânico. O autor também cita que as suspensões ferrofluido respondem à ação de um campo magnético externo como se fossem uma única fase líquida magnética.

2.5.1.1 Nanopartículas de óxido de ferro funcionalizadas com Moringa (Bionanopartículas)

Em algumas aplicações, a superfície da nanopartícula de ferro necessita de um tratamento adicional a fim de conferir funcionalidades à partícula, ou, simplesmente para melhorar sua estabilidade (JADHAV et al., 2014).

Polímeros são geralmente empregados na funcionalização, pois apresentam moléculas com grupos funcionais capazes de interagir com a superfície da nanopartícula magnética (JADHAV & BONGIOVANNI, 2012; HAMEED et al., 2018).

Segundo Okoli et al. (2012) nanopartículas magnéticas apresentam forte interação com as proteínas presentes na semente da MO. De acordo com os autores, a proteína é capaz de manter sua funcionalidade mesmo depois de adsorvidas à superfície da nanopartícula.

2.6 Estudos relacionados à Moringa, nanopartículas e bionanopartículas

2.6.1 *Moringa oleífera* (MO)

Conforme Al-Asmari et al. (2015), extratos da folha e da casca da MO apresentam atividade anticâncer, podendo ser empregados no desenvolvimento de novos medicamentos para o tratamento desta doença. Outra doença que pode ser beneficiada pelo tratamento com extrato aquoso da folha da MO é a diabetes (YASSA & TOHAMY, 2014).

Ainda, as flores da MO apresentam uma potente atividade anti-inflamatória e são fontes de antioxidantes naturais (ALHAKMANI et al., 2013). Estas características também foram encontradas no extrato da semente, o qual pode auxiliar positivamente no tratamento e prevenção de úlceras em ratos (KIM et al., 2017).

Além do desempenho na área terapêutica, a planta apresenta outras aplicações interessantes. Conforme Mofijur et al. (2014) e Rashed et al. (2016), o óleo bruto da semente da MO pode ser empregado na produção de biodiesel. Ainda, segundo Kayode & Afolayan (2015), devido à sua não toxicidade, o óleo pode ser estudado para usos como conservante alimentar, fragrância para cosméticos, agente antioxidante entre outros.

Elrys et al. (2018) avaliaram a aplicação do extrato aquoso da semente da MO na irrigação de uma plantação de batatas, e identificaram reduções na contaminação dos tubérculos por metais pesados provenientes da adição de fertilizantes fosfatados.

Outra aplicação da MO com muito potencial a ser explorado é o seu uso como agente bactericida. Dado que, a atividade antimicrobiana já foi identificada em diferentes partes da planta, como, nas sementes (SHEBEK et al., 2015; DASGUPTA et al., 2016), na casca da semente (ARORA & ONSARE, 2014), na raiz (RAJ et al., 2011), nas folhas (ABDALLAH, 2016) e no óleo das sementes (LALAS et al., 2012).

O principal emprego da MO está relacionado ao processo de coagulação. O uso do extrato da semente como coagulante natural já apresentou boa eficiência para o tratamento primário de águas superficiais (BAPTISTA et al., 2015; CAMACHO et al., 2017; ADESINA et al., 2019), água residual da indústria de laticínios (FORMENTINI-SCHMITT et al., 2013), água residual da indústria manipueira (SUHARTINI et al., 2013), água residual da indústria têxtil (BEDEKAR et al., 2016; DOTTO et al., 2019), entre outros.

Em relação à toxicidade, sabe-se que os extratos das flores, folhas, sementes e raízes podem ou não apresentar toxicidade, dependendo principalmente das suas concentrações (KASOLO et al., 2011; ROLIM et al., 2011; ROCHA-FILHO et al., 2015; ALABI et al., 2017). Porém, os efeitos tóxicos de águas residuárias tratadas com MO são pouco conhecidos.

2.6.2 Nanopartículas de óxido de ferro

Segundo Tomitaka et al. (2009), nanopartículas de óxido de ferro apresentam baixa toxicidade e são biocompatíveis para aplicações na área da biomedicina, podendo atuar como agentes de contraste para ressonância magnética e como fonte de calor para hipertermia no tratamento do câncer, por exemplo.

Estudos mostram que a combinação das nanopartículas de óxido de ferro com outros materiais como óxido de grafeno reduzido (KHOH & HONG, 2013) e nanotubos de carbono (KIM & PARK, 2011) apresentam boas propriedades eletroquímicas com potencial aplicação como materiais de eletrodo para supercapacitores.

Outra propriedade interessante das nanopartículas de óxido de ferro que pode ser amplamente explorada é a sua atividade antimicrobiana, pois, sabe-se que nanopartículas de ferro são eficientes na inativação de microorganismos como *Escherichia coli* (LEE et al., 2008) e *Pseudomonas aeruginosa* PA01 (PARK et al., 2011).

Visando o tratamento de águas superficiais e residuais, nanopartículas de magnetita foram avaliadas como material adsorvente de corante Reativo Preto 5 (RB5). Segundo os autores, o alto poder de magnetismo das nanopartículas permite a sua reutilização por até dez ciclos mantendo uma eficiência de remoção de 90% (CHANG & SHIH, 2018).

Nanopartículas de magnetita modificadas com poliacrilamida foram empregadas para a adsorção de cromo em águas residuais. Segundo os autores, a adsorção do contaminante pelas nanopartículas seguiu um modelo cinético de pseudo-segunda ordem e tempo de equilíbrio de 40 minutos com máxima adsorção de 35,186 mg g⁻¹, os autores enfatizam que o emprego deste material como adsorvente de cromo além de ser eficiente é econômico (LAN et al., 2014).

2.6.3 Bionanopartículas (BioNPs)

Na literatura encontram-se poucas aplicações para nanopartículas de óxidos de ferro funcionalizadas com MO. Triques et al. (2020) avaliaram o uso destas bionanopartículas para o tratamento da água residuária da indústria de laticínios e verificaram altas remoções de turbidez. Os autores também identificaram que o efluente tratado com BioNPs não apresentou toxicidade ao crescimento do bioindicador *Lactuca sativa*.

Dos Santos et al. (2018b) e Mateus et al. (2018) também observaram altas remoções de turbidez e cor ao utilizar as bionanopartículas magnéticas como coagulante para o tratamento de água de abastecimento.

Katata-Seru et al. (2018) verificaram que a combinação de nanopartículas de ferro com o extrato de semente de Moringa é eficiente na adsorção e remoção de nitrato presente em águas superficiais.

Ainda segundo Katata-Seru et al. (2018), nanopartículas de ferro preparadas com extrato da semente de Moringa apresentam uma excelente atividade antimicrobiana, demonstrando uma maior zona de inibição ao crescimento de *Escherichia Coli* em relação aos antibióticos Ampicilina, Gentamicina, Eritomicina e Vancomicina.

2.7 Estudos para o tratamento do efluente da indústria frigorífica

Conforme já citado anteriormente, a indústria de abate e processamento de carnes é responsável pela geração de grandes quantidades de efluente, o qual, é conhecido pelas altas cargas de poluentes. Desta forma, a água residuária da indústria frigorífica é alvo de estudos que buscam métodos alternativos para a redução de contaminantes, alguns destes estudos estão listados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Estudos recentes para o tratamento de efluentes gerados pela indústria de abate e processamento de carnes.

Tratamento	Remoções	Referências
Eletro-Fenton (Utilizando diferentes materiais anódicos: Ti-RuO ₂ , Ti-PdPtOx e BDD - borodiamantes dopados)	<ul style="list-style-type: none"> • 83,5% de DQO (Ti-RuO₂) • 77,9% de DQO (Ti-PdPtOx) • 74,3% de DQO (BDD) 	(PARAMO-VARGAS et al., 2015)
Coagulação/ Floculação/ Sedimentação (Utilizando como coagulante a semente de algodão preparada com solução salina, solução aquosa e em pó)	<ul style="list-style-type: none"> • 32,5 % de turbidez (sol. aquosa) • 41,1 % de turbidez (sol. salina) • 43,5 % de turbidez (pó) 	(WERBERICH et al., 2016)
Eletrocoagulação	<ul style="list-style-type: none"> • 95,48% de DQO 	(ERYURUK et al., 2018)
Tratamento Biológico (Utilizando um lodo ativado com uma mistura de microrganismos para o tratamento de efluente do abate de aves e suínos)	<ul style="list-style-type: none"> • 40% de DBO₅ (suínos) • 16% de DBO₅ (aves) • 72% de SST (suínos) • 75% de SST (aves) • 30% de turbidez (suínos) • 3% de turbidez (aves) 	(ALEXA et al., 2018)
Sistema de Eletrocoagulação e Eletroflotação	<ul style="list-style-type: none"> • 85% de DQO • 99% de cor • 99% de turbidez. 	(PAULISTA et al., 2018)

Ainda, para o tratamento de coagulação/floculação/sedimentação Arias-Hoyos et al. (2017) avaliaram o uso de uma solução salina (NaCl) da semente de Moringa como coagulante natural. A dosagem ótima de coagulante determinada pelos autores foi de 7500 mg L⁻¹ com remoções aproximadas de 87% e 80% para cor e turbidez respectivamente.

Percebe-se que os estudos relacionados a tratamentos alternativos para o efluente da indústria de carnes avaliam a remoção de parâmetros físico-químicos principalmente turbidez e DQO. Porém, estudos relacionados à remoção da carga microbiana são

extremamente raros para este efluente. Sabe-se que águas residuais podem conter milhões de microrganismos, entre eles, fungos, vírus, coliformes e estreptococos, os quais podem ocasionar doenças em humanos e comprometer a estabilidade dos ecossistemas aquáticos (PELCZAR JR et al., 1997).

Além disso, estudos que avaliam se a aplicação de um determinado tratamento apresenta algum efeito nocivo sobre o ecossistema no qual o efluente será lançado são praticamente inexistentes para este efluente.

Desta forma, além de determinar as melhores condições para o tratamento primário do efluente da indústria frigorífica, este trabalho tem por finalidade avaliar a redução da carga microbiana e investigar se a água residuária tratada com bionanopartículas magnéticas apresenta efeitos tóxicos sobre o crescimento do bioindicador *Lactuca sativa*.

3. Materiais e Métodos

A Figura 3.1 mostra as principais etapas experimentais realizadas no presente estudo. Um estudo preliminar foi realizado a fim de determinar a solução salina mais eficiente para a extração proteica das sementes de MO através da remoção de turbidez do efluente. Além disso, determinou-se a concentração de coagulante de MO mais eficaz, e esta concentração foi utilizada como um referencial para a etapa do estudo cinético.

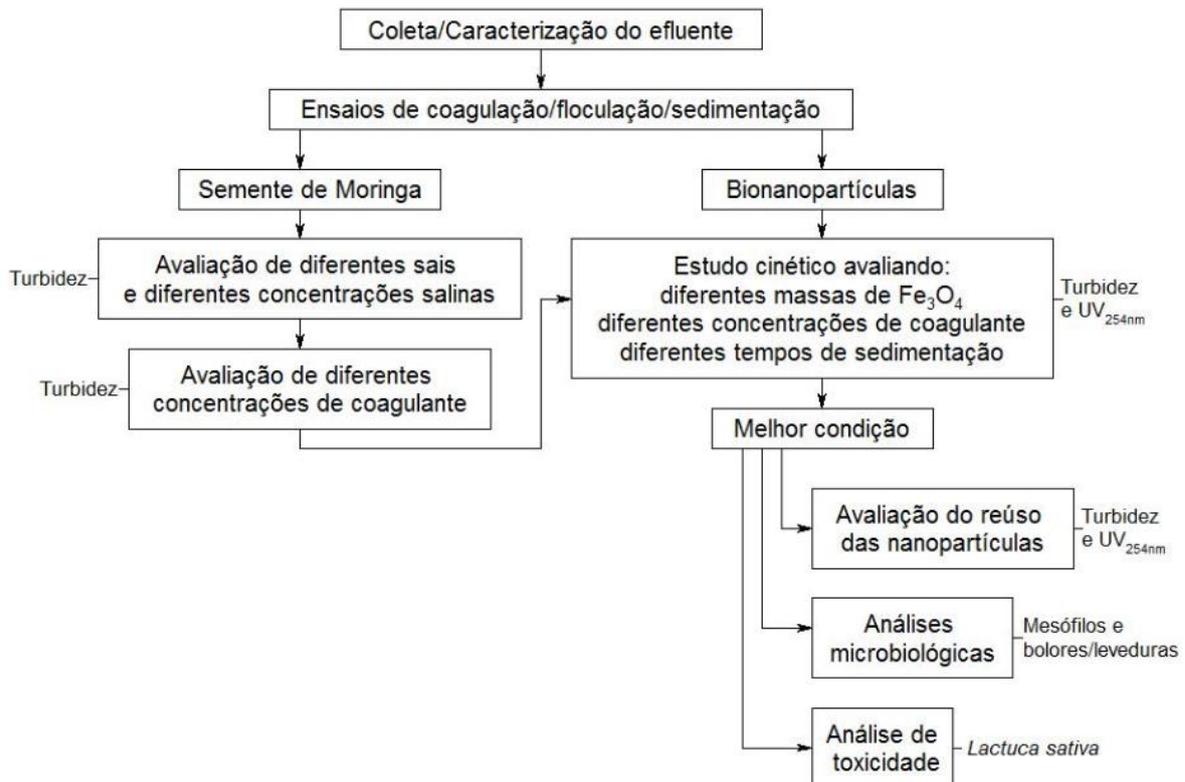


Figura 3.1: Principais etapas experimentais realizadas no presente estudo

3.1 Caracterização da água residuária

A água residuária utilizada nos experimentos foi coletada em uma típica indústria de abate/processamento de aves e suínos do estado do Paraná/Brasil. As amostras coletadas eram compostas de águas residuárias provenientes dos processos industriais, inclusive da higienização.

A coleta da água residuária foi realizada em uma calha coletora anterior à entrada para o tratamento primário. Após a coleta, o efluente foi homogeneizado, fracionado em

galões de polipropileno e armazenado sob condições de congelamento. Quando necessária a utilização os galões foram descongelados a temperatura ambiente.

A coleta foi realizada em dois dias distintos. A primeira (Lote 1) foi utilizada para o estudo da determinação das melhores condições para o tratamento. E posteriormente, coletou-se o Lote 2, o qual, foi empregado nos estudos microbiológicos e ecotoxicológicos.

Para a caracterização da água residuária bruta, realizou-se a análise de nitrogênio total conforme a ISO 7890-1 e EN ISO 11905 (ISO, 1986; SIS, 1998), e os demais parâmetros contidos na Tabela 3.1 foram analisados conforme metodologias descritas em “*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*” (APHA, 1998).

Tabela 3.1: Parâmetros avaliados na caracterização do efluente

Parâmetro	Método ou Equipamento
Cor Verdadeira	Colorímetro PoliControl/ Aqua Color Cor IP 67
Turbidez	Turbidímetro HACH 2100P
pH	pHmetro DIGIMED DM-2
DQO	Espectrofotômetro Shimadzu UV-1800
Nitrogênio Total	KIT Macherey-Nagel
Sólidos Totais	Gravimetria

Também, realizou-se a análise de fluorescência de raio-X por reflexão total (TXRF) a fim de identificar os elementos químicos predominantes na água residuária bruta. Esta análise ocorreu em espectrômetro portátil de bancada Modelo S2 PICOFOX Marca Bruker. Inicialmente, lavou-se os discos de quartzo (portadores de amostras) com 3 soluções de limpeza diferentes sob aquecimento (80°C). Primeiro utilizou-se a solução 10% de RBS por 30 minutos, após utilizou-se solução 10% de Ácido Nítrico por 1 hora e por último, água Milli-Q por 30 minutos. Após secos os discos, pipetou-se 5 µl de silicone no centro dos mesmos, e em seguida pipetou-se 5 µl das amostras sobre o silicone seco. No preparo das amostras foi adicionado 5% de Padrão de Gálio, para padrão interno. Após secas as amostras, os discos foram introduzidos ao equipamento e realizou-se as leituras (ESPINOZA-QUIÑONES et al., 2015).

