

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

**TÁSSIA RHUNA TONIAL DOS SANTOS**

**DESENVOLVIMENTO DE COAGULANTES MAGNÉTICOS A PARTIR DE  
EXTRATO DE SEMENTES DE *Moringa oleifera* Lam E NANOPARTÍCULAS  
SUPERPARAMAGNÉTICAS DE ÓXIDO DE FERRO PARA TRATAMENTO  
DE ÁGUA**

Maringá  
2018

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

**TÁSSIA RHUNA TONIAL DOS SANTOS**

**DESENVOLVIMENTO DE COAGULANTES MAGNÉTICOS A PARTIR DE  
EXTRATO DE SEMENTES DE *Moringa oleifera* Lam E NANOPARTÍCULAS  
SUPERPARAMAGNÉTICAS DE ÓXIDO DE FERRO PARA TRATAMENTO  
DE ÁGUA**

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Rosângela Bergamasco

Tese de Doutorado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá, como um dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química, área de concentração: Desenvolvimento de Processos (linha de pesquisa: Gestão, controle e preservação ambiental).

Maringá

2018

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

S237d Santos, Tássia Rhuna Tonial dos  
Desenvolvimento de coagulantes magnéticos a partir de extrato de sementes de *Moringa oleífera* Lam e nanopartículas superparamagnéticas de óxido de ferro para tratamento de água / Gislaine Cristiane Mantovanelli. -- Maringá, 2018.  
139 f. : il., color., figs., tabs.

Orientador(a): Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Rosângela Bergamasco.  
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos - Linha de pesquisa: Gestão, controle e preservação ambiental, 2018.

1. Coagulação - floculação - sedimentação. 2. *Moringa oleífera* Lam. 3. Nanopartículas. 4. Maghemita. 5. Coagulante magnético. I. Bergamasco, Rosângela, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química: Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos - Linha de pesquisa: Gestão, controle e preservação ambiental. III. Título.


CDD 21.ed. 628.162

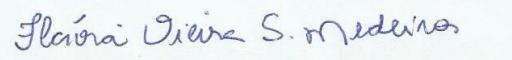
AHS-CRB-9/1065

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


Esta é a versão final da Tese de Doutorado apresentada por Tássia Rhuna Tonial dos Santos perante a Comissão Julgadora do Curso de Doutorado em Engenharia Química em 23 de fevereiro de 2018.

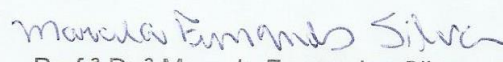
COMISSÃO JULGADORA

  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Rosângela Bergamasco  
Orientadora / Presidente

  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Flávia Vieira da Silva Medeiros  
Membro

  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Quelen Leticia Shimabuku  
Membro

  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Leticia Nishi  
Membro

  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Marcela Fernandes Silva  
Membro

# **DESENVOLVIMENTO DE COAGULANTES MAGNÉTICOS A PARTIR DE EXTRATO DE SEMENTES DE *Moringa oleifera* Lam E NANOPARTÍCULAS SUPERPARAMAGNÉTICAS DE ÓXIDO DE FERRO PARA TRATAMENTO DE ÁGUA**

**AUTORA: TÁSSIA RHUNA TONIAL DOS SANTOS**

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

Tese de Doutorado; 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 23 de fevereiro de 2018. 140 p.

## **RESUMO**

O coagulante natural *Moringa oleifera* Lam (MO) é reconhecidamente utilizado de modo a substituir ou reduzir a utilização de coagulantes inorgânicos nos processos de tratamento de água. No entanto, quando utilizado o coagulante MO, os flocos formados na etapa de coagulação/floculação (C/F) são leves e de difícil sedimentação, requerendo geralmente um tempo longo para assentamento das partículas em suspensão. Assim, a utilização de nanopartículas magnéticas associadas ao coagulante MO pode se tornar uma maneira inovadora de se melhorar o desempenho da atividade coagulante, podendo aumentar a eficiência e reduzir o tempo da etapa de sedimentação. Neste contexto, propõe-se avaliar a eficácia da coagulação/floculação/sedimentação (C/F/S) utilizando coagulantes formados por nanopartículas de óxido de ferro (maghemita) funcionalizadas pelos compostos presentes no extrato salino da MO integral (MOFe), MO sem óleo extraída por hexano (MOFe(hex)) e etanol (MOFe(et)) e ainda utilizando ácido oleico como agente compatibilizante (MOFe(AO)) de forma a se obter flocos que sejam atraídos por um campo magnético externo, permitindo assim uma ágil sedimentação e separação do líquido clarificado. Os ensaios foram realizados em *Jar Test*, utilizando água proveniente da bacia do rio Pirapó, Maringá, PR. Alíquotas do sobrenadante foram coletadas para avaliar a eficiência de remoção dos parâmetros cor aparente, turbidez e compostos com absorção em UV<sub>254nm</sub> (UV<sub>254nm</sub>). Foi possível constatar que o tratamento

