

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**HELOISA CRISTINA DE SOUZA BAPTISTA**

**DESENVOLVIMENTO DE COAGULANTES MAGNÉTICOS A PARTIR DO  
EXTRATO DA FOLHA DO *Ananas comosus* E NANOPARTÍCULAS  
SUPERPARAMAGNÉTICAS DE ÓXIDO DE FERRO NA FORMA DE  
MAGNETITA PARA O TRATAMENTO DE ÁGUAS DE RIO.**

Maringá

2019

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

CENTRO DE TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**HELOISA CRISTINA DE SOUZA BAPTISTA**

**DESENVOLVIMENTO DE COAGULANTES MAGNÉTICOS A PARTIR DO  
EXTRATO DA FOLHA DO *Ananas comosus* E NANOPARTÍCULAS  
SUPERPARAMAGNÉTICAS DE ÓXIDO DE FERRO NA FORMA DE  
MAGNETITA PARA O TRATAMENTO DE ÁGUAS DE RIO.**

Orientador: Prof. Dr. Marcelo F. Vieira

Dissertação de Mestrado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá, como um dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração: Desenvolvimento de Processos (linha de pesquisa: Gestão, Controle e Preservação Ambiental).

Maringá

2019

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)  
(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR., Brasil)

Baptista, Heloisa Cristina de Souza

B222d        Desenvolvimento de coagulantes magnéticos a partir do extrato da folha do *Ananas comosus* e nanopartículas superparamagnéticas de óxido de ferro na forma de Magnetita para o tratamento de águas de rio / Heloisa Cristina de Souza Baptista. -- Maringá, 2019.

92 f. : il. color, figs. , tabs.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Fernandes Vieira.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2019.

1. Sedimentação - Coagulação/floculação. 2. Folha de abacaxi. 3. Magnetita. 5. Coagulante magnético. I. Vieira, Marcelo Fernandes, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

CDD 22. ED.660.2842

Jane Lessa Monção CRB 9/1173

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da Dissertação de Mestrado apresentada por Heloisa Cristina de Souza Baptista perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 28 de março de 2019.

COMISSÃO JULGADORA



Prof. Dr. Marcelo Fernandes Vieira  
Orientador / Presidente



Prof.ª Dr.ª Rosângela Bergamasco  
Coorientadora



Prof.ª Dr.ª Fernanda Ribeiro Gaspar Branco da Silva  
Membro



Dr.ª Tássia Rhuna Tonial dos Santos  
Membro

*Deus nos concede, a cada dia, uma página de vida nova no livro do tempo. Aquilo que colocarmos nela, corre por nossa conta.*

*Chico Xavier*

*Aos meus Pais, Helena e João Marcelo, pela  
vida, dedicação e exemplo.*

*A vocês eu devo esta conquista!*

## ***Agradecimentos***

*A DEUS pela minha vida, por todos os passos guiados até aqui, por todas as bênçãos e pelo amparo nas horas mais alegres e nos momentos mais difíceis.*

*À minha família, minha Mãe Helena, meu Pai João Marcelo e meu Irmão João Marcelo que me apoiaram e me sustentaram desde o início da minha jornada, que fizeram renúncias para me acompanhar, que me incentivaram e me ajudaram a persistir até o final.*

*Ao meu orientador Professor Marcelo e à minha coorientadora Rosângela por terem me concedido a oportunidade de continuar e finalizar a minha pesquisa.*

*Ao grupo de pesquisa do Laboratório de Gestão, Controle e Preservação Ambiental.*

*Ao Departamento de Engenharia Química e à Universidade Estadual de Maringá pela oportunidade.*

*E a todos que contribuíram para a realização deste trabalho.*

**DESENVOLVIMENTO DE COAGULANTES MAGNÉTICOS A PARTIR DO  
EXTRATO DA FOLHA DO *Ananas comosus* E NANOPARTÍCULAS  
SUPERPARAMAGNÉTICAS DE ÓXIDO DE FERRO NA FORMA DE  
MAGNETITA PARA O TRATAMENTO DE ÁGUAS DE RIO.**

**AUTORA: HELOÍSA CRISTINA DE SOUZA BAPTISTA**

**ORIENTADOR: PROF. DR. MARCELO FERNANDES VIEIRA**

**COORIENTADORA: PROF<sup>a</sup>. DR<sup>a</sup>. ROSÂNGELA BERGAMASCO**

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, BL E46 – 09; CEP: 87020-900 – Maringá – PR, Brasil, defendida em 28 de março de 2019. 92 p.

**RESUMO**

O desenvolvimento de novas tecnologias para o tratamento de água é uma das questões mais relevantes do último século, logo a utilização de compostos de fontes renováveis é uma alternativa viável e satisfatória, para aliviar a pressão no consumo dos recursos naturais disponíveis no planeta. Neste contexto, o abacaxi é um fruto abundante nos trópicos que gera grandes quantidades de resíduos, os quais podem ser utilizados no tratamento de águas superficiais. Além disso, diversos trabalhos vêm sendo desenvolvidos utilizando nanopartículas magnéticas, explorando o seu potencial em várias áreas, inclusive no tratamento de águas superficiais, obtendo resultados satisfatórios. Assim, a proposta deste trabalho é a utilização de um coagulante magnético sintetizado a partir de nanopartículas de óxido de ferro sob a forma de magnetita e funcionalizado por meio dos compostos presentes na solução salina da folha de abacaxi, a ser utilizado no tratamento de água proveniente da bacia do rio Pirapó, Maringá-PR, por meio de coagulação-floculação-sedimentação em ensaios realizados em equipamento do tipo *Jar Test*. Foram avaliadas as remoções dos parâmetros de turbidez, cor aparente e compostos com absorção em UV<sub>254nm</sub>. Os resultados obtidos apontaram que o tratamento utilizando o coagulante magnético



sintetizado apresenta potencial para ser utilizado no tratamento de águas superficiais, apresentando eficiências de remoção de 70,37 % para turbidez, 64% para cor aparente e 8,65% para UV<sub>254nm</sub>, com tempo de sedimentação de dez minutos. Além de apresentar potencial bacteriológico, pois promove a sedimentação total dos microorganismos, facilitando a desinfecção das amostras.

**Palavras-chave:** coagulação-floculação-sedimentação; folha de abacaxi; nanopartículas; magnetita; coagulante magnético.

**DEVELOPMENT OF MAGNETIC COAGULANTS BASED IN *Ananas comosus*  
LEAF EXTRACT AND SUPERPARAMAGNETIC IRON OXIDE  
NANOPARTICLES IN THE FORM OF MAGNETITE FOR WATER  
TREATMENT.**

**AUTHOR: HELOÍSA CRISTINA DE SOUZA BAPTISTA**

**SUPERVISOR: MARCELO FERNANDES VIEIRA**

**COSUPERVISOR: ROSÂNGELA BERGAMASCO**

Masters Dissertation; Chemical Engineering Post-Graduate Program; State University of Maringá; 5790, Colombo Avenue, BL E46-09; CEP: 87020-900 – Maringá – PR, Brazil, presented on March 28<sup>th</sup>, 2019. 92 p.

**ABSTRACT**

The development of new technologies for water treatment is one of the most relevant questions of the last years, though the use of compounds whose origin sends to renewable sources is a viable and satisfactory alternative, in order to decrease the pressure on the natural resources of the planet. In this context, the pineapple is a common fruit in the tropics, that produce a great amount of waste, this waste could be reuse in the water treatment. While a lot of papers has been developed about magnetic nanoparticles with satisfactory results, including in the water treatment. Thus, the purpose of this paper is the use of magnetic coagulant made from nanoparticles of iron oxide in the form of magnetite and functionalized for the compounds presents in the saline extract of the pineapple leaf, that will be used in the treatment of the water from Pirapó River, Maringá-PR, through coagulation-flocculation-sedimentation in *Jar Test* assays. The results analysed the percentage of removal of the turbidity, apparent colour and compounds with absorption in UV<sub>254nm</sub>. The values obtained showed that the utilization of the magnetic coagulant synthesized has potential for the wastewater treatment with removal efficiencies of 70,37% for turbidity, 64% for apparent colour and 8,65% for UV<sub>254nm</sub>, with ten minutes of sedimentation. Besides, the coagulant showed bacteriological potential, because made the

microorganisms fully sediment, what made easier the process of disinfection of the samples.

**Key-Words:** coagulation-flocculation-sedimentation; pineapple leaf; nanoparticles, magnetite; magnetic coagulant.

## Lista de Figuras

Figura 1– Estrutura cristalina do óxido de ferro sob a forma de magnetita. ....	29
Figura 2- Esquema da síntese das nanopartículas de óxido de ferro. ....	38
Figura 3- Esquema genérico de preparo do coagulante magnético a partir da solução salina de folha de abacaxi. ....	41
Figura 4- Difratoograma obtido por DRX das nanopartículas de óxido de ferro sintetizadas. ....	47
Figura 5- Imagens obtidas por MEV da amostra. ....	49
Figura 6– Composição das nanopartículas de óxido de ferro obtida por EDS...	50
Figura 7- Curva de magnetização em função do campo magnético aplicado em temperatura ambiente das nanopartículas de óxido de ferro sintetizadas. ....	51
Figura 8- Imagens obtidas por MEV da amostra. ....	52
Figura 9– Composição do pó da folha de abacaxi obtida por EDS. ....	53
Figura 10- Espectroscopia no infravermelho por refletância total atenuada para o pó da folha de abacaxi e para o coagulante magnético. ....	54
Figura 11- Difratoograma obtido por DRX do coagulante magnético sintetizado. ....	55
Figura 12- MEV do coagulante sintetizado. ....	56
Figura 13– Composição do coagulante magnético sintetizado obtida por EDS. ....	57
Figura 14- Curva de magnetização em função do campo magnético aplicado em temperatura ambiente do coagulante obtido. ....	58
Figura 15– Remoção de turbidez para o controle. ....	60
Figura 16– Remoção de cor aparente para o controle. ....	60
Figura 17– Remoção de compostos com absorção em $UV_{254nm}$ para o controle. ....	61
Figura 18– Remoção de turbidez para 50 mg de extrato salino do pó da folha de abacaxi. ....	61
Figura 19– Remoção de cor aparente para 50 mg de extrato salino do pó da folha de abacaxi. ....	62
Figura 20– Remoção de compostos com absorção em $UV_{254nm}$ para 50 mg de extrato salino do pó da folha de abacaxi. ....	62
Figura 21– Remoção de turbidez 100 mg de extrato salino do pó da folha de abacaxi. ....	63
Figura 22– Remoção de cor aparente para 100 mg de extrato salino do pó da folha de abacaxi. ....	63
Figura 23– Remoção de compostos com absorção em $UV_{254nm}$ para 100 mg de extrato salino do pó da folha de abacaxi. ....	64
Figura 24– Remoção de turbidez para 150 mg de extrato salino do pó da folha de abacaxi. ....	64
Figura 25– Remoção de cor aparente para 150 mg de extrato salino do pó da folha de abacaxi. ....	65
Figura 26– Remoção de compostos com absorção em $UV_{254nm}$ para 150 mg de extrato salino do pó da folha de abacaxi. ....	65
Figura 27– Remoção de turbidez para 50 mg de extrato salino do pó da folha de abacaxi. ....	67
Figura 28– Remoção de cor aparente para 50 mg de extrato salino do pó da folha de abacaxi. ....	67

Figura 29– Remoção de compostos com absorção em UV <sub>254nm</sub> para 50 mg de extrato salino do pó da folha de abacaxi. ....	68
Figura 30– Remoção de turbidez para 100 mg de extrato salino do pó da folha de abacaxi. ....	68
Figura 31– Remoção de cor aparente para 100 mg de extrato salino do pó da folha de abacaxi. ....	69
Figura 32– Remoção de compostos com absorção em UV <sub>254nm</sub> para 100 mg de extrato salino do pó da folha de abacaxi.....	69
Figura 33– Remoção de turbidez para 150 mg de extrato salino do pó da folha de abacaxi. ....	70
Figura 34– Remoção de cor aparente para 150 mg de extrato salino do pó da folha de abacaxi. ....	70
Figura 35– Remoção de compostos com absorção em UV <sub>254nm</sub> para 150 mg de extrato salino do pó da folha de abacaxi.....	71
Figura 36- Ensaio A (0/0).....	73
Figura 37- Ensaio B (0/100).....	73
Figura 38- Ensaio C (50/0).....	74
Figura 39- Ensaio D (25/50).....	74
Figura 40- Ensaio E (25/100).....	75
Figura 41- Ensaio F (25/150).....	75
Figura 42- Ensaio G (50/50).....	76
Figura 43- Ensaio H (50/100).....	76
Figura 44- Ensaio I (50/150).....	77
Figura 45- Ensaio J (100/50).....	77
Figura 46- Ensaio K (100/100).....	78
Figura 47 - Ensaio L (100/150).....	78
Figura 48– Percentual de remoção de turbidez. ....	79
Figura 49– Percentual de remoção de cor aparente.....	79
Figura 50– Percentual de remoção de compostos com absorção em UV <sub>254nm</sub> . ..	80
Figura 51 - Análise microbiológica para <i>E. coli</i> na água bruta em Petrifilm. ....	84
Figura 52 - Análise microbiológica para <i>E. coli</i> no sedimentado em placa Petrifilm.	84
Figura 53 - Análise microbiológica para <i>E. coli</i> no sobrenadante em placa Petrifilm.	85

### **Lista de Tabelas**

Tabela 1- Principais componentes químicos das fibras das folhas de abacaxi...	27
Tabela 2- Características físicas da magnetita.....	30
Tabela 3- Parâmetros da água bruta. ....	37
Tabela 4- Condições de operação utilizadas nos ensaios de Jar Test.....	42
Tabela 5- Combinação das concentrações e suas letras representativas. ....	45
Tabela 6 - Porcentagem de remoção dos parâmetros de análise para cada concentração. ....	66
Tabela 7- Condições de operação nos ensaios em Jar Test. ....	72
Tabela 8- Porcentagens de remoção .....	81
Tabela 9- Análise Microbiológica de E. coli.....	83

## Sumário

1. Introdução.....	17
2. Objetivos .....	19
2.1 Objetivo Geral.....	19
2.2 Objetivos Específicos.....	19
3. Revisão Bibliográfica.....	20
3.1 Tratamento Convencional de Água .....	20
3.1.1 Coagulação .....	20
3.1.2 Floculação.....	20
3.1.3 Decantação ou Flotação.....	20
3.1.4 Filtração .....	21
3.1.5 Desinfecção .....	21
3.1.6 Fluoretação .....	21
3.1.7 Neutralização ou Correção do pH .....	21
3.2 Coagulação-Floculação-Sedimentação .....	22
3.2.1 Coagulação .....	23
3.2.2 Floculação.....	23
3.2.3 Sedimentação.....	24
3.3 Coagulantes.....	24
3.3.1 Tipos de Coagulantes.....	25
3.4 <i>Ananas comosus</i> .....	26
3.5 Nanopartículas de Óxido de Ferro .....	28
3.5.1 Magnetita .....	29
3.5.2 Método de Obtenção de Nanopartículas de Óxido de Ferro .....	30
3.6 Comportamento Magnético .....	32
3.6.1 O Fenômeno Superparamagnético.....	33
3.7 Técnicas de Caracterização.....	34
3.7.1 Difração de Raios-X .....	34
3.7.2 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	34
3.7.3 Medidas Magnéticas .....	35
3.7.4 Espectroscopia no infravermelho por refletância total atenuada (FTIR-ATR)	35
4. Materiais e Métodos .....	36
4.1 Caracterização da Água Bruta .....	36

4.2	Síntese das Nanopartículas .....	37
4.3	Caracterização das Nanopartículas .....	38
4.4	Preparação do pó das folhas do abacaxi .....	39
4.5	Caracterização do pó das folhas de abacaxi.....	39
4.6	Preparo da solução salina.....	40
4.7	Preparação dos coagulantes magnéticos .....	40
4.8	Caracterização do Coagulante Magnético .....	41
4.9	Ensaio em <i>Jar Test</i> .....	42
4.10	Análises Físico-Químicas .....	42
4.11	Ensaio Preliminares .....	43
4.12	Estudo Cinético.....	43
4.13	Estudo para se obter a melhor concentração.....	44
4.14	Análises Microbiológicas.....	46
5.	Resultados e Discussão .....	47
5.1	Caracterização das Nanopartículas de Óxido de Ferro .....	47
5.2	Caracterização do pó da folha de abacaxi.....	51
5.3	Caracterização do Coagulante Magnético .....	53
5.4	Avaliação da remoção dos Parâmetros de Qualidade no Processo de Coagulação-Floculação-Sedimentação .....	58
5.4.1	Ensaio Preliminares.....	59
5.4.2	Estudo Cinético.....	66
5.4.3	Estudo para se obter a Melhor Concentração. ....	72
5.4.4	Análises Microbiológicas .....	82
6.	Conclusões .....	86
7.	Referências Bibliográficas .....	88



## 1. Introdução

Ao longo dos anos, estudos vêm demonstrando que ao redor do mundo a qualidade, a quantidade e a disponibilidade de água potável vêm sendo comprometidas pelas demandas das atividades industriais e agropecuárias, bem como para a manutenção da crescente população. Logo, há a necessidade de se estudar e propor tratamentos alternativos, eficazes e, sobretudo, viáveis para o tratamento e distribuição de água potável.

Sendo assim, uma das formas de tratamento de água muito utilizada, principalmente em tratamentos convencionais é a Coagulação-Floculação, com o emprego de diferentes coagulantes, com o intuito de oferecer à população água dentro dos padrões de potabilidade da Portaria de Consolidação nº 5 de 28 de Setembro de 2017, anexo XX, Ministério da Saúde (Brasil, 2017).

O processo de tratamento por coagulação-floculação consiste em duas etapas. A primeira, denominada coagulação, ocorre quando o coagulante é adicionado à água, o que gera redução das forças que mantêm as partículas em suspensão. Já na segunda, denominada floculação, ocorre a aglomeração dessas partículas, por meio de transporte de fluido, com a finalidade de formar partículas maiores que sejam capazes sedimentar (Ritcher e Azevedo Netto, 2003).

Um dos fatores a se avaliar quando se utiliza o tratamento em questão é o coagulante empregado. No Brasil, o coagulante mais utilizado para tal fim é o sulfato de alumínio, devido ao baixo custo e à satisfatória eficiência. Entretanto, o alumínio não é biodegradável, então elevadas concentrações desse composto podem ocasionar problemas à saúde humana, como o aceleramento do processo degenerativo do Mal de Alzheimer (Martyn *et al*, 1989).

Neste contexto, os coagulantes naturais vêm ganhando destaque, sobretudo pela biodegradabilidade, baixa toxicidade, baixo índice de produção de lodos residuais e abundância (Moraes, 2004).

Dentre os coagulantes naturais que podem ser utilizados no tratamento de água, encontra-se a folha do fruto *Ananas comosus* da família *Bromeliaceae* sp., popularmente conhecido como abacaxi, a qual é a terceira fruta tropical mais importante do mundo.

A folha do abacaxi é composta de celulose, hemicelulose e lignina, o que fornece

bom isolamento térmico e sonoro (Arib *et al.*, 2006; Chowdhury *et al.*, 2011). Também foi utilizada em processos de descoloração de corantes cristalinos violetas em efluentes têxteis (Neupane *et al.*, 2014), além de demonstrar potencial para a remoção de metais pesados (Dacera Ddel & Babel, 2007). Logo, devido às características e estudos realizados com a folha de abacaxi, é possível a sua utilização no tratamento de água.

Uma alternativa para diminuir o tempo de sedimentação necessário nos tratamentos de coagulação-floculação é a associação de coagulantes naturais á materiais nanoparticulados, pois esta associação pode melhorar a atividade coagulante, por meio da aceleração e do aumento da eficiência do processo de sedimentação, bem como, diminuição do lodo gerado no processo e a possibilidade de reutilização do material nanoparticulado. (Mikhaylova, Kim *et al.*, 2004; Li, Mahendra *et al.*, 2008; Okoli, Boutonnet *et al.*, 2012; Santos, Silva *et al.*, 2016).

Logo, o objetivo deste trabalho é o tratamento de água superficial por meio dos processos de coagulação-floculação-sedimentação, utilizando um coagulante magnético baseado em nanopartículas de óxido de ferro funcionalizadas pelos compostos presentes no extrato salino do pó da folha do abacaxi com o intuito de se estudar a remoção dos parâmetros de cor aparente, turbidez e compostos com absorção em  $UV_{254nm}$  ( $UV_{254nm}$ ). Além de avaliar a capacidade bacteriológica do coagulante proposto.

## **2. Objetivos**

Este tópico apresenta o objetivo geral, bem como, os específicos propostos para a realização do trabalho.

### **2.1 Objetivo Geral**

Avaliar o processo de coagulação-floculação-sedimentação utilizando um coagulante magnético produzido por meio da funcionalização de nanopartículas de óxido de ferro pelos compostos presentes no extrato salino do pó da folha do abacaxi no tratamento de água superficial.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Sintetizar e caracterizar as nanopartículas de óxido de ferro;
- Obter, preparar e caracterizar do pó da folha de abacaxi;
- Preparar e caracterizar o coagulante magnético proposto;
- Avaliar a eficiência dos coagulantes magnéticos na remoção dos parâmetros de qualidade no tratamento de água superficial;
- Avaliar a otimização da concentração dos coagulantes utilizados;
- Avaliar a eficiência dos coagulantes magnéticos quanto ao seu potencial bacteriológico.

### **3. Revisão Bibliográfica**

Esse tópico apresenta os temas que compõem a revisão bibliográfica, de acordo com os principais itens abordados no desenvolvimento do trabalho.

#### **3.1 Tratamento Convencional de Água**

A legislação que fornece os padrões de potabilidade da água destinada ao consumo humano é a Portaria n° 5 de 28 de setembro de 2017, anexo XX do Ministério da Saúde (Brasil, 2017). Nesta portaria, são determinadas as normas de qualidade da água para consumo humano, as quais compreendem valores máximos permitidos dos parâmetros físico-químicos, microbiológicos e organolépticos.

Para atender a estes parâmetros, antes de ser disponibilizada à população ou para as atividades industriais e agropecuárias, a água captada é submetida a um sistema de tratamento. O mais popular é o chamado Sistema de Tratamento Convencional de Água, o qual consiste em basicamente em: coagulação, floculação, decantação ou flotação, filtração, desinfecção, fluoretação e correção de pH. A seguir, uma breve descrição de cada uma das etapas (SANEPAR, 2015).

##### **3.1.1 Coagulação**

O objetivo desta etapa é a desestabilização das partículas em suspensão do poluente, por meio de agitação rápida e adição de um coagulante, como o sulfato de alumínio ou o cloreto de polialumínio.

##### **3.1.2 Floculação**

O objetivo desta etapa é aglomeração das partículas que foram desestabilizadas na etapa anterior e posterior formação de flocos, por meio de agitação lenta para não desagregar os flocos formados.

##### **3.1.3 Decantação ou Flotação**

O objetivo desta etapa é a deposição no fundo do tanque sedimentador dos flocos formados na etapa anterior, por meio da ação da gravidade, os quais são posteriormente removidos.

A flotação é uma alternativa à decantação, já que os flocos formados são removidos por meio de microbolhas de ar, que fazem os flocos flutuarem antes de serem removidos.

Logo, a escolha entre um desses dois tratamentos depende das características da água a ser tratada.

### **3.1.4 Filtração**

O processo de filtração é realizado para promover a remoção dos flocos restantes e da turbidez da água, bem como, para iniciar a remoção de microrganismos patogênicos. Então, pode ser considerada uma barreira sanitária do tratamento, visto que sem a passagem da água pelo filtro não é possível garantir uma adequada segurança desta água.

Os filtros, geralmente, são tanques compostos por camadas de seixos (pedras), areia e carvão.

### **3.1.5 Desinfecção**

Para remover os microrganismos restantes da última etapa, utiliza-se o cloro como desinfetante. Assim, de acordo com a Portaria de Consolidação nº 5 de 28 de Setembro de 2017, anexo XX, Ministério da Saúde, as companhias de tratamentos devem entregar ao consumidor água tratada com um teor mínimo de cloro residual de 0,5 mg/L (Brasil, 2017).

### **3.1.6 Fluoretação**

O objetivo desta etapa é adicionar flúor à água, para isso é utilizado ácido fluossilícico. A água fluoretada tem como principal função auxiliar a população no combate à cárie, devido a sua ação remineralizante.

### **3.1.7 Neutralização ou Correção do pH**

No processo de tratamento da água, esta entra em contato com compostos ácidos o que lhe confere caráter ácido. Então, para corrigir o pH da água de modo a oferecer à população água com um caráter neutro ou ligeiramente básico, faz-se o uso de cal hidratada ou hidróxido de cálcio.

As etapas descritas anteriormente são realizadas em sequência em uma Estação de Tratamento de Água (ETA) que utilize o sistema convencional de tratamento.

O presente estudo se concentra no tratamento de água superficial por meio do processo de coagulação-floculação-sedimentação, logo estas três etapas serão detalhadas no tópico 3.2 a seguir.

### **3.2 Coagulação-Floculação-Sedimentação**

Como já foi exposto anteriormente, os processos de coagulação e floculação são usados como sinônimos, já que ambos se referem ao processo de aglomeração de partículas de poluentes. Entretanto, podem-se destacar algumas diferenças entre os processos. A coagulação é o processo no qual ocorre a adição do coagulante, cuja função é desestabilizar as partículas do poluente, por meio da redução das forças que tendem a manter as partículas separadas em suspensão. Ao passo que a floculação é o processo no qual ocorre de fato a aglomeração destas partículas por meio de transporte de fluido, formando partículas maiores, chamadas flocos, que possam sedimentar (Ritcher e Azevedo Netto, 2003).