3.2 Preparo dos extratos coagulantes de *Moringa oleífera*

As sementes de *Moringa oleífera*, Figura 3.2, foram fornecidas pela Universidade Estadual de Maringá – UEM, em parceria com a Universidade Federal de Sergipe.



Figura 3.2: Sementes de *Moringa oleífera* com casca e sem casca

As sementes foram descascadas e selecionadas. Triturou-se 2 g das sementes com 100 mL de solução aquosa ou salina (concentração de MO de 20000 mg L⁻¹), e posteriormente a mistura foi mantida sob agitação magnética por 30 minutos. Filtrou-se a mistura à vácuo e obteve-se o extrato aquoso (mistura filtrada), o qual, foi utilizado imediatamente nos ensaios (MADRONA et al., 2010).

As soluções salinas utilizadas estão descritas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Sais e suas respectivas concentrações utilizadas no preparo de extrato coagulante de Moringa

Sal	Concentração (mol L ⁻¹)		
KCl	1	0,5	0,1
CaCl ₂	1	0,5	0,1
Aquoso	-	-	-

A partir da Equação (3.1), pode-se determinar o volume de coagulante necessário para a concentração de MO desejada durante os tratamentos.

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2 \quad (3.1)$$

Em que: C_1 é a concentração inicial do coagulante de MO (20000 mg L⁻¹), C_2 é a concentração a ser utilizada no tratamento (mg L⁻¹), V_1 é o volume de coagulante a ser utilizado (mL) e V_2 é o volume do efluente a ser tratado (200 mL).

Foram realizados experimentos de coagulação/floculação/sedimentação (C/F/S) e determinou-se o sal e sua respectiva concentração mais eficientes para a remoção de turbidez, estes, foram empregados na sequência dos experimentos. O tempo de sedimentação gravimétrica utilizado foi de 60 minutos e a concentração de coagulante foi de 1250 mg L⁻¹.

3.3 Avaliação da concentração de Moringa

Experimentos preliminares de C/F/S foram realizados a fim de determinar a concentração do coagulante de Moringa mais eficiente para a remoção de turbidez. O tempo de sedimentação gravimétrica foi de 60 minutos, e as concentrações de Moringa avaliadas foram de 500, 750, 1000, 1250, 1500 e 1750 mg L⁻¹ preparadas com a solução salina determinada na etapa anterior. A concentração definida neste tópico serviu como base para o estudo cinético.

3.4 Síntese das Nanopartículas magnéticas

As nanopartículas de Fe₃O₄ (magnetita) foram sintetizadas pelo método de coprecipitação. Pesou-se 2,8 g de FeSO₄ e 1,1 g de Fe(NO₃)₃.9H₂O em um béquer de 100 mL, adicionou-se 10 mL de água destilada e homogeneizou-se em agitador magnético. Posteriormente, para precipitar as nanopartículas adicionou-se 1,2 g de NaOH e deixou-se em agitação por 15 minutos. Formou-se um coprecipitado de cor preta, o qual, foi lavado com água destilada e etanol e seco a 50°C (MATEUS et al., 2018).

Mateus et al. (2018) caracterizaram a magnetita sintetizada por esta metodologia e determinaram o seu tamanho médio sendo de 17 nm.

3.5 Preparo das Bionanopartículas (BioNPs)

As nanopartículas magnéticas sintetizadas foram funcionalizadas adicionando-se 20 mL do extrato proteico da Moringa em 30 ou 60 mg de nanopartículas seguida de homogeneização em ultrassom por 5 minutos e agitação magnética por 1 hora (DOS SANTOS et al., 2018a).

3.6 Cinética de sedimentação

Neste estudo avaliou-se o uso de diferentes massas de nanopartículas (30 e 60 mg) empregadas no preparo das BioNPs, e diferentes dosagens de coagulante (350, 500 e 750 mg L⁻¹). Definiu-se a variação na massa de Fe₃O₄ com a variação da concentração do coagulante como tratamentos específicos, conforme ilustrado na Tabela 3.3. Para cada tratamento, avaliou-se a remoção de turbidez e UV_{254nm} em diferentes tempos de sedimentação (5, 10, 15 e 20 minutos).

Tabela 3.3: Tratamentos utilizados para a avaliação da cinética de sedimentação

Tratamento	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Fe ₃ O ₄ (mg)	60	60	60	30	30	30	0	0	0	60
Dosagem de coagulante (mg L ⁻¹)	350	500	750	350	500	750	350	500	750	0

Para a sedimentação, os recipientes foram colocados sobre ímãs de neodímio, e a sedimentação ocorreu principalmente pela ação da força magnética externa.

Definiu-se o tratamento e o tempo de sedimentação mais eficiente para a remoção dos parâmetros avaliados, e estas condições foram empregadas na sequência dos experimentos.

3.7 Condições experimentais de Coagulação/ Floculação/Sedimentação

O processo de coagulação/floculação/sedimentação foi realizado em equipamento *Jar test* da marca/modelo Milan GT-103. O volume de efluente utilizado em cada experimento foi de 200 mL.

Os experimentos foram realizados em pH natural da água residuária. Pois conforme Choy et al. (2014), coagulantes naturais podem atuar em um grande intervalo de pH, evitando-se gastos adicionais com reagentes no processo de tratamento. Estudos como o de Triques et al. (2020), demonstram que o coagulante da MO é eficiente para valores de pH naturais do efluente da indústria de laticínios (próximo à neutralidade), e que o ajuste de pH é desnecessário, uma vez que não proporcionou nenhum aprimoramento nas remoções de turbidez.

As condições operacionais do equipamento utilizadas foram de 100 rpm por 2 minutos e 20 rpm por 10 minutos (BHUPTAWAT et al., 2007). Após as etapas de coagulação/floculação, os recipientes contendo efluente eram submetidos à sedimentação pelo tempo pretendido.

Após a coagulação/floculação/sedimentação, alíquotas do sobrenadante eram retiradas e realizadas as análises pretendidas.

Para cada batelada, era realizado um experimento de controle, no qual a amostra de efluente era submetida ao teste de jarro e sedimentação, porém sem adição de qualquer coagulante. Estes serviram como base para a avaliação da eficiência do processo pela remoção dos parâmetros estudados, conforme Equação (3.2).

$$\text{Remoção do parâmetro (\%)} = \left(\frac{\text{Valor do parâmetro do controle} - \text{valor do parâmetro após tratamento}}{\text{Valor do parâmetro do controle}} \right) * 100 \quad (3.2)$$

3.8 Análise da carga microbiana

Realizou-se a análise da carga microbiana de aeróbios mesófilos heterotróficos e de bolores e leveduras para o efluente bruto, tratado e controle (efluente que passou pelo processo em *Jar Test*, porém sem adição de coagulante).

Mesófilos aeróbios são comumente encontrados na natureza e incluem a maioria dos organismos deteriorantes e patogênicos, cuja temperatura ótima de crescimento varia entre 25 e 40 °C (TORTORA et al., 2016). Bolores e leveduras também são encontrados no meio ambiente e podem ser responsáveis por doenças em animais e humanos (MADIGAN et al., 2016).

Para as análises, inicialmente, as amostras foram diluídas em água salina peptonada (H₂O_{sp}). A H₂O_{sp} utilizada foi preparada adicionando-se 8,5 g de NaCl e 1,0 g de peptona para 1 L de água destilada (SILVA et al., 1997).

Os meios de cultura foram preparados seguindo as proporções descritas nos rótulos dos produtos, ou seja, para o Ágar Padrão para Contagem (PCA) adicionou-se 23,5 g de ágar base PCA em 1 L de água destilada. O Ágar Sabourand Dextrose (SDA) foi preparado adicionando-se 65 g de ágar base Sabourand Dextrose, 500 mg de cloranfenicol e 250 mg de ampicilina em 1 L de água destilada.

Após o preparo, as soluções foram esterilizadas em autoclave a 121 °C por 20 minutos. Demais vidrarias e acessórios necessários para o experimento também foram autoclavados.

A Figura 3.3 ilustra o procedimento utilizado para a análise dos microrganismos. Em capela de fluxo laminar, diluiu-se o efluente em água salina peptonada em 10:1 até a diluição de 10^{-9} . Em seguida para todas as diluições e em duplicata, realizou-se o plaqueamento em profundidade utilizando-se PCA para análise de mesófilos, e plaqueamento em superfície utilizando-se SDA para análise de bolores e leveduras. Posteriormente, as placas foram acondicionadas em estufas bacteriológicas na temperatura de 35 °C/48h (mesófilos) e 25 °C/3 e 5 dias (bolores e leveduras) (SILVA et al., 1997).

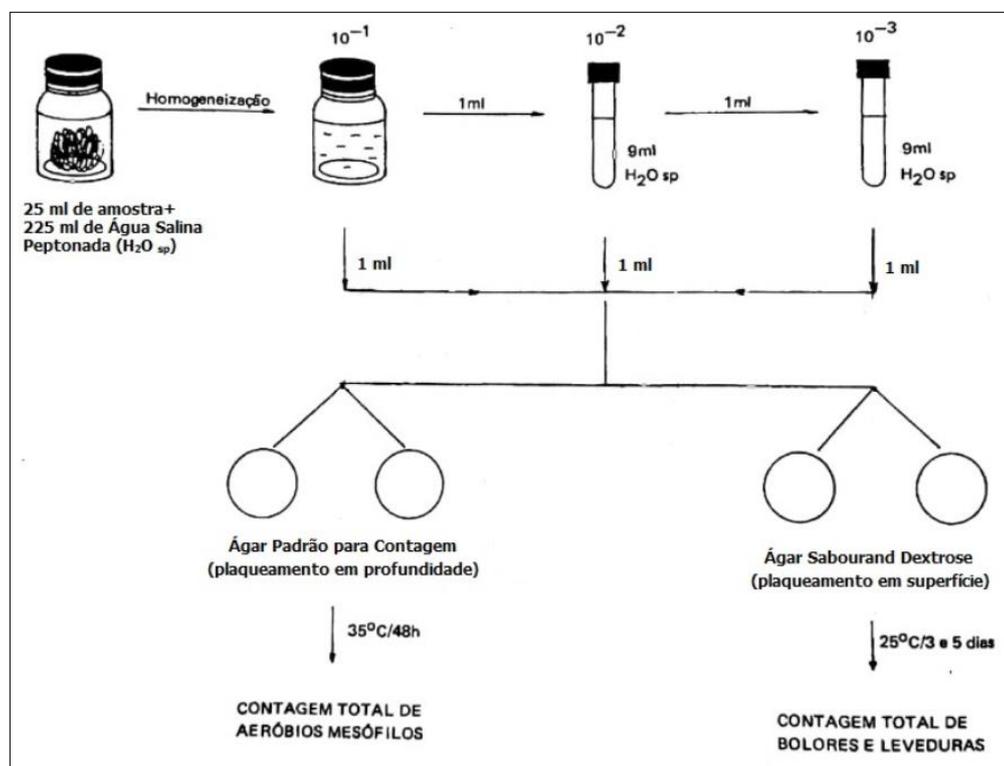


Figura 3.3: Procedimento empregado na análise para contagem total de microrganismos aeróbios mesófilos e bolores e levedura. Fonte: Adaptado de Silva et al. (1997).

Conforme Silva et al. (1997), após o período de incubação, com o auxílio de contador de colônias, realizou-se a contagem dos microrganismos nas placas que continham aproximadamente 25 a 250 colônias. O número de unidades formadoras de colônias (UFC) por mL de efluente foi determinado multiplicando o número de colônias pelo inverso da diluição inoculada, conforme Equação (3.3).

$$\frac{\text{UFC}}{\text{ml}} = \frac{\text{n}^\circ \text{ col\^onias}}{\text{dilui\^c\~ao}} \quad (3.3)$$

3.9 Testes de toxicidade

Para os ensaios de toxicidade utilizou-se água dura reconstituída como solução diluente. Esta foi preparada com 0,2455 g de Sulfato de Magnésio heptahidratado, 0,192 g de Bicarbonato de Sódio, 0,008 g de Cloreto de Potássio e 0,12 g de Sulfato de Cálcio dihidratado em 1000 mL de água destilada (APHA, 1998).

Amostras de efluente bruto e efluente tratado foram diluídas em água dura reconstituída para concentrações de 1%, 3%, 10%, 30% e 100%, e 4 mL de cada amostra foram introduzidos em placas de Petri contendo papel filtro qualitativo. Posteriormente, 20 sementes de alface (*Lactuca sativa*) foram uniformemente distribuídas em todas as placas, conforme Figura 3.4, as quais foram incubadas a 22 °C por 5 dias. Além das amostras preparou-se placas de controle, onde foram adicionadas apenas a solução diluente. Esse procedimento ocorreu em triplicata (SOBRERO & RONCO, 2004).



Figura 3.4: Distribuição das sementes de alface na placa de Petri

Após o período de incubação, verificou-se a germinação das sementes e mediu-se o comprimento da radícula (raíz) e do hipocótilo (caule).

Conforme Sobrero & Ronco (2004), o teste de toxicidade é considerado válido se houver germinação de no mínimo 90% das sementes, e se coeficiente de variação, Equação (3.4), for no máximo 30% para a amostra de controle negativo.

$$\text{CV} = \frac{\sigma}{\mu} \quad (3.4)$$

Em que: CV é coeficiente de variação, μ é a média do comprimento do hipocótilo ou radícula nas amostras de controle negativo, e σ é o desvio padrão dos comprimentos do hipocótilo ou radícula nas amostras de controle negativo.

Calculou-se a germinação absoluta conforme Equação (3.5), sugerido por Manenti et al. (2015).

$$GA = \frac{nS_{amostra}}{nS_{total}} \quad (3.5)$$

Em que: GA é a germinação absoluta, $nS_{amostra}$ é a média das sementes germinadas, e nS_{total} é o número total de sementes.

Calculou-se também o índice de crescimento relativo (ICR) a fim de avaliar os efeitos tóxicos do efluente tratado e não tratado sobre o organismo vegetal em questão (YOUNG et al., 2012)

$$ICR = \frac{CR_{amostra}}{CR_{controle}} \quad (3.6)$$

Em que: $CR_{amostra}$ é a média do comprimento da radícula das sementes germinadas nas amostras contendo efluente e $CR_{controle}$ é a média do comprimento da radícula das sementes germinadas nas amostras de controle.

Sendo que, o crescimento da planta é considerado inibido para valores de ICR <0,8. Para valores de ICR entre 0,8 e 1,2 considera-se que não há nenhum efeito significativo sobre o crescimento, e valores com ICR <1,2 considera-se um estímulo ao crescimento da planta.

3.10 Análise do lodo

Realizou-se a análise de Difração de Raio-X para as sementes da MO, nanopartículas sintetizadas e para o lodo gerado após o tratamento com o intuito de identificar a presença das BioNPs no lodo.

A amostra de semente foi preparada pela trituração das mesmas e secagem em estufa à 40 °C.

O lodo formado após tratamento do efluente foi seco em estufa à 40°C, e posteriormente foi macerado com pistilo.

As amostras foram analisadas em Difratorômetro de Raio-X de bancada Modelo D2 PHASER da Marca Bruker, onde foram expostas ao raio-X com ângulo 2θ variando entre 5° e 80° no passo de 0,02°.