de C/F/S utilizando o coagulante magnético MOFe apresentou-se com grande potencial para ser utilizado no tratamento de água superficial apresentando eficiências de remoção de 96,19% para turbidez, 95% para cor aparente e 68,29% para UV<sub>254nm</sub>, com reduzido tempo de sedimentação (30 minutos), podendo enquadrar-se aos limites de potabilidade exigidos pela Portaria de Consolidação nº 5 do Ministério da Saúde. Além disso, o coagulante utilizado apresentou potencial bacteriológico e pode ser reutilizado com aumento de eficiência devido à possibilidade de separação magnética e regeneração, mostrando-se um método economicamente viável e de baixo impacto ambiental.

**Palavras-chave:** coagulação/floculação/sedimentação; *Moringa oleifera* Lam; nanopartículas; maghemita; coagulante magnético.

**DEVELOPMENT OF MAGNETIC COAGULANTS BASED IN *Moringa oleifera*  
Lam SEEDS EXTRACT AND SUPERPARAMAGNETIC IRON OXIDE  
NANOPARTICLES FOR WATER TREATMENT**

**AUTHOR: TÁSSIA RHUNA TONIAL DOS SANTOS**

**SUPERVISOR: ROSÂNGELA BERGAMASCO**

Doctoral Thesis; Chemical Engineering Post-Graduate Program; State University of Maringá; 5790, Colombo Avenue, BL E46-09; CEP: 87020-900 – Maringá – PR, Brazil, presented on February 23<sup>th</sup>, 2018. 140 p.

**ABSTRACT**

The natural coagulant *Moringa oleifera* Lam (MO) is known to be used replacing or reducing the use of inorganic coagulants in water treatment processes. However, when using the coagulant MO, the flakes formed in the coagulation/flocculation (C/F) stage are light and difficult to settling, generally requiring a long time for settling the suspended particles. Thus, the use of magnetic nanoparticles associated with MO coagulant may become an innovative way of improving the performance of coagulant activity, which may increase efficiency and reduce the time of the sedimentation step. In this context, it is proposed to evaluate the effectiveness of coagulation/flocculation/sedimentation (C/F/S) using coagulants formulated by iron oxide nanoparticles (maghemite) functionalized by the compounds present in the salt extract of integral MO (MOFe), MO without oil extracted with hexane (MOFe(hex)) and ethanol (MOFe(et)) and still using oleic acid as compatibilizing agent (MOFe(AO)) in order to obtain flakes that are attracted by an external magnetic field, thus allowing an agile sedimentation and separation of clarified liquid. The tests were performed in Jar Test, using water from the Pirapó river basin, Maringá, PR. Aliquots of the supernatant were collected to evaluate the removal efficiency of parameters apparent color, turbidity and compounds with absorption in UV<sub>254nm</sub> (UV<sub>254nm</sub>). It was verified that the treatment of C/F/S using the magnetic coagulant MOFe presented great potential to be used in the treatment of surface water, presenting removal efficiencies of 96.19% for turbidity, 95% for apparent color and 68.29% for UV<sub>254nm</sub>, with a reduced sedimentation time (30

minutes), and can meet the limits of potability required by the Ministry of Health Consolidation Ordinance No. 5. In addition, the coagulant used had bacteriological potential and can be reused with increase of efficiency due to the possibility of magnetic separation and regeneration, showing an economically feasible and low environmental impact method.

**Key-words:** coagulation/flocculation/sedimentation; *Moringa oleifera* Lam; nanoparticles; maghemite; magnetic coagulant



## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	19
2. OBJETIVOS.....	21
2.1 OBJETIVO GERAL .....	21
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	21
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	22
3.1 Tratamento Convencional de Água .....	22
3.1.1 Coagulação/Floculação/Sedimentação (C/F/S) .....	23
3.1.1.1 Coagulação .....	24
3.1.1.2 Floculação .....	25
3.1.1.3 Sedimentação .....	26
3.2 Coagulantes.....	26
3.2.1 <i>Moringa oleifera</i> Lam (MO) .....	27
3.3 Nanotecnologia no Tratamento de Água .....	31
3.3.1 Nanopartículas de Óxido de Ferro .....	34
3.3.1.1 Maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) .....	37
3.3.2 Métodos de Obtenção de Nanopartículas de Óxidos de Ferro .....	38
3.3.2.1 Co-precipitação.....	39
3.3.2.2 Microemulsão.....	39
3.3.2.3 Hidrotérmico.....	39
3.3.2.4 Decomposição térmica .....	40
3.3.2.5 Sonoquímico.....	40
3.3.2.6 Pechini.....	40
3.3.2.7 Sol-gel.....	41
3.3.3 Comportamento Magnético.....	41
3.3.3.1 Fenômeno Superparamagnético.....	43
3.3.4 Funcionalização do Óxido de Ferro .....	45
3.3.5 C/F Utilizando Nanopartículas Magnéticas de Óxido de Ferro .....	46
3.3.6 Técnicas de Caracterização .....	47
3.3.6.1 Difração de raios-X (DRX) .....	48
3.3.6.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	49
3.3.6.3 Medidas de Magnetização .....	51
3.3.6.4 Potencial Zeta .....	55
3.3.6.5 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	56
4. MATERIAIS E MÉTODOS .....	58
4.1 Caracterização da Água Bruta.....	59

<b>4.2</b>	<b>Síntese das Nanopartículas Superparamagnéticas de Óxido de Ferro ....</b>	<b>60</b>
4.2.1	Caracterização das Nanopartículas Superparamagnéticas de Óxido de Ferro .....	61
4.2.1.1	Difração de Raios-X (DRX).....	61
4.2.1.2	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	62
4.2.1.3	Medidas de Magnetização .....	62
<b>4.3</b>	<b>Preparo das Sementes de MO .....</b>	<b>62</b>
4.3.1	Extração do Óleo da Semente de MO pelo Método de Soxhlet – Obtenção da MO(hex).....	63
4.3.2	Extração do Óleo da Semente de MO por Etanol - Obtenção da MO(et) 63	
4.3.3	Preparo da Solução Salina de MO .....	63
<b>4.4</b>	<b>Preparo dos Coagulantes Magnéticos.....</b>	<b>64</b>
4.4.1	Caracterização do Coagulante Magnético .....	66
4.4.1.1	Potencial Zeta .....	66
4.4.1.2	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....	67
4.4.1.3	Medidas de magnetização.....	67
<b>4.5</b>	<b>Ensaio em <i>Jar Test</i>.....</b>	<b>67</b>
<b>4.6</b>	<b>Análises Físico-Químicas.....</b>	<b>69</b>
4.6.1	Turbidez.....	69
4.6.2	Cor Aparente .....	69
4.6.3	Compostos com absorção em UV <sub>254nm</sub> (UV <sub>254nm</sub> ) .....	69
<b>4.7</b>	<b>Ensaio para a Otimização das Condições de Operação do <i>Jar Test</i> na Etapa de C/F.....</b>	<b>69</b>
<b>4.8</b>	<b>Cinética de Sedimentação.....</b>	<b>71</b>
<b>4.9</b>	<b>Análise microbiológica .....</b>	<b>71</b>
<b>4.10</b>	<b>Regeneração das Nanopartículas Superparamagnéticas .....</b>	<b>71</b>
4.10.1	Caracterização das nanopartículas regeneradas .....	72
4.10.1.1	Espectroscopia no infravermelho por refletância total atenuada (FTIR-ATR).....	72
4.10.1.2	Medidas de magnetização.....	72
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>73</b>
5.1	Caracterização das Nanopartículas de Óxido de Ferro .....	73
5.2	Caracterização dos Coagulantes Magnéticos .....	77
5.3	Avaliação da Remoção dos Parâmetros de Qualidade no Processo de C/F/S Utilizando os Coagulantes MOFe, MOFe(AO) MOFe(hex) e MOFe(et) ..	86
5.4	Ensaio para a Otimização das Condições de Operação do <i>Jar Test</i> na Etapa de C/F.....	94