As etapas de coagulação e floculação são relevantes no tratamento convencional de água, visto que apresentam relação direta com o desempenho das etapas seguintes de sedimentação e filtração. Sendo assim, alguns fatores podem influenciar estas etapas, como propriedades da água, tais como pH, turbidez, alcalinidade, temperatura, carbono orgânico total (COT), sólidos dissolvidos e cor, bem como alguns parâmetros operacionais que afetam as condições hidrodinâmicas do meio, tais como intensidade de agitação, ponto de aplicação do coagulante, tamanho e distribuição das partículas, além da presença e natureza do coagulante e a sua dosagem (Di Bernardo *et al.*, 2002).

Estudos apontam que os parâmetros de mistura rápida e mistura lenta (tempo e velocidade de rotação) influenciam na remoção de cor e turbidez das amostras (Cardoso, Bergamasco *et al.*, 2008).

A seguir, as etapas de coagulação-floculação-sedimentação são abordadas separadamente.

### **3.2.1 Coagulação**

A coagulação é um processo cujo principal objetivo é a desestabilização das partículas de poluentes, por meio da adição do agente coagulante que promove a neutralização das cargas negativas na superfície das partículas de poluentes (Kim, 1995).

Os coagulantes utilizados podem ser naturais ou sintéticos, sendo os sais metálicos os mais difundidos. No Brasil, o coagulante mais utilizado é o sulfato de alumínio, porém outros coagulantes também podem ser empregados como o cloreto férrico ou o cloreto de alumínio (Tchobanoglous *et al.*, 2003).

Como já foi exposto anteriormente, alguns dos fatores que influenciam esta etapa são as propriedades da água, bem como, as do coagulante usado e os parâmetros de operação empregados nos ensaios em *Jar Test* (Rossini *et al.*, 1999). Neste contexto, estudos apontam que esta etapa requer uma mistura rápida após a adição do coagulante, com o intuito de se obter uma mistura uniforme e aumentar o contato entre as partículas (Pritchard *et al.*, 2010).

### **3.2.2 Floculação**

O objetivo da etapa de floculação é a aglomeração das partículas em suspensão que foram previamente desestabilizadas na etapa de coagulação. Tal fenômeno ocorre por meio da atuação das forças intermoleculares, como a força de van der Waals. Nesta etapa, utiliza-se agitação lenta para evitar a desagregação dos flocos formados (Libânio, 2005; Vaz *et al.*, 2010).

A neutralização gerada do contato entre a acidez do coagulante e a alcalinidade da água leva à formação dos flocos de poluente, por meio da atração eletrostática entre as cargas carregadas positivamente resultantes da ionização do coagulante e as cargas carregadas negativamente das partículas de poluente. Os flocos formados são maiores, mais pesados, possuem ligações iônicas e tendem a precipitar com a diminuição da velocidade do fluxo de água (Borba, 2001).

### 3.2.3 Sedimentação

O objetivo da etapa de sedimentação é a clarificação do sobrenadante, que ocorre por meio da deposição dos flocos no fundo do tanque por ação da gravidade. Tal fenômeno ocorre porque as partículas apresentam movimento descendente em meio líquido de menor massa específica (Di Bernardo *et al*, 2002).

A etapa de sedimentação pode ser acelerada, o que industrialmente é atraente, se o coagulante empregado for associado á nanomateriais magnéticos, situação na qual um campo magnético externo passa a atuar sobre os flocos formados, aumentando a velocidade e diminuindo o tempo de sedimentação (Okoli *et al.*, 2012).

Um exemplo dessa associação foi descrito por Mateus (2018), no qual nanopartículas magnéticas sob a forma de magnetita, obtidas pelo método de coprecipitação, foram funcionalizadas por meio das proteínas presentes no extrato salino das sementes de *Moringa oleífera*. O coagulante magnético obtido foi utilizado para a remoção dos parâmetros de turbidez, cor aparente e compostos com a absorção em UV<sub>254nm</sub> de águas superficiais. O estudo obteve porcentagens de remoção de 96,8% para turbidez, 97,1% para cor aparente e 58,3% para UV<sub>254 nm</sub>, utilizando um tempo de sedimentação de dez minutos. Logo, por meio da diminuição do tempo de sedimentação de trinta para dez minutos, acompanhada das remoções de parâmetros que permitiram enquadrar a água tratada obtida dentro dos limites exigidos pela Portaria de Consolidação nº 5 de 28 de setembro de 2017, tal estudo comprovou que coagulantes magnéticos contribuem para o aumento da eficiência dos processos de coagulação-floculação-sedimentação, já que facilitam a formação de flocos sedimentáveis e aumentam a velocidade de sedimentação sob um campo magnético externo, além de se mostrar um método viável quando comparado ao método tradicional baseado na gravidade.

### 3.3 Coagulantes

No tratamento de água, um aspecto importante é a escolha do coagulante empregado, sendo os mais comuns são os inorgânicos, geralmente trivalentes de ferro e alumínio. Esta escolha é feita baseada nos resultados obtidos em ensaios *Jar Test*, a fim de se verificar a eficácia dos coagulantes, cuja eficiência geralmente está associada à faixa de pH e à dosagem de coagulante (Korbutowicz-Kabsch, 2006; Shi *et al*, 2007).



A seguir são descritos os tipos de coagulantes e as suas principais características.

### **3.3.1 Tipos de Coagulantes**

- **Coagulantes Químicos**

Os fatores que influenciam na escolha do coagulante estão, sobretudo, relacionados a fatores econômicos, de adequabilidade à água bruta, à tecnologia de tratamento, ao custo e à preservação dos tanques e dosadores. Os principais coagulantes utilizados são sais geralmente inorgânicos, de ferro ou de alumínio, porém nos últimos anos polímeros orgânicos também vêm sendo utilizados (Moraes, 2004).

Sendo assim, os coagulantes clássicos e convencionais são sulfato de alumínio, cloreto ferroso e cloreto férrico, os quais quando dissolvidos em água formam compostos gelatinosos com cargas positivas, devido à alta eletropositividade dos elementos químicos que os compõem (Borba, 2001). Estes coagulantes também são conhecidos como sintéticos.

A formação dos flocos, na etapa de floculação, se dá por meio da neutralização entre a acidez do coagulante e a alcalinidade da água, quando a atração eletrostática entre as cargas positivas oriundas da ionização do coagulante e as cargas negativas das partículas formam os flocos. Os flocos formados são maiores, mais pesados, dotados de ligações iônicas e tendem a precipitar com a diminuição da velocidade de fluxo da água (Borba, 2001).

Desse modo, os coagulantes comuns apresentam eficiência no tratamento de água apenas quando a água bruta possuir alcalinidade natural ou adicionada. Se a água a ser tratada não apresentar tal característica, não ocorrerá o processo de coagulação-floculação, devido à grande quantidade de prótons que são liberados pelo coagulante (Borba, 2001).

Os coagulantes tradicionais apresentam baixo custo de aquisição e quando empregados geralmente fornecem valores satisfatórios de remoção, entretanto, o seu uso também gera grandes quantidades de resíduos, além de estarem relacionados ao desenvolvimento ou agravamento de doenças, como mal de Alzheimer, por exemplo (Martyn *et al*, 1989).

- **Coagulantes Naturais**

Uma alternativa aos coagulantes químicos são os coagulantes naturais de origem orgânica também conhecidos como polieletrólitos. Geralmente são compostos que apresentam grandes cadeias moleculares com sítios de cargas positivas ou negativas (Borba, 2001). No entanto, somente os coagulantes com cargas positivas também chamados de catiônicos podem ser empregados no tratamento de água ou efluente, sem a necessidade de se empregar um coagulante primário (Spinelli, 2001).

Uma desvantagem de se utilizar um coagulante natural, a qual deve ser considerada nos processos posteriores, é que a sua adição à água pode gerar o aparecimento de sabores e odores indesejáveis e até aumentar o teor de matéria orgânica na água. Se isto ocorrer, é necessário que este excesso de matéria orgânica seja eliminado nas fases seguintes de sedimentação e desinfecção (Silva, 2005).

Em contrapartida, como os coagulantes naturais são uma matéria-prima renovável, a sua utilização acarreta em menor geração de massa de lodo, sendo este orgânico com maior facilidade de tratamento, por não possuir ânions sulfatos, por exemplo (Cruz, 2004).

Outras vantagens de se utilizar coagulantes naturais são a melhoria da qualidade da água decantada e filtrada, redução de gastos com produtos químicos, redução no volume do lodo no decantador, redução da concentração de sólidos suspensos na água filtrada, gerando aumento na eficiência de desinfecção e diminuição da deposição de lodo na rede e nos reservatórios de distribuição (Di Bernardo e Dantas, 2005).

### **3.4 *Ananas comosus***

De acordo com o que foi exposto a cerca dos coagulantes naturais, suas vantagens e desvantagens, para o desenvolvimento deste trabalho escolheu-se para desempenhar este papel, a folha do abacaxi, cujo fruto é denominado cientificamente como *Ananas comosus* e pertence à família das Bromeliaceae.

O abacaxi é um fruto abundante em países tropicais como o Brasil, sendo que a sua polpa apresenta vários usos na culinária, ao passo que suas folhas não apresentam a mesma utilidade e acabam por ser descartadas na forma de resíduos, os quais geralmente são queimados, gerando grande dano ao meio ambiente. Logo, a utilização das folhas de abacaxi como coagulante é uma alternativa vantajosa, devido à possibilidade de se reaproveitar um material que seria descartado, além de apresentar baixo custo ou custo nenhum de aquisição, se este for doado.

As fibras obtidas a partir das folhas do abacaxi, dentre as fibras naturais, apresentam excelente propriedades mecânicas (Arib *et al.*, 2006). Os principais constituintes químicos das fibras da folha do abacaxi são celulose, lignina e cinzas, na proporção que a Tabela 1 a seguir apresenta.

**Tabela 1- Principais componentes químicos das fibras das folhas de abacaxi.**

<b>Componentes</b>	<b>Porcentagem (%)</b>
<b>Celulose</b>	70-82
<b>Lignina</b>	5-12
<b>Cinzas</b>	1,1

Fonte: Arib *et al.*, 2006.

Da Tabela 1 observa-se que as fibras possuem alto teor de celulose na sua composição, o que está associado as suas excelentes propriedades mecânicas (Lu *et al.*, 1997).

A seguir, foram selecionados alguns estudos que utilizaram de alguma forma a folha do abacaxi.

Como adsorvente, a folha do abacaxi foi utilizada no estudo desenvolvido por Chowdury (2011) tendo como objetivo a remoção do agente antifúngico Basic Green 4 (BG 4) de soluções aquosas em sistemas batelada, no qual a máxima absorção ocorreu em  $\text{pH}=9,0$  na faixa de temperatura de 298-318K e a máxima capacidade de adsorção foi 54,64 mg/g. Os estudos termodinâmicos indicaram que o processo é espontâneo e exotérmico. Logo, a folha do abacaxi pode ser utilizada como bioadsorvente do BG 4 sendo esta eficiente e sem custo de aquisição.

Do mesmo modo, Neupane *et al.* (2014) também utilizou a folha do abacaxi como bioadsorvente para a remoção de cristal violeta de soluções aquosas. O estudo concluiu que a folha do abacaxi pode ser utilizada para o fim do trabalho, sendo o pó da folha de abacaxi um bioadsorvente renovável, eficiente e de baixo custo. A máxima adsorção em  $\text{pH}=8,0$  a  $30^{\circ}\text{C}$  e a máxima capacidade de adsorção foi 158,73 mg/g.

Os resíduos provenientes do abacaxi, incluindo suas folhas são ricos em açúcar e proteína, fato que sugere a sua utilização na produção de álcool, vinagre, rações animais

(Schulz, 2006; Sun, 1984) e em processos fermentativos, como a produção de ácido cítrico usando o fungo *Aspergillus niger* (Sun, 1984).

A folha de abacaxi também foi usada por Dacera (2007). No seu estudo o autor utilizou a folha de abacaxi para produzir um caldo nutritivo, por meio de fermentação, o qual foi utilizado como fonte de ácido cítrico na extração de metais pesados (Cr, Cu, Pb, Ni e Zn) de um lodo de esgoto anaerobicamente digerido. O estudo concluiu que o caldo fermentado a partir da folha de abacaxi pode ser utilizado como fonte de obtenção de ácido cítrico na extração de metais pesados para alcançar o objetivo do trabalho, apresentando excelentes resultados na extração de zinco e níquel, cujos percentuais de remoção foram 92% e 60%, respectivamente, em apenas 2 horas de experimento.

### 3.5 Nanopartículas de Óxido de Ferro

Os óxidos de ferro podem ser definidos como arranjos de ânions, nas formas cúbica ou hexagonal, preenchidos por moléculas divalentes e trivalentes de ferro, nas coordenações octaédrica ( $\text{FeO}_6$ ) e tetraédrica ( $\text{FeO}_4$ ), com predominância da primeira (Silva *et al.*, 2015).

Os óxidos de ferro apresentam propriedades como atoxicidade, biocompatibilidade, capacidade de separação e regeneração e, sobretudo, estas moléculas apresentam propriedades magnéticas (Laurent *et al.*, 2008; Borghi *et al.*, 2011).

Os óxidos de ferro podem ser encontrados sob dezesseis diferentes formas, como a goetita, wustita, lepidocrocita, ferridrita, feroxita, bernalita, magnetita, maghemita, hematita, dentre outros (Cornell *et al.*, 2003). No entanto, a maior parte dos estudos acerca de óxidos de ferro nanoestruturados se concentra nas três últimas formas a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), a maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) e a hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ).

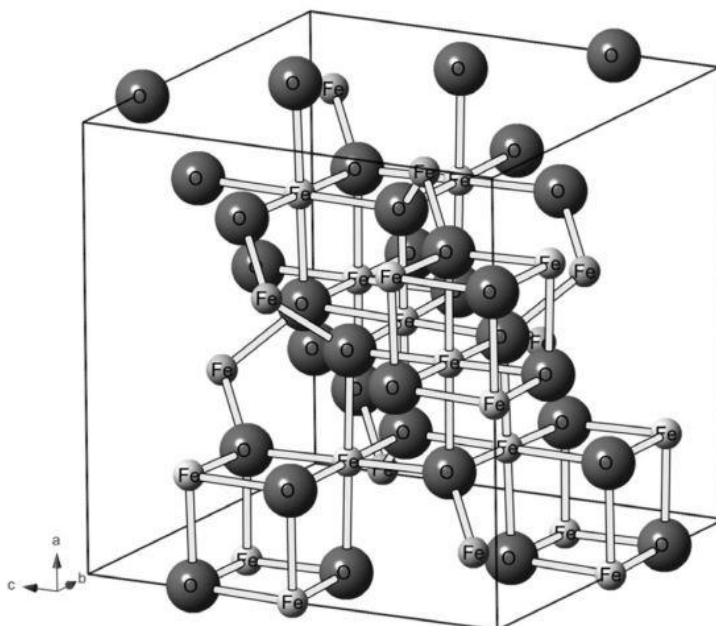
A magnetita é a forma mais estável, geralmente possui coloração negra e apresenta íons divalentes de ferro ocupando oito sítios tetraédricos e íons trivalentes de ferro ocupando dezesseis sítios octaédricos em uma célula unitária. Geralmente, apresenta comportamento ferromagnético, pois o momento magnético resultante é proveniente apenas dos sítios octaédricos que contêm os íons divalentes de ferro, visto que os demais se anulam. Além de apresentarem estrutura cristalina do tipo espinélio inverso (Cornell *et al.*, 2003).

A maghemita se apresenta como uma mistura de magnetita e hematita e possui o mesmo tipo de estrutura da magnetita, espinélio inverso, porém apresenta apenas íons trivalentes de ferro e comportamento ferrimagnético (Cornell *et al*, 2003).

A hematita é conhecida como óxido férrico mais antigo que se tem notícia (Teja *et al*, 2009). Possui predominantemente a forma hexagonal e o seu comportamento magnético varia entre ferromagnético, antiferromagnético e paramagnético dependendo da temperatura (Cornell *et al*, 2003).

Este trabalho foi desenvolvido utilizando nanopartículas de óxido de ferro do tipo magnetita, cuja estrutura é apresentada na Figura 1 e características vêm a seguir.

**Figura 1– Estrutura cristalina do óxido de ferro sob a forma de magnetita.**



Fonte: Oliveira, Fabris *et al.* (2013)

### 3.5.1 Magnetita

A respeito das partículas de óxido de ferro, existem quatro propriedades físicas muito importantes que frequentemente são utilizadas para caracterizar as moléculas. São elas: forma molecular, parâmetro reticular, sistema cristalográfico e tipo de magnetismo. A Tabela 2 a seguir apresenta estas quatro propriedades para a magnetita.

**Tabela 2- Características físicas da magnetita.**

<b>Forma molecular</b>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
<b>Parâmetro reticular (nm)</b>	a = 0,8396
<b>Sistema cristalográfico</b>	Cúbico
<b>Tipo de Magnetismo</b>	Ferrimagnético ou superparamagnético

Fonte: Adaptado de Cornell e Schwertmann (2003).

Partículas sob a forma de magnetita, geralmente, apresentam comportamento e estrutura cristalina cúbica do tipo espinélio, característica que lhe proporciona o magnetismo. A magnetita apresenta cátions divalentes (Fe<sup>+2</sup>) e trivalentes (Fe<sup>+3</sup>) ocupando os espaços entre os íons de oxigênio, tais espaços podem apresentar tanto a configuração tetraédrica quanto a octaédrica. (Souza, 2011).

O tipo de sítio é determinado pela disposição espacial dos íons oxigênio e dos cátions. O sítio tetraédrico apresenta o cátion no centro do tetraedro e os íons oxigênio nos vértices, enquanto que o sítio octaédrico possui os íons oxigênio dispostos ao redor do cátion de forma a ocupar os vértices do octaedro (Souza, 2011).

O óxido de ferro sob a forma de magnetita apresenta fórmula química do tipo Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Os íons Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> estão presentes em igual número no sítio octaédrico, cuja distribuição é a causa principal do caráter magnético da magnetita, isto é, a sua magnetização espontânea (Cornell, 1996; Thapa, 2005).

### 3.5.2 Método de Obtenção de Nanopartículas de Óxido de Ferro

As nanopartículas de óxido de ferro podem ser obtidas por meio de diversos métodos, como co-precipitação, microemulsão, hidrotérmico, decomposição térmica, sonoquímico, o método de Pechini e o método sol-gel.

Este trabalho foi desenvolvido utilizando nanopartículas de óxido de ferro sintetizadas pelo método de co-precipitação, cujo princípio vem descrito a seguir.

#### Método de Co-Precipitação

O método utilizado para a síntese das nanopartículas foi o de co-precipitação, o qual se constitui como um método prático, de aparelhagem simples e baixo custo.

Ao se utilizar o método de co-precipitação, obtém-se sólidos, cristalinos ou amorfos, cujas propriedades físico-químicas estão relacionadas diretamente aos parâmetros utilizados na síntese dos compostos, o qual deve ser executado à temperatura ambiente (Alexiou *et al*, 2000). Os principais parâmetros são:

- pH final da solução de precipitação;
- ordem e velocidade de adição dos reagentes;
- razão molar e concentração dos metais;
- tipo de ânion;
- temperatura de precipitação;
- agitação da solução.

Os parâmetros listados anteriormente afetam de forma significativa o tamanho, a morfologia, a homogeneidade e o comportamento magnético das partículas sintetizadas (Li *et al*, 2000; Song *et al*, 2004; Janasi *et al* 2002).

De acordo com LaMer e Dinegar (1950), o método de co-precipitação é dividido em duas etapas principais, sendo que a primeira é a nucleação, na qual os cristais são formados, por meio da saturação de monômeros na solução e a segunda é a etapa de crescimento das partículas. Os produtos das reações de precipitação são espécies geralmente pouco solúveis, formados sob condições de supersaturação;

A primeira etapa é chamada nucleação, porque um grande número de cristalitos (núcleos) é formado no início do processo, devido à supersaturação dos íons em solução. Em seguida, os núcleos formados apresentam tendência de se agregar rapidamente para formar cristais maiores e mais estáveis termodinamicamente, o que caracteriza a segunda etapa, de crescimento. Na etapa de crescimento, os fatores predominantes são a difusão e as variações de concentração e temperatura (Zhang *et al*, 2006; Song *et al*, 2004).

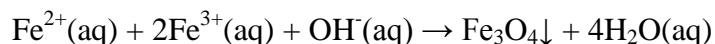
Os fatores que influenciam no controle da formação e crescimento das nanopartículas são velocidade de agitação, temperatura e velocidade de adição da base, visto que a velocidade de crescimento é regida pela difusão dos reagentes até a semente do cristal, enquanto que a velocidade de nucleação é regida pelo grau de supersaturação dos reagentes (LaMer *et al*, 1950; Kim, 2001).

No processo de formação de materiais nanoparticulados por meio do método de co-precipitação é ideal que a primeira etapa, de nucleação, fosse relativamente rápida e a de crescimento relativamente lenta (Cushing *et al*, 2004).

A síntese de óxidos magnéticos como magnetita, maghemita e goetita pode ser realizada por meio da mistura entre sais de  $\text{Fe}^{+2}$  e  $\text{Fe}^{+3}$  em solução aquosa com posterior precipitação com hidróxido. Um método simples, mas que pode levar à formação de diversos produtos (Tartaj *et al*, 2003).

A fórmula da magnetita é  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), então são necessários 2 mols de íons  $\text{Fe}^{3+}$  para cada mol de íon  $\text{Fe}^{2+}$  e a equação 1 descreve o processo de formação:

### Equação 1



A coloração inicial de mistura, inicialmente alaranjada, muda imediatamente para uma coloração negra após a adição da base, formando um precipitado negro.

### 3.6 Comportamento Magnético

O comportamento magnético é inerente a todas as substâncias, estejam no estado sólido, líquido ou gasoso, pois o magnetismo provém do movimento das cargas elétricas no interior dos átomos. Quando uma substância apresenta comportamento magnético evidenciado, esta é classificada como um material magnético (Sinnecker, 2000).

O movimento das partículas elétricas é o que proporciona a propriedade magnética, a qual pode ocorrer devido ao movimento das cargas, relacionado ao momento angular orbital, ou devido ao movimento dos elétrons em torno do núcleo atômico, relacionado ao momento de spin. Logo, o comportamento magnético está diretamente associado à estrutura eletrônica de cada material, ou seja, a capacidade que os elétrons têm de se acoplarem (Souza, 2011).

Os principais tipos de materiais magnéticos são: diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos e ferrimagnéticos. Os materiais que apresentam tais características são classificados conforme a resposta que apresenta mediante aplicação de um campo magnético externo (Souza, 2011). Como já foi exposto anteriormente a magnetita pode apresentar comportamento do tipo ferrimagnético, o qual é brevemente



descrito a seguir, e superparamagnético, que ocorre sob circunstâncias específicas e é brevemente descrito no item 3.6.1 a seguir.

Materiais ferrimagnéticos apresentam domínios com magnetização espontânea em direções e intensidades diferentes. Como característica comum, materiais ferrimagnéticos e ferromagnéticos possuem elétrons desemparelhados nos orbitais d, o que gera elevado momento magnético (Souza, 2011).

### **3.6.1 O Fenômeno Superparamagnético**

O termo superparamagnetismo foi descrito pela primeira vez em 1959 por Bean e Livingston em um estudo que descrevia o comportamento magnético das nanopartículas.

O comportamento superparamagnético surge quando o campo magnético tende a alinhar os momentos e flutuações térmicas tendem a desalinhá-los e ocorre com as nanopartículas que apresentam diâmetro menor que o diâmetro crítico ( $D_c$ ) e magnetização espontânea à temperatura ambiente. Logo, nanopartículas superparamagnéticas apresentam um único domínio magnético e sua magnetização é considerada um grande momento magnético, o qual é dado pela soma de todos os momentos magnéticos individuais do átomo (Cullity *et al*, 2009).

O diâmetro crítico é definido como sendo aquele que apresenta as partículas sob a forma de monodomínio e o momento magnético total é representado por um único vetor. Da literatura, para nanopartículas, o  $D_c$  deve ser menor do que 25 nm (Yamamura *et al*, 2004; Sinnecker, 2000).

Nas nanopartículas superparamagnéticas não é observada histerese, uma vez que todos os momentos magnéticos atômicos se encontram alinhados numa só direção de forma paralela. Logo, a magnetização remanente e o campo coercitivo são nulos.

As curvas de magnetização para materiais superparamagnéticos devem apresentar as características listadas a seguir (Bean *et al*, 1959):

- coercividade nula;
- magnetização remanente nula;
- temperatura de bloqueio.

### **3.7 Técnicas de Caracterização**

As amostras foram caracterizadas pelas técnicas de Difração de Raios-X, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Magnetometria ou Medidas Magnéticas e Espectroscopia no infravermelho por refletância total atenuada (FTIR-ATR), cujos princípios são descritos a seguir.

#### **3.7.1 Difração de Raios-X**

A técnica de análise por Difração de Raios-X permite a caracterização estrutural dos sólidos, a identificação dos parâmetros de rede, das fases e do tamanho dos cristais, isso ocorre, uma vez que cada material cristalino apresenta um padrão de difração característico.

Tal caracterização é possível, pois um sólido cristalino pode ser definido como um sólido cuja composição microscópica é um conjunto de partículas distribuídas de forma regular e ordenada tridimensionalmente. Logo, cada arranjo atômico de um sólido cristalino apresenta picos característicos de difração, os quais se referem a determinados planos cristalinos, formando a figura de difração observada num experimento de raios-X , o difratograma.

As nanopartículas são um exemplo de sólido cristalino, logo estes compostos possuem um padrão característico de difratograma, então tais parâmetros são utilizados para identificar qualitativamente as nanopartículas e calcular o seu grau de pureza ou cristalinidade de forma quantitativa.