3.11 Reúso das bionanopartículas

Nas melhores condições definidas, realizou-se um novo experimento de C/F/S. Após a sedimentação, o sobrenadante foi retirado com uma pipeta automática, e o lodo foi levado à agitação com uma solução de etanol a 20% por 10 min e novamente enxaguado com água destilada. Posteriormente as nanopartículas foram separadas magneticamente e secas em estufa à 50°C (MATEUS et al., 2018; DOS SANTOS et al., 2018b).

Após secas, as nanopartículas foram novamente funcionalizadas com o extrato de MO e utilizadas em um novo experimento de C/F/S para o tratamento de 200 mL de efluente bruto. Este procedimento se repetiu por três vezes, e em cada reúso foram analisados turbidez e UV_{254nm} .

3.12 Análise Estatística

Os experimentos de C/F/S foram realizados em duplicata. Para os dados obtidos, realizou-se a análise de Variância com nível de confiança de 95% para verificar os fatores que influenciam na variável resposta ($p\text{-valor} < 0,05$) seguido do Teste Tukey para a comparação das médias. Graficamente os resultados que apresentaram igualdade estatística entre si (com nível de confiança de 95%) foram representados pela mesma letra do alfabeto. Os programas utilizados para estas análises foram o Statistica e Action.

4. Resultados e discussões

4.1 Caracterização da água residuária

A Tabela 4.1 apresenta os resultados dos parâmetros analisados na caracterização da água residuária em ambos os lotes coletados, e também dados reportados da literatura para efluentes da indústria frigorífica.

Tabela 4.1: Caracterização do efluente e comparação com outros estudos.

Parâmetros	Lote 1 (Presente trabalho)	Lote 2 (Presente trabalho)	Efluente de frigorífico (suínos) (HA et al., 2017)	Efluente de frigorífico (aves) (BAYAR et al., 2011)	Resoluções CONAMA nº430/2011 e CEMA nº 70/2009
Cor Verdadeira (mg Pt Co L ⁻¹)	364	292	-	-	≤ 75 ^b
Turbidez (NTU)	1065	862	234	176	≤ 100 ^b
pH	7,33	6,93	6,53	6,73	5-9 ^a
UV _{254nm}	3,449	3,411	-	-	N.A.
DQO (mg L ⁻¹)	2951	1402	4150	2171	≤ 200 ^a
Sólidos Totais (mg L ⁻¹)	3081	1302	-	-	N.A.
Nitrogênio (mg L ⁻¹)	156,10	160,92	-	-	N.A.
Fósforo (mg L ⁻¹)	13,9	16,07	15,67	9,65	≤ 0,1 ^b
Sódio (mg L ⁻¹)	52,83	71,20	-	-	N.A.
Enxofre (mg L ⁻¹)	8,32	9,08	-	-	N.A.
Potássio (mg L ⁻¹)	28,40	33,40	-	-	N.A.
Cálcio (mg L ⁻¹)	16,02	20,16	-	-	N.A.
Ferro (mg L ⁻¹)	1,79	1,28	-	-	15,0 ^a

Legenda: (a) padrão para lançamento, (b) padrão para água doce classe II, (N.A.) não atendido, (-) não avaliado.

Os elevados valores obtidos de turbidez indicam a presença inúmeras impurezas em suspensão (AL-YASERI et al., 2013). Segundo Vieira et al. (2010), a diminuição destes parâmetros ocorre de maneira eficiente principalmente pelos processos de coagulação/floculação, verificando-se assim, a importância destes processos no tratamento do efluente em estudo.

Por se tratar de um efluente resultante do abate e processamento de duas diferentes espécies de animais e também, por conter o despejo de etapas como a de higienização, não encontrou-se na literatura um efluente análogo ao do presente trabalho, porém, a Tabela 4.1 exibe características de alguns efluentes frigoríficos, sendo a turbidez o parâmetro de maior discrepância entre os estudos. Conforme Telles (2013), as características destes efluentes podem variar muito conforme as particularidades das unidades industriais.

Além das grandes quantidades de nitrogênio, os elementos encontrados em maior predominância foram o Sódio (Na), Potássio (K), Cálcio (Ca), Fósforo (P) e Enxofre (S). A elevada quantidade destes elementos deve-se principalmente à origem animal, pois estes são os principais macronutrientes minerais empregados na dieta dos animais abatidos (ANDRIGUETTO et al., 2002).

O excesso de sódio pode estar associado à etapa de limpeza de equipamentos e instalações, pois agentes alcalinos, como a soda cáustica, são amplamente utilizados nesta etapa (FELLOWS, 2019).

4.2 Experimentos Preliminares

Como o objetivo do presente estudo foi o tratamento primário do efluente, o qual tem por finalidade a remoção de materiais em suspensão, o parâmetro de controle utilizado nos experimentos preliminares foi a turbidez.

4.2.1 Determinação do sal para extração do coagulante de Moringa

A Figura 4.1 mostra os resultados obtidos para a remoção de turbidez utilizando diferentes soluções e concentrações salinas na extração dos compostos ativos da semente de MO. O tempo de sedimentação utilizado foi de 60 minutos e a dosagem de coagulante foi de 1250 mg L⁻¹.

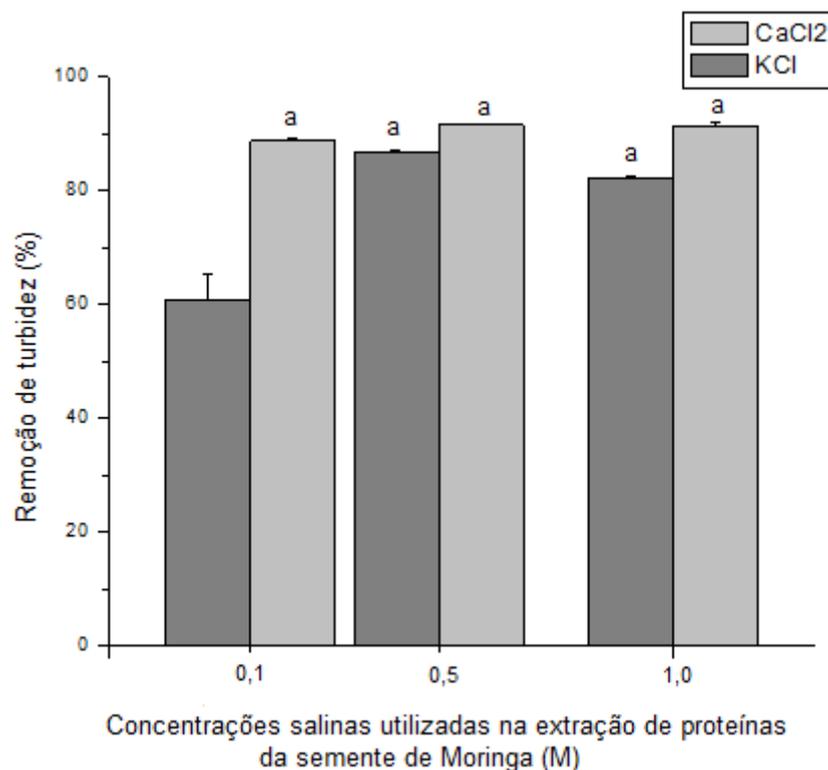


Figura 4.1: Remoção de turbidez ao utilizar os sais CaCl₂ e KCl nas diferentes concentrações (0,1; 0,5; 1,0 M) para extração proteica da semente. Legenda: as letras iguais representam tratamentos estatisticamente iguais entre si (95% de confiança).

A Figura 4.1 não contempla a remoção de turbidez para a solução aquosa, pois observou-se que ao invés de diminuir a turbidez, a solução aquosa contribuiu para o seu aumento. Conforme Franco et al. (2017), este fenômeno é explicado pela relação entre a quantidade de contaminantes suspensos na água e a quantidade de sólidos suspensos liberados pelo próprio coagulante de MO. Assim, verificou-se que a utilização de solução aquosa na concentração de MO estudada (1250 mg L⁻¹) contribuiu para o aumento de compostos não proteicos no efluente, sendo ineficiente para o processo de coagulação.

Entretanto, ao utilizar as soluções salinas para o preparo do extrato, observou-se remoções de turbidez satisfatórias. Sabe-se que a utilização de uma solução salina potencializa a extração das proteínas da semente de MO em relação à solução aquosa, aumentando o poder de coagulação da planta (MADRONA et al., 2010; GOLESTANBAGH et al., 2015).

Segundo Carvalho et al. (2016), o CaCl₂ apresenta maior força iônica na dissociação, em relação ao KCl, devido à presença de cátions bivalentes, resultando em uma maior solubilidade das proteínas da semente de Moringa. Carvalho et al. (2016) avaliaram a

utilização do extrato salino de MO utilizando NaCl (1M) e CaCl₂ (1M) no processo de coagulação/floculação/flotação de água sintética, e obtiveram melhores taxas de remoção de turbidez para o CaCl₂.

Após realização do Teste de Tukey verificou-se que todos os tratamentos (com exceção do que utiliza 0,1 M de KCl) apresentam igualdade estatística com intervalos de confiança de 95% na remoção de turbidez. Assim, optou-se pelo CaCl₂ na concentração de 0,1 M a ser utilizado na sequência dos experimentos de coagulação/floculação. Esta concentração foi escolhida uma vez que apresenta uma diferença muito pequena no percentual de eficiência em relação às concentrações maiores, além de ser economicamente favorável pelo menor consumo de reagente e disponibilizar menores quantidades de cálcio no efluente tratado.

4.2.2 Determinação da concentração de coagulante

A determinação da dosagem correta do coagulante de MO é muito importante, pois dosagens errôneas de coagulante podem interferir na eficiência do processo de coagulação/floculação. Na Figura 4.2 verifica-se os valores de remoções de turbidez obtidas para concentrações de coagulante entre 500 e 1750 mg L⁻¹.

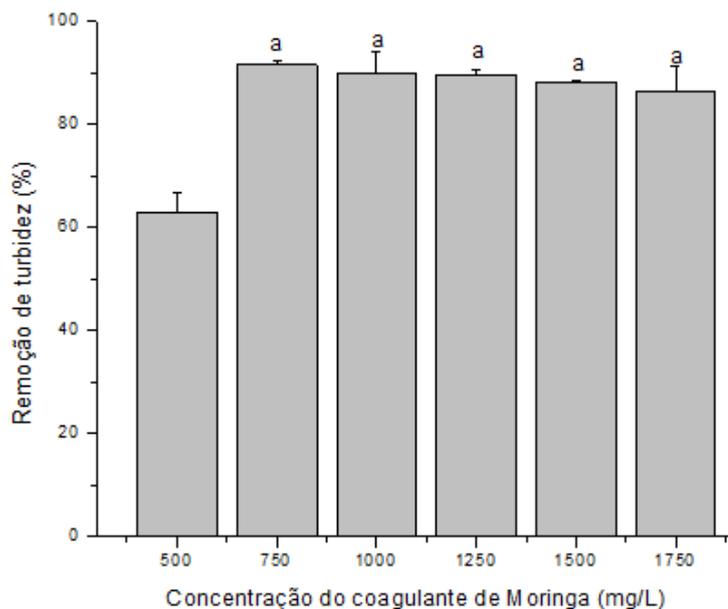


Figura 4.2: Remoção de turbidez obtida com a variação na concentração de coagulante de Moringa extraído com CaCl₂ 0,1 M após 60 min de sedimentação. Legenda: as letras iguais representam tratamentos estatisticamente iguais entre si (95% de confiança).

Na Figura 4.2, verifica-se que as concentrações acima de 750 mg L⁻¹ apresentam remoções de turbidez estatisticamente iguais com intervalos de confiança de 95%, e que a concentração de 500 mg L⁻¹ demonstrou menor eficiência para o processo de coagulação/floculação.

Sendo a MO um coagulante de origem natural, é provável que ocorra um aumento da matéria orgânica dissolvida no efluente, e isto pode intensificar aspectos indesejáveis, como odor, cor e gosto (OKUDA et al., 2001). Portanto, para a remoção do parâmetro avaliado é considerável se trabalhar com a menor concentração de coagulante possível, neste caso, 750 mg L⁻¹ (91,38% de remoção de turbidez).

Utilizando CaCl₂ 1 M no preparo do coagulante de MO, Carvalho et al. (2016) observaram que para água sintética com 25 NTU, altas dosagens de coagulante resultaram em uma perda significativa na eficiência da coagulação para remoção de turbidez. Este comportamento não foi verificado no presente estudo, isso pode ser explicado pela elevada turbidez do efluente (elevada quantidade de contaminantes suspensos), sendo que a quantidade de matéria orgânica liberada pelas altas dosagens de coagulante não é suficiente para interferir na eficiência do processo.

Para o tratamento de água residuária da indústria de laticínios (635 NTU), Formentini-Schmitt et al. (2019) desenvolveram um modelo empírico para o processo de coagulação/ floculação/sedimentação, e observaram que remoções de turbidez de 98,35% podem ser alcançadas quando utilizados 280 mg L⁻¹ de coagulante de Moringa (extraído com 0,8 M de CaCl₂). A dosagem encontrada pelos autores é muito inferior a determinada no presente estudo (750 mg L⁻¹), porém, há muitos fatores a serem considerados que explicam esta diferença nas dosagens, como, turbidez inicial do efluente, distinção entre a concentração de CaCl₂ e a própria natureza do efluente.

A eficiência do coagulante de MO para a remoção de turbidez é considerada satisfatória em relação aos coagulantes de sais inorgânicos. Ha & Huong (2017) avaliaram o desempenho dos coagulantes convencionais sulfato de alumínio, cloreto de polialumínio (PAC) e sulfato ferroso para o tratamento de efluente da indústria frigorífica. Os autores obtiveram remoções de turbidez próximas à 90% para concentrações de 550 mg L⁻¹, 450 mg L⁻¹, e 100 mg L⁻¹ para o PAC, sulfato de alumínio e sulfato ferroso, respectivamente, com tempo de sedimentação de 30 minutos. Desta forma, observou-se que os coagulantes convencionais podem ser substituídos pelo biocoagulante sem perdas na eficiência de

remoção de turbidez, sendo uma opção preferível por não apresentar risco sanitário e ambiental.

A aplicação da MO como coagulante natural no tratamento da água residuária proveniente do abatedouro de suínos e bovinos foi estudada por Arias-Hoyos et al. (2017). Para o preparo do coagulante, os autores utilizaram o pó da semente da MO desengordurada e uma solução salina de NaCl 5 M. A melhor dosagem de coagulante obtida pelos autores foi de 7500 mg L⁻¹ com remoções aproximadas de 87% e 80% para cor e turbidez, respectivamente. Entretanto, o presente estudo se mostrou mais vantajoso em relação ao estudo de Arias-Hoyos et al. (2017), pois este evidenciou alta remoção de turbidez (aproximadamente 91%) utilizando uma quantidade significativamente reduzida de sal no preparo do coagulante, além de apresentar uma dosagem de coagulante dez vezes menor.

4.3 Estudo cinético de sedimentação

A partir das melhores condições definidas na remoção de turbidez utilizando o extrato de MO (CaCl₂ 0,1 M e dosagem de 750 mg L⁻¹), realizou-se um estudo cinético de sedimentação, variando a massa de nanopartículas utilizadas no preparo das bionanopartículas (BioNPs) e a concentração do coagulante. As Figuras 4.3 e 4.4 mostram a eficiência na remoção dos parâmetros avaliados na cinética.

Além da turbidez, avaliou-se a absorvância em luz ultravioleta a 254 nm (UV_{254nm}) como parâmetro de controle. A análise de UV_{254nm} é um método rápido que vem sendo empregado para verificar possíveis remoções de matéria orgânica, dado que diversos compostos orgânicos encontrados nos efluentes absorvem fortemente a radiação ultravioleta neste comprimento de onda (METCALF & EDDY, 2016).