<b>5.5</b>	<b>Cinética de sedimentação .....</b>	<b>99</b>
<b>5.6</b>	<b>Análise microbiológica .....</b>	<b>103</b>
<b>5.7</b>	<b>Ensaio de Reuso das Nanopartículas de Óxido de Ferro .....</b>	<b>106</b>
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>113</b>
<b>7.</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>115</b>
<b>8.</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>116</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Esquema simplificado das etapas de tratamento de água. ....	22
Figura 2 - Representação do processo de C/F/S. ....	24
Figura 3 - Aspectos da MO (a) árvore, (b) vagens e (c) sementes. ....	29
Figura 4 - Estrutura cristalina da magnetita. ....	35
Figura 5 - Estrutura cristalina da maghemita. ....	35
Figura 6 - Estrutura cristalina da hematita. ....	36
Figura 7 - Espectros Mössbauer da maghemita e magnetita. ....	37
Figura 8 - Diferentes tipos de comportamento magnético em materiais. ....	43
Figura 9 - Representação arbitrária das configurações magnéticas em materiais macroscópicos (a) divididos em multidomínios (b) e monodomínios (c). ....	44
Figura 10 - Representação da superfície de nanopartículas não funcionalizadas (NP), carboxiladas (C) e fosfonadas (P) na presença de um campo magnético aplicado. ....	46
Figura 11 - Figura esquemática da difração de raios X. ....	48
Figura 12 - Desenho esquemático de um microscópio eletrônico de transmissão com seus principais componentes. ....	50
Figura 13 - Esquema dos feixes coletados para formação da imagem (a) campo claro, (b) campo escuro. ....	51
Figura 14 - Ilustração do magnetômetro SQUID. ....	52
Figura 15 - Diagrama do magnetômetro de amostra vibrante. ....	53
Figura 16 - Esquema de uma curva típica de ZFC-FC magnetização (M) vs. temperatura (T). ....	54
Figura 17 - (A) Medidas de magnetização em função do campo magnético em várias temperaturas acima de $T_B$ (B) Colapso das curvas normalizadas, $M/M_{SAT}$ vs. $H/T$ , em uma única curva universal indicando um comportamento superparamagnético. ....	54
Figura 18 - Variação do Potencial Zeta de uma solução em função do pH. ....	55
Figura 19 - Representação esquemática do espectro eletromagnético. ....	56
Figura 20 - Fluxograma das etapas utilizadas no presente estudo. ....	58
Figura 21 - Esquema da síntese das nanopartículas de óxido de ferro. ....	61
Figura 22 - Sementes de MO, sementes de MO sem casca e sementes de MO trituradas. ....	63

Figura 23 - Fluxograma de preparo dos coagulantes magnéticos MOFe, MOFe(hex) e MOFe(et).....	64
Figura 24 - Fluxograma de preparo do coagulante magnético MOFe(AO).....	65
Figura 25 - Equipamento <i>Jar Test</i> . ....	68
Figura 26 - Difratoograma obtido por DRX das nanopartículas de óxido de ferro obtidas. ....	74
Figura 27 - Micrografia obtida por MET das nanopartículas de óxido de ferro obtidas. ....	75
Figura 28 - Curvas de magnetização ZFC (símbolos abertos) e FC (símbolos fechados) do óxido de ferro sob campo magnético H=500 Oe. ....	76
Figura 29 - Curva de magnetização em função do campo magnético aplicado em temperatura ambiente das nanopartículas de óxido de ferro obtidas. ....	77
Figura 30 - Espectros de FTIR das nanopartículas de óxido de ferro ( $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), coagulantes magnético MOFe, MOFe(hex) e MOFe(et) e frações solúveis do extrato salino da MO, MO(hex) e MO(et).....	78
Figura 31 - Potencial Zeta das nanopartículas de óxido de ferro ( $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), coagulantes magnético MOFe, MOFe(hex) e MOFe(et) e frações solúveis do extrato salino da MO, MO(hex) e MO(et).....	80
Figura 32 - Curva de magnetização em função do campo magnético aplicado em temperatura ambiente do coagulante MOFe obtido.....	82
Figura 33 - Curva de magnetização em função do campo magnético aplicado em temperatura ambiente do coagulante MOFe(hex) obtido.....	83
Figura 34 - Curva de magnetização em função do campo magnético aplicado em temperatura ambiente do coagulante MOFe(et) obtido. ....	84
Figura 35 - Ilustração do comportamento do coagulante magnético obtido através da funcionalização das nanopartículas de óxido de ferro pelos compostos presentes do extrato salino da MO.....	85
Figura 36 - Remoção dos parâmetros de qualidade (a, b) cor aparente, (c, d) turbidez e (e, f) UV <sub>254nm</sub> utilizando o coagulante MOFe(AO) sob influência da aplicação de campo magnético e com a ausência do mesmo em tempos de sedimentação de 30 min (a, c, e), e sob influência da aplicação de campo magnético em tempos de sedimentação de 15 e 30 min (b, d, f). ....	87
Figura 37 - Remoção dos parâmetros de qualidade (a, b) cor aparente, (c, d) turbidez e (e, f) UV <sub>254nm</sub> utilizando o coagulante MOFe sob influência da aplicação de campo magnético e com a ausência do mesmo em tempos de sedimentação de 30 min (a, c, e), e sob influência da aplicação de campo magnético em tempos de sedimentação de 15 e 30 min (b, d, f). ....	88