#### **3.7.2 Microscopia Eletrônica de Varredura**

O equipamento utilizado para a realização da análise de Microscopia Eletrônica de Varredura é o microscópio eletrônico, cujo princípio de funcionamento é a incidência de um feixe fino de elétrons de elevada energia na superfície da amostra, neste ponto pode ocorrer uma interação na amostra, gerando a reflexão de parte do feixe incidido, o qual é coletado por um detector cuja função é converter este sinal em imagem do tipo BSE ou ERE, isto é, imagem de elétrons retroespalhados. Esta interação na amostra também pode emitir elétrons de forma a produzir uma imagem de ES, isto é, imagem de elétrons secundários.

Neste procedimento, também ocorre a emissão de raios X, a qual fornece a composição química elementar de um ponto ou região da superfície, tal análise permite a

caracterização dos elementos de uma amostra por meio da análise de EDS, Sistema de Energia Dispersiva.

### **3.7.3 Medidas Magnéticas**

O magnetômetro é um aparelho composto por uma fonte, um eletroímã, um sensor de campo magnético e um sistema de movimentação, cuja finalidade é medir o momento magnético da amostra quando submetida a um determinado valor de campo magnético, deste modo produzindo a curva de histerese.

O princípio de funcionamento é a conversão da corrente elétrica fornecida pela fonte às bobinas do eletroímã, gerando um campo magnético na amostra. Logo, a função do magnetômetro é converter campo magnético em sinal elétrico.

### **3.7.4 Espectroscopia no infravermelho por refletância total atenuada (FTIR-ATR)**

A espectroscopia de infravermelho é utilizada para identificar materiais poliméricos que constituem a amostra, em monocamada ou em múltiplas camadas. O princípio de funcionamento desta técnica é que cada grupo funcional constituinte de um composto absorve radiação na região do infravermelho do espectro eletromagnético em comprimentos de onda característicos, de acordo com a natureza das ligações químicas que formam o composto.

A análise por espectroscopia do tipo ATR se dá pelo posicionamento de uma amostra sólida ou líquida em cima de um cristal com alta densidade óptica e elevado índice de refração (entre 2,38 e 4,01 a  $2000\text{ cm}^{-1}$ ). A radiação produzida pelo equipamento é direcionada, a um ângulo específico, para a amostra e é totalmente refletida na superfície interna do cristal. Assim, o feixe de luz incidente penetra em uma camada fina da superfície da amostra, entre  $0,5\text{ }\mu\text{m}$  e  $5,0\text{ }\mu\text{m}$  perde energia nos comprimentos de onda nos quais o material absorve. As múltiplas reflexões no comprimento da amostra geram atenuação na intensidade da radiação, logo, ocorre refletância total atenuada e a produção de um espectro de superfície.

## 4. Materiais e Métodos

Este tópico apresenta a metodologia, os equipamentos, materiais e reagentes utilizados no estudo da coagulação-floculação-sedimentação de amostras de águas superficiais, utilizando um coagulante magnético obtido por meio de nanopartículas, produzidas a partir de sulfato ferroso, nitrato férrico e hidróxido de sódio, funcionalizadas por meio dos compostos presentes no extrato salino da folha do abacaxi.

A coleta e caracterização da água bruta se constituíram como a primeira etapa do estudo, em seguida as nanopartículas foram sintetizadas e caracterizadas. Ao passo que, foram obtidas as folhas de abacaxi por meio de doação de produtores locais, as quais passaram por processos de secagem, trituração e peneiramento até a obtenção de um pó bem fino, cujo tamanho das partículas variava entre 1 e 2 mm, o qual também foi caracterizado. O coagulante foi obtido por meio da funcionalização das nanopartículas com o extrato salino obtido do pó da folha do abacaxi.

Sendo assim, ensaios de coagulação-floculação-sedimentação foram realizados utilizando a água bruta coletada e o coagulante sintetizado. Os ensaios foram realizados em um equipamento do tipo *Jar Test*, em condições de operação previamente adotadas de acordo com a literatura, posteriormente amostras foram coletadas e analisadas a fim de se avaliar a capacidade de remoção do coagulante para os parâmetros de cor, turbidez e  $UV_{254nm}$  e acompanhamento de pH.

Primeiramente, foram realizados testes preliminares com diferentes concentrações de pó da folha de abacaxi para encontrar a que fornecesse os maiores valores de remoção, a uma concentração fixa de nanopartículas. Em seguida, realizou-se um estudo cinético com o intuito de avaliar o tempo de sedimentação.

Com o tempo de sedimentação ideal e com as melhores concentrações de folha de abacaxi, foram realizados ensaios variando-se as concentrações de nanopartículas, mais uma vez para avaliar a capacidade de remoção.

Também foram realizadas análises bacteriológicas com o intuito de avaliar o potencial bacteriológico do coagulante.

### 4.1 Caracterização da Água Bruta

As amostras de água bruta utilizadas no estudo foram obtidas da Companhia de

Saneamento do Paraná (Sanepar) na cidade de Maringá-PR, provenientes da bacia do Rio Pirapó. A seguir, a Tabela 3 apresenta as características da água bruta utilizada.

**Tabela 3- Parâmetros da água bruta.**

Parâmetros	Valores
pH	8,486 ± 0,000
Turbidez (NTU)	92,7 ± 1,6
Cor aparente (uH) <sup>(1)</sup>	488 ± 4
UV <sub>254nm</sub> (cm <sup>-1</sup> )	0,293 ± 0,000

unidade Hazen = (mg Pt-Co.L<sup>-1</sup>)

#### 4.2 Síntese das Nanopartículas

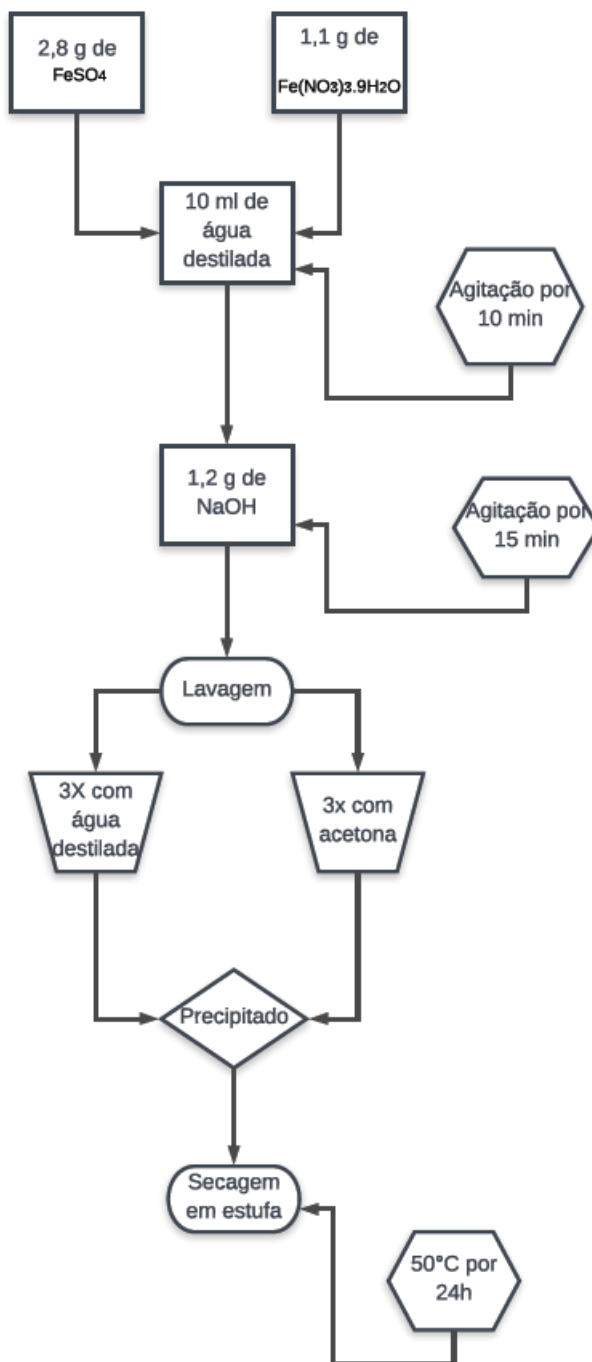
A síntese das nanopartículas de óxido de ferro (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) foi baseada na metodologia proposta por Khalil (2015) e Rashad (2008), que consiste na co-precipitação em solução aquosa tendo como precursor um sal que contém o elemento ferro, em atmosfera e temperatura ambientes (25 ± 2 °C).

Inicialmente, em um béquer de 100 ml, foram dissolvidos 2,8 g de FeSO<sub>4</sub> e 1,1 g de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O em 10 ml de água destilada, por 10 minutos, utilizando um agitador magnético. Na sequência, foram adicionados à mistura 1,2 g de NaOH para precipitar as nanopartículas e a suspensão foi agitada novamente, por 15 minutos.

Por fim, a suspensão foi lavada três vezes com água destilada e três vezes com acetona, utilizando-se um ímã de neodímio no fundo do béquer para separar o precipitado do restante da solução.

Então o precipitado de cor negra obtido anteriormente foi seco em estufa por 24 horas a 50°C. A Figura 2 a seguir apresenta um esquema da síntese das nanopartículas.

**Figura 2- Esquema da síntese das nanopartículas de óxido de ferro.**



Fonte: Autor.

### 4.3 Caracterização das Nanopartículas

As nanopartículas de óxido de ferro sintetizadas foram caracterizadas por Difração de Raios-X, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-EDS) e medidas magnéticas.

- **Difração de Raios-X (DRX)**

O objetivo desta análise é a investigação da estrutura cristalina das nanopartículas de óxido de ferro. Para isso, foi utilizado um difratômetro Siemens D-5000 usando

radiação monocromada de Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=1,54056\text{\AA}$ ). Os dados dos difratogramas foram obtidos entre  $2\theta = 10^\circ$  e  $80^\circ$  e o tamanho dos cristais foram obtidos por meio da Equação de Scherrer representada pela equação 2 a seguir:

### Equação 2

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

Onde 0,89 é a constante de Scherrer,  $\lambda$  é o comprimento de onda,  $B$  é a largura do pico à meia altura e  $\theta_B$  o ângulo de Bragg (Koch, Ovid'ko *et al.*, 2008).

- **Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-EDS)**

As análises morfológicas das amostras foram realizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura por meio de um microscópio de transmissão eletrônica (JEOL JEM-1400) a 120 kV. A realização da análise se deu através da deposição das amostras em uma grade revestida de cobre com uma fina camada de carbono e posterior secagem à vácuo.

Enquanto que as análises elementares (EDS) foram realizadas utilizando um microscópio de escaneamento eletrônico (QUANTA 250 FEI) acoplado a um suporte para o programa Spectra Software Aztec 3.0 EDX (Oxford Instruments Nanotechnology Tools Ltd). As amostras foram dispersas em fita de carbono de dupla face apoiada em um stub.

- **Medidas de Magnetização**

A caracterização magnética foi realizada em um magnetômetro Quantum Design MPMS XL-7 SQUID e consistiu na plotagem das curvas de magnetização versus curvas de campo magnético.

#### 4.4 Preparação do pó das folhas do abacaxi

As folhas de abacaxi foram obtidas por meio de doação de produtores da região de Maringá-PR. Primeiramente, as folhas destacadas das coroas dos abacaxis, foram lavadas em água corrente para remover impurezas, cortadas com tesoura em pedaços menores com cerca de 1 - 2 cm e depois foram secas em estufa a  $90^\circ\text{C}$  até peso constante. Após a secagem as folhas foram trituradas em um liquidificador e peneiradas até a obtenção de um pó fino, cujo tamanho das partículas variava entre 1 - 2 mm (Idris *et al.*, 2013).

#### 4.5 Caracterização do pó das folhas de abacaxi

O pó obtido a partir do procedimento descrito no item 4.3 foi caracterizado por

FTIR-ATR e por MEV-EDS.

- **Espectroscopia no infravermelho por refletância total atenuada (FTIR-ATR)**

Para a realização das análises foi utilizado um equipamento Bruker Vertex 70v, usando também o cristal Platinum ATR Diamond com 128 scans, intervalo de 128, abertura de 6 mm e velocidade do scanner de 10 kHz, à temperatura ambiente sem a necessidade de preparação prévia das amostras.

- **Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-EDS)**

A análise foi realizada de acordo com o procedimento descrito no item 4.2.1.

#### **4.6 Preparo da solução salina**

Inicialmente, foi preparada uma solução molar de cloreto de sódio, à qual foi adicionada 1 g do coagulante (pó da folha de abacaxi), a mistura foi homogeneizada em liquidificador por 1 minuto. A solução obtida foi agitada em um agitador magnético, com o auxílio de um peixinho, por 30 minutos. Ao final, a solução foi filtrada à vácuo usando papel de filtro qualitativo

#### **4.7 Preparação dos coagulantes magnéticos**

Foram adicionadas diferentes concentrações de solução salina de pó da folha de abacaxi a diferentes quantidades de nanopartículas, a fim de determinar em qual concentração de pó de folhas de abacaxi e em qual quantidade de nanopartículas obtinha-se a melhor remoção dos parâmetros analisados. As misturas foram submetidas a banho de ultrassom por 5 minutos. Assim a variação de solução e nanopartículas foi baseada nos estudos realizados por Mateus *et al* (2018) e Santos *et al* (2016).

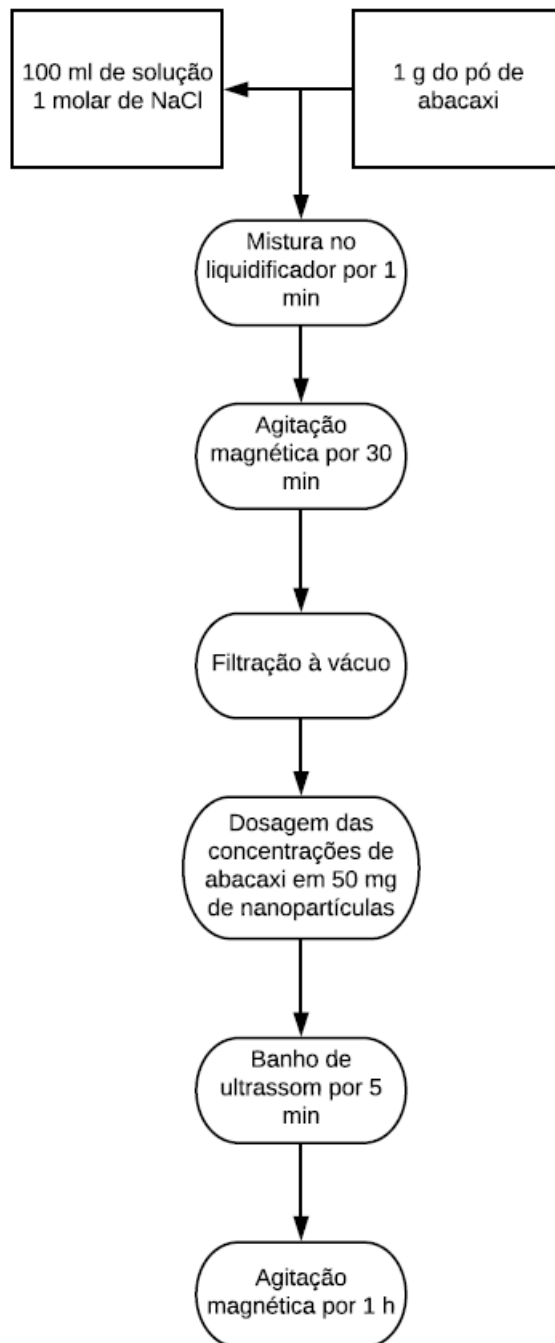
Primeiramente, foram realizados ensaios preliminares, com diferentes concentrações de solução salina de pó da folha de abacaxi para uma quantidade fixa de 50 mg de nanopartículas (Mateus *et al* 2018; Idris *et al*, 2013). Para estes ensaios foram utilizadas as concentrações de 50, 100 e 150 mg de solução salina de pó da folha de abacaxi.

Estas concentrações de solução salina de pó da folha de abacaxi foram utilizadas para o estudo cinético, do qual se obteve o tempo de sedimentação ideal. Logo, com o tempo de sedimentação ideal e as três concentrações de solução salina de pó da folha de abacaxi foram realizados ensaios de coagulação-floculação-sedimentação, variando-se as quantidades de nanopartículas em um modelo semelhante ao que foi proposto e realizado por Mateus *et al* (2018). Com o intuito de se obter as melhores condições para concentração de solução salina de pó da folha de abacaxi e de quantidade de



nanopartículas. A seguir a Figura 3 apresenta um esquema genérico para a produção do coagulante.

**Figura 3- Esquema genérico de preparo do coagulante magnético a partir da solução salina de folha de abacaxi.**



Fonte: Autor.

#### 4.8 Caracterização do Coagulante Magnético

O coagulante magnético foi caracterizado por FTIR-ATR, MEV, DRX e medidas

magnéticas. As análises foram realizadas conforme descrito nos itens 4.2.1 e 4.4.

#### 4.9 Ensaio em Jar Test

Um equipamento do tipo *Jar Test* Modelo 218 LDB (Nova Ética) foi utilizado para a realização dos ensaios de coagulação-floculação. O volume de água bruta usado nos ensaios foi de 500 ml e a agitação necessária ao processo foi proporcionada por agitadores localizados na parte superior do equipamento.

As condições de operação utilizadas foram baseadas nos estudos realizados por Mateus *et al* (2018) e a sedimentação foi avaliada por gravidade sob a ação de um campo magnético externo proveniente de dois ímãs de neodímio de formato retangular fornecidos pelo Laboratório de Gestão, Controle e Preservação Ambiental (LGCPA-Anexo) da Universidade Estadual de Maringá (UEM). O tempo de sedimentação foi avaliado em 30 minutos, retirando-se uma alíquota para análise a cada 5 minutos. A Tabela 4 a seguir apresenta as condições de operação utilizadas nos ensaios.

**Tabela 4- Condições de operação utilizadas nos ensaios de Jar Test.**

<b>Condições de Operação</b>	
<b>Velocidade de mistura rápida (VMR)</b>	120 rpm
<b>Tempo de mistura rápida (TMR)</b>	1 min
<b>Velocidade de mistura lenta (VML)</b>	30 rpm
<b>Tempo de mistura lenta (TML)</b>	20 min
<b>Tempo de sedimentação (TS)</b>	30 min

Mateus *et al* (2018).

#### 4.10 Análises Físico-Químicas

Após a realização dos ensaios de coagulação-floculação-sedimentação foram retiradas alíquotas, as quais foram submetidas a análises físico-químicas de pH, turbidez, cor e UV<sub>254nm</sub>. Os mesmos parâmetros também foram avaliados para uma amostra de água bruta antes de ser submetida ao tratamento.

As análises a seguir descritas foram realizadas de acordo com os procedimentos padrões indicados pelo Standard Methods (Apha, 2012) e foram realizadas em triplicata e uma média dos valores foi adotada.

- **pH**

As medidas de pH foram realizadas em um pHmetro do tipo Thermo Scientific™

Orion™ Versa Star Pro™.

- **Turbidez**

As medidas de turbidez foram realizadas em um turbidímetro Hach modelo 2100P, pelo método nefelométrico e os resultados expressos em unidades nefelométricas de turbidez (NTU).

- **Cor Aparente**

As medidas de cor aparente foram realizadas em um espectrofotometro Hach modelo DR/5000, programa 120 no comprimento de onda de 455 nm.

- **Compostos com absorção em UV<sub>254 nm</sub>**

As medidas de UV<sub>254nm</sub> foram realizadas no mesmo equipamento utilizado para as medições de cor aparente utilizando o programa 410.

#### **4.11 Ensaios Preliminares**

Foram realizados ensaios de coagulação-floculação-sedimentação em três diferentes concentrações de folha de abacaxi para uma quantidade fixa de nanopartículas. A quantidade de nanopartículas nos ensaios preliminares foi fixada, devido ao pouco material de pesquisa disponível tendo a folha de abacaxi como coagulante, assim optou-se pela realização de vários experimentos com o intuito de se avaliar se a folha de abacaxi poderia de fato ser utilizada como coagulante da água bruta coletada na região de Maringá-PR.

As concentrações de solução salina de pó da folha de abacaxi utilizadas nos experimentos foram de 50, 100 e 150 mg.

Nesta etapa, para cada concentração os ensaios foram realizados com e sem o uso das nanopartículas, com o objetivo de se avaliar se o emprego das mesmas influenciaria no processo de tratamento da água em questão.

#### **4.12 Estudo Cinético**

O estudo cinético foi conduzido por meio de ensaios em *Jar Test* utilizando as mesmas condições de operação descritas na Tabela 4, sendo que variou-se o tempo de sedimentação de 0 a 90 minutos, recolhendo-se alíquotas para análise nos seguintes intervalos de tempo: 3, 6, 9, 12, 15, 20, 25, 30, 45, 60 e 90 minutos. As sedimentações foram realizadas com a utilização dos ímãs de neodímio e sem o uso, a fim de se avaliar as propriedades magnéticas do coagulante e se estas influenciavam no processo de separação da fase fluida da fase sólida.

As alíquotas coletadas nos tempos descritos foram analisadas para os parâmetros e com os procedimentos descritos no item 4.6.

#### **4.13 Estudo para se obter a melhor concentração**

O objetivo desta etapa foi encontrar a concentração de extrato salino do pó da folha de abacaxi e de nanopartículas que apresentasse a melhor capacidade de remoção dos parâmetros descritos no item 4.6.

Com as três concentrações de extrato salino de pó da folha de abacaxi utilizadas nos ensaios preliminares e com o melhor tempo de sedimentação obtido do estudo cinético, foram utilizados nos ensaios de *Jar Test* variando-se a quantidade de nanopartículas de acordo com o planejamento executado por Mateus *et al* (2018). Nesta etapa, as sedimentações também foram realizados com e sem os ímãs com o intuito de avaliar a sua influência.

A Tabela 5 a seguir apresenta as condições empregadas nos experimentos, bem como suas letras representativas.

**Tabela 5- Combinação das concentrações e suas letras representativas.**

<b>T</b>	<b>A</b>	<b>A</b>	<b>BS</b>	<b>BC</b>	<b>C</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>D</b>	<b>ES</b>	<b>EC</b>	<b>FS</b>	<b>FC</b>	<b>G</b>	<b>G</b>	<b>HS</b>	<b>H</b>	<b>IS</b>	<b>IC</b>	<b>JS</b>	<b>JC</b>	<b>KS</b>	<b>K</b>	<b>LS</b>	<b>LC</b>
	<b>S</b>	<b>C</b>			<b>S</b>	<b>C</b>	<b>S</b>	<b>C</b>					<b>S</b>	<b>C</b>		<b>C</b>								
<b>N</b>	0	0	0	0	50	50	25	25	25	25	25	25	50	50	50	50	50	50	10	10	10	10	10	10
																			0	0	0	0	0	0
<b>A</b>	0	0	10	10	0	0	50	50	10	10	15	15	50	50	10	10	15	15	50	50	10	10	15	15
			0	0					0	0	0	0			0	0	0	0			0	0	0	0

\* Mateus *et al* (2018).

\*\* As letras S e C se referem a sem ímã e com ímã, respectivamente.

\*\*\* T se refere a tratamento, N às nanopartículas (mg) e A ao extrato salino do pó da folha de abacaxi (mg/L).

#### 4.14 Análises Microbiológicas

O objetivo desta etapa foi avaliar o potencial bacteriológico do coagulante proposto.

Então, para este estudo foi realizado um ensaio de coagulação-floculação-sedimentação na melhor concentração obtida de acordo com o item 4.9. Alíquotas de 1,0 ml do lodo e da fase líquida após o procedimento foram coletadas e inoculadas em placas Petrifilm TM EC (3M Company, St. Paul, MN, EUA) seguindo as orientações do fabricante.

Após a inoculação as placas foram incubadas a 35°C por 24 e 48 horas, sendo que a presença da bactéria *Escherichia coli* foi identificada pela formação de círculos azuis. Logo, a contagem das colônias de *E. coli* forneceu o resultado que foi expresso em termos de unidades formadoras de colônia (UFC.100 ml<sup>-1</sup>).

## 5. Resultados e Discussão

Este tópico apresenta os resultados obtidos durante o desenvolvimento da pesquisa, bem como suas análises pertinentes.