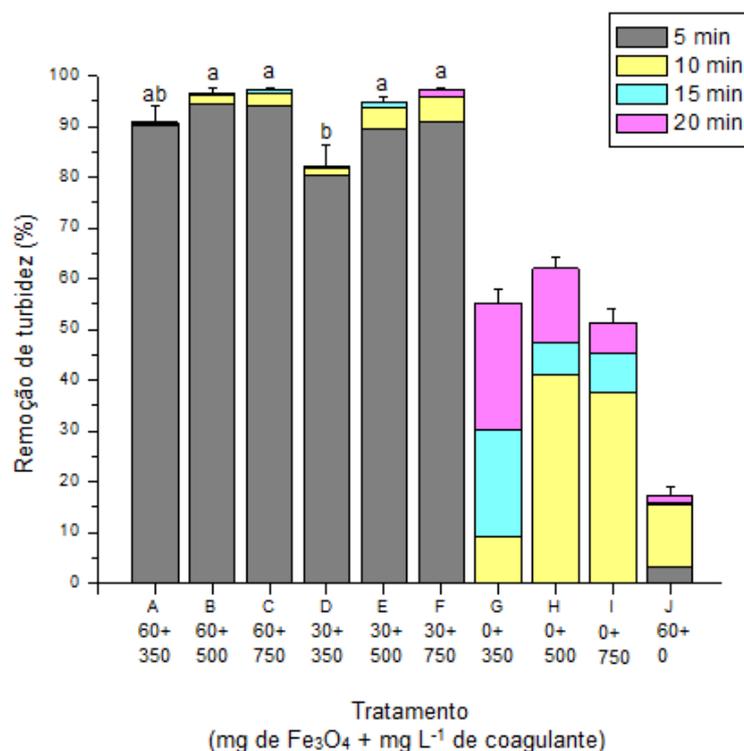


Figura 4.3: Remoção de turbidez para diferentes tratamentos em diferentes tempos de sedimentação. Legenda: Letras diferentes representam tratamentos diferentes entre si estatisticamente (95% de confiança).

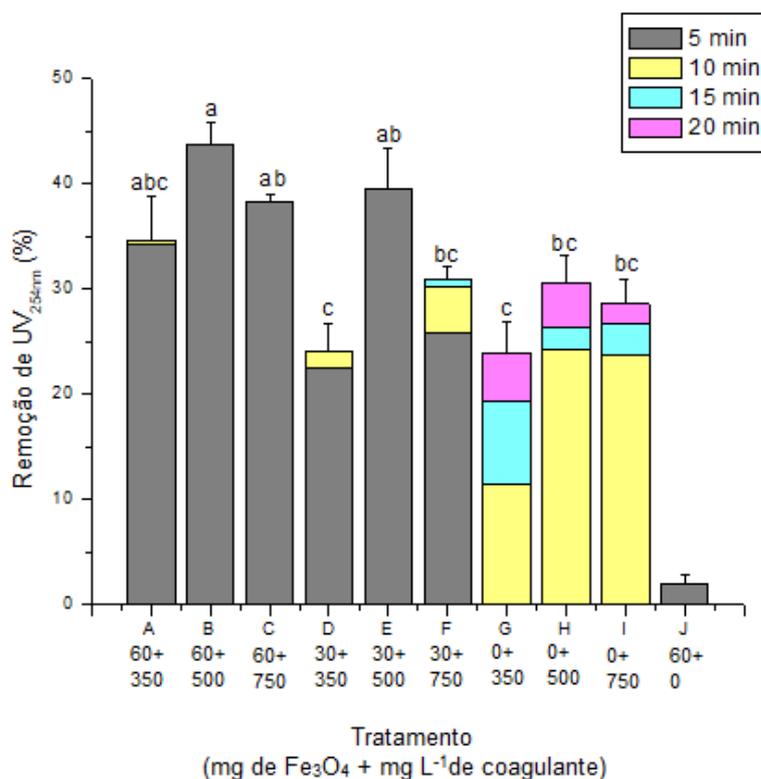


Figura 4.4: Remoção de UV_{254nm} para os diferentes tratamentos em diferentes tempos de sedimentação. Legenda: Letras representam tratamentos diferentes entre si estatisticamente (95% de confiança).

Avaliando as remoções para ambos os parâmetros (turbidez e UV_{254nm}), Figura 4.3 e Figura 4.4, confirmou-se que a utilização das BioNPs melhora a eficiência do processo de coagulação/floculação, pois os tratamentos que continham BioNPs (A, B, C, D, E, F) apresentaram maiores remoções em menores tempo de sedimentação quando comparados com os tratamentos que continham apenas MO (G, H, I) nas respectivas concentrações de coagulante.

Segundo Santos et al. (2016), as bionanopartículas são responsáveis por reduzir o tempo de sedimentação devido à formação de flocos magnéticos, os quais são atraídos pela força magnética externa.

Estudos realizados com águas superficiais (MATEUS et al., 2018; DOS SANTOS et al., 2018b) e com água residuária da indústria têxtil (DOS SANTOS et al., 2018a) demonstram que a combinação do coagulante de MO com nanopartículas magnéticas melhoram a eficiência na remoção de cor, turbidez e UV_{254nm} .

Conforme as Figuras 4.3 e 4.4 verifica-se que a utilização das nanopartículas magnéticas não funcionalizadas com MO (tratamento J), não é eficiente, comprovando que o efeito de coagulação é ocasionado pelo extrato salino da semente de MO e não pelo Fe_3O_4 . As pequenas remoções obtidas no tratamento “J” possivelmente podem ter sido ocasionadas pela adsorção de contaminantes nas nanopartículas e posterior sedimentação magnética (MATEUS et al., 2018).

Ao comparar as quantidades de Fe_3O_4 nas BioNPs, verificou-se que, para o parâmetro UV_{254nm} a maior quantidade (60 mg) apresentou melhor eficiência, pois os tratamentos A, B e C foram melhores que D, E e F nas respectivas dosagens de coagulante. Entretanto, para a turbidez este comportamento não foi tão evidente, uma vez que pelos tratamentos B, C, E e F observou-se que o aumento na quantidade Fe_3O_4 não influencia de maneira significativa na redução deste.

Considerando a remoção de ambos os parâmetros, determinou-se o tratamento B (60 mg de Fe_3O_4 e 500 mg L^{-1} de coagulante) como sendo a melhor condição dentre as estudadas. Este tratamento foi estatisticamente o mais eficiente para a remoção de UV_{254nm} (43,63%), e para a remoção de turbidez foi um dos tratamentos que utilizou a menor dosagem de coagulante entre os tratamentos mais eficientes (B, C, E, F). O tempo de sedimentação

assumido foi de 10 minutos, pois a partir disto a remoção de turbidez permaneceu constante (96,14%) no tratamento B.

As condições experimentais do tratamento escolhido estão de acordo com o estudo de Dos Santos et al. (2018a), onde, avaliou-se a remoção de turbidez, cor aparente e UV_{254nm} em água residuária da indústria têxtil utilizando 0, 40, 60 e 80 mg de nanopartículas de $\alpha-Fe_2O_3$, e concentrações do coagulante (BioNPs) de 0, 200, 400 e 600 $mg L^{-1}$. Os autores determinaram como condição ótima para a remoção dos parâmetros a utilização de 60 mg de nanopartículas, dosagem de coagulante de 400 $mg L^{-1}$ e tempo de sedimentação de 10 min.

Após definidas as melhores condições (tratamento B e 10 minutos de sedimentação), realizou-se um novo estudo cinético para a mesma concentração de coagulante do tratamento B, porém sem a adição das nanopartículas magnéticas (tratamento H). Este estudo auxiliou na comparação entre o tempo de sedimentação necessário quando utilizado as BioNPs em relação ao coagulante não magnético (extrato de MO).

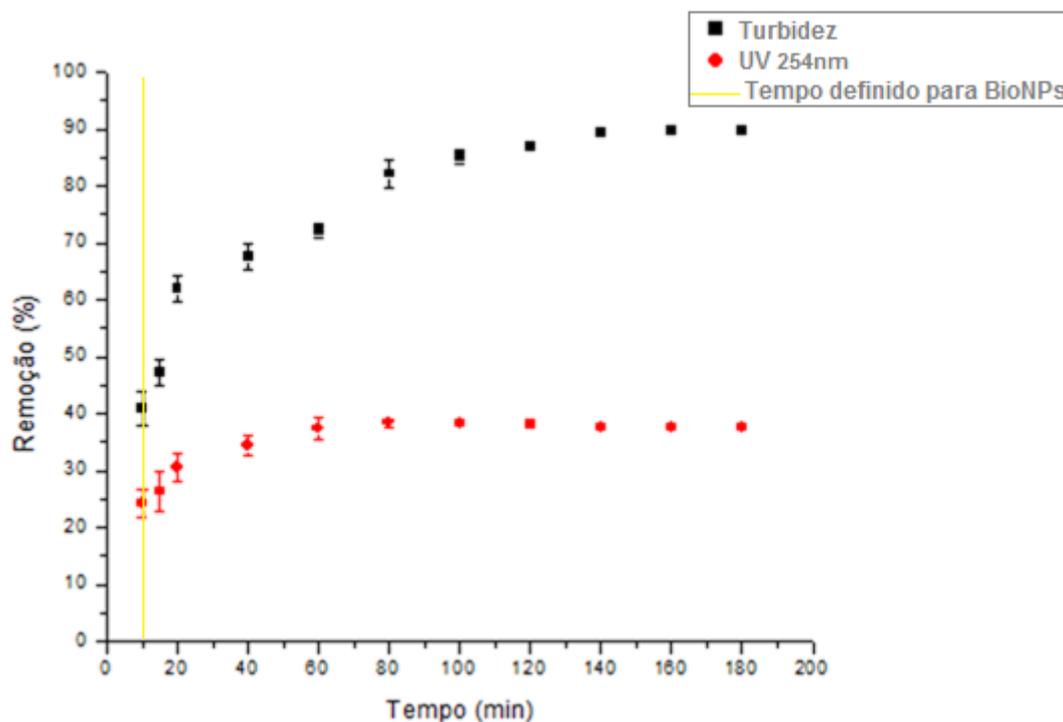


Figura 4.5: Cinética de sedimentação menos espaçada para o tratamento H ($500 mg L^{-1}$ de MO).

Conforme Figura 4.5, a remoção de turbidez assume comportamento constante (89,31%) a partir de 140 minutos de sedimentação, já para UV_{254nm} observa-se um comportamento constante (37,49%) a partir de 60 minutos de sedimentação.

Ao comparar os tempos de sedimentação obtidos para os tratamentos com MO e com BioNPs, verificou-se que, o uso das BioNPs contribui para a diminuição do tempo de sedimentação de 140 minutos (remoção de turbidez) e de 60 minutos (remoção de UV_{254nm}) para apenas 10 minutos. Além disso, a remoção de turbidez obtida para as BioNPs foi relativamente superior (96,14%) à remoção obtida para a MO (89,31%). Desta forma, o uso das BioNPs aliado a um campo magnético externo se mostra uma ótima opção para tratamentos que exigem baixos tempos de sedimentação.

4.4 Caracterização do efluente tratado

A Tabela 4.2 mostra os valores dos parâmetros físico-químicos avaliados após o tratamento do efluente com as melhores condições definidas durante o estudo cinético de sedimentação (60 mg de Fe₃O₄, dosagem de 500 mg L⁻¹ de BioNPs e tempo de sedimentação magnética de 10 minutos).

Tabela 4.2: Caracterização do efluente tratado e remoções obtidas em relação aos ensaios de controle

Parâmetro	Efluente Tratado	Remoção
Turbidez (NTU)	12,5	96,14%
UV_{254nm}	1,17	43,63%
DQO (mg L⁻¹)	892,7	24,35%
pH	6,87	-

Além das remoções de turbidez e UV_{254nm} já discutidas anteriormente, observa-se na Tabela 4.2 diminuição da DQO. Sabe-se que o uso de coagulantes naturais, como a semente de Moringa pode acarretar no aumento de carbono orgânico dissolvido no efluente após o tratamento (OKUDA et al., 2001). Desta forma, a remoção de DQO obtida, apesar de não ser tão elevada quanto à de turbidez, é significativa e considerada satisfatória, ou seja, revela que o uso das BioNPs não influencia no aumento da matéria orgânica no sistema.

Relatos da literatura sobre o uso do coagulante de Moringa demonstram que de fato, as remoções de DQO costumam ser inferiores ou não existentes. Triques, et al. (2020) avaliaram o uso da Moringa e também das BioNPs para o tratamento primário do efluente da indústria de laticínios. Os autores verificaram que a MO ocasionou um aumento de 1% na DQO, enquanto que as BioNPs foram responsáveis pela redução de 1,8% deste parâmetro no efluente tratado.

Na Tabela 4.2 observou-se também que a remoção de DQO foi menor do que a remoção de UV_{254nm}. Sabe-se que no comprimento de onda de 254 nm inúmeros compostos orgânicos, principalmente aromáticos absorvem fortemente a radiação ultravioleta (METCALF & EDDY, 2016). E, segundo Vogel et al. (2000), na análise de DQO nem todos os compostos orgânicos são oxidados, sendo que, alguns compostos aromáticos são resistentes à oxidação química por dicromato de potássio.

O pH obtido após o tratamento foi similar ao pH do efluente bruto (6,93), verificando-se assim, que o tratamento aplicado não atua diretamente neste parâmetro. Este comportamento é considerado desejável, pois, indica a não necessidade de gastos operacionais para ajustes de pH após o tratamento primário. A variação do pH da água tratada já foi investigada para este coagulante, estudos como de Mateus et al. (2018) e Triques et al. (2020) demonstraram que o uso das BioNPs não altera significativamente o pH após o tratamento da água e do efluente da indústria de laticínios, respectivamente.

O efluente tratado também foi caracterizado através da Técnica de Fluorescência de Raio-X por Reflexão Total (TXRF), a fim de verificar se o tratamento aplicado interfere no aumento/diminuição dos elementos químicos predominantes no efluente.

Tabela 4.3: Elementos predominantes no efluente tratado e comparação com o efluente bruto

Elemento	Efluente tratado (mg L⁻¹)	Efluente Bruto (mg L⁻¹)
Na	57,408	52,832
P	10,273	13,908
S	12,242	8,321
K	30,316	28,407
Ca	65,980	16,019
Fe	0,211	1,796

Conforme Tabela 4.3 verificou-se que no efluente tratado a maioria dos elementos apresentam valores bem próximos aos valores do efluente bruto, mostrando que o tratamento aplicado não atua significativamente no aumento ou diminuição destes.

Observou-se um aumento na concentração de cálcio do efluente tratado em relação ao bruto. O incremento deste elemento pode ter sido ocasionado pela solução salina utilizada no preparo do extrato coagulante. Apesar disso, o estudo preliminar realizado a fim de se determinar a menor concentração salina a ser utilizada, permitiu amenizar a presença de cálcio no efluente tratado, atuando na prevenção de alguns problemas como a dureza da água tratada.

Ainda, o aumento de cálcio pode ter sido provocado pela semente da Moringa. Yunain et al. (2019) utilizaram uma suspensão aquosa do pó da semente de Moringa para o tratamento de águas residuais domésticas e observaram um aumento na concentração de cálcio no efluente tratado conforme o aumento na dosagem de Moringa.

Entretanto, para o ferro observou-se uma pequena redução. Conforme Klein & Dutrow (2012), os íons de ferro apresentam momento magnético, sendo o Fe^{3+} um dos íons mais magnéticos existentes. Desta forma, a redução deste elemento pode ter sido ocasionada pela ação do campo magnético.

4.5 Avaliação da carga microbiana

4.5.1 Mesófilos aeróbios heterotróficos

Segundo a *International Commission on Microbiological Specifications for Foods* grandes quantidades de mesófilos aeróbios podem estar presentes na pele dos animais que chegam para o abate. Esses microrganismos também podem ser encontrados sobre superfícies dos equipamentos de processamento mesmo após a etapa de higienização e desinfecção (ICMSF, 2015).