Figura 38 - Remoção dos parâmetros de qualidade (a, b) cor aparente, (c, d) turbidez e (e, f) $UV_{254nm}$ utilizando o coagulante MOFe(hex) sob influência da aplicação de campo magnético e com a ausência do mesmo em tempos de sedimentação de 30 min (a, c, e), e sob influência da aplicação de campo magnético em tempos de sedimentação de 15 e 30 min (b, d, f). .....	89
Figura 39 - Remoção dos parâmetros de qualidade (a, b) cor aparente, (c, d) turbidez e (e, f) $UV_{254nm}$ utilizando o coagulante MOFe(et) sob influência da aplicação de campo magnético e com a ausência do mesmo em tempos de sedimentação de 30 min (a, c, e), e sob influência da aplicação de campo magnético em tempos de sedimentação de 15 e 30 min (b, d, f). .....	90
Figura 40 - Resultados dos parâmetros cor aparente, turbidez e $UV_{254nm}$ utilizando o coagulante MOFe na melhor combinação G ( $10\text{ mg.L}^{-1}$ de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e $400\text{ mg.L}^{-1}$ de MO) e nas melhores condições de operação O (VMR 120 rpm, TMR 5 min, VML 15 rpm, e TML 20 min), variando os tempos de sedimentação. ....	100
Figura 41 - Resultados dos parâmetros cor aparente, turbidez e $UV_{254nm}$ utilizando o coagulante MOFe(hex) na melhor combinação K ( $20\text{ mg.L}^{-1}$ de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e $400\text{ mg.L}^{-1}$ de MO) e nas melhores condições de operação O (VMR 120 rpm, TMR 5 min, VML 15 rpm, e TML 20 min), variando os tempos de sedimentação. ....	101
Figura 42 - Resultados dos parâmetros cor aparente, turbidez e $UV_{254nm}$ utilizando o coagulante MOFe(et) na melhor combinação O ( $40\text{ mg.L}^{-1}$ de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e $400\text{ mg.L}^{-1}$ de MO) e nas melhores condições de operação O (VMR 120 rpm, TMR 5 min, VML 15 rpm, e TML 20 min), variando os tempos de sedimentação. ....	102
Figura 43 - Resultados dos parâmetros cor aparente, turbidez e $UV_{254nm}$ na etapa de C/F/S utilizando o coagulante MOFe composto pelas nanopartículas regeneradas em duas reutilizações consecutivas utilizando a condição de operação O (VMR 120 rpm, TMR 5 min, VML 15 rpm e TML 20 min) e a combinação G ( $10\text{ mg.L}^{-1}$ de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e $400\text{ mg.L}^{-1}$ de MO). O controle representa a eficiência do coagulante MOFe antes da regeneração das nanopartículas. ....	107
Figura 44 - Resultados dos parâmetros cor aparente, turbidez e $UV_{254nm}$ na etapa de C/F/S utilizando o coagulante MOFe(hex) composto pelas nanopartículas regeneradas em duas reutilizações consecutivas utilizando a condição de operação O (VMR 120 rpm, TMR 5 min, VML 15 rpm e TML 20 min) e a combinação K ( $20\text{ mg.L}^{-1}$ de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e $400\text{ mg.L}^{-1}$ de MO). O controle representa a eficiência do coagulante MOFe(hex) antes da regeneração das nanopartículas. ....	108
Figura 45 - Resultados dos parâmetros cor aparente, turbidez e $UV_{254nm}$ na etapa de C/F/S utilizando o coagulante MOFe(et) composto pelas nanopartículas regeneradas em duas reutilizações consecutivas utilizando a condição de operação O (VMR 120 rpm, TMR 5 min, VML 15 rpm e TML 20 min) e a combinação O ( $40\text{ mg.L}^{-1}$ de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e $400\text{ mg.L}^{-1}$ de MO). O controle representa a eficiência do coagulante MOFe(et) antes da regeneração das nanopartículas. ....	109
Figura 46 - Espectros de FTIR-ATR das nanopartículas de óxido de ferro ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ lavadas com etanol. ....	110

Figura 47 - Curva de magnetização em função do campo magnético aplicado em temperatura ambiente das nanopartículas de óxido de ferro lavadas com etanol..... 111