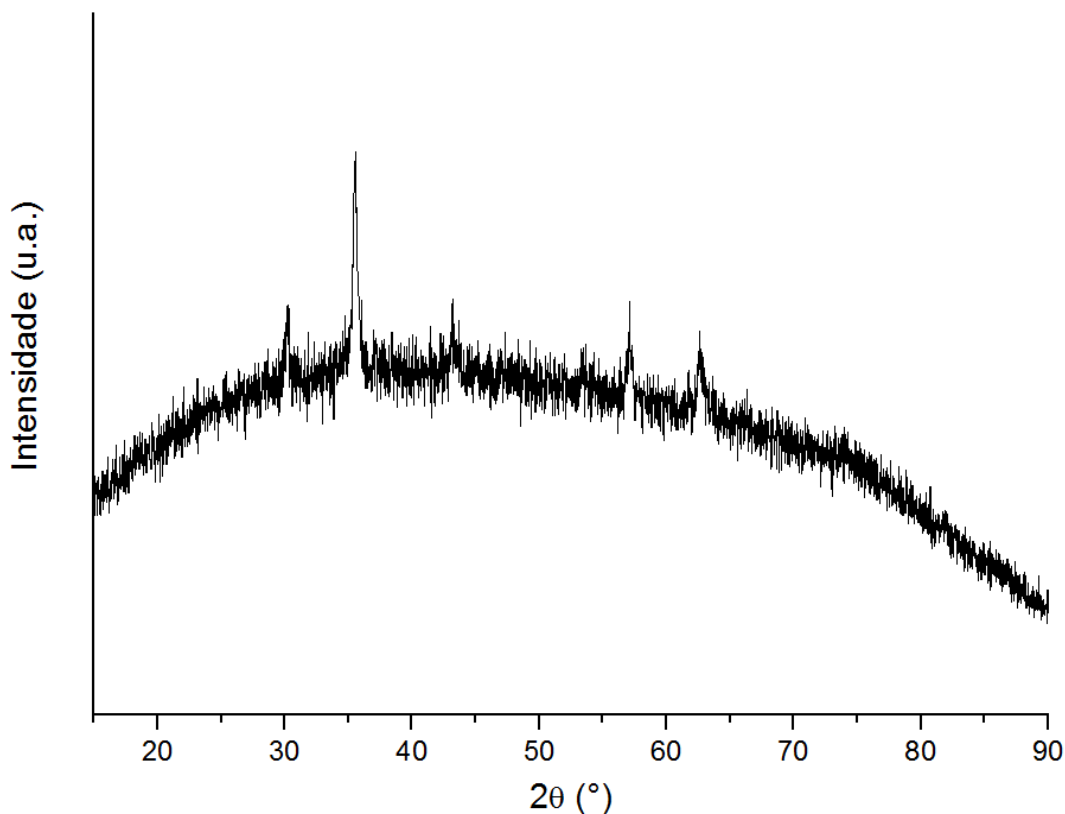
### 5.1 Caracterização das Nanopartículas de Óxido de Ferro

A caracterização das nanopartículas de óxido de ferro é apresentada a seguir. Os materiais foram caracterizados por DRX, MEV-EDS e medidas magnéticas.

- **Difração de Raios-X (DRX)**

A Figura 4 a seguir apresenta os resultados obtidos da análise DRX das nanopartículas sintetizadas.

**Figura 4- Difratoograma obtido por DRX das nanopartículas de óxido de ferro sintetizadas.**



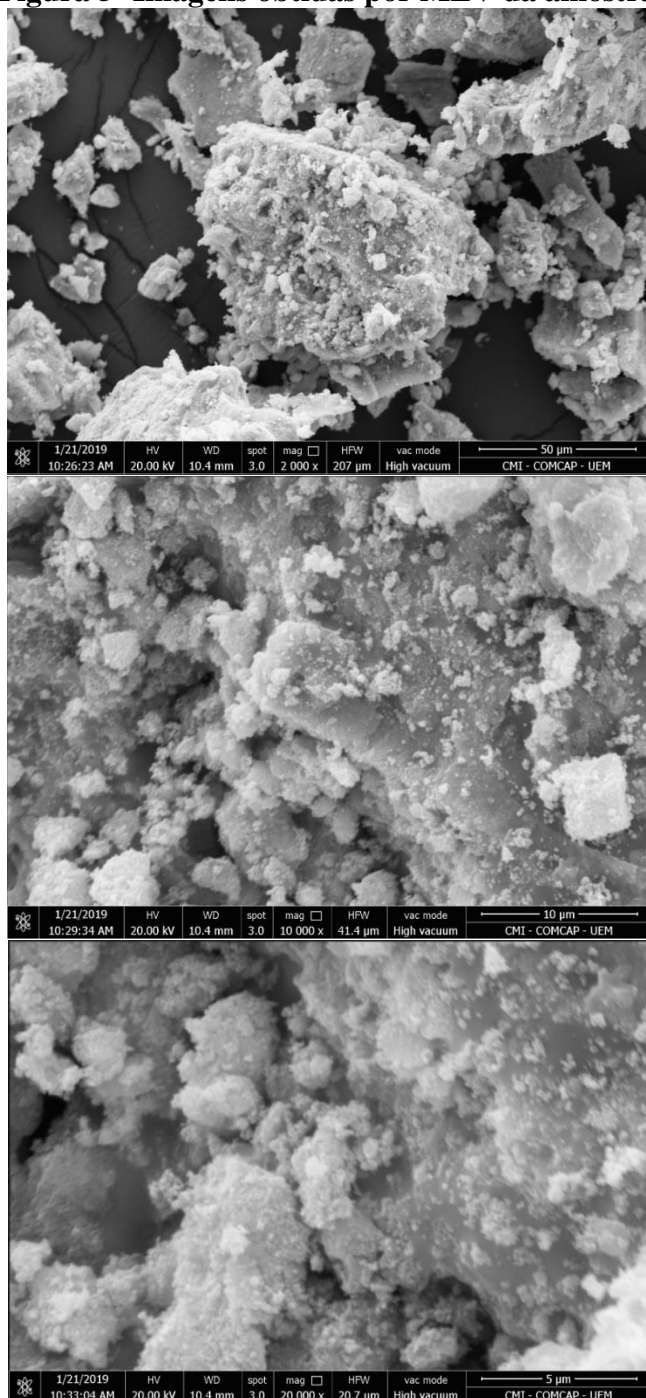
A partir da Figura 4, o tamanho médio dos cristalitos foi estimado, por meio da Equação de Scherrer, em 17 nm. O difratograma bem definido como o mostrado pela Figura 4 indica a formação de óxido de ferro altamente cristalino. O difratograma apresenta picos em  $30.1^\circ$  (220),  $35.4^\circ$  (311),  $42.9^\circ$  (400),  $57.5^\circ$  (511) e  $62.7^\circ$  (440), tal

comportamento indica que os cristais das nanopartículas sintetizadas apresentam estrutura na forma de espinélio cúbico (Abbas *et al*, 2013, Aslam *et al*, 2008). As nanopartículas sintetizadas apresentaram coloração escura o que é condizente com o estudo de Cheng (2014), no qual observa-se que nanopartículas com menos de 50 nm apresentam coloração negra.

- **Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-EDX)**

A Figura 5 a seguir apresenta as imagens obtidas, por meio da análise de MEV, das nanopartículas sintetizadas. A análise foi realizada em três áreas.

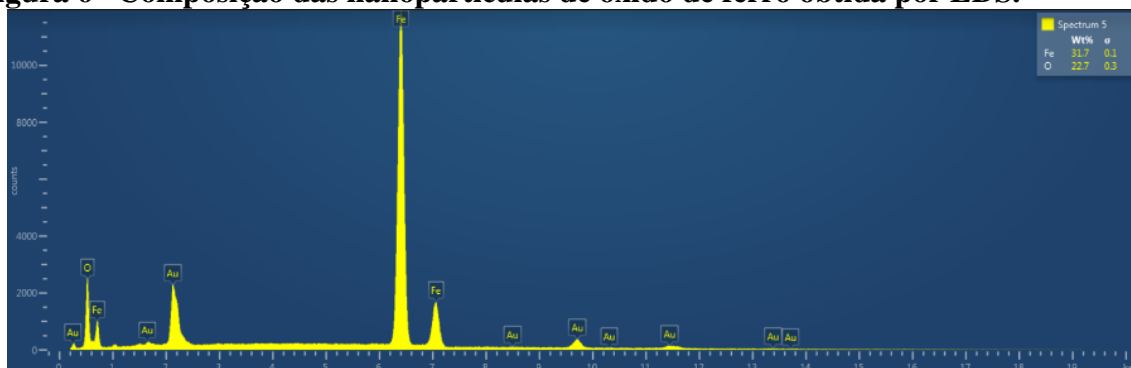


**Figura 5- Imagens obtidas por MEV da amostra.**

A análise por meio de MEV é uma análise qualitativa cujo objetivo é obter imagens ampliadas de um objeto que forneçam detalhes que não podem ser distinguidos a olho nu. Assim, por meio da observação das imagens fornecidas nota-se que as nanopartículas estão dispersas, porém não é possível concluir sobre a forma que as constituem.

A análise de Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) também foi realizada e é apresentada na Figura 6 a seguir.

**Figura 6– Composição das nanopartículas de óxido de ferro obtida por EDS.**

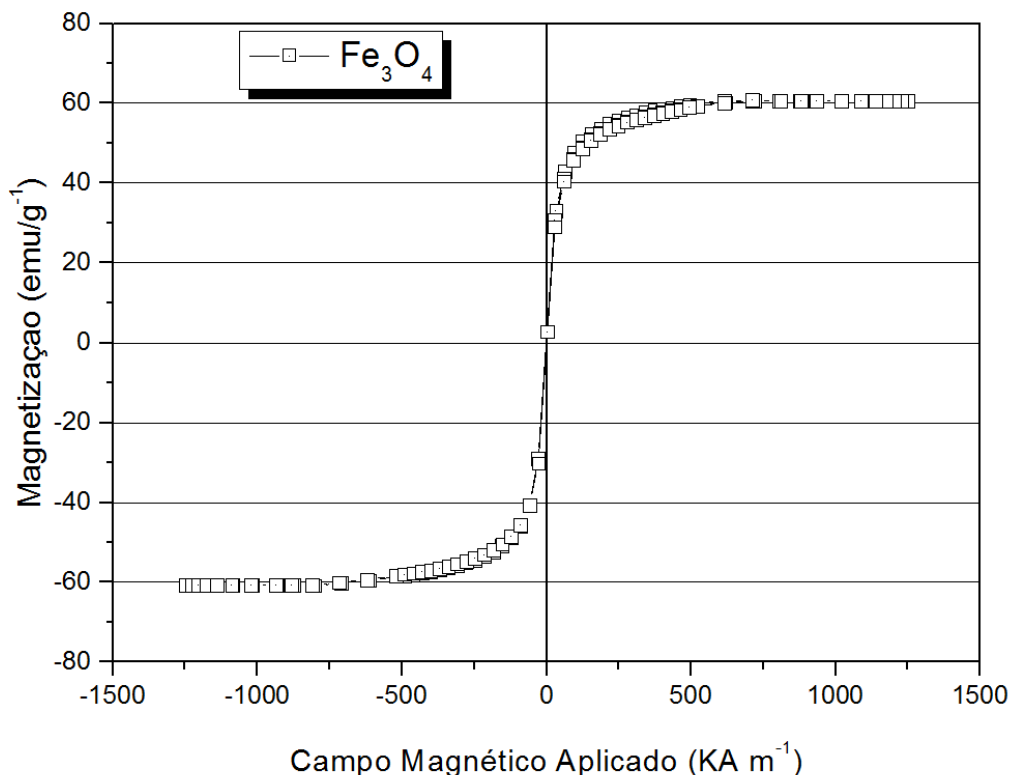


O espectro fornecido pela Figura 6 aponta que a composição mássica de ferro e oxigênio nas nanopartículas de óxido de ferro sintetizadas estão em torno de 30 e 20%, respectivamente.

- **Medidas Magnéticas**

A Figura 7 a seguir apresenta a caracterização magnética das nanopartículas sintetizadas no estudo.

**Figura 7- Curva de magnetização em função do campo magnético aplicado em temperatura ambiente das nanopartículas de óxido de ferro sintetizadas.**



A curva de magnetização para as nanopartículas de magnetita foi obtida a 298 K. A medida de magnetização em função do campo magnético aplicado forneceu que um campo máximo aplicado de  $500 \text{ KA m}^{-1}$  foi suficiente para saturar as partículas de magnetita com  $60 \text{ emu/g}^{-1}$ . Comportamento semelhante foi verificado em nanopartículas de magnetita sintetizadas por Mateus *et al* (2018). Da figura também se observa a ausência de histerese o que indica comportamento superparamagnético das nanopartículas formadas, característica muito importante das nanopartículas sintetizadas, visto que tal comportamento possibilita a atração magnética ao se empregar um campo magnético como base para sedimentação (Santos *et al*, 2016).

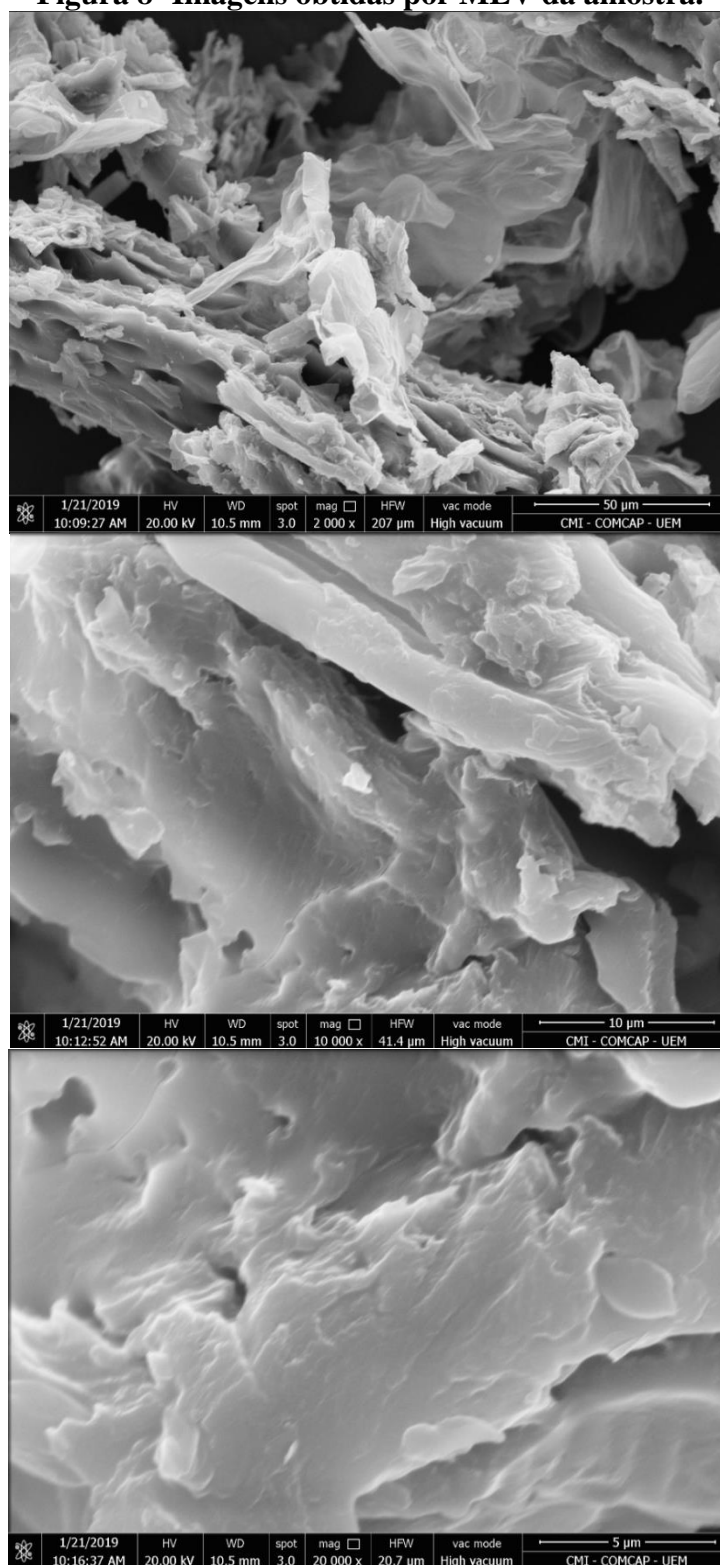
## 5.2 Caracterização do pó da folha de abacaxi

A caracterização do pó da folha de abacaxi é apresentada a seguir. O material foi caracterizado por MEV e FTIR. Os resultados obtidos para a análise FTIR do pó da folha de abacaxi e do coagulante magnético foram fornecidos juntos e estão apresentados na Figura 10, logo, os dados serão discutidos juntos no item 5.3.

- **Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A Figura 8 a seguir apresenta as imagens obtidas por meio da análise de Microscopia Eletrônica por Varredura para o pó da folha de abacaxi.

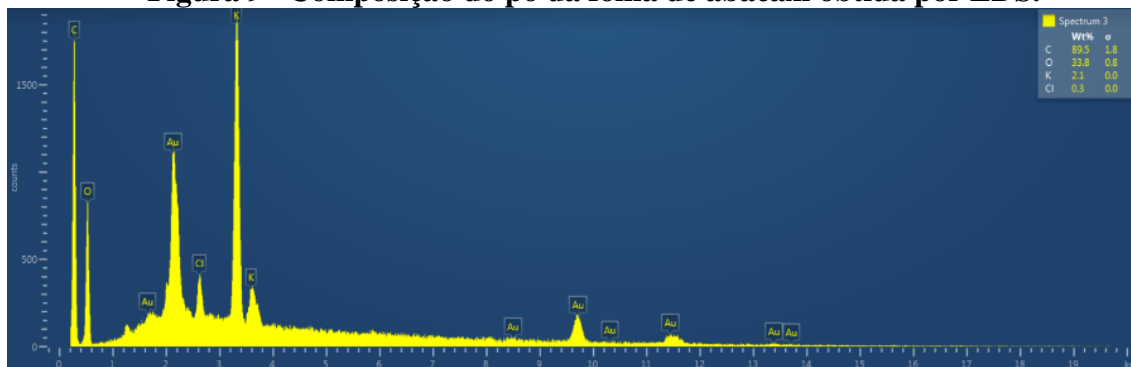
**Figura 8- Imagens obtidas por MEV da amostra.**



Da imagem apresentada pela Figura 8 observa-se que as fibras da folha do abacaxi apresentam uma superfície bastante rugosa com formato indefinido.

A Figura 9 a seguir apresenta o espectro obtido por meio da análise EDS do pó da folha de abacaxi.

**Figura 9– Composição do pó da folha de abacaxi obtida por EDS.**



A caracterização por EDS forneceu que as fibras de abacaxi são formadas majoritariamente por carbono e oxigênio, os quais perfazem em torno de 90% e 30% do material em porcentagem mássica, respectivamente, característica que corrobora a composição orgânica da fibra.

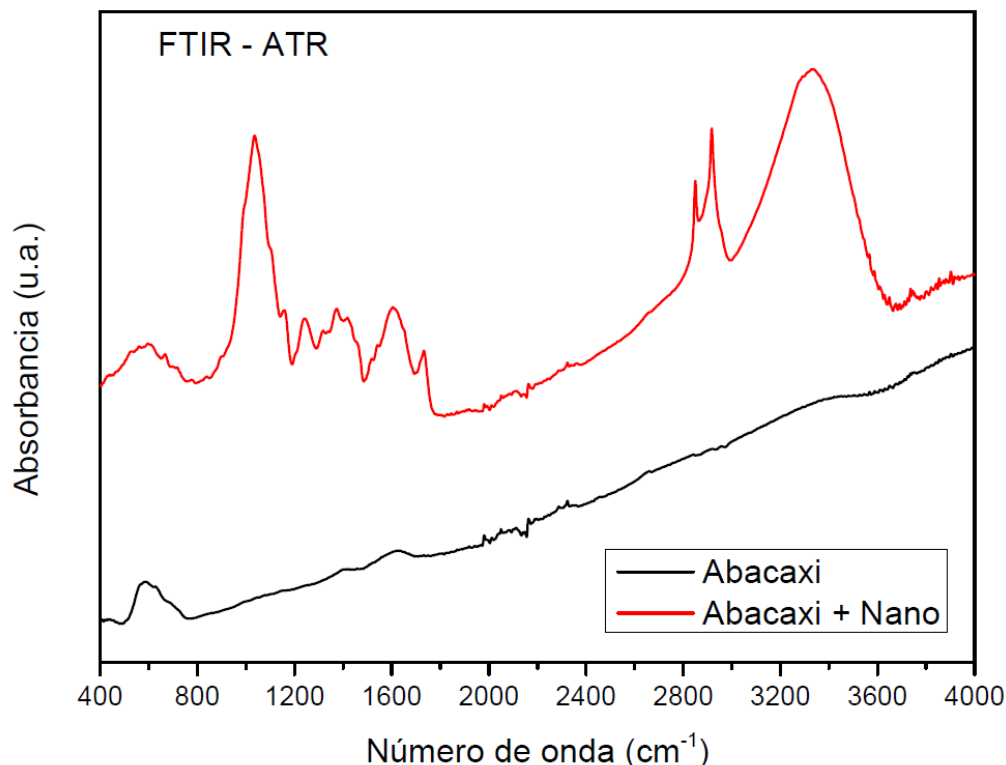
### 5.3 Caracterização do Coagulante Magnético

A caracterização do coagulante magnético é apresentada a seguir. Os materiais foram caracterizados por FTIR, MEV, DRX e medidas magnéticas.

- **Espectroscopia no infravermelho por refletância total atenuada (FTIR-ATR)**

A seguir a Figura 10 apresenta os resultados obtidos para a análise FTIR-ATR do pó da folha de abacaxi, referido na figura como Abacaxi, e do coagulante magnético, na qual o coagulante magnético é referido como Abacaxi+nano.

**Figura 10- Espectroscopia no infravermelho por refletância total atenuada para o pó da folha de abacaxi e para o coagulante magnético.**



Para ambas as amostras, os resultados foram expressos entre 400 e 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Analisando o espectro fornecido para a análise do coagulante, observa-se um pico entre 582 e 634  $\text{cm}^{-1}$ , o que é característico de nanopartículas do tipo magnetita, tal banda também está relacionada a ligações entre os grupos funcionais  $\text{Fe}^{+2}$  e  $\text{O}^{-2}$  e à deformação simétrica em sítios octaédricos (Zheng *et al*, 2014). Fato que comprova o magnetismo do coagulante sintetizado.

No espectro obtido para o coagulante também podem ser observados picos em torno de 1200  $\text{cm}^{-1}$ , o que indica estiramento assimétrico da ligação C-O-C, em torno de 1600  $\text{cm}^{-1}$ , indício de estiramento da ligação C=O, em torno de 2800  $\text{cm}^{-1}$ , aponta para estiramento assimétrico da ligação C-H e em torno de 3300  $\text{cm}^{-1}$ , indicativo de deformação axial da ligação O-H. Todos os resultados obtidos estão de acordo com o estudo realizado por Santos (2013), que também realizou caracterizações para as fibras das folhas de abacaxi.

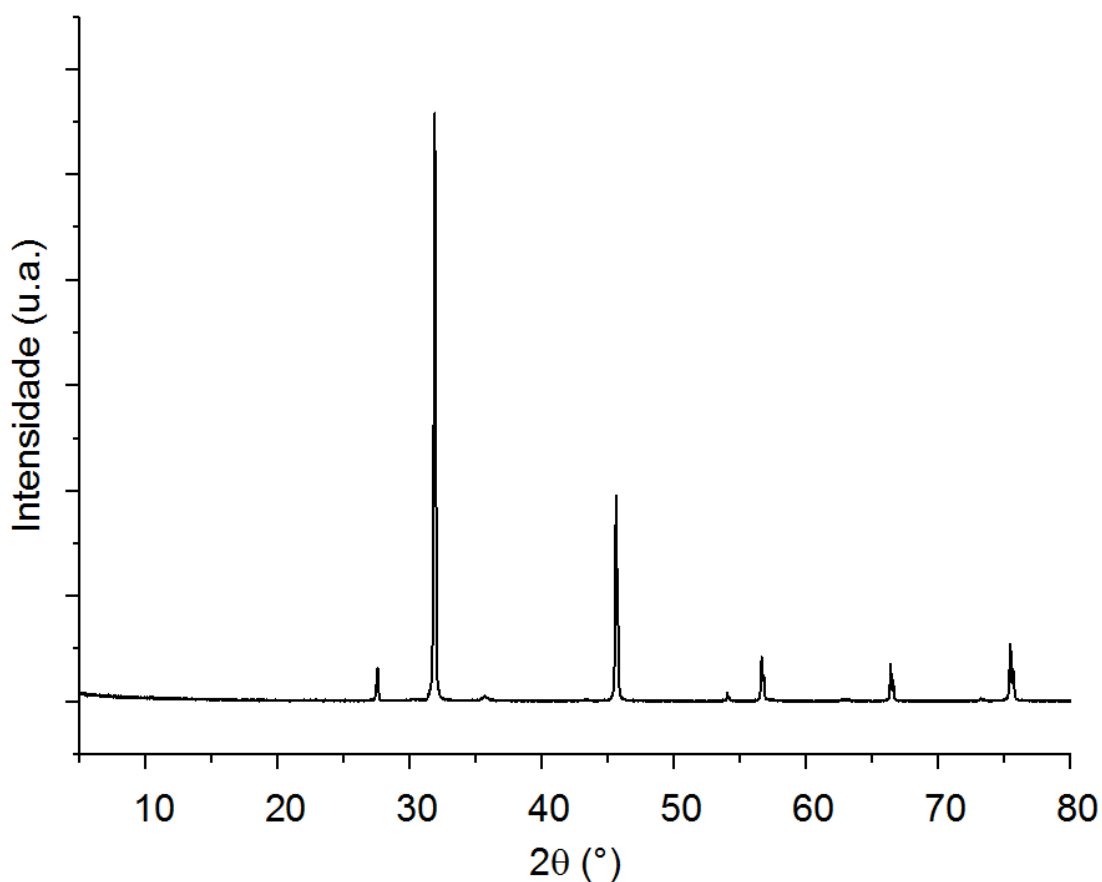
O espectro obtido para as fibras de abacaxi também deveriam ter apresentados picos semelhantes aos que foram observados no coagulante e no estudo de Santos (2013), o que não ocorreu, provavelmente devido à contaminação da amostra ou à desnaturação das

proteínas da fibra de abacaxi no preparo para a realização da análise. No entanto, a presença de grupos funcionais tanto da magnetita quanto das fibras de abacaxi prova que a funcionalização do coagulante magnético ocorreu.

- **Difração de Raios-X (DRX)**

A Figura 11 a seguir apresenta os resultados obtidos para a análise de DRX para o coagulante magnético sintetizado.