Além disso, microrganismos mesófilos podem ser provenientes da microbiota intestinal dos animais abatidos nos frigoríficos. Segundo Barros et al. (2007) e Oliveira et al. (2016) grandes quantidades de microrganismos mesófilos como *Escherichia coli* e *Enterococcus spp* foram identificadas em efluentes frigoríficos de aves e suínos.

De fato, conforme Figura 4.6, a análise microbiológica revelou que o efluente bruto contém elevada concentração de mesófilos (aproximadamente 47×10^5 UFC mL⁻¹).

Além do efluente bruto, a Figura 4.6 indica o número de Unidades Formadoras de Colônias (UFC) de microrganismos mesófilos contidos em 1 mL das amostras do efluente controle (processo de *Jar Test* sem a adição das BioNPs) e do efluente tratado com BioNPs.

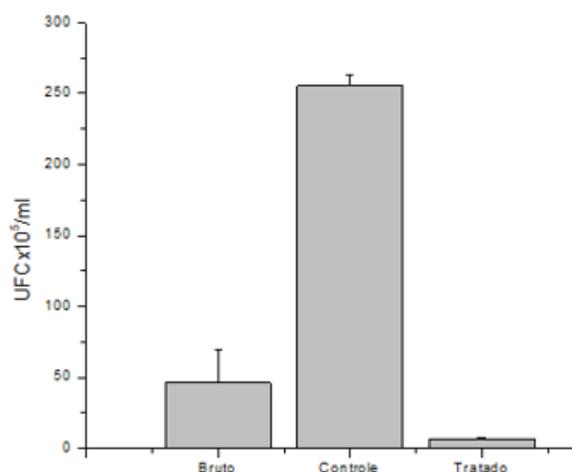


Figura 4.6: Quantificação de microrganismos mesófilos aeróbios heterotróficos em amostras do efluente bruto, controle e tratado.

Conforme a Figura 4.6 verifica-se que a amostra do efluente controle apresentou um número maior de microrganismos mesófilos em relação ao efluente bruto. Esperava-se comportamento similar das quantidades de microrganismos das amostras, porém segundo Gava et al. (2008), o aumento da carga microbiana pode estar relacionado principalmente à parâmetros extrínsecos como a temperatura. De fato, no presente estudo, realizou-se a coleta e transporte refrigerado seguida de imediata realização das análises (para o efluente bruto), já o efluente utilizado no processo de *Jar Test* (controle e tratado) permaneceu sob temperatura ambiente.

Além da temperatura outros fatores podem ter ocasionado o aumento celular da amostra controle, como possíveis contaminações por superfície de contato de equipamentos e utensílios, agitação do equipamento e sedimentação de microrganismos da atmosfera (GAVA et al., 2008; SCHWANKE, 2013).

Conforme Figura 4.6 a amostra de controle apresentou $255,25 \times 10^5$ UFC mL⁻¹, enquanto o efluente tratado teve $6,82 \times 10^5$ UFC mL⁻¹, assim, a redução de microrganismos

mesófilos ocasionada pelas BioNPs foi considerada satisfatória (redução de 97,33%). Pela Figura 4.7 pode-se visualizar a redução na carga microbiana de mesófilos.

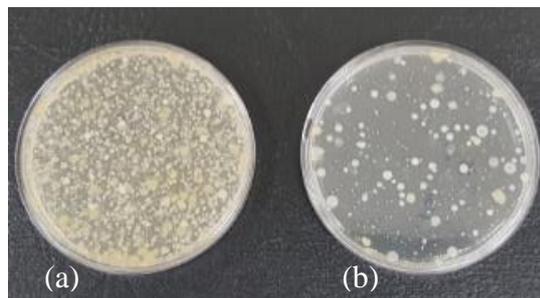


Figura 4.7: Crescimento celular de microrganismos mesófilos aeróbios heterotróficos após período de incubação, no qual (a) é o efluente controle e (b) é o efluente tratado.

A alta remoção de mesófilos observada é extremamente importante para a prevenção da disseminação de doenças, dado que, a grande maioria dos microrganismos patogênicos são mesófilos (GAVA et al., 2008).

Além do risco sanitário, a descarga de efluentes com altas concentrações de microrganismos aeróbios pode comprometer a estabilidade dos ecossistemas onde foram lançados, através da diminuição excessiva do oxigênio dissolvido na água (BRUNO, 2017).

4.5.2 Bolores e leveduras

Os bolores também podem apresentar riscos sanitários através da formação de algumas micotoxinas que são responsáveis por doenças. Estes microrganismos são encontrados amplamente na natureza como no solo, ar, água, mas também em animais (GAVA et al., 2008). Dado isso, avaliou-se a presença de bolores e leveduras no efluente estudado.

Pela Figura 4.8 verificou-se que o efluente bruto contém aproximadamente 58×10^2 UFC mL⁻¹ de bolores e leveduras. Também foi observado que, ao contrário dos mesófilos, na amostra de controle não houve um aumento de bolores e leveduras em relação ao efluente bruto. Isto pode ser explicado pelo fato de que as bactérias apresentam maior velocidade de crescimento em relação aos bolores, sendo que algumas espécies de bactérias podem apresentar tempo de geração de apenas 15 minutos (GAVA et al., 1984), enquanto que os bolores podem levar até mais de 3 h para dobrar a massa celular (ASSIS, 2019).

A pequena diminuição destes microrganismos no efluente controle em comparação ao efluente bruto pode ter sido ocasionada pela sedimentação das células maiores, pois sabe-se que, geralmente os fungos apresentam tamanhos maiores em relação às bactérias (FELLOWS, 2019).

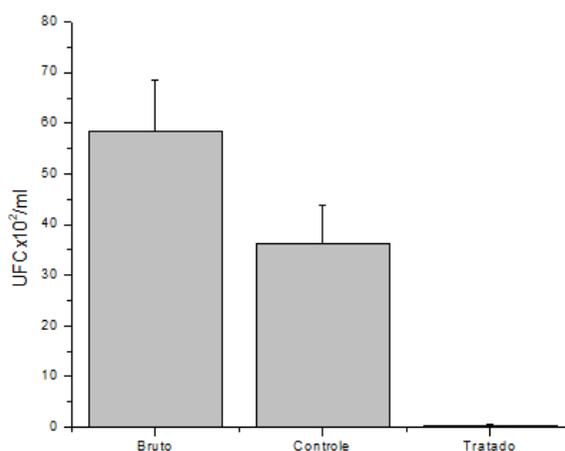


Figura 4.8: Quantificação de bolores e leveduras em amostras do efluente bruto, controle e tratado.

Assim como para os mesófilos, os bolores e leveduras também diminuíram de forma significativa após o tratamento do efluente com BioNPs, neste caso, a remoção foi de 99,24%, onde o efluente controle apresentou $36,25 \times 10^2$ UFC mL⁻¹ e o tratado apresentou $0,27 \times 10^2$ UFC mL⁻¹. Esta remoção pode ser visualizada pela Figura 4.9.

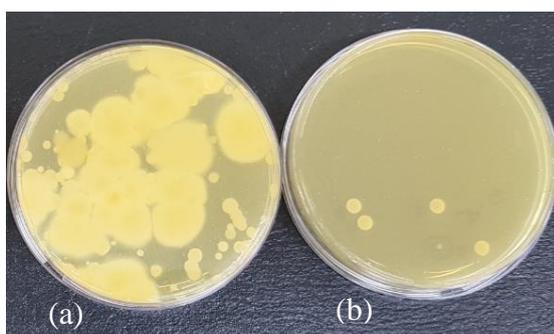


Figura 4.9: Crescimento celular de bolores e leveduras após período de incubação, no qual (a) é o efluente controle e (b) é o efluente tratado.

Bactérias e fungos apresentam dimensões micrométricas, e na maioria das vezes permanecem em suspensão, conferindo turbidez à água junto com outros coloides (HELLER & PÁDUA, 2006; FELLOWS, 2019). Desta forma, pode-se dizer que a alta remoção de

microrganismos (mesófilos e bolores/leveduras) observada está em concordância com a alta remoção de turbidez obtida no presente estudo.

Conforme Dasgupta et al. (2016), a remoção das células bacterianas do sobrenadante pode ter sido ocasionada pela ação da coagulação e sedimentação. Além disso, as BioNPs podem ter atuado como agente bactericida, dado que, conforme já mencionado, estudos demonstram que o extrato da semente de Moringa (PRABAKARAN et al., 2018) e nanopartículas de óxido de ferro (SATHYA et al., 2017) podem inibir o crescimento de microrganismos.

Apesar da atividade antimicrobiana da Moringa e do óxido de ferro ser amplamente estudada, na literatura são extremamente escassos os trabalhos que avaliam a redução da carga microbiana de uma água residuária tratada com Moringa, e não há registros para tratamentos com BioNPs.

Vunain et al. (2019), avaliaram a diminuição da carga microbiana em águas residuárias domésticas utilizando o pó da semente da Moringa como coagulante. Utilizando uma concentração de 15 g L⁻¹ de Moringa os autores identificaram uma redução de 97,30% de *Escherichia Coli*. A vantagem do presente estudo, é que este, alcançou altas remoções da carga microbiana utilizando uma dosagem menor de BioNPs (0,5 g L⁻¹).

4.6 Avaliação ecotoxicológica

Após o período de incubação, verificou-se que em todas as placas houve a germinação de todas as sementes, ou seja, a germinação absoluta (GA) calculada foi de 1. A total germinação pode ter ocorrido pela grande quantidade dos nutrientes fósforo e nitrogênio no efluente. Pela Figura 4.10 pode-se verificar a germinação de todas as sementes em uma placa.



Figura 4.10: Sementes de *Lactuca sativa* germinadas em uma placa de Petri para uma concentração de efluente aleatória.



Figura 4.11: Análise métrica do hipocótilo e radícula.

Após a medição dos hipocótilos e radículas de todas as placas, determinou-se o coeficiente de variação para os comprimentos do hipocótilo e da radícula nas placas de controle negativo (onde não foi adicionado efluente).

Segundo Sobrero & Ronco (2004), o ensaio é considerado válido para coeficientes de variação menores que 30% para o controle negativo. O coeficiente de variação calculado foi de 8,93% para o hipocótilo e de 25,73% para a radícula, ambos com 100% de germinação, desta forma, o ensaio foi considerado válido. Ainda no controle negativo, o comprimento médio do hipocótilo foi de $2,33 \pm 0,21$ (cm) e para a radícula foi de $2,21 \pm 0,56$ (cm).

Pela Figura 4.12 e Figura 4.13, observou-se que o efluente não tratado não apresentou um comportamento padrão, ou seja, os valores médios dos comprimentos do hipocótilo e da radícula apresentaram um comportamento oscilatório com o aumento da concentração do efluente. Já para as amostras de efluente tratado ficou evidenciado que conforme o aumento da concentração há um aumento no comprimento do hipocótilo a partir da diluição de 3%, e um aumento no comprimento da radícula a partir da concentração de 1%. Portanto, o efluente tratado com BioNPs não demonstrou ser prejudicial ao crescimento da planta, pois caso

contrário, nas Figuras 4.12 e 4.13 se observaria a diminuição do comprimento médio do hipocótilo e da radícula conforme o aumento da concentração do efluente.

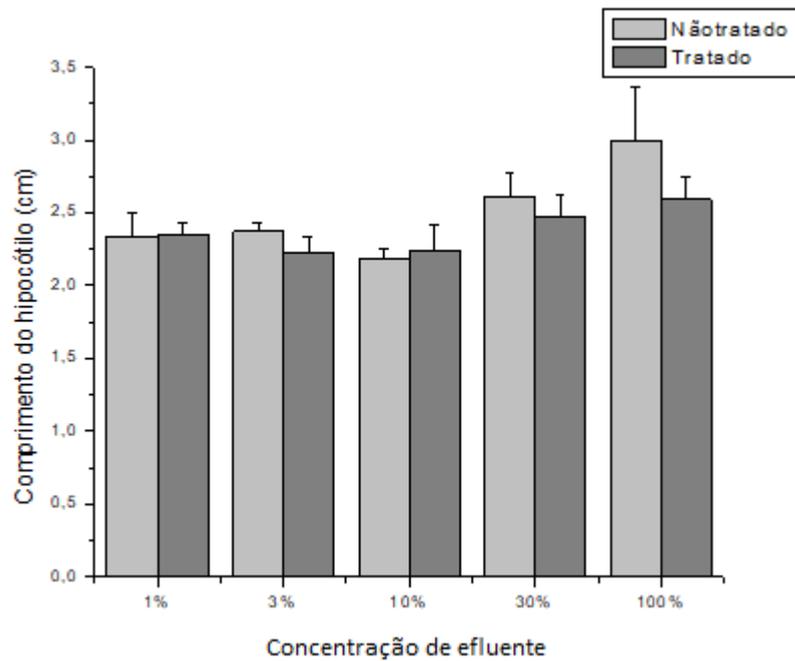


Figura 4.12: Comprimento médio dos hipocótilos das alfaces para amostras com diferentes concentrações de efluente tratado e de efluente não tratado

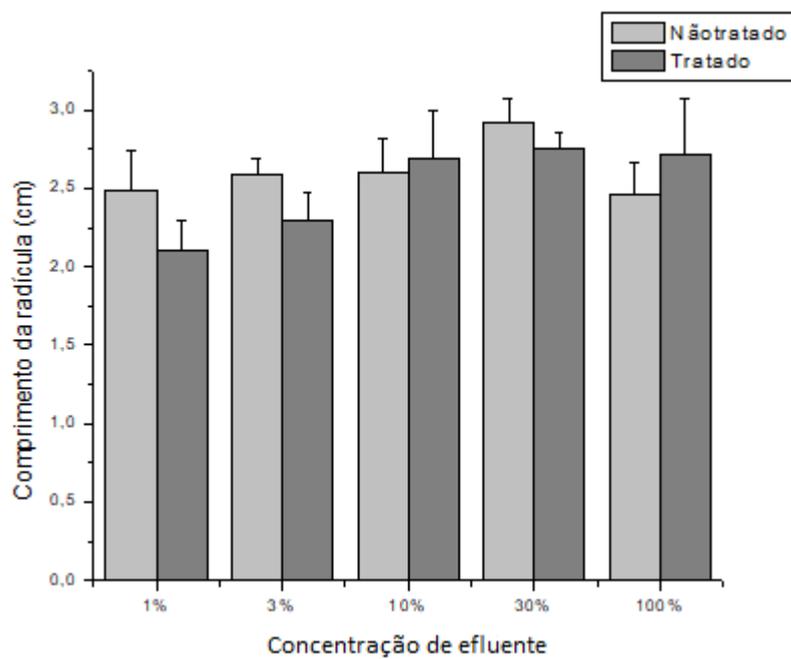


Figura 4.13: Comprimento médio das radículas das alfaces para amostras com diferentes concentrações de efluente tratado e de efluente não tratado

Conforme a classificação descrita em Young et al. (2012) para análise da radícula, pela Tabela 4.4, verificou-se que o tratamento aplicado não apresentou efeito tóxico sobre a planta *Lactuca Sativa*, pois nenhum valor de ICR foi menor que 0,8 (crescimento inibido).