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Macronutrientes das folhas, vagens e sementes da MO. ....	28
Tabela 2 - Propriedades dos materiais em nanoescala. ....	31
Tabela 3 - Propriedades físicas dos óxidos de ferro. ....	36
Tabela 4 - Caracterização da água bruta. ....	60
Tabela 5 - Combinação de quantidades de $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e MO e suas letras representativas. ....	66
Tabela 6 - Condições de operação no <i>Jar Test</i> . ....	68
Tabela 7 - Variação das condições de operação adotadas a partir de Madrona, Serpelloni <i>et al.</i> (2010). ....	70
Tabela 8 - Combinação das condições de operação e suas letras representativas. ....	70
Tabela 9 - Resultados dos parâmetros cor aparente, turbidez e UV <sub>254nm</sub> na etapa de C/F com variações de condições de operação utilizando o coagulante MOFe em sua combinação G (10 mg.L <sup>-1</sup> de $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e 400 mg.L <sup>-1</sup> de MO). ....	95
Tabela 10 - Resultados dos parâmetros cor aparente, turbidez e UV <sub>254nm</sub> na etapa de C/F com variações de condições de operação utilizando o coagulante MOFe(hex) em sua combinação K (20 mg.L <sup>-1</sup> de $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e 400 mg.L <sup>-1</sup> de MO). ....	96
Tabela 11 - Resultados dos parâmetros cor aparente, turbidez e UV <sub>254nm</sub> na etapa de C/F com variações de condições de operação utilizando o coagulante MOFe(et) em sua combinação O (40 mg.L <sup>-1</sup> de $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e 400 mg.L <sup>-1</sup> de MO). ....	97
Tabela 12 - Resultados dos testes de C/F/S utilizando água bruta aplicando os diferentes coagulantes magnéticos em suas condições ótimas referentes e contagens de microrganismos. ....	103
Tabela 13 - Resultados dos testes de C/F/S utilizando suspensão bacteriana de 54.400 UFC.100 mL <sup>-1</sup> aplicando os diferentes coagulantes magnéticos em suas condições ótimas referentes a contagens de microrganismos. ....	104



## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  - sulfato de alumínio

ATR-FTIR - espectroscopia no infravermelho por refletância total atenuada

C/F - coagulação/floculação

C/F/S - coagulação/floculação/sedimentação

COD - carbono orgânico dissolvido

DLE - dispersão de luz eletroforética

DRX - Difração de Raios-X

et - etanol

FC - field-cooling

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  - sulfato férrico

FTIR - espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

hex - hexano

M - concentração molar ou molaridade, unidade:  $\text{mol.L}^{-1}$

MET - microscopia eletrônica de transmissão

M-H - magnetização versus campo magnético aplicado

MO - *Moringa oleifera* Lam

MO(et) - sementes de MO sem óleo extraído pelo solvente etanol

MOFe - coagulante composto por nanopartículas de óxido de ferro funcionalizadas pelos compostos presentes no extrato salino da MO integral

MOFe(hex) - coagulante composto por nanopartículas de óxido de ferro funcionalizadas pelos compostos presentes no extrato salino da MO sem óleo extraído por hexano

MOFe(et) - coagulante composto por nanopartículas de óxido de ferro funcionalizadas pelos compostos presentes no extrato salino da MO sem óleo extraído por etanol

MOFe(AO) - coagulante composto por nanopartículas de óxido de ferro funcionalizadas pelos compostos presentes no extrato salino da MO integral utilizando ácido oleico como agente compatibilizante

MO(hex) - sementes de MO sem óleo extraído pelo solvente hexano

M-T - magnetização versus temperatura

NaCl - cloreto de sódio

NTU - unidade nefelométrica de turbidez

PAC - policloreto de alumínio

PVA - poliálcool vinílico

SANEPAR - Companhia de Saneamento do Paraná

SQUID - Superconducting Quantum Interference Device

T - temperatura

TiO<sub>2</sub> - dióxido de titânio

TML - tempo de mistura lenta

TMR - tempo de mistura rápida

TS - tempo de sedimentação

UFC - unidade formadoras de colônias em 100 mL

UFS - Universidade Federal de Sergipe

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

UV<sub>254nm</sub> - absorção por raios ultravioleta no comprimento de onda de 254nm

VML - velocidade de mistura lenta

VSM - magnetômetro de amostra vibrante

VMR - velocidade de mistura rápida

ZFC - zero-field-cooling

α-FeOOH - goethita

γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - maghemita

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> - magnetita

α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - hematita

## 1. INTRODUÇÃO

A água é essencial à vida e responsável direta pelo bem-estar da espécie humana, devendo estar disponível em quantidade e qualidade suficientes para a população mundial. O fornecimento de água potável a partir de fontes de água bruta, na maioria das vezes, envolve a utilização de coagulantes introduzidos durante o processo de coagulação/floculação (C/F) para remoção de turbidez e demais parâmetros de qualidade. Coagulantes inorgânicos, tais como sulfato de alumínio e policloreto de alumínio são frequentemente utilizados para aumentar a eficiência do processo de C/F (Sciban, Klasnja *et al.*, 2009; Brilhante, Sales *et al.*, 2017).