**Figura 11- Difratoograma obtido por DRX do coagulante magnético sintetizado.**

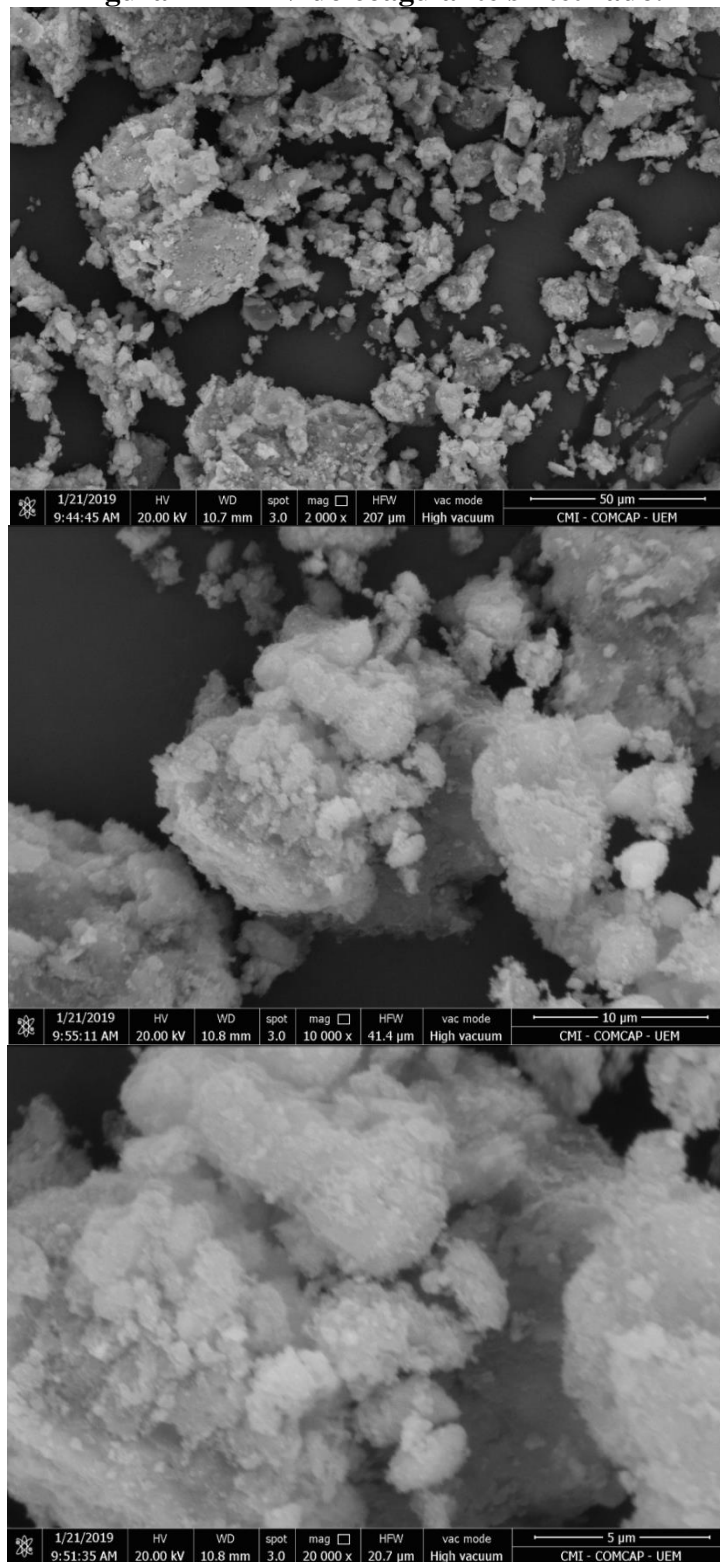


Do difratograma fornecido pela Figura 11 foi calculado o diâmetro das partículas do coagulante sintetizado a partir do pó da folha de abacaxi e das nanopartículas superparamagnéticas de óxido de ferro, utilizando a Equação 2. O valor encontrado foi de 28 nm. Segundo Mateus *et al* (2018), o aumento no diâmetro dos cristalitos está associado à presença de proteínas solúveis no extrato salino utilizado para preparar o coagulante.

- **Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A Figura 12 a seguir apresenta as imagens obtidas por meio da análise de MEV obtida para o coagulante magnético sintetizado a partir das nanopartículas de óxido de ferro e do pó da folha de abacaxi.

**Figura 12- MEV do coagulante sintetizado.**

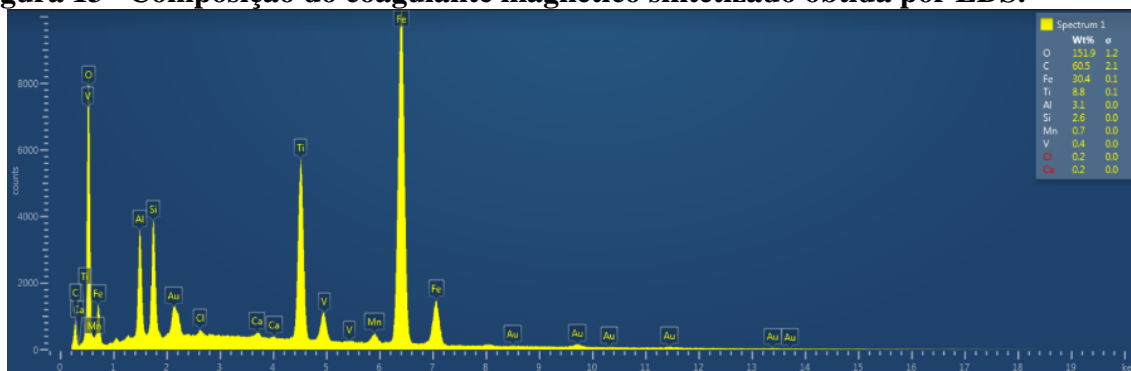




Da imagem apresentada pela Figura 12 observa-se também que o coagulante é formado por partículas com forma esférica, semelhante às partículas de magnetita sintetizadas.

A Figura 13 a seguir apresenta a análise obtida por meio de EDS do coagulante magnético sintetizado.

**Figura 13– Composição do coagulante magnético sintetizado obtida por EDS.**

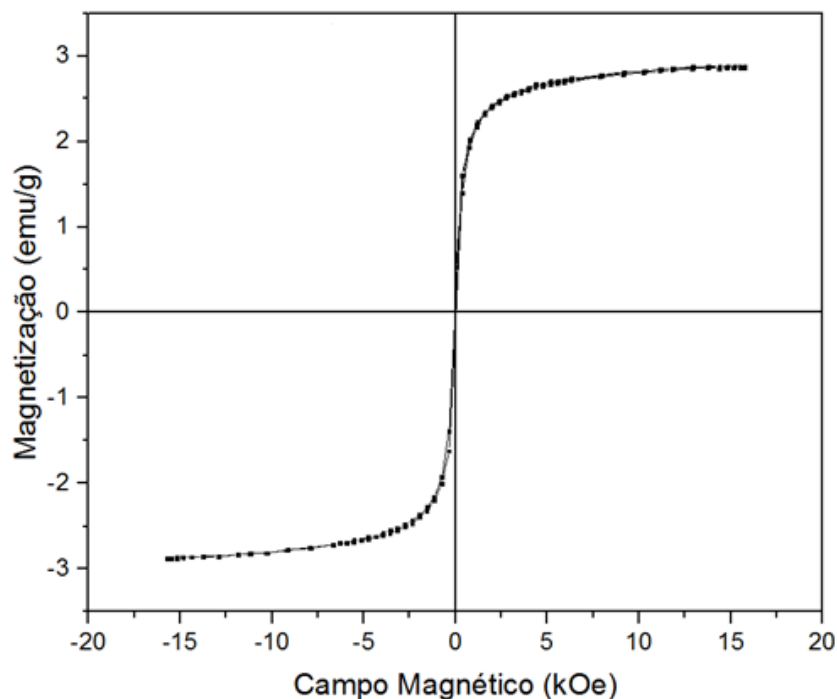


A análise por EDS mostrou que o coagulante sintetizado é composto, sobretudo por três elementos principais, ferro, carbono e oxigênio, os quais também se constituem como os principais componentes dos precursores do coagulante, magnetita e fibra de folha de abacaxi. As proporções encontradas para os elementos estão em torno de 150% para o oxigênio o que indica que a análise foi feita com excesso de 50% ar, 60% para o carbono e 30% para o ferro, apresentando também uma pequena porcentagem de impurezas, o que indica alto grau de pureza do coagulante.

- **Medidas Magnéticas**

A Figura 14 a seguir apresenta a caracterização magnética do coagulante sintetizado no estudo.

**Figura 14- Curva de magnetização em função do campo magnético aplicado em temperatura ambiente do coagulante obtido.**



A curva de magnetização para o coagulante sintetizado também foi obtida a 298 K. A medida de magnetização em função do campo magnético aplicado forneceu que um campo máximo aplicado de 5 kOe, aproximadamente  $400 \text{ KAm}^{-1}$ , foi suficiente para saturar as partículas em  $2.5 \text{ emu/g}^{-1}$ . O coagulante magnético, assim como as nanopartículas de óxido de ferro, também apresentou comportamento superparamagnético devido aos valores desprezíveis de remanescência e coercividade na curva de magnetização em função do campo magnético aplicado. Característica que viabiliza o emprego de sedimentação sob a ação de um campo magnético externo, o qual pode ser gerado por um ímã convencional. Logo, dos resultados apresentados pela Figura 14, pode-se concluir que o método de funcionalização proposto é eficiente e que gerou um coagulante com base orgânica que apresenta comportamento magnético.

#### **5.4 Avaliação da remoção dos Parâmetros de Qualidade no Processo de Coagulação-Floculação-Sedimentação**

Neste item serão apresentados os resultados obtidos na etapa de clarificação da água por meio dos processos de coagulação-floculação-sedimentação. Para o desenvolvimento do estudo, foram utilizados ensaios em *Jar Test*, de acordo com a

metodologia descrita no item 4.9. Os ensaios foram divididos em três etapas: ensaios preliminares, estudo cinético e estudo para se obter a melhor concentração.

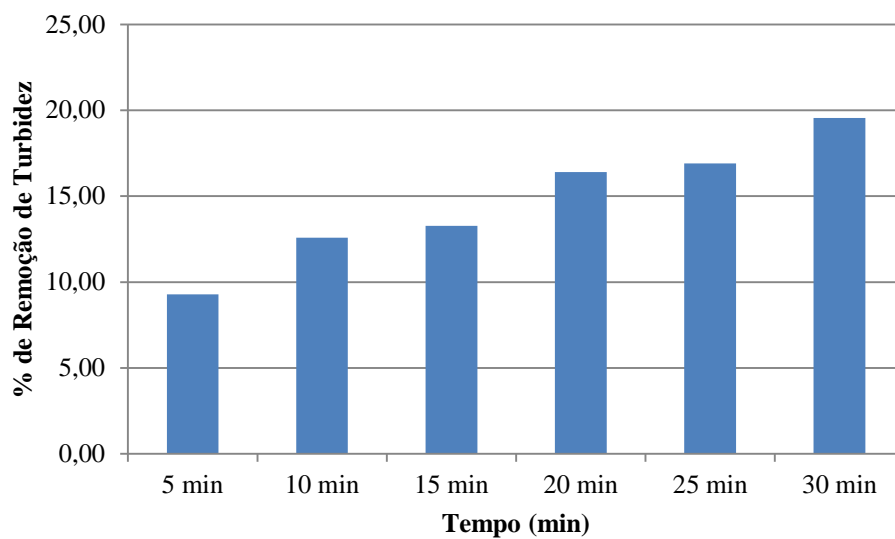
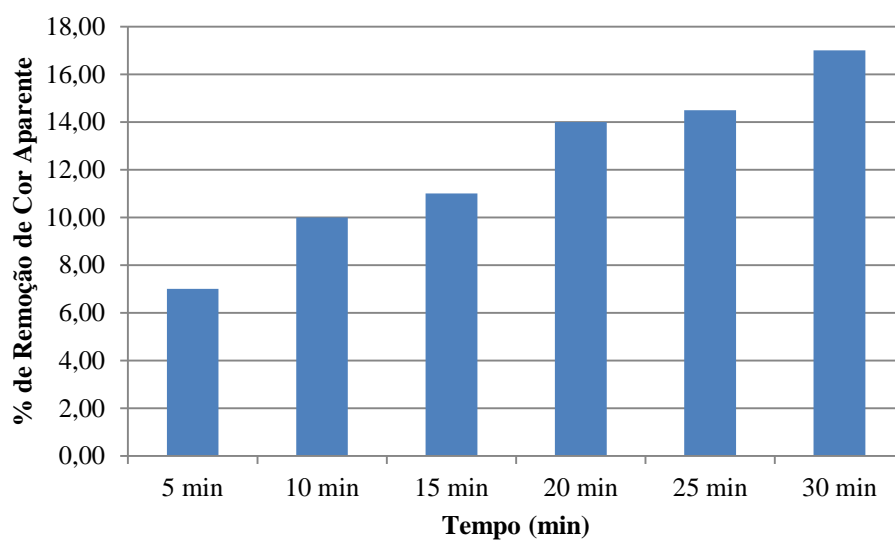
#### **5.4.1 Ensaios Preliminares**

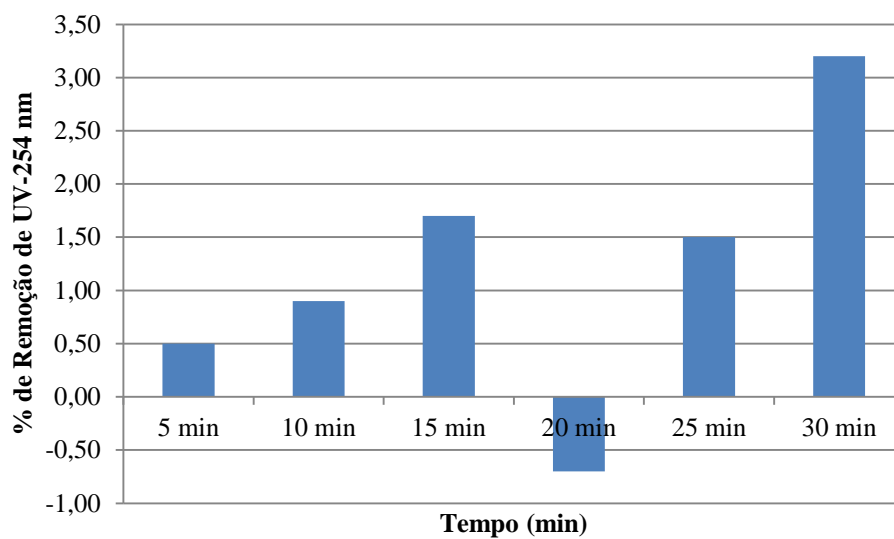
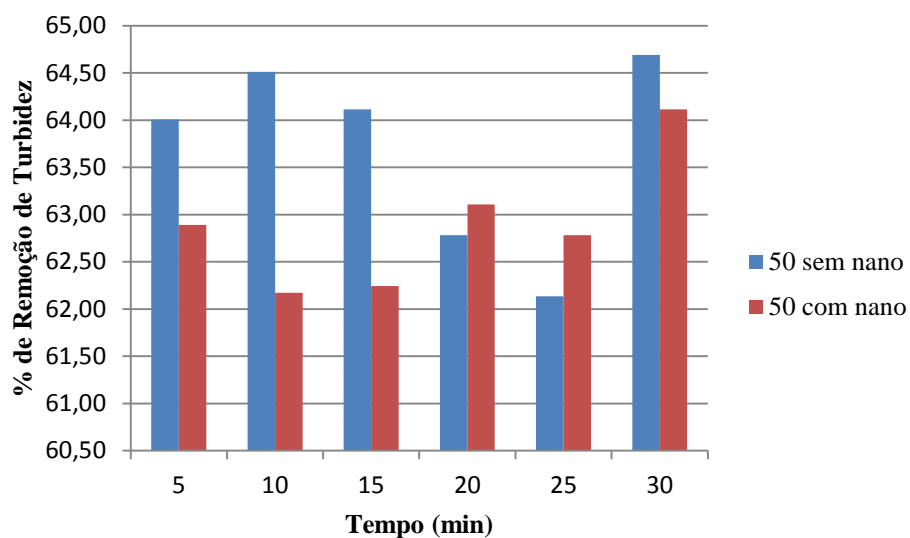
Primeiramente, foram realizados ensaios a fim de se avaliar se o coagulante magnético, formado pelo extrato salino do pó da folha de abacaxi e das nanopartículas de óxido de ferro, de fato poderia ser empregado nos processos de coagulação-floculação como um coagulante, devido ao pouco material de pesquisa encontrado utilizando o extrato salino do pó da folha de abacaxi para tal fim.

Nesta etapa, concentrações de 50, 100 e 150 mg de extrato salino do pó da folha de abacaxi foram adicionadas a 50 mg de nanopartículas para formar o coagulante magnético. Depois de sintetizado o coagulante magnético foi adicionado a 500 ml de água bruta e o sistema água bruta+coagulante magnético foi submetido a ensaios *Jar Test* de acordo com as condições de operação determinadas pela Tabela 4.

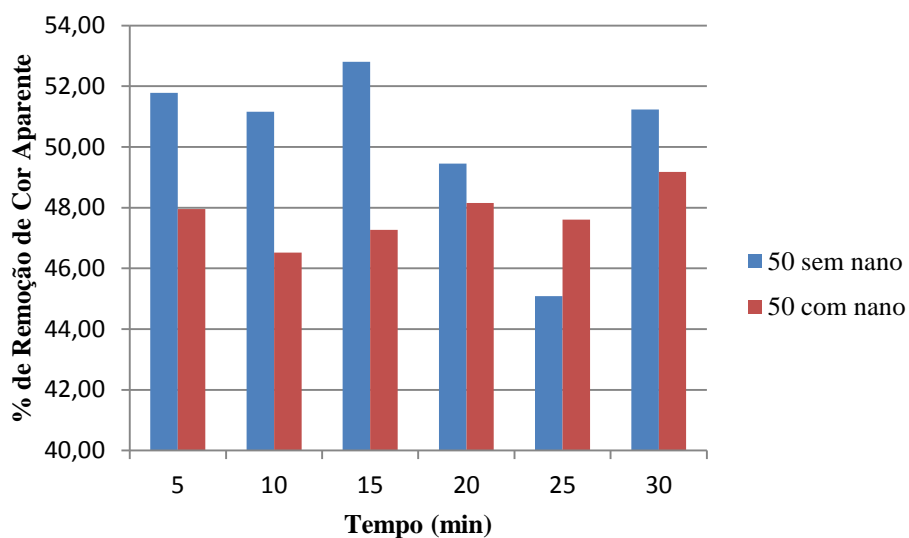
Os ensaios foram divididos em duas partes uma na qual se usava apenas o extrato salino do pó da folha de abacaxi como coagulante e na outra, utilizava-se o coagulante magnético sintetizado. Os resultados obtidos de ambas as etapas foram comparados com os resultados obtidos quando não se empregava nenhum tipo de coagulante, apenas se submetia a água bruta aos ensaios de *Jar Test*, o qual foi chamado de Controle. Em ambas as etapas, foi usado o ímã de neodímio, para gerar o campo magnético externo.

As condições de operação da Tabela 4 do item 4.9 foram utilizadas, sendo que na etapa de sedimentação foi retirada uma alíquota para análise a cada 5 min até perfazer o total de 30 min. As Figuras 15-26 a seguir apresentam os resultados obtidos.

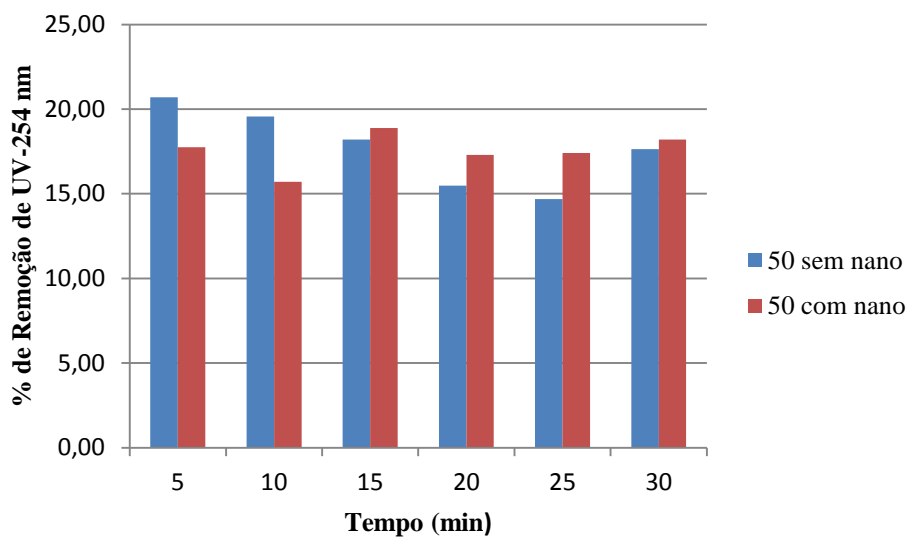
**Figura 15– Remoção de turbidez para o controle.****Figura 16– Remoção de cor aparente para o controle.**

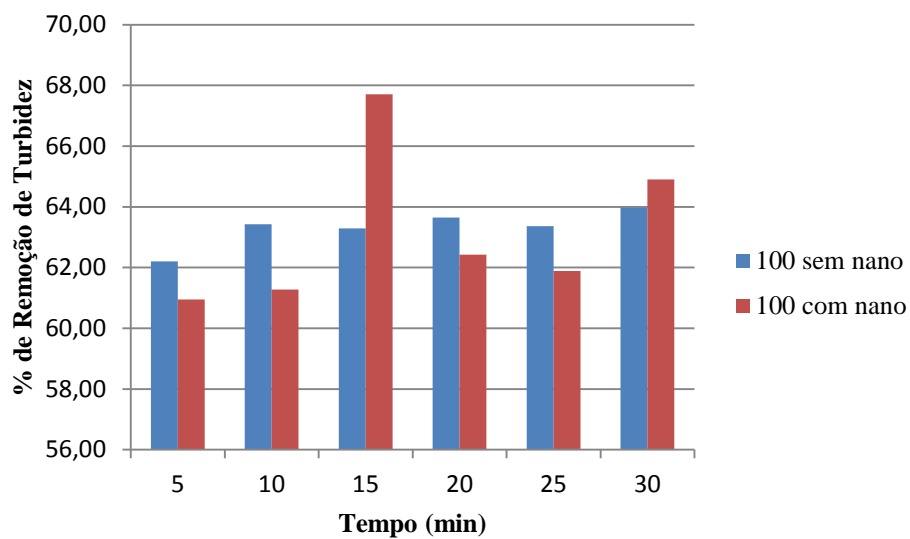
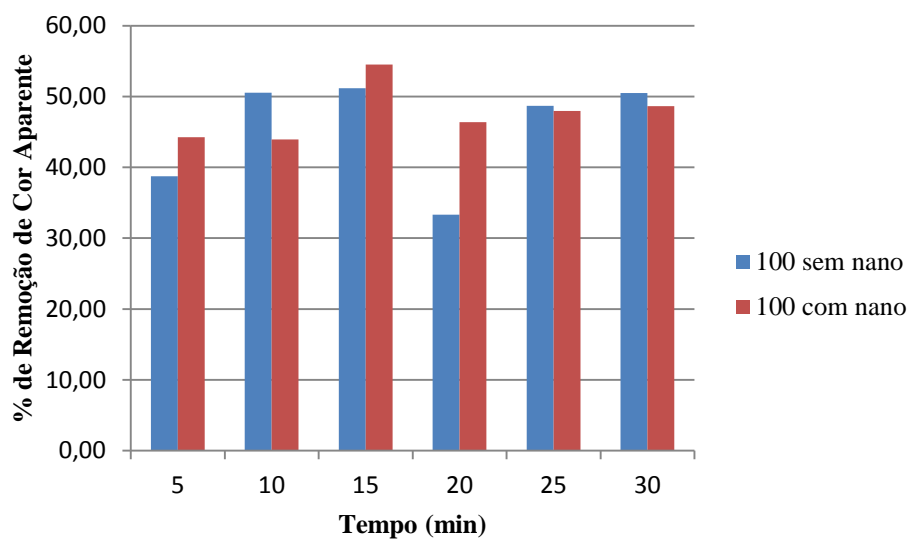
**Figura 17– Remoção de compostos com absorção em UV<sub>254nm</sub> para o controle.****Figura 18– Remoção de turbidez para 50 mg de extrato salino do pó da folha de abacaxi.**

**Figura 19– Remoção de cor aparente para 50 mg de extrato salino do pó da folha de abacaxi.**

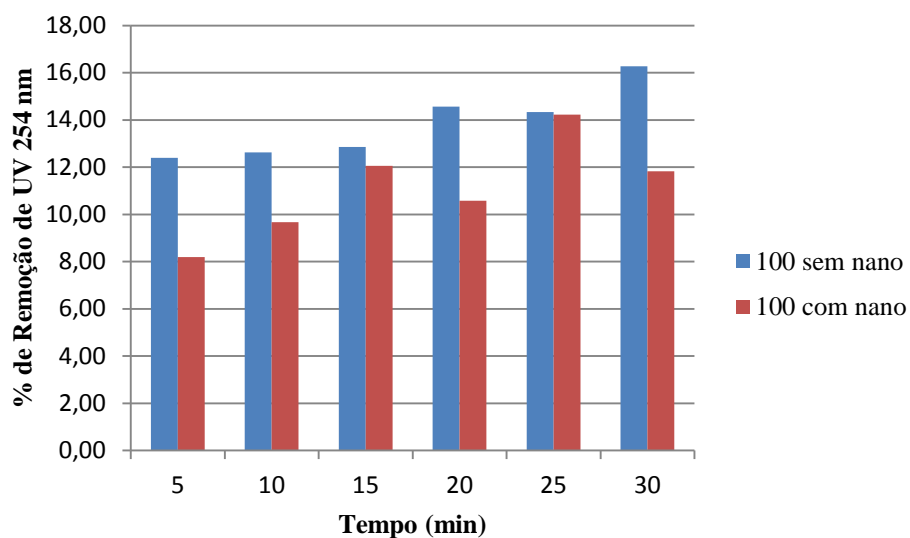


**Figura 20– Remoção de compostos com absorção em UV<sub>254nm</sub> para 50 mg de extrato salino do pó da folha de abacaxi.**