Tabela 4.4: Valores de ICR (Índice de Crescimento Relativo) para diferentes concentrações do efluente bruto (não tratado) e efluente tratado com BioNPs

Concentração	Amostra	
	Não tratado	Tratado
1%	1,124	0,956
3%	1,172	1,041
10%	1,177	1,214
30%	1,322	1,247
100%	1,113	1,229

Para o efluente tratado nas concentrações de 1% e 3% não houve nenhum efeito significativo sobre o crescimento das plantas (ICR entre 0,8 e 1,2). Já acima da concentração de 10% percebeu-se que houve um leve estímulo ao crescimento das plantas (ICR > 1,2). Conforme já discutido anteriormente, isto pode estar relacionado à maior quantidade de efluente (maior concentração de nutrientes) ou até mesmo ao aumento de cálcio ocasionado pelas BioNPs, sendo este elemento considerado um fertilizante (ANDRIGUETTO et al., 2002).

Ao comparar as classificações de ICR para o efluente tratado e não tratado, verificou-se que, em nenhuma concentração avaliada, o efluente tratado apresentou uma classificação que mostrasse um menor crescimento da planta em relação ao efluente bruto.

Desta forma, constatou-se que, a utilização de BioNPs nas condições determinadas no presente estudo, não influencia no aumento da toxicidade do efluente frigorífico sobre o bioindicador *Lactuca sativa*.

A não toxicidade das bionanopartículas já foi demonstrada na literatura por Triques et al. (2020), no qual os autores utilizaram este mesmo coagulante para o tratamento do efluente proveniente da etapa de higienização de uma indústria de laticínios. Os autores utilizaram a *Lactuca sativa* como bioindicador e avaliaram a toxicidade do efluente anterior

e posterior ao tratamento, e os resultados demonstraram que o tratamento aplicado não foi prejudicial ao crescimento da planta.

4.7 Avaliação do lodo

Realizou-se a análise de difração de raios X (DRX) a fim de caracterizar o lodo gerado após o tratamento. Para isso, a semente de Moringa e a magnetita sintetizada também foram analisadas.

A difração de raios X é uma técnica amplamente utilizada para a análise do estado de um sólido (amorfo ou cristalino) (LOYD, 2016). Nesta técnica, há incidência de um feixe de raios monocromáticos sobre a amostra em um ângulo θ , fornecendo em um difratograma a intensidade dos feixes difratados (MANNHEIMER, 2002).

Um sólido cristalino apresenta seus átomos ou íons arranjados de maneira ordenada (COSTA et al., 2012). Assim, o difratograma resultante deve apresentar picos individuais bem definidos, onde os arranjos atômicos podem ser identificados (LOYD, 2016).

Conforme Figura 4.14 observou-se que o Fe_3O_4 apresenta comportamento característico de um material cristalino. Silva et al. (2013) obtiveram um difratograma muito similar ao do presente estudo para a magnetita, segundo os autores o pico próximo de 35° está relacionado com a estrutura de espinélio inverso do Fe_3O_4 .

Já nos materiais amorfos, os átomos ocupam posições espaciais aleatórias, desta forma, os materiais amorfos não apresentam padrões de difração acentuados (COSTA et al., 2012). Conforme Figura 4.14, este comportamento foi verificado para a semente de Moringa. A ausência de picos bem definidos para esta semente também foi verificado por (COLDEBELLA et al., 2015).

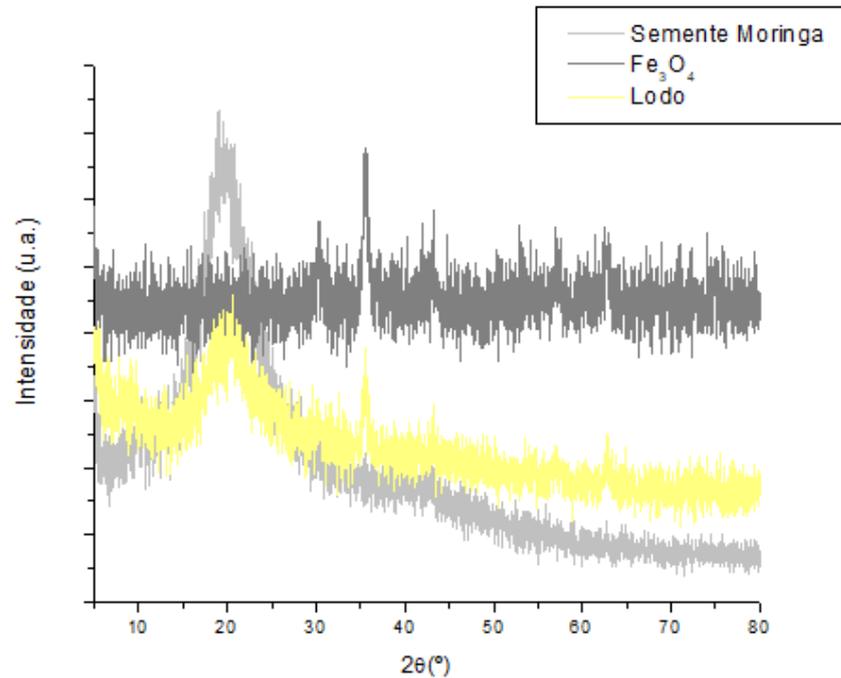


Figura 4.14: Difratoograma obtido para a semente de Moringa, magnetita e lodo gerado após tratamento com bionanopartículas (tratamento B, 10 min de sedimentação).

O difratograma do lodo mostrou um comportamento similar ao difratograma da semente, além de apresentar o pico característico do Fe_3O_4 . Evidenciando assim, que o lodo formado apresenta tanto a estrutura amorfa da semente quanto a estrutura cristalina da magnetita em sua composição, confirmando a presença das BioNPs no lodo formado.

4.8 Reúso das nanopartículas magnéticas

O reúso das nanopartículas foi investigado com o intuito de averiguar se estas poderiam ser reintroduzidas ao sistema de coagulação, evitando gastos com o processo.

Conforme Figura 4.15, o primeiro reúso manteve a eficiência obtida no uso para ambos os parâmetros avaliados. O segundo reúso apresentou uma queda de 8,72% na eficiência de remoção de turbidez e de 4,75% na remoção de $\text{UV}_{254\text{nm}}$.

Já o terceiro reúso diminuiu a eficiência em 4,4% para turbidez e 5,75% para $\text{UV}_{254\text{nm}}$ em relação ao reúso anterior. Este decréscimo na eficiência a partir do segundo reúso pode ter sido ocasionado pelas perdas de massa das nanopartículas durante os processos de regeneração.

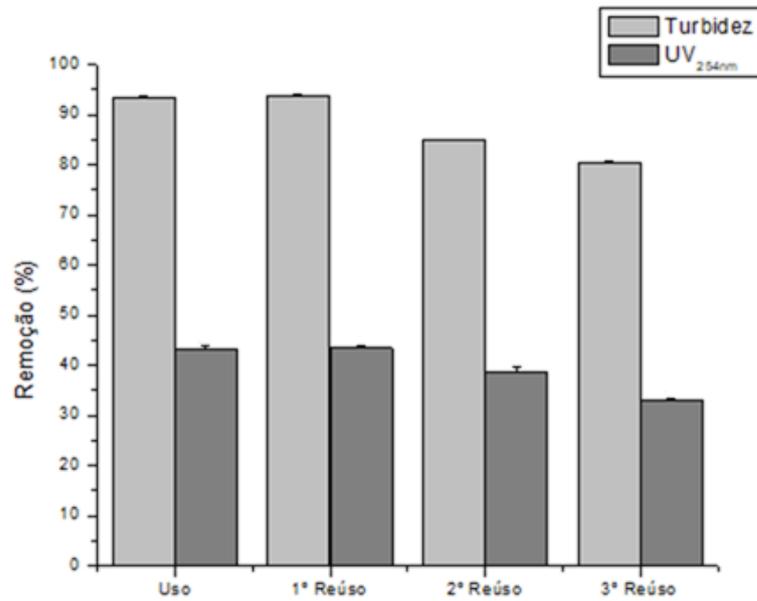


Figura 4.15: Remoção de turbidez e UV_{254nm} para o reúso das nanopartículas com tempo de sedimentação de 10 min.

A Figura 4.16 mostra as perdas de massa de nanopartículas ocorridas durante os ciclos de reúso. Percebe-se que a quantidade de massa diminuiu consideravelmente, mas apesar disso, conforme visto em Figura 4.15, a eficiência na remoção dos parâmetros não diminuiu abruptamente, sendo este um fator positivo para o tratamento em questão. Se desejado, a massa de nanopartículas perdida pode ser restituída por nanopartículas novas anteriormente ao processo de funcionalização com Moringa.

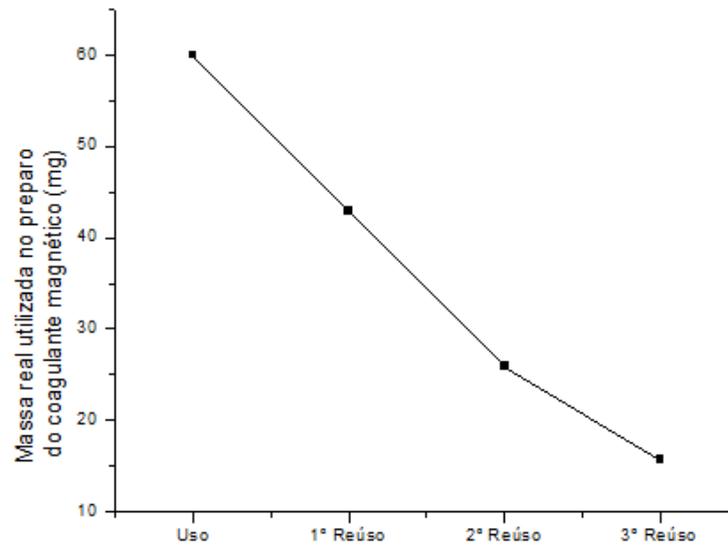


Figura 4.16: Quantidade real de nanopartículas funcionalizadas (com 20 ml do extrato proteico de Moringa) durante os ciclos de reuso.

Okoli et al. (2014) sugerem que o processo de regeneração da nanopartícula não interfere na energia eletrostática responsável pela interação entre as nanopartículas e os componentes proteicos da Moringa.

Verifica-se na Figura 4.15 que as nanopartículas podem ser regeneradas e novamente funcionalizadas com Moringa sem perdas significativas na eficiência de remoção dos parâmetros avaliados para o efluente em estudo, sendo uma opção satisfatória em relação às questões ambientais e econômicas.

5. Conclusão

A caracterização do efluente bruto mostrou que este apresenta grandes cargas de poluentes. Os altos valores de turbidez indicaram a presença de contaminantes em suspensão, confirmando a necessidade da aplicação do processo de coagulação/floculação/sedimentação.

O preparo do extrato coagulante de Moringa utilizando água destilada mostrou-se ineficiente para o tratamento do efluente estudado. Entre os sais, o CaCl_2 obteve maior eficiência em relação ao KCl para a concentração de apenas 0,1 M.

A variação na dosagem de coagulante revelou que concentrações acima de 750 mg L^{-1} de Moringa não influenciam na remoção de turbidez. Enquanto que, a utilização de dosagens menores diminui significativamente a eficiência do processo.

Ao utilizar BioNPs, foi possível diminuir a dosagem de coagulante de 750 mg L^{-1} para 500 mg L^{-1} . Além disso, o estudo cinético de sedimentação mostrou que o uso de 60 mg de nanopartículas magnéticas e 10 min de sedimentação são as melhores condições para a remoção dos parâmetros avaliados (96,14% para turbidez e 43,63% para $\text{UV}_{254\text{nm}}$).

O estudo cinético também revelou que a utilização de BioNPs reduz o tempo de sedimentação de 2,33 horas (remoção de turbidez) para apenas 10 minutos em relação ao coagulante não magnético.

Outra vantagem do uso das nanopartículas é o seu poder de regeneração, sendo que, as mesmas podem ser novamente funcionalizadas e reintroduzidas no processo de coagulação, contribuindo assim com aspectos econômicos. Isto foi verificado nos ensaios de reúso, onde após 3 ciclos de regeneração e funcionalização das nanopartículas, a eficiência do processo não apresentou quedas expressivas.

Um dos maiores problemas relacionados ao uso de coagulantes naturais é o aumento da matéria orgânica após o tratamento, no entanto, no presente estudo foi verificado que o uso das BioNPs atua em uma diminuição satisfatória da DQO.

Pela análise microbiológica foi possível verificar que as BioNPs atuam significativamente na diminuição da carga microbiana, e desta forma, favorecem as etapas seguintes do processo de tratamento do efluente.

O estudo da toxicidade revelou que o efluente tratado com BioNPs não apresentou inibição ao crescimento do bioindicador *Lactuca sativa*. Verificando-se assim que, além da alta eficiência na remoção dos parâmetros físico-químicos e microbiológicos, possivelmente o tratamento aplicado não é prejudicial a flora dos ecossistemas.

Frente as desvantagens dos coagulantes de sais metálicos, os resultados apresentados indicam que as BioNPs podem ser utilizadas como um coagulante promissor para o tratamento primário do efluente da indústria frigorífica, unindo eficiência do processo com a diminuição dos impactos ambientais.

6. Sugestões para trabalhos futuros

Avaliar o emprego das BioNPs para o tratamento primário de águas residuárias provenientes de outras indústrias.

Avaliar a toxicidade do lodo gerado e verificar se este pode ser destinado a aplicações, como a adubação de solos, por exemplo.

Verificar a eficiência de coagulação ao empregar a semente de MO desengordurada no preparo do extrato proteico.

7. Referências

- AGUIAR, L. L.; ANDRADE-VIEIRA, L. F.; DE OLIVEIRA DAVID, J. A. **Evaluation of the toxic potential of coffee wastewater on seeds, roots and meristematic cells of *Lactuca sativa* L.** *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 133, p. 366–372, 2016.
- ABDALLAH, E. M. **Antibacterial Properties of Leaf Extracts of *Moringa oleifera* Lam. Growing in Sudan.** *Journal of Advances in Medical and Pharmaceutical Sciences*, v. 5, n. 1, p. 1–5, 2016.
- ADESINA, O. A.; ABDULKAREEM, F.; YUSUFF, A. S.; LALA, M.; OKEWALE, A. **Response surface methodology approach to optimization of process parameter for coagulation process of surface water using *Moringa oleifera* seed.** *South African Journal of Chemical Engineering*, v. 28, n. February, p. 46–51, 2019.
- AL-ANIZI, A. A.; HELLYER, M. T.; ZHANG, D. **Toxicity assessment and modelling of *Moringa oleifera* seeds in water purification by whole cell bioreporter.** *Water Research*, v. 56, p. 77–87, 2014.
- AL-ASMARI, A. K.; ALBALAWI, S. M.; ATHAR, M T.; KHAN, A. Q.; AL-SHAHRANI, H.; ISLAM, M. ***Moringa oleifera* as an anti-cancer agent against breast and colorectal cancer cell lines.** *PLoS ONE*, v. 10, n. 8, p. 1–15, 2015.
- AL-YASERI, I.; MORGAN, S.; RETZLAFF, W. **Assessment of Current Models Ability to Describe Chlorine Decay and Appraisal of Water Spectroscopic Data as Model Inputs.** *Journal of Environmental Engineering*, v. 139, n. September, p. 1152–1161, 2013.
- ALABI, O. J.; MALIK, A. D.; NG'AMBI, J. W.; OBAJE, P.; OJO, B. K. **Effect of aqueous *Moringa oleifera* (Lam) leaf extracts on growth performance and carcass characteristics of hubbard broiler chicken.** *Revista Brasileira de Ciencia Avicola*, v. 19, n. 2, p. 273–280, 2017.
- ALENCASTRO, R. B. DE. **Química para um futuro sustentável.** 8^a ed. Porto Alegre: AMGH Editora LTDA, 2016.
- ALEXA, I.; SUCEVEANU, M.; SUCEVEANU, I.; GROSU, L. **Treatment of wastewater from swine and poultry slaughterhouses.** *Journal of Engineering Studies and Research* v. 24, n. 2, p. 41–46, 2018.
- ALHAKMANI, F.; KUMAR, S.; KHAN, S. A. **Of total phenolic content , in-vitro antioxidant and anti- inflammatory activity of flowers of *Moringa oleifera* Estimation.** *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine* v. 3, n. 8, p. 623–627, 2013.
- ALLAN, D. J.; CASTILLO, M. M. **Stream Ecology: Estructure and function of running waters.** Dordrecht: Springer, 2007.
- ANDRIGUETTO, J. M.; PERLY, L.; MINARDI, I.; GEMAE, A.; FLEMMING, J.S.; SOUZA, G. A. DE; BONA FILHO, A. **Nutrição Animal.** São Paulo: Nobel, 2002.
- APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 20 ed. New York: American Public Health Association, 1998.
- ARIAS-HOYOS, A.; HERNANDEZ-MEDINA, J. L.; VALENCIA, A. F. C.; PEÑA, N.E. **S. Waswater treatment from saughter house: using powder of *M. oleifera* as a natural**

coagulant. *Bioteconlogiã del Sector Agropecuario y Agroindustrial*, v. 1, n. 1, p. 29–39, 2017.