Apesar do bom desempenho comprovado e baixo custo destes coagulantes, ainda há um teor de alumínio residual após o tratamento, que pode estar ligado a doenças neurodegenerativas como a doença de Alzheimer e, além disso, esses coagulantes inorgânicos não são biodegradáveis, podendo causar sérios problemas em relação à disposição e o tratamento do lodo gerado (Gauthier, Fortier *et al.*, 2000; Rondeau, Commenges *et al.*, 2000; Budd, Hess *et al.*, 2004; Joshua e Vasu, 2013; Camacho, Sousa *et al.*, 2017).

Considerando a importância da água potável no mundo e tendo em mente as preocupações sobre a viabilidade de práticas recentes para atender as crescentes demandas de água, há uma necessidade urgente de desenvolver novas tecnologias e materiais que associados com coagulantes naturais possam substituir ou reduzir a utilização de produtos inorgânicos no tratamento de água (Cloete, Kwaadsteniet *et al.*, 2010; Santos, Silva *et al.*, 2016).

As sementes de *Moringa oleifera* Lam (MO) apresentam-se como um coagulante altamente eficiente no tratamento da água (Madrona, Serpelloni *et al.*, 2010; Nishi, Madrona *et al.*, 2011; Brilhante, Sales *et al.*, 2017). Essas sementes atuam como coagulantes de matéria orgânica suspensa reduzindo a turbidez da água tratada, o conteúdo de micropartículas e a carga microbiana, tornando-se um agente coagulante adequado para ser utilizado em substituição a outros coagulantes comumente usados, como sulfato de alumínio e outros polímeros organo-sintéticos (Mangale Sapaná, Chonde Sonal *et al.*, 2012; Salazar Gámez, Luna-Delrisco *et al.*, 2015). No entanto, os flocos formados utilizando a MO são leves e de difícil sedimentação, requerendo um tempo muito longo dessa etapa para ser aplicado em uma estação de tratamento (Alo, Anyim *et al.*, 2012; Bongiovani, Camacho *et al.*, 2014).

O surgimento da nanotecnologia foi identificado como uma proposta promissora que pode desempenhar um papel importante no fornecimento de água potável. O uso de coagulantes naturais, como os coagulantes derivados da MO, associados a nanomateriais é uma maneira inovadora de se melhorar o desempenho da atividade coagulante. Essa combinação pode oferecer diversas vantagens, tais como maior eficiência e rapidez na etapa de sedimentação, redução significativa do volume de lodo gerado e possibilidade de reutilização do material nanoparticulado, constituindo dessa forma uma alternativa excelente para ser utilizada nos processos de tratamento de água (Mikhaylova, Kim *et al.*, 2004; Li, Mahendra *et al.*, 2008; Okoli, Boutonnet *et al.*, 2012; Santos, Silva *et al.*, 2016).

Considerando o exposto, o objetivo desse estudo é o desenvolvimento de um novo coagulante magnético baseado em nanopartículas de óxido de ferro funcionalizadas pelos compostos presentes no extrato salino das sementes de MO integral e sem óleo, extraído por hexano e etanol, para tratamento de água, com estudo da remoção dos parâmetros cor aparente, turbidez e compostos com absorção em  $UV_{254nm}$  ( $UV_{254nm}$ ), bem como a otimização das concentrações dos coagulantes, parâmetros operacionais, análise microbiológica e avaliação da possibilidade de reutilização da nanopartículas presentes do lodo provenientes dos ensaios de coagulação/floculação/sedimentação (C/F/S).

## **2. OBJETIVOS**

Esse tópico apresenta os objetivos, tanto geral quanto específicos, propostos para a realização do trabalho.