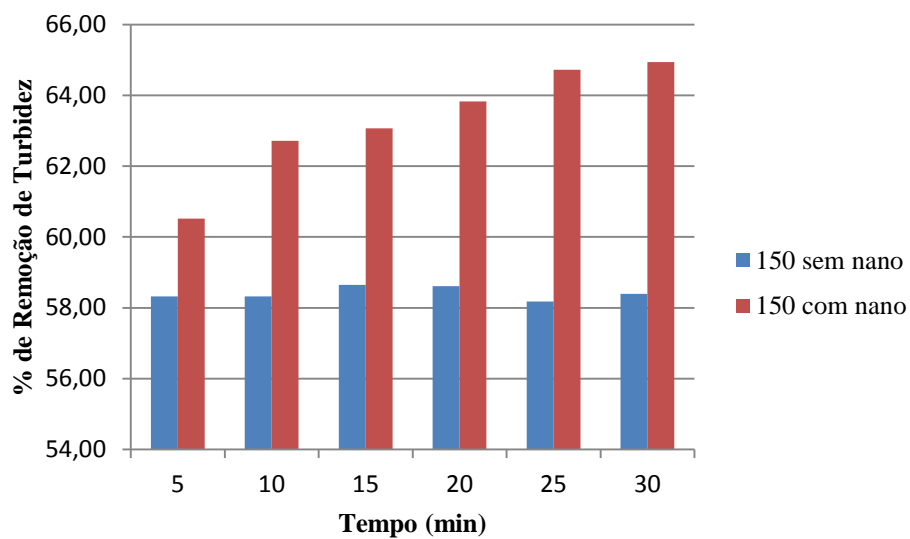


**Figura 21– Remoção de turbidez 100 mg de extrato salino do pó da folha de abacaxi.****Figura 22– Remoção de cor aparente para 100 mg de extrato salino do pó da folha de abacaxi.**

**Figura 23– Remoção de compostos com absorção em UV<sub>254nm</sub> para 100 mg de extrato salino do pó da folha de abacaxi.**

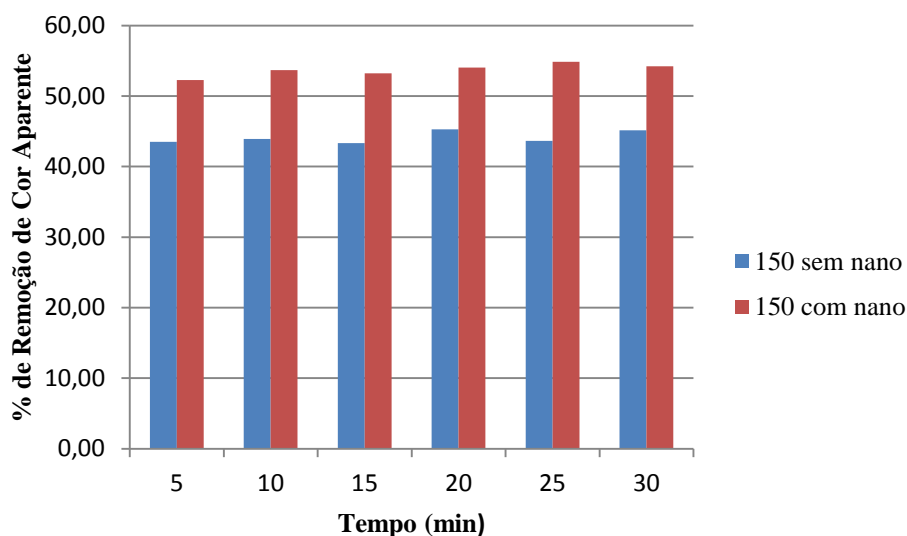


**Figura 24– Remoção de turbidez para 150 mg de extrato salino do pó da folha de abacaxi.**

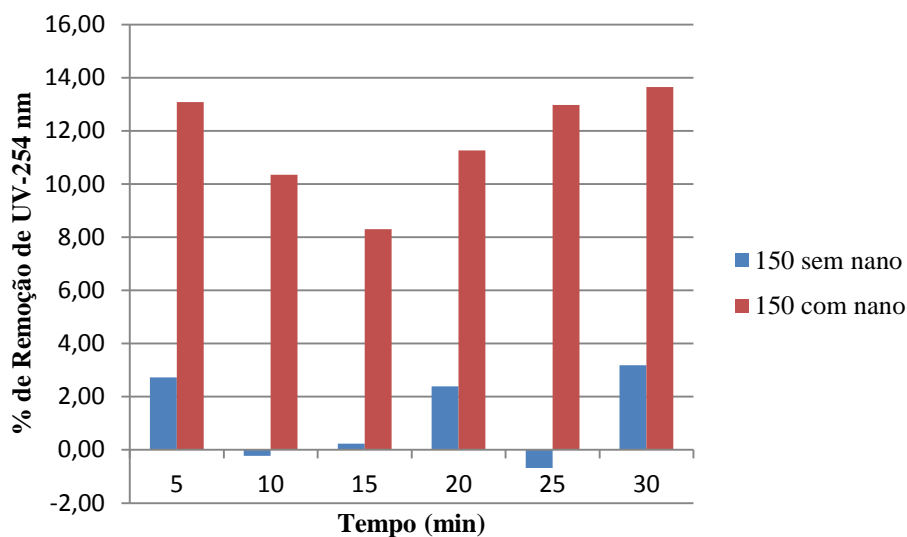




**Figura 25– Remoção de cor aparente para 150 mg de extrato salino do pó da folha de abacaxi.**



**Figura 26– Remoção de compostos com absorção em UV<sub>254 nm</sub> para 150 mg de extrato salino do pó da folha de abacaxi.**



Das Figuras 15-26, observa-se que não é necessário utilizar um tempo de sedimentação de trinta minutos, visto que, em dez minutos nessa etapa já é possível obter valores satisfatórios de remoção dos parâmetros e que o prolongamento do experimento nesta etapa não contribui com aumentos significativos nos percentuais de remoção. Este fato também foi estudado na etapa seguinte de determinação da cinética do experimento. A redução no tempo de sedimentação é bem-vinda, já que, experimentalmente acelera o processo de tratamento e em uma possível aplicação industrial traduz-se em maior eficiência e viabilidade para a utilização do método.

A Tabela 6 a seguir apresenta uma síntese dos valores de remoção obtidos nos ensaios realizados para o tempo de 30 minutos.

**Tabela 6 - Porcentagem de remoção dos parâmetros de análise para cada concentração.**

Concentrações	Turbidez (%)	Cor (%)	UV <sub>254 nm</sub> (%)
<b>Controle</b>	19,56	17,00	3,20
<b>50 sem nano</b>	64,69	52,23	17,63
<b>50 com nano</b>	64,11	49,18	18,20
<b>100 sem nano</b>	63,97	50,48	16,27
<b>100 com nano</b>	64,90	48,63	11,83
<b>150 sem nano</b>	58,40	45,15	3,18
<b>150 com nano</b>	64,94	54,23	13,65

Da Tabela 6, observa-se que houve remoção dos parâmetros tanto quando se utilizava a nanopartícula como quando não se utilizava. Embora em alguns casos a remoção tenha sido maior quando não se utilizava a nanopartícula, os resultados obtidos foram considerados válidos, visto que esta etapa consiste apenas em ensaios preliminares cujo único objetivo é avaliar se o coagulante sintetizado a partir do extrato salino do pó da folha de abacaxi e as nanopartículas magnéticas, poderia ser utilizado no tratamento da água bruta proveniente da bacia do Rio Pirapó. Logo, pelos resultados apresentados na Tabela 5.1 pode-se inferir que sim o coagulante sintetizado pode ser empregado no tratamento. Porém, são necessários mais estudos os quais foram realizados e seus resultados são apresentados nos itens 5.4.2, 5.4.3 e 5.4.4.

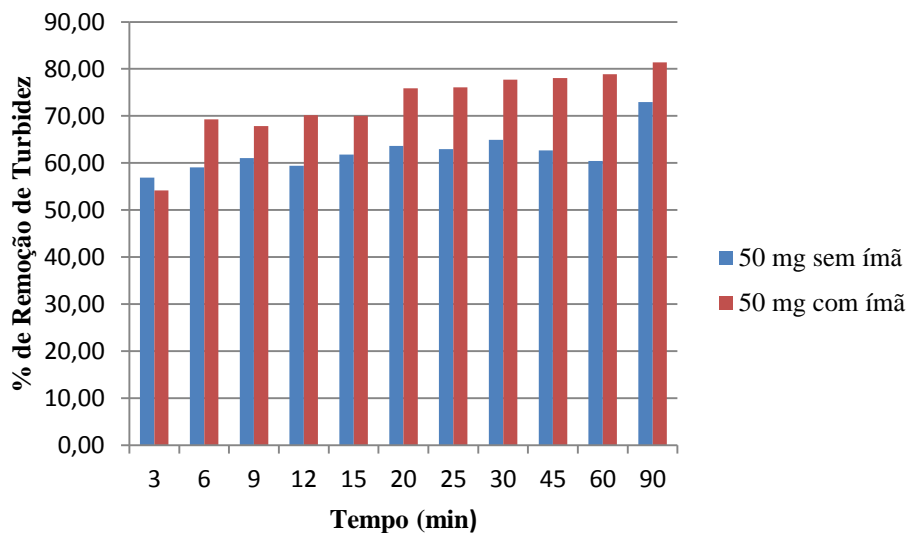
#### **5.4.2 Estudo Cinético**

Nesta etapa do estudo, o objetivo é determinar o melhor tempo de sedimentação para o experimento. Para isso, foram realizados ensaios em *Jar Test* utilizando as condições de operação descritas pela Tabela 4 e as concentrações de extrato salino do pó da folha de abacaxi, testadas na etapa anterior de ensaios preliminares, as quais foram adicionadas a 50 mg de nanopartículas para formar o coagulante magnético. A etapa de sedimentação foi realizada com e sem o uso do ímã de neodímio, com o intuito de se

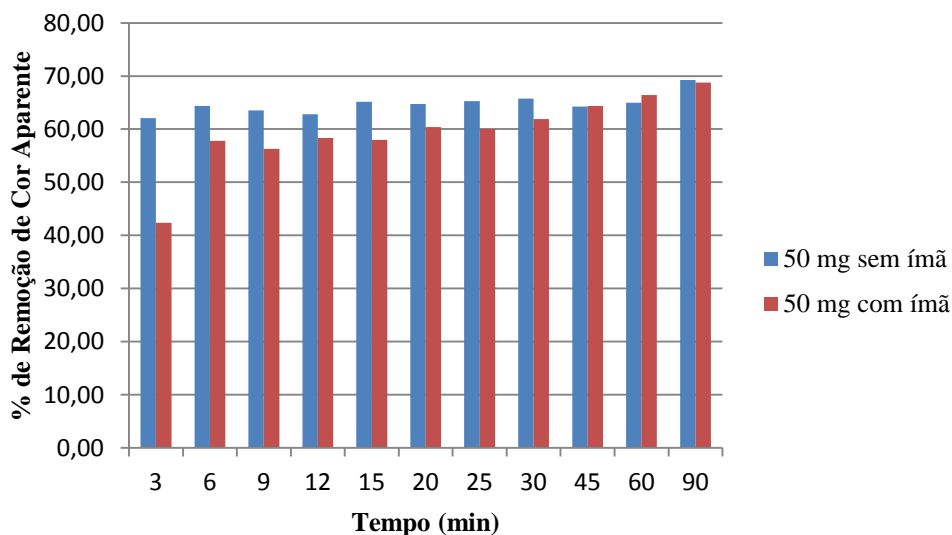
observar as propriedades magnéticas do coagulante e se tais propriedades poderiam interferir no processo de separação da fase sólida da fase fluida. O tempo de sedimentação foi variado de 0 a 90 minutos, retirando-se alíquotas em diferentes intervalos de tempo durante o procedimento para análise de remoção dos parâmetros.

As Figuras 27-35 a seguir apresentam os resultados obtidos nesta etapa do estudo.

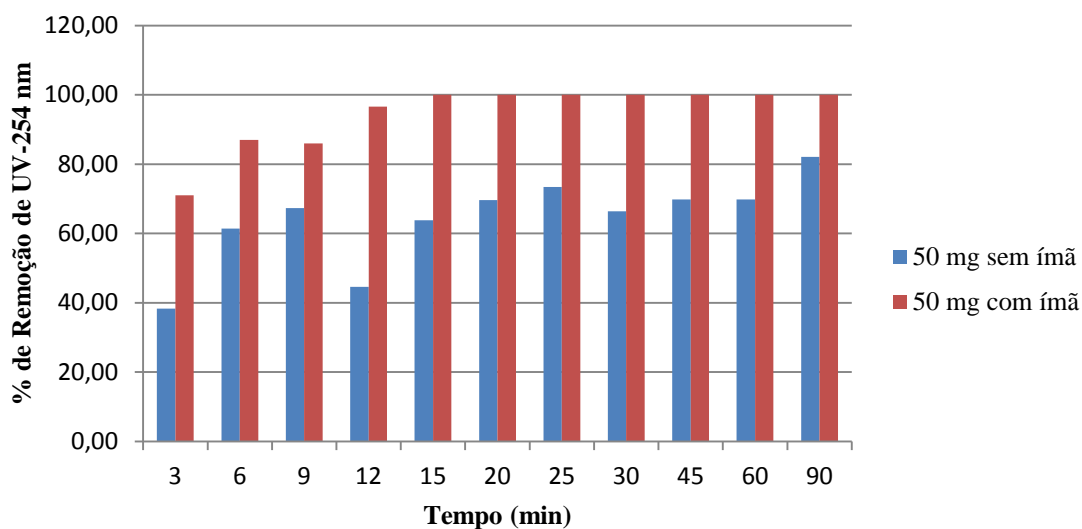
**Figura 27– Remoção de turbidez para 50 mg de extrato salino do pó da folha de abacaxi.**



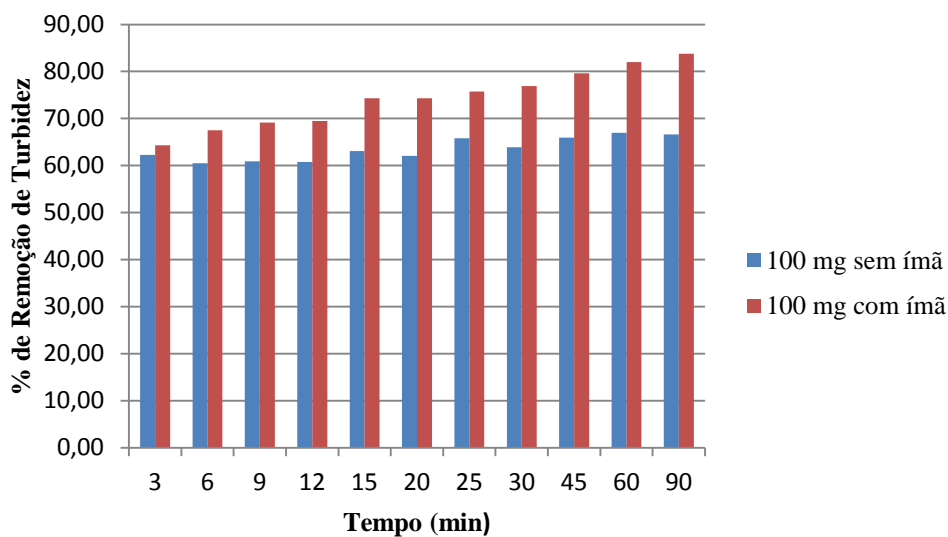
**Figura 28– Remoção de cor aparente para 50 mg de extrato salino do pó da folha de abacaxi.**



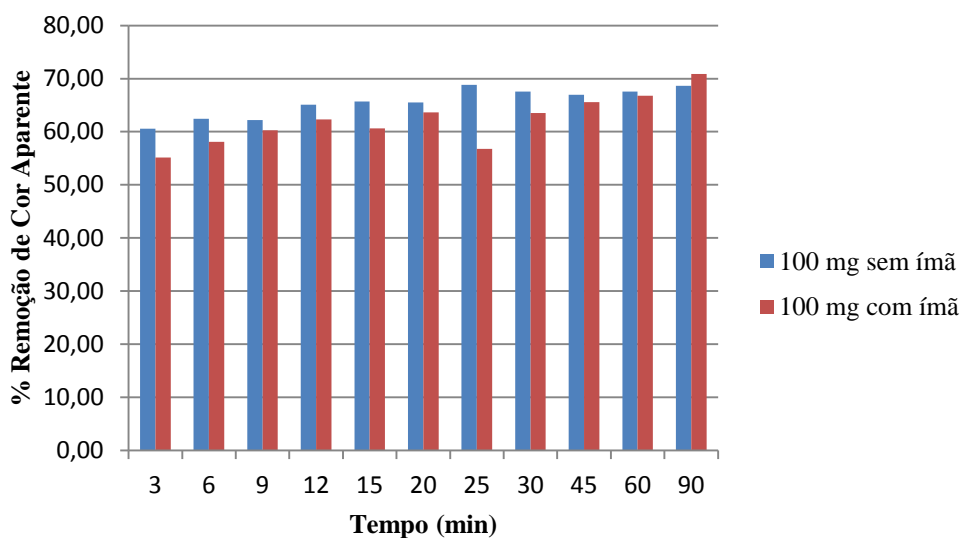
**Figura 29– Remoção de compostos com absorção em UV<sub>254nm</sub> para 50 mg de extrato salino do pó da folha de abacaxi.**



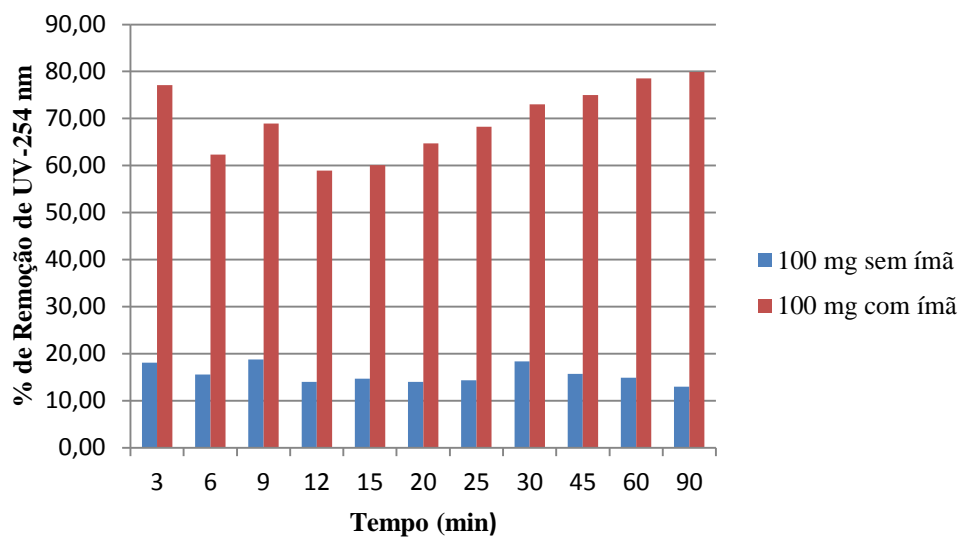
**Figura 30– Remoção de turbidez para 100 mg de extrato salino do pó da folha de abacaxi.**



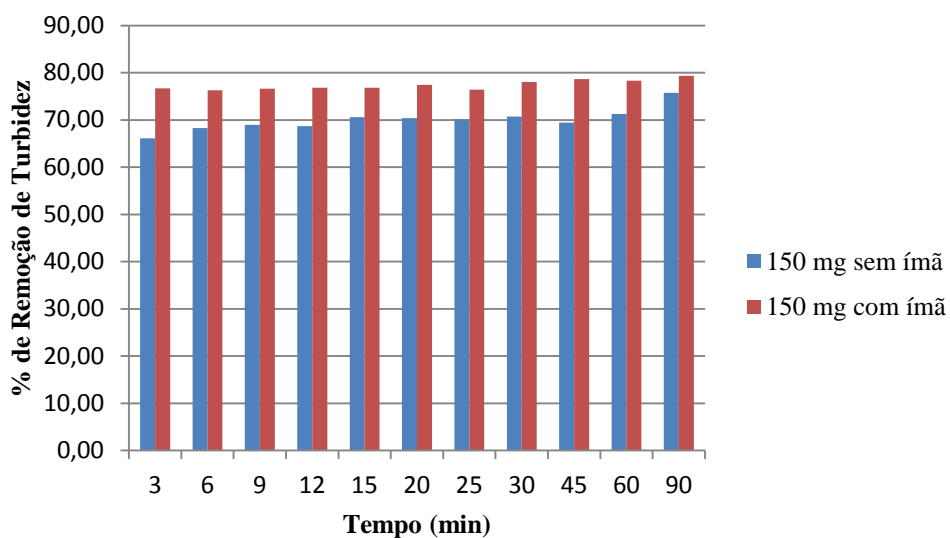
**Figura 31– Remoção de cor aparente para 100 mg de extrato salino do pó da folha de abacaxi.**



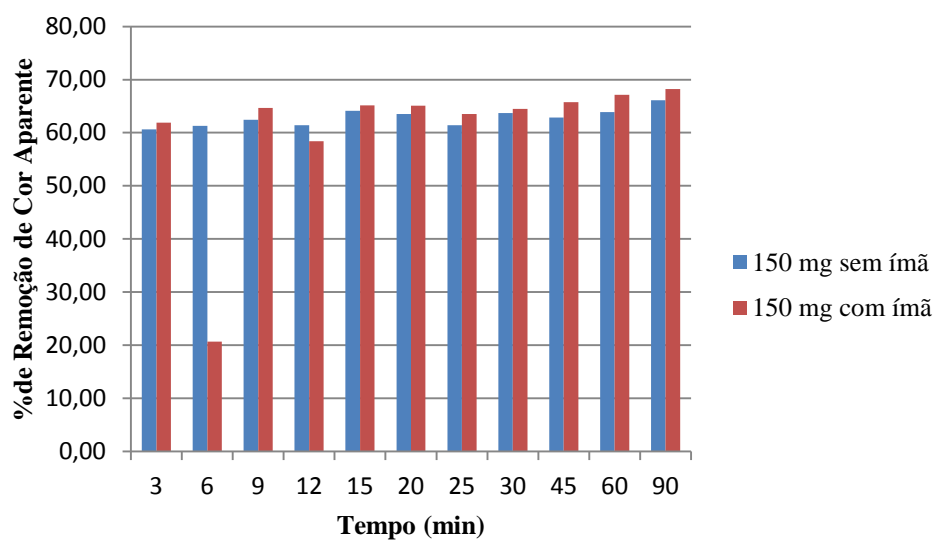
**Figura 32– Remoção de compostos com absorção em  $UV_{254nm}$  para 100 mg de extrato salino do pó da folha de abacaxi.**



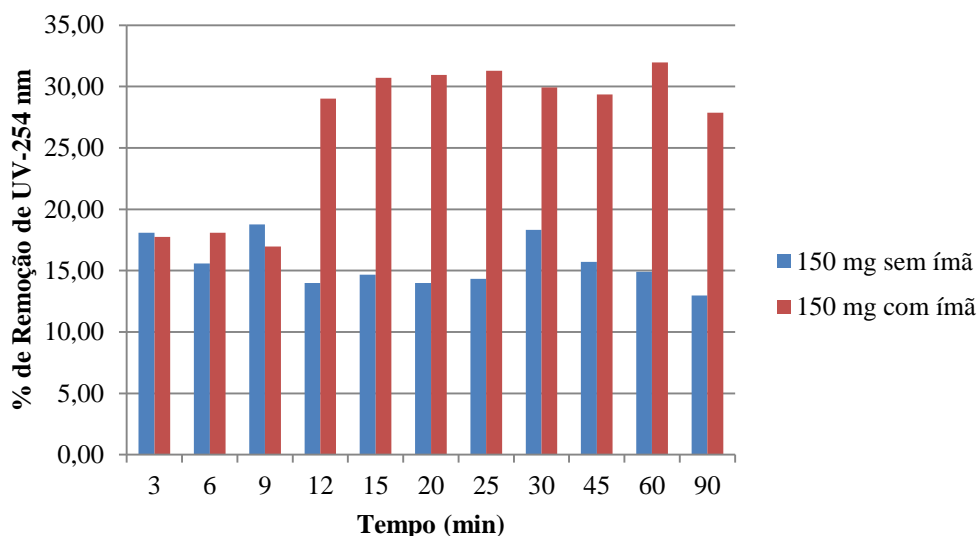
**Figura 33– Remoção de turbidez para 150 mg de extrato salino do pó da folha de abacaxi.**



**Figura 34– Remoção de cor aparente para 150 mg de extrato salino do pó da folha de abacaxi.**



**Figura 35– Remoção de compostos com absorção em UV<sub>254nm</sub> para 150 mg de extrato salino do pó da folha de abacaxi.**



Analisando os resultados apresentados nas Figuras 27-35, é possível observar que ocorreu remoção dos parâmetros tanto quando se utilizava o ímã de neodímio como quando não se utilizava, no entanto, os percentuais de remoção foram maiores quando se utilizava o ímã, o que corrobora as propriedades magnéticas do coagulante e que as mesmas interferem no processo de tratamento da água, aumentando a sua eficiência.