ARORA, D. S.; ONSARE, J. G. **In vitro antimicrobial evaluation and phytoconstituents of Moringa oleifera pod husks.** *Industrial Crops and Products*, v. 52, p. 125–135, 2014.

ASSIS, L. DE. **Alimentos Seguros: ferramentas para gestão e controle da produção e distribuição.** 2. ed. São Paulo: Senac, 2019.

BAPTISTA, A. T. A.; COLDEBELLA, P. F.; CARDINES, P. H. F.; GOMES, R. G.; VIEIRA, M. F.; BERGAMASCO, R.; VIEIRA, A. M. S. **Coagulation-flocculation process with ultrafiltered saline extract of moringa oleifera for the treatment of surface water.** *Chemical Engineering Journal*, v. 276, p. 166–173, 2015.

BAPTISTA, A. T. A.; SILVA, M. O.; GOMES, R. G.; BERGAMASCO, R.; VIEIRA, M. F.; VIEIRA, A. M. S. **Protein fractionation of seeds of Moringa oleifera lam and its application in superficial water treatment.** *Separation and Purification Technology*, v. 180, p. 114–124, 2017.

BARROS, L. S. S.; AMARAL L. A.; LORENZON, C. S.; JUNIOR, J. L.; MACHADO NETO, J. G. **Potential microbiological contamination of effluents in poultry and swine abattoirs.** *Epidemiol. Infect.* p. 505–518, 2007.

BAYAR, S.; YILDIZ, Y. S.; YILMAZ, A. E.; IRDEMEZ, S. **The effect of stirring speed and current density on removal efficiency of poultry slaughterhouse wastewater by electrocoagulation method.** *Desalination*, v. 280, n. 1–3, p. 103–107, 2011.

BEDEKAR, P. A. BHALKAR, B. N.; PATIL, S. M.; GOVINDWAR, S. P. **Moringa oleifera-mediated coagulation of textile wastewater and its biodegradation using novel consortium-BBA grown on agricultural waste substratum.** *Environmental Science and Pollution Research*, v. 23, n. 20, p. 20963–20976, 2016.

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

BRUNO, A. N. **Bioteconlogia II: aplicações e tecnologias.** Porto Alegre: ARTMED Editora LTDA, 2017.

BUZEA, C.; PACHECO, I. I.; ROBBIE, K. **Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity.** *Biointerphases*, v. 2, n. 4, p. MR17–MR71, 2007.

CADIOLI, LUIZ PAULO, SALLA, L. D. **Nanotecnologia : um estudo sobre seu histórico, definição e principais aplicações desta inovadora tecnologia.** *Revista de Ciencias Exatas e Tecnologia*, v. 1, n. 1, p. 98–105, 2006.

CALIJURI, M. DO; CUNHA, D. G. F. **Engenharia Ambiental: Conceitos, tecnologia e gestão.** Rio de Janeiro: Elsevier, 2013.

CAMACHO, F. P.; SOUSA, V. S.; BERGAMASCO, R.; TEIXEIRA, M. R. **The use of Moringa oleifera as a natural coagulant in surface water treatment.** *Chemical Engineering Journal*, v. 313, p. 226–237, 2017.

CARVALHO, M. S.; ALVES, B. R.R.; SILVA, M. F.; BERGAMASCO, R.; CORAL, L.

A.; BASSETTI, F. J. **CaCl₂ applied to the extraction of Moringa oleifera seeds and the use for Microcystis aeruginosa removal.** *Chemical Engineering Journal*, v. 304, p. 469–475, 2016.

CEMA - Conselho Estadual de Meio Ambiente. **Resolução nº 070/2009.** Dispõe sobre o licenciamento ambiental, estabelece condições e critérios e dá outras providências, para Empreendimentos Industriais. 2009

CHANG, M.; SHIH, Y. HSIN. **Synthesis and application of magnetic iron oxide nanoparticles on the removal of Reactive Black 5: Reaction mechanism, temperature and pH effects.** *Journal of Environmental Management*, v. 224, n. February, p. 235–242, 2018.

CHOY, S. Y.; PRASAD, K. M. N.; WU, T. Y.; RAGHUNANDAN, M. E.; RAMANAN, R. N. **Utilization of plant-based natural coagulants as future alternatives towards sustainable water clarification.** *Journal of Environmental Sciences (China)*, v. 26, n. 11, p. 2178–2189, 2014.

COLDEBELLA, P. F.; VALVERDE, K. C.; BORTOLOZZO, F. G.; NISHI, L.; REZENDE, D.; SILVA, M. F.; FAGUNDES-KLEN, M. R.; VIEIRA, A. M. S.; VIEIRA, M. F.; SANTOS, O. A. A.; BERGAMASCO, R. **Avaliação da capacidade de adsorção de semente de Moringa Oleifera Lam para remoção do herbicida atrazina em amostras aquosas.** XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química p. 7490–7497, 2015.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução n 430, de 13 de maio de 2011:** Condições e padrões de lançamento de efluentes. 2011.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The Iron Oxides: Structure, properties, reactions, occurrences and uses.** 2. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.

COSTA, N. G.; CARVALHO, R. D. M. DE; MELO, M. DE L. N. M. **Fundamentos de Engenharia e Ciência dos materiais.** 5. ed. Porto Alegre: AMGH Editora LTDA, 2012.

DA RÓZ, A. L.; LEITE, F. DE L.; FERREIRA, M.; OLIVEIRA JR, O. N. **Nanoestruturas: princípios e aplicações.** 1. ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2015.

DASGUPTA, S.; SIVA, N; GUNDA, K.; MITRA, S. K. **Evaluation of the antimicrobial activity of Moringa oleifera seed extract as a sustainable solution for potable water.** *The Royal Society of Chemistry* p. 25918–25926, 2016.

DEZOTTI, M. **Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos.** Rio de Janeiro: E-papers, 2008.

DOS SANTOS, T. R. T.; SILVA, M. F.; NISHI, L.; DE ANDRADE, M. B.; BERGAMASCO, R.; MATEUS, G. A. P.; MIYASHIRO, C. S.; FAGUNDES-KLEN, M. R.; GOMES, R. G. **Evaluation of Magnetic Coagulant (A-Fe₂O₃-MO) and its Reuse in Textile Wastewater Treatment.** *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 229, n. 3, 2018a.

DOS SANTOS, T. R. T. SILVA, M. F.; DE ANDRADE, M. B.; VIEIRA, M. F.; BERGAMASCO, R. **Magnetic coagulant based on Moringa oleifera seeds extract and super paramagnetic nanoparticles: optimization of operational conditions and reuse evaluation.** *Desalination and Water Treatment*, v. 106, n. January, p. 226–237, 2018b.

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

ELRYS, A. S.; MERWAD, A. R. M.A.; ABDO, A.I.E.; ABDEL-FATAH, M. K.; DESOKY, E S. M. **Does the application of silicon and Moringa seed extract reduce heavy metals toxicity in potato tubers treated with phosphate fertilizers?** *Environmental Science and Pollution Research*, v. 25, n. 17, p. 16776–16787, 2018.

ERYURUK, K.; TEZCAN UN, U.; BAKIR OGUTVEREN, U. **Electrochemical treatment of wastewaters from poultry slaughtering and processing by using iron electrodes.** *Journal of Cleaner Production*, v. 172, p. 1089–1095, 2018.

ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; MÓDENES, A. N.; DE PAULI, A. R.; PALÁCIO, S. M. **Analysis of trace elements in groundwater using ICP-OES and TXRF techniques and its compliance with brazilian protection standards.** *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 226, n. 3, 2015.

ESTEVEZ, F. DE A. **Fundamentos de Limnologia.** 3. ed. Rio de Janeiro: Interciência LTDA, 2011.

FELLOWS, P. J. **Tecnologia do processamento de alimentos: princípios e prática.** 4. ed. Porto Alegre: ARTMED Editora LTDA, 2019b.

FERREIRA FILHO, S. S. F. **Tratamento de água, Concepção,projeto e operação de estações de tratamento.** 1 ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2017.

FORMENTINI-SCHMITT, D. M.; FAGUNDES-KLEN, M. R.; VEIT, M. T.; PALÁCIO, S. M.; TRIGUEROS, D. E. G.; BERGAMASCO, R.; MATEUS, G. A. P. **Potential of the Moringa oleifera saline extract for the treatment of dairy wastewater: application of the response surface methodology.** *Environmental Technology (United Kingdom)*, v. 40, n. 17, p. 2290–2299, 2019.

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 Pollut*, 2013.

FRANCO, C. S; BATISTA, M. D. A.; OLIVEIRA, L. F. C.; KOHN, G. P.; FIA, R. **Coagulação com semente de moringa oleifera preparada por diferentes métodos em águas com turbidez de 20 a 100 UNT.** *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, v. 22, n. 4, p. 781–788, 2017.

FRIGHETTO, R. T. S.; FRIGHETTO, N.; SCHNEIDER, R. P.; FERNANDES LIMA, P. O **Potencial da Espécie Moringa oleifera (Moringaceae). I . A Planta como Fonte de Coagulante Natural no Saneamento de Águas e como Suplemento Alimentar.** *Revista Fitos* v. 3, 2007.

GAVA, A. J.; SILVA, C. A. B. DA; FRIAS, J. R. G. **Tecnologia de alimentos.** Nova edição ed. São Paulo: Nobel, 2008.

GAVA, A. J. **Princípios de tecnologia de alimentos.** São Paulo: Nobel, 1984.

GOLESTANBAGH, M.; PARVINI, M.; SALWANI, I. **Advances in Environmental Science and Technology Studying effect of water quality parameters on coagulation efficiency by Moringa Oleifera seeds.** *Advances in Environmental Technology* v. 1, p. 41–47, 2015.

HA, B. M.; THI, D.; HUONG, G. **Coagulation in Treatment of Swine.** *GeoScience Engineeringv.* LXIII, n. 1, p. 15–21, 2017.

HAMEED, A.; MUSHTAQ, H. M.; HUSSAIN, M. **Magnetite (Fe₃O₄) - Synthesis, Functionalization and its Application.** *International Journal of Food and Allied Sciences*, v. 3, n. 2, p. 64, 2018.

HELLER, L.; PÁDUA, V. L. DE; **Abastecimento de água para consumo humano.** Belo Horizonte: Editora UFMG, 2006.

ICMSF – International Commission on Microbiological Specifications for Foods. **Microrganismos em alimentos 8: Utilização de dados para avaliação do controle de processo e aceitação do produto.** São Paulo: Blusher, 2015.

ISO – International Organization for Standardization. **Water quality- Determination of nitrate- Part 1: 2,6 Dimethylphenol spectrometric method (ISO 7890/1).** 1^a ed. Suíça, 1986.

JADHAV, S. A. et al. **Surface modification of iron oxide (Fe₂O₃) pigment particles with amino-functional polysiloxane for improved dispersion stability and hydrophobicity.** *Pigment and Resin Technology*, v. 43, n. 4, p. 219–227, 2014.

JADHAV, S. A.; BONGIOVANNI, R. **Synthesis and organic functionalization approaches for magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles.** *Advanced Materials Letters*, v. 3, n. 5, p. 356–361, 2012.

JIN, S. R.; SANG, D. K.; NAM, I. C.; AN, K. G.. **Ecological health assessments based on whole effluent toxicity tests and the index of biological integrity in temperate streams influenced by wastewater treatment plant effluents.** *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 26, n. 9, p. 2010–2018, 2007.

JÚNIOR, R. N. L.; ABREU, F. O. M. S. **Produtos Naturais Utilizados como Coagulantes e Flocculantes para Tratamento de Águas: Uma Revisão sobre Benefícios e Potencialidades.** *Rev. Virtual Quim*, v. 10, n. 3, 2018.

KARAAGAC, O.; KOCKAR, H.; BEYAZ, S.; TANRISEVER, T. **A simple way to synthesize superparamagnetic iron oxide nanoparticles in air atmosphere: Iron ion concentration effect.** *IEEE Transactions on Magnetics*, v. 46, n. 12, p. 3978–3983, 2010.

KASOLO, J. N.; BIMENYA, G. S.; OJOK, L.; OGWAL-OKENG, J. W. **Phytochemicals and Acute Toxicity of Moringa Oleifera Barks in Rats.** *Journal of Pharmacognosy and Phytotherapy*, v. 3, p. 38–42, 2011.

KATATA-SERU, L.; MOREMEDI, T.; AREMU, O. S.; BAHADUR, I. **Green synthesis of iron nanoparticles using Moringa oleifera extracts and their applications: Removal of nitrate from water and antibacterial activity against Escherichia coli.** *Journal of Molecular Liquids*, v. 256, p. 296–304, 2018.

- KAYODE, R. M. O.; AFOLAYAN, A. J. **Cytotoxicity and effect of extraction methods on the chemical composition of essential oils of *Moringa oleifera* seeds.** *Journal of Zhejiang University: Science B*, v. 16, n. 8, p. 680–689, 2015.
- KHOH, W. H.; HONG, J. D. **Layer-by-layer self-assembly of ultrathin multilayer films composed of magnetite/reduced graphene oxide bilayers for supercapacitor application.** *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 436, p. 104–112, 2013.
- KIM, Y.; PARK, H. J.; KIM, J. A.; LEE, S. H.; KIM, J. H.; YOON, J.; PARK, T. H. **Isothiocyanate-enriched moringa seed extract alleviates ulcerative colitis symptoms in mice.** *PLoS ONE*, v. 12, n. 9, p. 1–20, 2017.
- KIM, Y. H.; PARK, S. J. **Roles of nanosized Fe₃O₄ on supercapacitive properties of carbon nanotubes.** *Current Applied Physics*, v. 11, n. 3, p. 462–466, 2011.
- KLEIN, C; DUTROW, B. **Manual de Ciência dos Minerais.** 23. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.
- LALAS, S.; GORTZI, O.; ATHANASIADIS, V.; TSAKNIS, J.; CHINO, I. **Determination of Antimicrobial Activity and Resistance to Oxidation of *Moringa peregrina* Seed Oil.** *Molecules* p. 2330–2334, 2012.
- LAN, G.; HONG, X.; FAN, Q.; LUO, B.; SHI, P.; CHEN, X. **Removal of hexavalent chromium in wastewater by polyacrylamide modified iron oxide nanoparticle.** *Journal of Applied Polymer Science*, v. 131, n. 20, p. 1–11, 2014.
- LEE, C.; JEE, Y. K; WON, I. L.; NELSON, K. L. YOON, J. SEDLAK, D. L. **Bactericidal effect of zero-valent iron nanoparticles on *Escherichia coli*.** *Environmental Science and Technology*, v. 42, n. 13, p. 4927–4933, 2008.
- LOYD, V. A. J. **Introdução à farmácia de Remington.** 1. ed. Porto Alegre: ARTMED Editora LTDA, 2016.
- MACKENZIE; L. D.; SUSAN, J. M. **Princípios de Engenharia Ambiental.** 3ª ed. [s.l.] AMGH Editora LTDA, 2016.
- MACKENZIE, D. **Tratamento de águas para abastecimento e residuárias: Princípios e práticas.** 1ª ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2017.
- MADRONA, G. S.; SERPELLONI, G. B.; VIEIRA, A. M. S.; NISHI, L.; CARDOSO, K. C.; BERGAMASCO, R. **Study of the Effect of Saline Solution on the Extraction of the *Moringa oleifera* Seed's Active Component for Water Treatment.** *Water Air Soil Pollut*, 2010.
- MANAHAN, S. E. **Química Ambiental.** 9ª ed. Porto Alegre: BOOKMAN EDITORA LTDA, 2013.
- MANENTI, D. R.; MÓDENES, A. N.; SOARES, P. A.; BOAVENTURA, R. A.R.; PALÁCIO, S. M.; BORBA, F. H.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; BERGAMASCO, R.; VILAR, V.J.P. **Biodegradability and toxicity assessment of a real textile wastewater effluent treated by an optimized electrocoagulation process.** *Environmental Technology (United Kingdom)*, v. 36, n. 4, p. 496–506, 2015.

MANNHEIMER, W. A. **Microscopia dos materiais**. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais, 2002.

MATEUS, G. A. P.; PALUDO, M. P.; DOS SANTOS, T R. T.; SILVA, M. F.; NISHI, L.; FAGUNDES-KLEN, M. R.; GOMES, R. G.; BERGAMASCO, R. **Obtaining drinking water using a magnetic coagulant composed of magnetite nanoparticles functionalized with Moringa oleifera seed extract**. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 6, n. 4, p. 4084–4092, 2018.

MEES, J. B. R.; GOMES, S. D.; BOAS, M. A. V.; FAZOLO, A.; SAMPAIO, S. C. **Removal of organic matter and nutrients from slaughterhouse wastewater by using Eichhornia crassipes and evaluation of the generated biomass composting**. *Engenharia Agrícola*, v. 29, n. 3, p. 466–473, 2009.

METCALF, L.; EDDY, H. P. **Tratamento de efluentes e recuperação de recursos**. 5ª ed. [s.l.] AMGH Editora LTDA, 2016.

MOFIJUR, M.; MASJUKI, H. H.; KALAM, M. A.; ATABANI, A. E.; ARBAB, M. I. CHENG, S. F.; GOUK, S. W. **Properties and use of Moringa oleifera biodiesel and diesel fuel blends in a multi-cylinder diesel engine**. *Energy Conversion and Management*, v. 82, p. 169–176, 2014.

NDABIGENGESERE, A.; NARASIAH, K. S.; TALBOT, B. G. **Active agents and mechanism of coagulation of turbid waters using Moringa oleifera**. *Water Research*, v. 29, n. 2, p. 703–710, 1995.

OKOLI, C.; SANCHEZ-DOMINGUEZ, M.; BOUTONNET, M.; JÄRÅS, S.; CIVERA, C.; SOLANS, C.; KUTTUVA, G. R. **Comparison and functionalization study of microemulsion-prepared magnetic iron oxide nanoparticles**. *Langmuir*, v. 28, n. 22, p. 8479–8485, 2012.

OKOLI, C.; BOUTONNET, M.; JÄRÅS, S.; RAJARAO-KUTTUVA, G. **Protein-functionalized magnetic iron oxide nanoparticles: Time efficient potential-water treatment**. *Nanotechnology for Sustainable Development*, First Edition, p. 127–136, 2014.

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, n. 15, p. 3373–3378, 1999.

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

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*, v. 186, p. 166–174, 2017.

OLIVEIRA, M.; SERRANO, I.; HARTEN, S. V.; BESSA, L. J.; BERNARDO, F.; MARTINS, P. **Fecal contamination of wastewater treatment plants in Portugal**. *Environmental Science and Pollution Research*, p. 14671–14675, 2016.

PACHECO, J. W. **Guia técnico de frigoríficos industrialização de carnes (bovina e suína)** São Paulo: CETESB, 2006a.

PACHECO, J. W. **Guia técnico ambiental de abates (bovino e suíno)** São Paulo: CETESB. p. 98, 2006b.

PARAMO-VARGAS, J.; CAMARGO, A. M. E.; GUTIERREZ-GRANADOS, S.; GODINEZ, L. A.; PERALTA-HERNANDEZ, J. M. **Applying electro-Fenton process as an alternative to a slaughterhouse effluent treatment.** *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 754, p. 80–86, 2015.

PALÁCIO, S. M.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; MÓDENES, A. N.; OLIVEIRA, C. C.; BORBA, F. H.; SILVA JR, F. G. **Toxicity assessment from electro-coagulation treated-textile dye wastewaters by bioassays.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 172, p. 330-337. 2009.

PARK, H.; PARK, H. J.; KIM, J. A.; LEE, S. H.; KIM, J. H.; YOON, J.; PARK, T. H. **Inactivation of Pseudomonas aeruginosa PA01 biofilms by hyperthermia using superparamagnetic nanoparticles.** *Journal of Microbiological Methods*, v. 84, n. 1, p. 41–45, 2011.

PAULISTA, L. O.; PRESUMIDO, P. H.; THEODORO, J. D. P.; PINHEIRO, A. L. N. **Efficiency analysis of the electrocoagulation and electroflotation treatment of poultry slaughterhouse wastewater using aluminum and graphite anodes.** *Environmental Science and Pollution Research*, v. 25, n. 20, p. 19790–19800, 2018.

PELCZAR JR, J. M.; CHAN, E. C. S.; KRIEG, N. R. **Microbiologia: Conceitos e Aplicações.** 2. ed. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 1997.

PINO, M. R.; MUÑIZ, S.; VAL, J.; NAVARRO, E. **Phytotoxicity of 15 common pharmaceuticals on the germination of Lactuca sativa and photosynthesis of Chlamydomonas reinhardtii.** *Environmental Science and Pollution Research*, v. 23, n. 22, p. 22530–22541, 2016.

POUMAYE, N.; MABINGUI, J.; LUTGEN, P.; BIGAN, M. **Contribution to the clarification of surface water from the Moringa oleifera: Case M’Poko River to Bangui, Central African Republic.** *Chemical Engineering Research and Design*, v. 90, n. 12, p. 2346–2352, 2012.

PRABAKARAN, M.; KIM, S. H.; SASIREKA, A.; CHANDRASEKARAN, M.; CHUNG, I. M. **Polyphenol composition and antimicrobial activity of various solvent extracts from different plant parts of Moringa oleifera.** *Food Bioscience*, v. 26, n. September, p. 23–29, 2018.

PRITCHARD, M.; CRAVEN, T.; MKANDAWIRE, T.; EDMONDSON, A. S.; O’NEILL, J. G. **A study of the parameters affecting the effectiveness of Moringa oleifera in drinking water purification.** *Physics and Chemistry of the Earth*, v. 35, n. 13–14, p. 791–797, 2010.

RAJ, A. J.; GOPALAKRISHNAN, V. K.; YADAV, S. A.; DORAIRAJ, S. **Antimicrobial Activity of Moringa oleifera (Lam .) Root Extract.** *Journal of Pharmacy Research* v. 4, n. 5, p. 1426–1427, 2011.

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.

RASHED, M. M. MASJUKI, H. H.; KALAM, M. A.; ALABDULKAREM, A.; RAHMAN, M. M.; IMDADUL, H. K.; RASHEDUL, H. K. **Study of the oxidation stability and exhaust emission analysis of Moringa olifera biodiesel in a multi-cylinder diesel engine with aromatic amine antioxidants.** *Renewable Energy*, v. 94, p. 294–303, 2016.

RICHTER, C. A.; AZEVEDO NETTO, J. M. DE. **Tratamento de água: Tecnologia atualizada.** São Paulo: Edgard Blucher LTDA, 2003.

ROCHA-FILHO, C. A. A.; ALBUQUERQUE, L. P.; SILVA, L. R.S.; SILVA, P. C.B.; COELHO, L.C.B.B.; NAVARRO, D. M.A.F.; ALBUQUERQUE, M.C.P.A.; MELO, A. M.A.; NAPOLEÃO, T. H.; PONTUAL, E. V. PAIVA, P.M.G. **Assessment of toxicity of Moringa oleifera flower extract to Biomphalaria glabrata, Schistosoma mansoni and Artemia salina.** *Chemosphere*, v. 132, p. 188–192, 2015.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. **Introdução a Química Ambiental.** 2ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

ROLIM, L. A. D. M. M.; MACÊDO, M. F.S.; SISENANDO, H. A.; NAPOLEÃO, T. H.; FELZENSZWALB, I.; AIUB, C.A.F.L. **Genotoxicity Evaluation of Moringa oleifera Seed Extract and Lectin.** *Journal of Food Science*, v. 76, n. 2, 2011.

SALEEM, M.; BACHMANN, R. T. **A contemporary review on plant-based coagulants for applications in water treatment.** *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 72, p. 281–297, 2019.

SANTOS, T. R. T.; SILVA, M., F.; NISHI, L.; VIEIRA, A. M. S.; KLEIN, M. R. F.; ANDRADE, M. B.; VIEIRA, M. F.; BERGAMASCO, R. **Development of a magnetic coagulant based on Moringa oleifera seed extract for water treatment.** *Environ Sci Pollut Res*, 2016.

SATHYA, K.; SARAVANATHAMIZHAN, R.; BASKAR, G. **Ultrasound assisted phytosynthesis of iron oxide nanoparticle.** *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 39, n. April, p. 446–451, 2017.

SCHWANKE, C. **Ambiente:Tecnologias.** Porto Alegre: Bookman, 2013.

SHEBEK, K.; SCHANTZ, A. B.; SINES, I.; LAUSER, K.; VELEGOL, S.; KUMAR, M. **The flocculating cationic polypeptide from moringa oleifera seeds damages bacterial cell membranes by causing membrane fusion.** *Langmuir*, v. 31, n. 15, p. 4496–4502, 2015.

SILVA, N. DA; JUNQUEIRA, V. C. A.; SILVEIRA, N. F. A. **Manual de métodos de análise microbiológica de alimentos.** 1. ed. São Paulo: VARELA, 1997.

SILVA, V. A. J.; ANDRADE, P. L.; SILVA, M. P.C.; BUSTAMANTE, A. D.; DE LOS SANTOS VALLADARES, L. A. A. J. **Synthesis and characterization of Fe₃O₄ nanoparticles coated with fucan polysaccharides.** *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 343, p. 138–143, 2013.

SIS – Swedish Institute for Standards. **Water quality – Determination of nitrogen – Part 1 : Method using oxidative digestion with peroxodisulfate (ISO 11905-1 : 1997)**, 1998.

SOBRERO, M. C.; RONCO, A. **Ensayos Toxicológicos y Métodos de Evaluación de Calidad de Aguas.** Reading: G-Castillo, IDRC, IMTA, Canada. 2004. Cap IX: Ensayo de Toxicidad Aguda con Semillas de Lechuga *Lactuca sativa* L., p. 71-79.

SUHARTINI, S.; HIDAYAT, N.; ROSALIANA, E. **Influence of powdered Moringa oleifera seeds and natural filter media on the characteristics of tapioca starch wastewater.** *International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture*, v. 2, n. 1, p. 1–11, 2013.

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

TELLES, D. D. **Ciclo Ambiental da Água: da chuva à gestão.** São Paulo: Blusher, 2013.

TOMA, H. E. **O mundo nanométrico: a dimensão do novo século.** São Paulo: Oficina de Textos, 2004.

TOMITAKA, A.; L. **Biocompatibility of various ferrite nanoparticles evaluated by in vitro cytotoxicity assays using HeLa cells.** *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 321, n. 10, p. 1482–1484, 2009.

TORTORA, G. J; FUNKE B. R.; CASE, C. L. **Microbiology: an introduction.** 12. ed. New York: Pearson Education, 2016.

TRIQUES, C. C.; FAGUNDES-KLEN, M. R.; SUZAKI, P. Y. R.; MATEUS, G. A. P.; WERNKE, G.; BERGAMASCO, R.; RODRIGUES, M. L. F. **Influence evaluation of the functionalization of magnetic nanoparticles with a natural extract coagulant in the primary treatment of a dairy cleaning-in-place wastewater.** *Journal of Cleaner Production*, v. 243, p. 118634, 2020.

VIEIRA, A. M. S.; SILVA, G. F.; ARAÚJO, Á. A.; FAGUNDES-KLEN, M. R.; VEIT, M. T.; BERGAMASCO, R. **Use of Moringa oleifera seed as a natural adsorbent for wastewater treatment.** *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 206, n. 1–4, p. 273–281, 2010.

VOGEL, F.; HARF, J.; HUG, A.; VON ROHR, P. R. **The mean oxidation number of carbon (MOC) - A useful concept for describing oxidation processes.** *Water Research*, v. 34, n. 10, p. 2689–2702, 2000.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos.** 2ª ed. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2005.

VUNAIN, E.; HARF, J.; HUG, A.; VON ROHR, P. R. **Evaluation of coagulating efficiency and water borne pathogens reduction capacity of Moringa oleifera seed**

powder for treatment of domestic wastewater from Zomba, Malawi. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 7, n. 3, 2019.

WEETMAN, C. **Economia circular: conceitos e estratégias para fazer negócios de forma mais inteligente, sustentável e lucrativa.** 1. ed. São Paulo: Autêntica Business, 2019.

WELLER, M; OVERTON, T.; ROURKE, J.; ARMSTRONG, A. **Química Inorgânica.** 6. ed. Porto Alegre: BOOKMAN EDITORA LTDA, 2017.

WERBERICH, T.; AMARAL, A.G.; SCHNEIDER, R.M.; BONGIOVANI, M.C. **Coagulation/Flocculation of Slaughterhouse Wastewater Using Cottonseed as Coagulant.** *Nativa*, v. 4, n. 3, p. 134–138, 2016.

WHATELY, M.; CAMPANILI, M. **O século da escassez: uma novacultura de cuidado com a água: impasses e desafios.** 1. ed. São Paulo: Claro enigma, 2016.

WWAP - World Water Assessment Programme. **The United Nations World Water Development Report 2017. Wastewater -The Untapped Resource.** Perúgia: UNESCO, 2017.

YAN, Z.; ZHANG, Z; WANG H.; LIANG F.; LI, J.; LIUH.; SUN,C.; LIANG L.; LIU Z. **Development of aquatic life criteria for nitrobenzene in China.** *Environmental Pollution*, v. 162, p. 86–90, 2012.

YAN, Z.;WANG, W.; ZHOU, J.; YI, X.; ZHANG, J.; WANG, X.; LIU, Z. **Screening of high phytotoxicity priority pollutants and their ecological risk assessment in China ' s surface waters.** *Chemosphere*, v. 128, p. 28–35, 2015.

YASSA, H. D.; TOHAMY, A. F. **Acta Histochemica Extract of Moringa oleifera leaves ameliorates streptozotocin-induced Diabetes mellitus in adult rats.** *Acta Histochemica*, v. 116, n. 5, p. 844–854, 2014.

YIN, C. Y. **Emerging usage of plant-based coagulants for water and wastewater treatment.** *Process Biochemistry*, v. 45, n. 9, p. 1437–1444, 2010.

YOUNG, B. J.; RIERA, N. I.; BEILY, M. E.; BRES, P. A.; CRESPO, D. C.; RONCO, A. E. **Toxicity of the effluent from an anaerobic bioreactor treating cereal residues on Lactuca sativa.** *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 76, n. 1, p. 182–186, 2012.