Também é possível observar que a partir de 12 minutos de sedimentação, as porcentagens de remoção não apresentam aumento significativo que justifique o prolongamento do experimento. Logo, as porcentagens de remoção determinadas no intervalo de 9 a 12 minutos são suficientes para o estudo em questão, fato que também já foi observado na etapa anterior de ensaios preliminares, na qual percebeu-se que o tempo de sedimentação de 10 minutos já era suficiente. Assim, para as próximas etapas de estudo, foi fixado o tempo de sedimentação em 10 minutos.

De acordo, com as observações realizadas, as condições de operação dos ensaios em *Jar Test* descritas na Tabela 4 do item 4.9 foram atualizadas e são apresentadas a seguir na Tabela 7.

**Tabela 7- Condições de operação nos ensaios em Jar Test.**  
**Condições de Operação**

<b>Velocidade de mistura rápida (VMR)</b>	120 rpm
<b>Tempo de mistura rápida (TMR)</b>	1 min
<b>Velocidade de mistura lenta (VML)</b>	30 rpm
<b>Tempo de mistura lenta (TML)</b>	20 min
<b>Tempo de sedimentação (TS)</b>	10 min

Fonte: Mateus *et al* (2018); Autor.

Para a concentração de 50 mg de extrato salino do pó da folha de abacaxi e 50 mg de nanopartículas, foram observadas porcentagens de remoção de 100% a partir do tempo de 15 minutos para o parâmetro de UV<sub>254nm</sub>, entretanto, como as remoções anteriores já apresentam valores satisfatórios e muitos próximas à total não há a necessidade de prolongar o experimento, mesmo porquê para os demais parâmetros ocorre leve queda na remoção, provavelmente devida a flutuações na leitura.

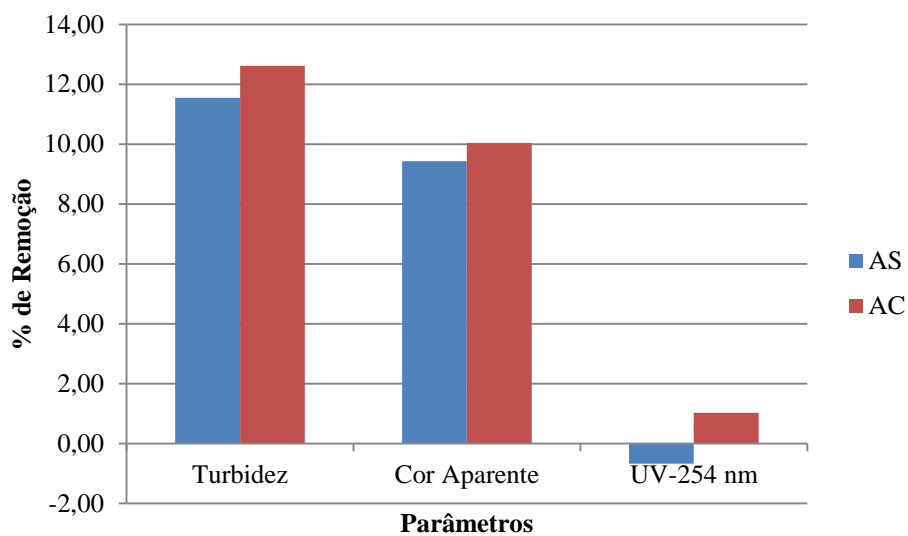
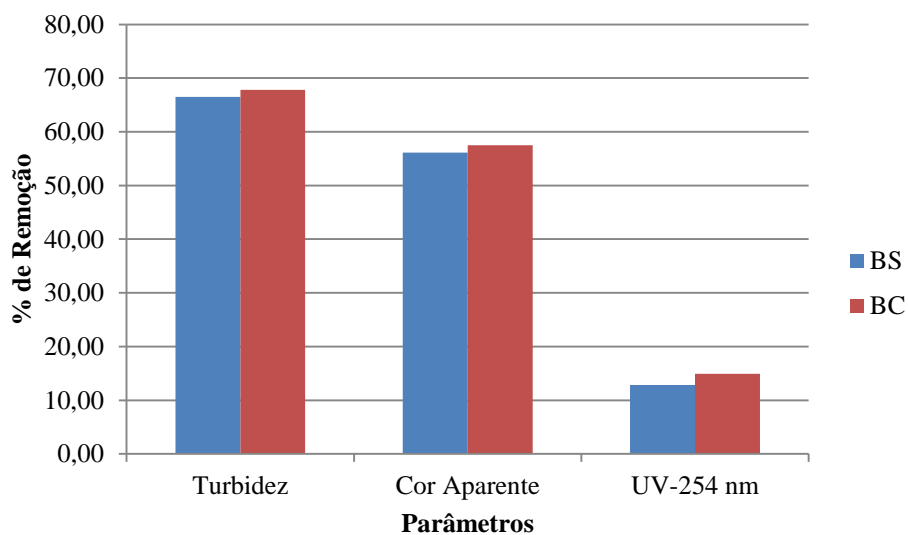
#### **5.4.3 Estudo para se obter a Melhor Concentração.**

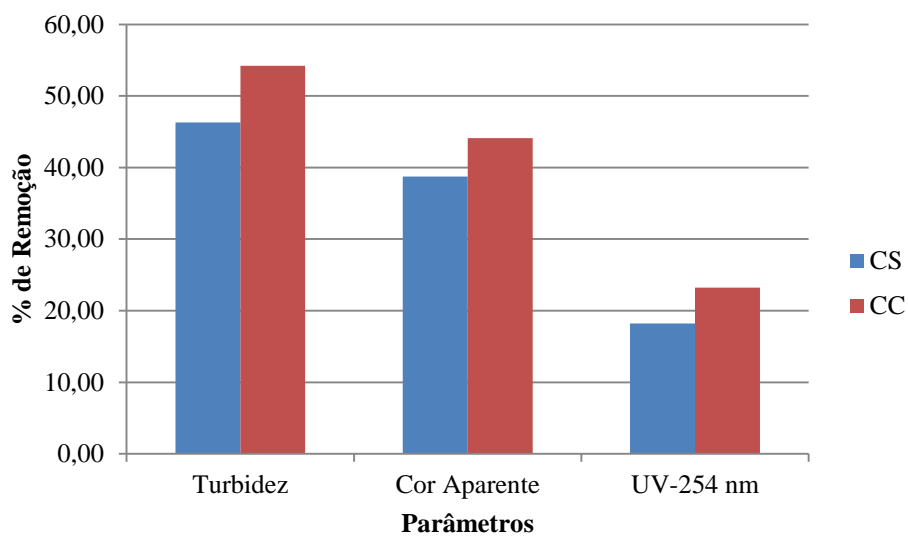
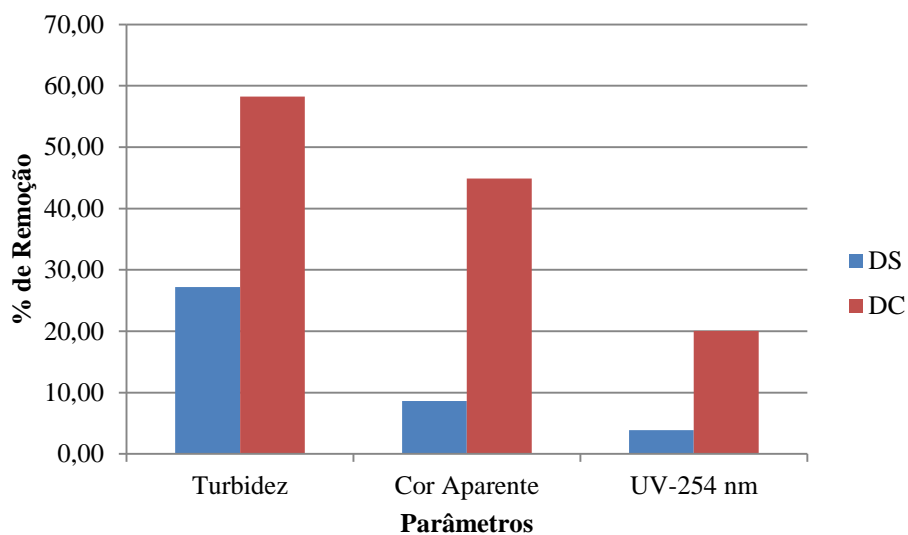
Nesta etapa, tem-se por objetivo determinar melhor concentração de folha de abacaxi e de nanopartículas de óxido de ferro, isto é, encontrar a concentração que fornece a maior remoção de parâmetros descritos no item 4.10 de acordo com as condições de operação da Tabela 7.

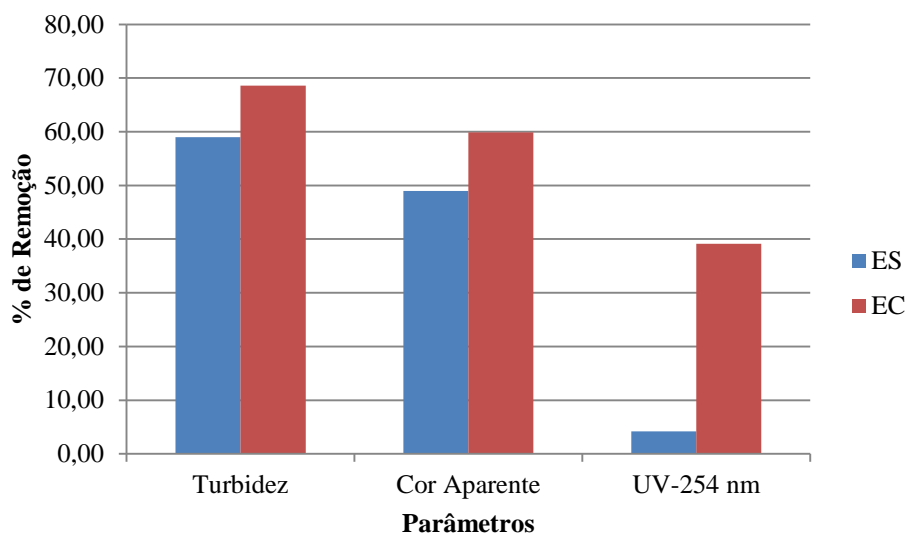
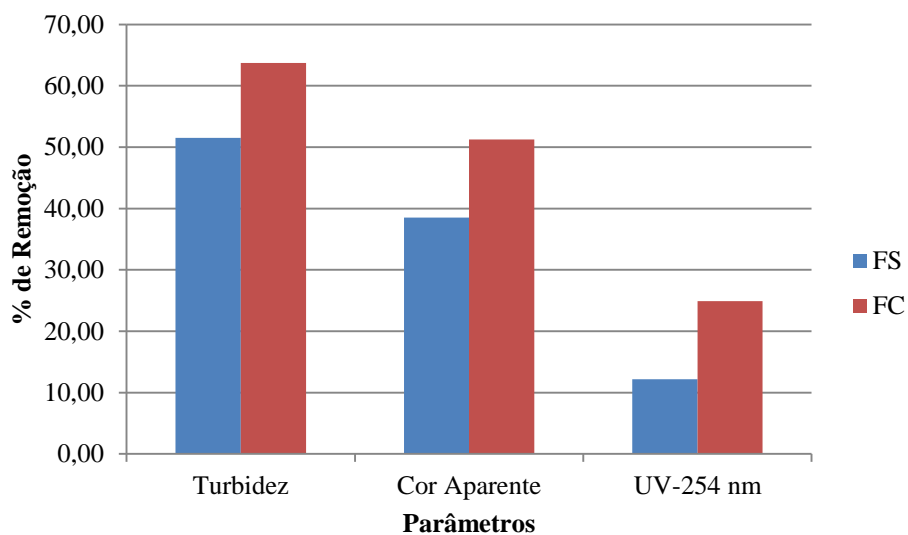
Os ensaios nesta etapa mais uma vez foram realizados utilizando *Jar Test*, com as mesmas concentrações de folha de abacaxi usadas na etapa anterior, de Estudo Cinético, variando-se as concentrações de nanopartículas de óxido de ferro (25, 50 e 100 mg), de acordo com a metodologia proposta por Mateus *et al* (2018). O planejamento utilizado nesta etapa foi descrito na Tabela 5.

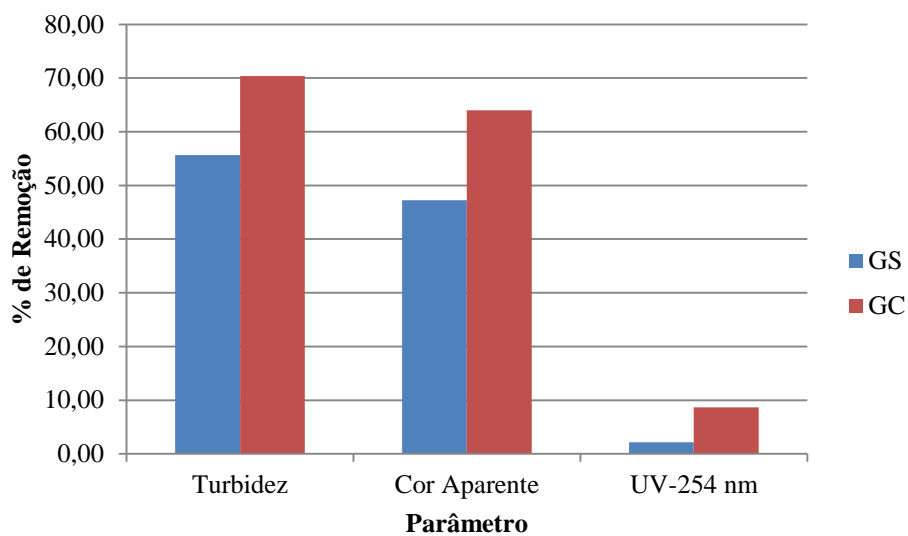
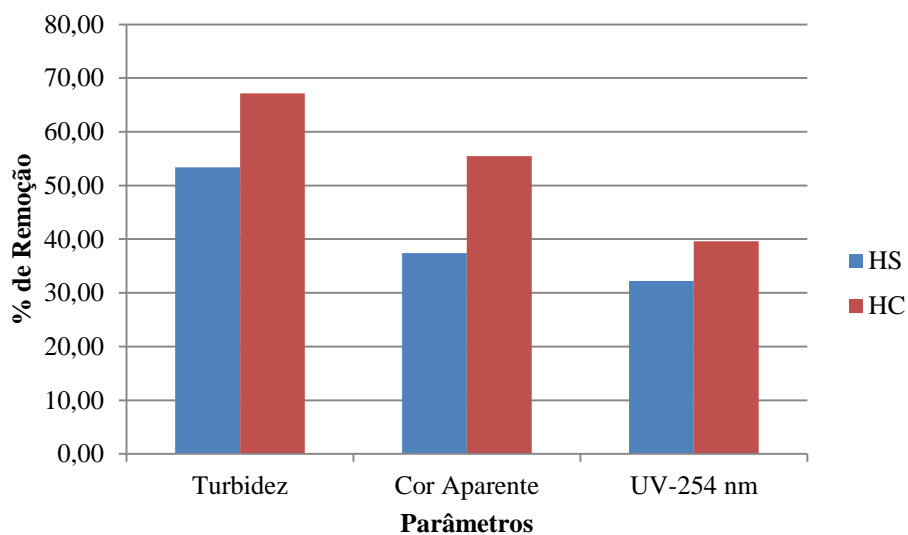
Além de turbidez, cor aparente e compostos com absorção em UV<sub>254nm</sub>, nesta etapa, também foram realizadas medidas de pH. As Figuras 36-47 a seguir apresentam os resultados encontrados para cada concentração descrita no planejamento, nas quais os ensaios foram nomeados em ordem de A a L e os índices S e C referem-se a sem e com o uso do ímã de neodímio, respectivamente. Esta parte do experimento foi realizada tendo o mesmo objetivo da etapa de estudo cinético.

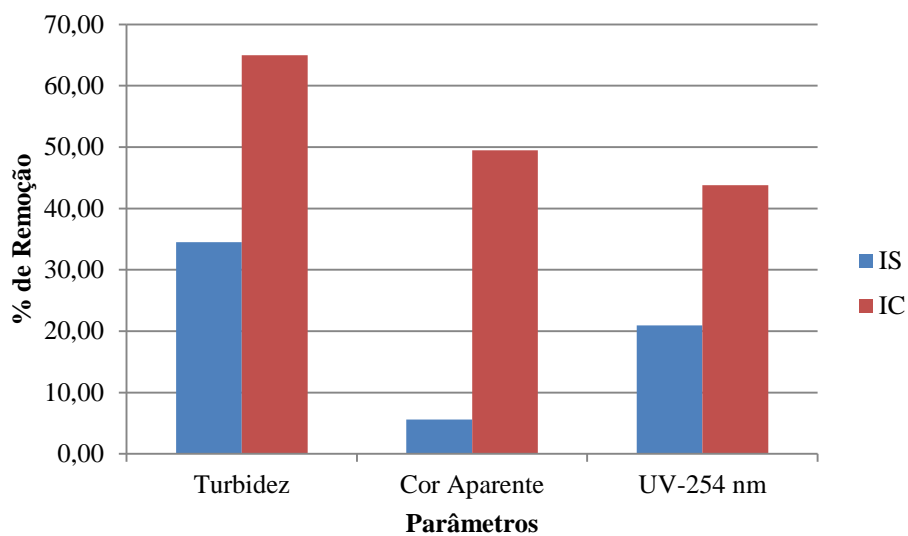
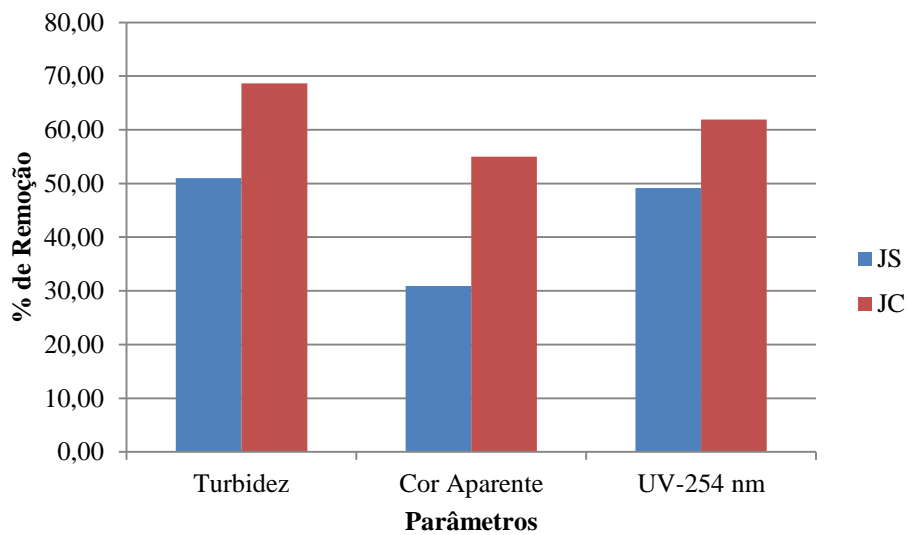


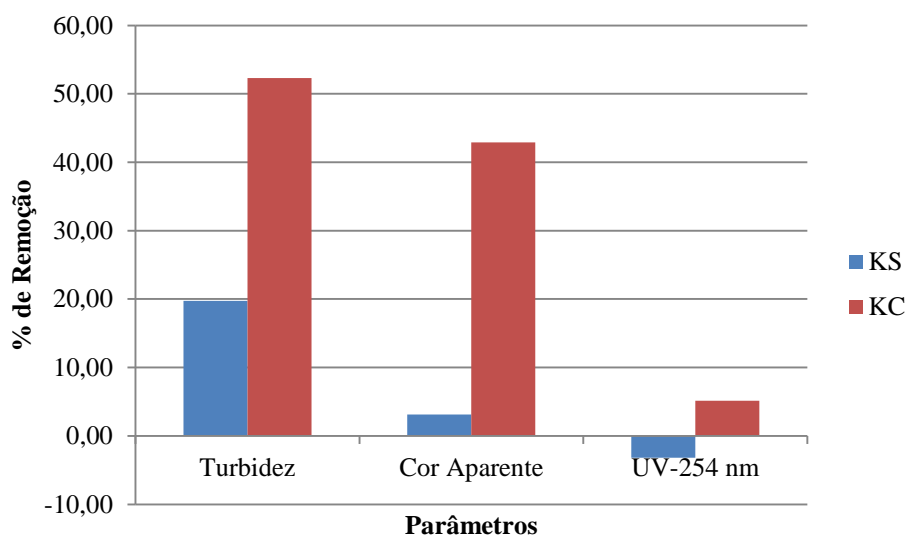
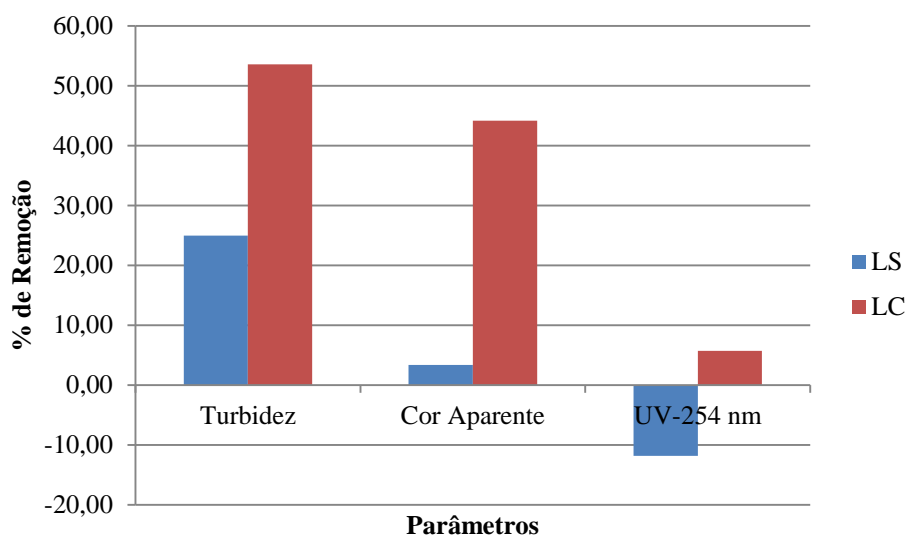
**Figura 36- Ensaio A (0/0)****Figura 37- Ensaio B (0/100)**

**Figura 38- Ensaio C (50/0)****Figura 39- Ensaio D (25/50)**

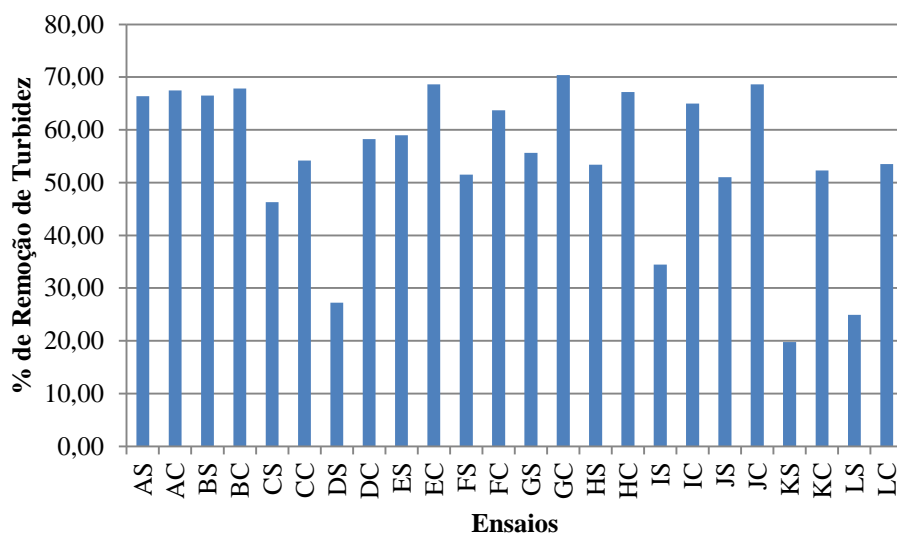
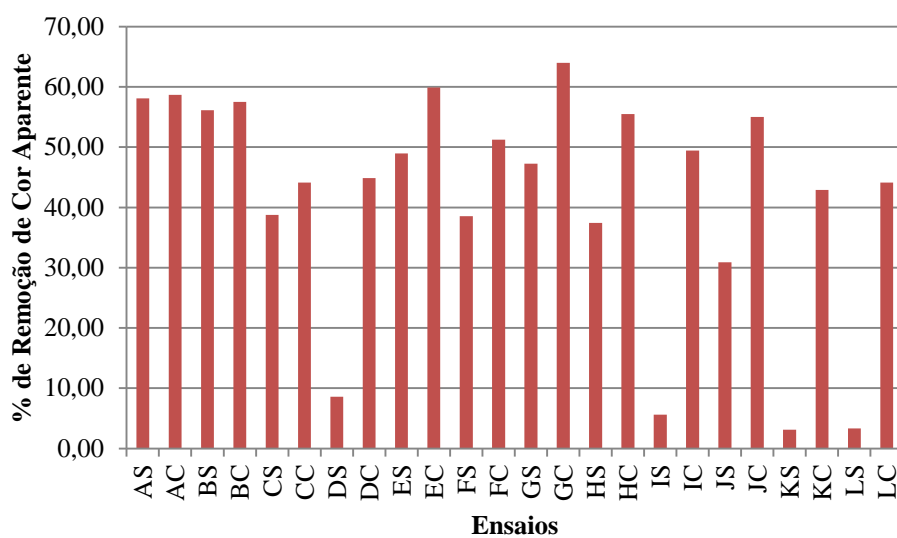
**Figura 40- Ensaio E (25/100)****Figura 41- Ensaio F (25/150)**

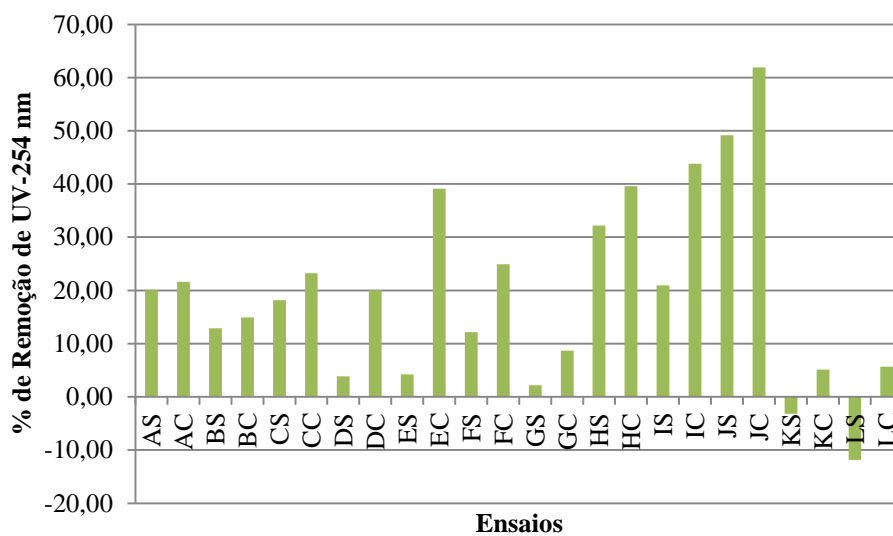
**Figura 42- Ensaio G (50/50)****Figura 43- Ensaio H (50/100)**

**Figura 44- Ensaio I (50/150)****Figura 45- Ensaio J (100/50)**

**Figura 46- Ensaio K (100/100)****Figura 47 - Ensaio L (100/150)**

As Figuras 48-50 a seguir apresentam os percentuais de remoção obtidos para cada parâmetro estudado.

**Figura 48– Percentual de remoção de turbidez.****Figura 49– Percentual de remoção de cor aparente.**

**Figura 50– Percentual de remoção de compostos com absorção em UV<sub>254nm</sub>.**

A Tabela 8 a seguir apresenta de forma resumida os percentuais de remoção obtidos durante os ensaios.



**Tabela 8- Porcentagens de remoção**

<b>Ensaio</b>	<b>% de Acompanhamento de pH</b>	<b>% Remoção de Turbidez</b>	<b>% Remoção de Cor aparente</b>	<b>% Remoção de UV<sub>254 nm</sub></b>
<b>AS</b>	8,78	11,54	9,43	-0,68
<b>AC</b>	8,24	12,62	10,04	1,02
<b>BS</b>	10,44	66,52	56,15	12,86
<b>BC</b>	10,23	67,82	57,51	14,90
<b>CS</b>	6,66	46,31	38,73	18,20
<b>CC</b>	7,15	54,21	44,13	23,21
<b>DS</b>	7,91	27,22	8,61	3,87
<b>DC</b>	7,68	58,25	44,88	20,02
<b>ES</b>	8,81	58,97	48,98	4,21
<b>EC</b>	8,37	68,61	59,90	39,14
<b>FS</b>	3,18	51,53	38,52	12,17
<b>FC</b>	8,21	63,72	51,23	24,91
<b>GS</b>	8,20	55,63	47,27	2,16
<b>GC</b>	7,85	70,37	64,00	8,65
<b>HS</b>	7,88	53,40	37,43	32,20
<b>HC</b>	7,88	67,17	55,46	39,59
<b>IS</b>	6,99	34,48	5,60	20,93
<b>IC</b>	7,87	64,98	49,45	43,80
<b>JS</b>	7,74	51,02	30,87	49,15
<b>JC</b>	7,97	68,64	54,99	61,89
<b>KS</b>	5,90	19,74	3,14	-3,19
<b>KC</b>	6,81	52,32	42,90	5,12
<b>LS</b>	7,04	24,96	3,35	-11,83
<b>LC</b>	8,00	53,54	44,13	5,69

Das Figuras 36-47, das Figuras 48-50 e da Tabela 8, observa-se que duas das vinte e quatro concentrações de coagulante magnético utilizadas apresentaram valores negativos de porcentagem de remoção para o parâmetro de compostos com absorção em UV<sub>254nm</sub>, ou seja, a concentração final, após o tratamento, seria maior do que a concentração inicial,

antes do tratamento, o que é inconcebível para um sistema de tratamento de água, visto que, implicaria em adição de matéria orgânica ao processo ao invés de remoção. Logo, tais concentrações foram excluídas dos estudos posteriores.

Observa-se também que, mais uma vez, ocorreu remoção tanto com como sem o ímã de neodímio e novamente, ao se utilizar o ímã ocorreu aumento nas porcentagens de remoção. Apontando para o caráter magnético do coagulante sintetizado e que este contribui consideravelmente no processo de tratamento da água. Como também já foi exposto anteriormente na etapa de estudo cinético.

O ensaio GC obteve os maiores percentuais de remoção para os parâmetros de turbidez e cor, por fim, o ensaio JC apresentou o maior percentual de remoção para o parâmetro de absorção de compostos em  $UV_{254nm}$ . Então, o ensaio GC utilizando 50 mg de folha de abacaxi e 50 mg de nanopartículas de óxido de ferro foi o que obteve os melhores resultados de remoção (pH: 7.85%; Turbidez: 70.37%; Cor: 64.00% e  $UV_{254nm}$ : 8.65%), visto que o ensaio JC, apesar de ter apresentado melhor remoção dos compostos com absorção em  $UV_{254nm}$  do que o ensaio GC, necessita do dobro da concentração de nanopartículas para apresentar resultados inferiores em cerca de 2% e 10% para os parâmetros de turbidez e cor aparente, respectivamente, quando comparados aos resultados obtidos no ensaio GC. Os ensaios EC, FC e IC também apresentaram resultados satisfatórios, no entanto, em todos eles foram utilizadas concentrações maiores de extrato salino do pó da folha de abacaxi para obter resultados semelhantes aos do ensaio GC. Logo, para o estudo posterior foi utilizada a mesma concentração de coagulante magnética utilizada no ensaio GC, 50 mg de nanopartículas e 50 mg do extrato salino do pó da folha de abacaxi.

#### **5.4.4 Análises Microbiológicas**

A etapa de análise microbiológica do estudo foi realizada de acordo com o procedimento descrito no item 4.14, utilizando a concentração que obteve os melhores percentuais de remoção na etapa anterior, isto é, 50 mg de pó de abacaxi e 50 mg de nanopartículas.

Ensaio em *Jar Test* foram realizados, utilizando a água bruta, o coagulante magnético sintetizado e uma suspensão bacteriana de  $54.400 \text{ UFC} \cdot 100 \text{ ml}^{-1}$  (unidades formadoras de colônia em 100 ml de água), sendo que o microrganismo utilizado para testar a atividade antimicrobiana foi a cepa da bactéria *E. coli* (ATCC 11229) (gram-

negativa), a qual foi cedida pelo Laboratório de Microbiologia Aplicada aos Produtos Naturais e Sintéticos do Departamento de Ciências Básicas da Saúde da Universidade Estadual de Maringá.

Os testes foram realizados em duplicata, na água bruta, no lodo remanescente após o tratamento de coagulação-floculação-sedimentação. A Tabela 9 a seguir apresenta os resultados obtidos.

**Tabela 9- Análise Microbiológica de *E. coli*.**

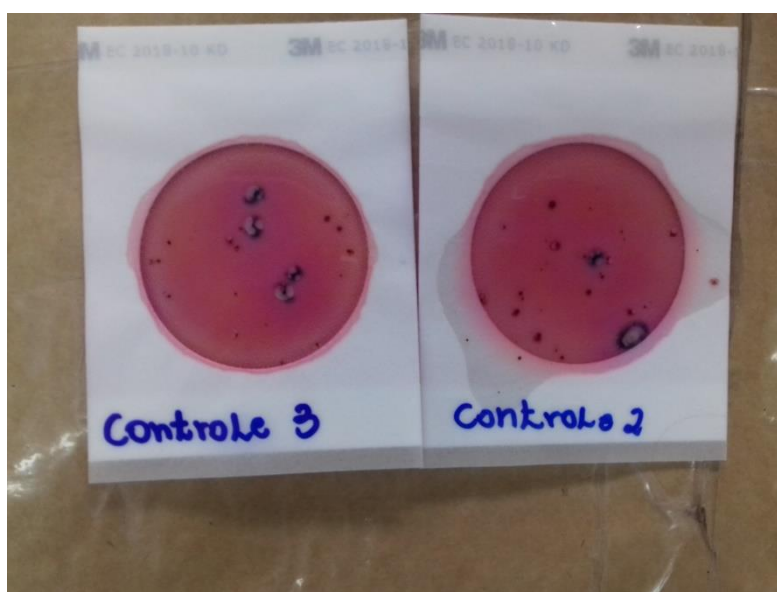
<b>Amostra</b>	<b>Colônias (UFC.100 mL<sup>-1</sup>)</b>
<b>Água Bruta</b>	300
<b>Lodo</b>	300
<b>Sobrenadante</b>	Ausente

O experimento mostrou que o coagulante sintetizado não é capaz de inativar a bactéria *E. coli*, em contrapartida, faz com que todo o microrganismo sedimente no lodo, gerando uma remoção de 100% na água tratada, devido à ausência do mesmo no sobrenadante.

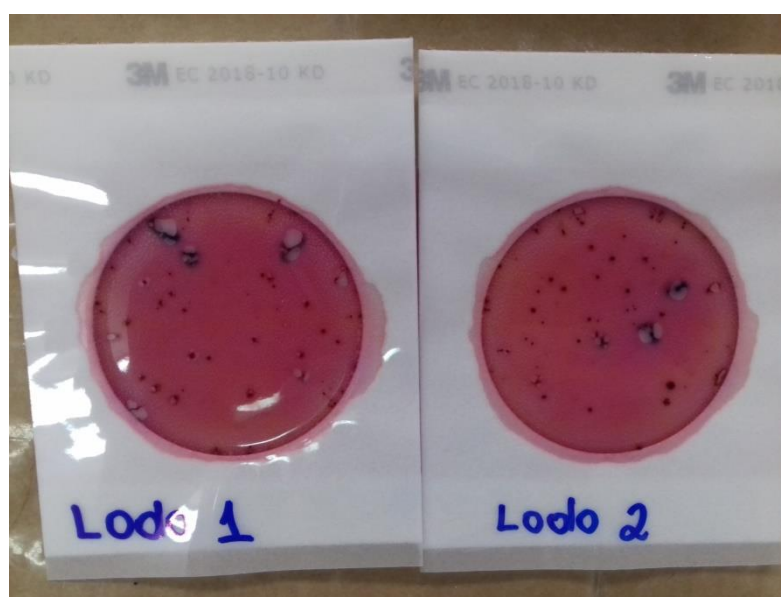
Tal característica é interessante industrialmente, pois em uma estação de tratamento de água que utilizasse o coagulante magnético seria possível separar o sobrenadante livre de contaminação, do lodo contaminado, que possui menor volume, para tratá-lo posteriormente.

As Figuras 51-53 a seguir apresentam os resultados do experimento e corroboram os valores na Tabela 9.

**Figura 51 - Análise microbiológica para *E. coli* na água bruta em Petrifilm.**



**Figura 52 - Análise microbiológica para *E. coli* no sedimentado em placa Petrifilm.**



**Figura 53 - Análise microbiológica para *E. coli* no sobrenadante em placa Petrifilm.**



Os dados obtidos por meio da observação das Figuras 50-52 corroboram os resultados expressos na Tabela 9.

## 6. Conclusões

As nanopartículas utilizadas na síntese do coagulante magnético foram obtidas por meio do método de co-precipitação, um método simples e de baixo custo, sendo uma alternativa viável para o tratamento de água.

Os resultados obtidos demonstraram que as nanopartículas de óxido de ferro sintetizadas foram funcionalizadas pelos compostos presentes no extrato salino da folha de abacaxi. Os parâmetros de remoção apresentaram maiores resultados ao se utilizar o coagulante magnético sob a ação de um campo magnético externo, do que sem a ação do campo ou quando se utilizou apenas a folha de abacaxi como coagulante. Fato que foi corroborado pelos resultados obtidos pela análise FTIR-ATR do coagulante magnético, que apresentou tanto picos característicos de nanopartículas de óxido de ferro quanto de folha de abacaxi.

Os ensaios realizados em *Jar Test* forneceram remoções de em torno de 70% da turbidez (27.5 NTU de turbidez residual), 64% da cor aparente (176 uH de cor aparente residual) e 8% para  $UV_{254nm}$  ( $0,268\text{ cm}^{-1} UV_{254nm}$  residual) para uma concentração de 50 mg de nanopartículas de óxido de ferro sob a forma de magnetita e 50 mg de pó da folha de abacaxi.

Os resultados finais para o parâmetro de *E. coli* ficou dentro dos limites estabelecidos pela Portaria de Consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017, anexo XX do Ministério da Saúde, que determina que haja ausência da bactéria em 100ml de água tratada. Enquanto que os resultados finais para os parâmetros de turbidez e cor aparente não se adequaram aos limites de potabilidade estabelecidos pela mesma portaria, que para turbidez é de 5 uT e para cor aparente é 15 uH . Evidenciando a necessidade de um estudo de otimização das condições operacionais do equipamento de *Jar Test*, visto que as concentrações de ambos os componentes do coagulante magnético já foram otimizadas. Todavia, os resultados foram positivos quando comparados aos valores iniciais da água bruta e considerando que o método de tratamento proposto por este trabalho é relativamente simples. Os valores de compostos com absorção em  $UV_{254nm}$  não se encontram presentes em nenhuma legislação para que possam ser comprados. Logo, não é possível avaliar se os resultados finais obtidos para este parâmetro estão conformes.

O estudo cinético realizado no trabalho demonstrou que um tempo de sedimentação de dez minutos é suficiente para se atingir porcentagens elevadas de remoção, fator interessante do ponto de vista industrial, já que reduz o tempo de tratamento da água. Além disso, as análises microbiológicas realizadas não demonstraram que o coagulante sintetizado apresenta a capacidade de eliminar os microorganismos encontrados nas amostras, no entanto, este possibilitou a sedimentação total destes microorganismos, o que industrialmente também é um fator positivo, pois auxilia na desinfecção da água tratada.

Após a análise de tudo que foi exposto, conclui-se que a utilização do coagulante magnético, sintetizado por meio da funcionalização de nanopartículas de magnetita pelos compostos presentes no extrato salino do pó da folha de abacaxi, é uma alternativa viável para o tratamento de águas superficiais, apresentando valores satisfatórios de remoção de parâmetros como turbidez, cor aparente e  $UV_{254nm}$ .

## 7. Referências Bibliográficas

ABBAS, M.; TAKAHASHI, M.; KIM, C. Facile sonochemical synthesis of highmoment magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanocube, *J. Nanopart. Res.*, vol. 15, p. 1354–1365, 2013

ALEXIOU, C. Locoregional cancer treatment with magnetic drug targeting. *Cancer Research*, vol. 60 (23), 6641-6648, 2000.

ALWI, H.; IDRIS, J.; MUSA, M.; KU HAMID, K. A Preliminary Study of Banana Stem Juice as a Plant-Based Coagulant for Treatmentof Spent Coolant Wastewater. *J. Chem.*, p. 1–7, 2013.

APHA, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, American Public Health Association, New York, 2012.

ARIB, R.; SAPUAN, S.; AHMAD, M.; PARIDAH, M.; ZAMAN, H. Mechanical properties of pineapple leaf fibre reinforced polypropylene composites. *Mater.Des.*, vol. 27, p. 391–396, 2006.

ASLAM, K. Preparation and characterization of magnetic nanoparticles embedded in microgels, *Mater. Lett.*, vol. 62, p. 898–902, 2008.

BEAN, C. Livingston J. D. Superparamagnetism. *Journal of Applied Physics Supplement to*, vol. 30, p. 4, 1959.

BORBA, L. Viabilidade do uso da Moringa oleifera Lam no Tratamento Simplificado de Água para Pequenas Comunidades. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, Paraíba, 2001.

BORGHI, C.; FABBRI, M.; FIORINI, M. Magnetic removal of surfactants from wastewater using micrometric ironoxide powders. *Separation and Purification Technology*, vol. 83, p. 180–188, 2011.

BRASIL. Portaria de Consolidação nº. 5, de 28 de setembro de 2017, anexo XX: Ministério da Saúde 2017.



CARDOSO, K; BERGAMASCO, R.; COSSICH, E.; MORAES, L. Otimização nos Tempos de Mistura e Decantação no Processo de Coagulação/Floculação da água bruta por meio da Moringa oleifera Lam. *Acta Scientiarum. Technology*, vol. 30, p.193-198, 2008.

CHENG, G.; ZHENG, S. Construction of a high-performance magnetic enzyme nanosystem for rapid tryptic digestion, *Sci. Rep.*, vol. 4, p.1–10, 2014.

CHOWDHURY, S.; CHAKRABORTY, S.; SAHA, P. Biosorption of Basic Green 4 from aqueous solution by *Ananas comosus* (pineapple) leaf powder. *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 84, p. 520–527, 2011.

CORNELL, R. *The Iron Oxides*, U. Schwertmann, VCH Publishers, 1996.

CORNELL, R.; SCHWERTMANN, U. *The iron oxides: structures, properties, reactions, occurrences and uses*. Wiley-VCH, 2003.

CRUZ, J. Alternativas para aplicação de coagulante vegetal à base de tanino no tratamento de efluente de uma lavanderia industrial. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 2004.

CULLITY, B.; GRAHAM, C. *Introduction to magnetic materials*. 2nd ed , Wiley, 2009.

CUSHING, B.; KOLESNICHENKO, V.; O'CONNOR, C. Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles. *Chem. Rev.*, vol. 104, p. 3893–3946, 2004.

DACERA, M.; BABEL, S. Heavy metals removal from contaminated sewage sludge by naturally fermented raw liquid from pineapple wastes. *Int. Assoc. Water Pollut. Res.*, vol. 56, p.145–52, 2007.

DI BERNARDO, L.; DI BERNARDO, A.; CENTURIONE FILHO, P. *Ensaio de tratabilidade de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento de água*. Ed. Rima, São Carlos, 2002.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. *Métodos e Técnicas de Tratamento de Água*. Ed. RIMA, São Carlos, 2005.

JANASI, S. The effects of synthesis variables on the magnetic properties coprecipitated of barium ferrite powders. *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 238, p. 168-172, 2002.

KHALIL, M. Co-precipitation and aqueous solution synthesis of magnetite nanoparticles using iron (III) salts as precursors, *Arab. J. Chem.*, vol. 8, p. 279–284, 2015.

KIM, Y. *Coagulants and Flocculants: Theory and Practice*. Tall Oaks Pub., 1995.

Kim, D. Synthesis and characterization of surfactant-coated superparamagnetic monodispersed iron oxide nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 225, 30-35, 2001.

KIM, D. K.; MIKHAYLOVA, M.; ZHANG, Y. Protective Coating of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles. *Chemistry of Materials*, vol. 15, p. 1617-1627, 2003.

KORBUTOWICZ-KABSCH, M. Impact of pre-coagulation on ultrafiltration process performance. *Desalination*, vol. 194, p. 232-238, 2006.

LAMER, V.; DINEGAR, R. Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols. *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 72 (11), 4847- 4848, 1950.

LAURENT, S.; FORGE, D.; PORT, M. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. *Chemical Reviews*, vol. 108, p. 2064-2110, 2008.

LI, S.; JOHN, V.; O'CONNOR, C.; CARPENTER, V. Cobalt ferrite nanoparticles: structure, cation distributions and magnetic properties. *J. Appl. Phys.*, vol. 87, p. 6223, 2000.

LI, Q.; MAHENDRA, S.; LYON, D. Y. et al. Antimicrobial nanomaterials for water disinfection and microbial control: Potential applications and implications. *Water Research*, vol. 42, p. 4591-4602, 2008.

LIBÂNIO, M. *Fundamentos de qualidade e tratamento de água*. Átomo, 2005.

MARTYN, C. N., BARKER, D. J., OSMOND, C., HARRIS, E. C., EDWARDSON, J. A., LACEY, R. F. Geographical relation between Alzheimer's disease and aluminum in drinking water. *Lancet*, vol. 1(8629), p.59-62, 1989.

MATEUS, G.; PALUDO, M.; SANTOS, T.; SILVA, M.; NISHI, L.; KLEIN, M.; GOMES, R.; BERGAMASCO, R. Obtaining drinking water using a magnetic coagulant composed of magnetite nanoparticles functionalized with Moringa oleifera seed extract, *Journal of Environmental Engineering. Res.*, vol. 6, p. 4084-4092, 2018

MORAES, L. Estudo da coagulação-ultrafiltração com o Dosagens Solução Moringa(ppm) Dosagens Solução Moringa(ppm) biopolímero quitosana para a produção de água potável. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná 2004.

NEUPANE, S.; RAMESH, S.; GANDHIMATHI, R.; NIDHEESH, P. Pineapple leaf (*Ananas comosus*) powder as a biosorbent for the removal of crystal violet from aqueous solution. *Desalin. Water Treat.*, p. 1–14, 2014.

OKOLI, C.; BOUTONNET, M.; JARAS, S. Protein-functionalized magnetic iron oxide nanoparticles: time efficient potential-water treatment. *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 14, p. 1-9, 2012.

OLIVEIRA, L.; FABRIS, J.; PEREIRA, M. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. *Química Nova*, vol. 36, p. 123-130, 2013.

PRITCHARD, M.; CRAVEN, T.; MKANDAWIRE, T. A comparison between Moringa oleifera and chemical coagulants in the purification of drinking water – An alternative sustainable solution for developing countries. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, v. 35, p. 798-805, 2010.

RASHAD, M.; EL-SAYED, H.; RASLY, M.; NASR, M.; SHOLL, D. Structural nanocrystalline materials. *Fundamentals and applications* by Carl C. Koch, Ilya A. Ovid'ko, Sudipta Seal and Stan Veprek, 13th ed., *Angewandte Chemie International Edition*, 2008.

RITCHER, C.; AZEVEDO NETTO, J. Tratamento de água: Tecnologia Atualizada. São Paulo: Edgard Blücher, 2003.

ROSSINI, M.; GARRIDO, J.; GALLUZZO, M. Optimization of the coagulation–flocculation treatment: influence of rapid mix parameters. *Water Research*, vol. 33, p. 1817-1826, 1999.

SANEPAR. Sanepar Educando - O Tratamento de Água 2015. Disponível em: <[http://educando.sanepar.com.br/ensino\\_fundamental/o-tratamento-da-%C3%A1gua](http://educando.sanepar.com.br/ensino_fundamental/o-tratamento-da-%C3%A1gua)>. Acesso em: 18 de dezembro de 2018.

SANTOS, R. M. Extração e Caracterização de Nanocristais de Celulose a partir de Folhas de Abacaxi. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, Minas Gerais, 2013.

SANTOS, T.; SILVA, M.; NISHI, L.; VIEIRA, A.; KLEIN, M.; ANDRANDE M.; VIEIRA, M.; BERGAMASCO, R. Development of a magnetic coagulant based on Moringa oleifera seed extract for water treatment, Environ. Sci. Pollut. Res., vol. 23, p. 7692–7700, 2016.

SCHULZ, D. Assessment of metal speciation evolution in sewage sludge dewatered in vertical flow reed beds using a sequential extraction scheme. Chem. Spec. Bioavail., vol. 12, 97–107, 2006.

SHI, B.; LI, G.; WANG, D.; FENG, C.; TANG, H. Removal of direct dyes by coagulation: The performance of preformed polymeric aluminum species. Journal of Hazardous Materials, vol. 143, p. 567-574, 2007.

SILVA, C. Estudos aplicados ao uso da moringa oleifera como coagulante natural para melhoria da qualidade de águas. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, Minas Gerais. 2005.

SILVA, M.; PINEDA, E.; BERGAMASCO, R. Aplicação de Óxidos de Ferro Nanoestruturados como Adsorventes e Fotocatalizadores na Remoção de Poluentes de Águas Residuais. Química Nova, vol. 38, p. 393-398, 2015.

SINNECKER, J. Materiais magnéticos duros e materiais ferrimagnéticos amorfos. Revista Brasileira de Ensino de Física, vol. 22, p. 3, 2000.

SONG, O.; ZHANG, Z. Shape control and associated magnetic properties of spinel cobalt ferrite nanocrystals. J. Am. Chem. Soc., vol. 126, p. 6164-6168, 2004.

SOUZA, A. Síntese e Caracterização de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro para aplicações biomédicas – um estudo citotóxico em linhagem celular de carcinoma cervical

humano (células HeLa). Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, São José do rio Preto, 2011.

SPINELLI, V. Quitosana: polieletrólito natural para o tratamento de água potável. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina, 2001.

SUN, G. Production of Citric Acid from Pineapple Waste via Fermentation. Masters Thesis, Asian Institute of Technology, Pathumthani, Thailand, 1984.

TARTAJ, P. The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. J. Phys. D: Appl. Phys., vol. 36, p. 182–197, 2003.

TEJA, A.; KOH, P. Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles. Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, vol. 55, p. 22-45, 2009.

TCHOBANOGLIOUS, G.; BURTON, F.; STENSEL, H. Wastewater engineering: treatment and reuse. McGraw-Hill, 2003.

THAPA, D. Properties of magnetite nanoparticles synthesized through a novel chemical route. Tata Institute of Fundamental Research, Mumbai 400, India, 2005.

VAZ, L.; KLEN, M.; VEIT, M. Avaliação da eficiência de diferentes agentes coagulantes na remoção de cor e turbidez em efluente de galvanoplastia. Eclética Química, vol. 35, p. 45-54, 2010.

YAMAMURA, M. Preparation and characterization of (3-aminopropyl) triethoxysilane-coated magnetite nanoparticles. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. 279, p. 210–21