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

Avaliar o processo de C/F e sedimentação utilizando coagulantes magnéticos produzidos por meio da funcionalização de nanopartículas superparamagnéticas de óxido de ferro pelos compostos presentes no extrato salino de sementes de MO no tratamento de água superficial.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Avaliar diferentes métodos de preparo do coagulante magnético utilizando diferentes formas de preparo das sementes de MO para funcionalizar as nanopartículas superparamagnéticas de óxido de ferro;
- Avaliar a eficiência dos coagulantes magnéticos na remoção dos parâmetros de qualidade no tratamento de água superficial;
- Avaliar a eficiência dos coagulantes magnéticos quanto ao seu potencial bacteriológico;
- Avaliar a possibilidade de regeneração e reutilização das nanopartículas presentes no lodo provenientes do processo de C/F/S;

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

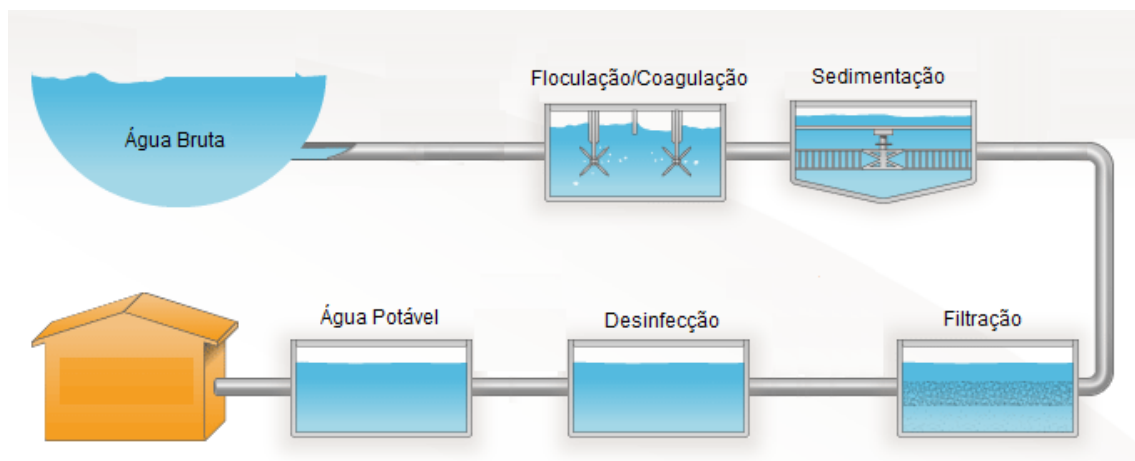
Esse tópico apresenta os temas pertinentes à revisão bibliográfica, referente aos principais itens abordados no desenvolvimento do trabalho.

#### 3.1 Tratamento Convencional de Água

A água é essencial à vida e esta deve estar disponível em quantidade e qualidade suficiente para abastecer a população. Para isso, é necessário que atenda aos padrões de potabilidade definido pela Portaria de Consolidação nº. 5, de 28 de setembro de 2017, anexo XX do Ministério da Saúde (Brasil, 2017) a qual determina as normas de qualidade de água para consumo humano, sendo um conjunto de valores máximos admissíveis das características físico-químicas, microbiológicas e organolépticas das águas destinadas ao consumo humano (Cardoso, Bergamasco *et al.*, 2008).

A obtenção de água potável envolve processos complexos que podem ser divididos em diversas fases. A Figura 1 mostra um esquema simplificado das etapas de tratamento de água.

**Figura 1-** Esquema simplificado das etapas de tratamento de água.



Fonte: Autor

De acordo com a qualidade da água captada, o processo de tratamento pode ter mais ou menos 5 fases e os reagentes utilizados podem diferir. Segundo Sanepar (2015) o processo é composto pelas seguintes etapas:

**1 Coagulação** - Nesta fase, é adicionado sulfato de alumínio, cloreto férrico ou outro coagulante, seguido de uma agitação intensa da água. Assim, as partículas de impurezas ficam eletricamente desestabilizadas e mais fáceis de agregar.

**2 Floculação** - Após a coagulação há uma mistura lenta da água, que serve para provocar a agregação das partículas já desestabilizadas, resultante do choque entre as mesmas, formando partículas maiores e mais densas, para serem facilmente removidos no processo seguinte.

**3 Decantação ou Sedimentação** - Neste processo, os flocos formados anteriormente separam-se da água pela ação da gravidade, por serem mais densos, sedimentando-se em tanques normalmente de formato retangular.

**4 Filtração** - Nesta fase, a água passa por várias camadas filtrantes, de granulometrias variadas, onde ocorre a retenção dos flocos menores que não ficaram na sedimentação. As etapas de coagulação, floculação, sedimentação e filtração recebem o nome de clarificação. Nesta fase, todas as partículas de impurezas são removidas deixando a água límpida, mas ainda não se encontra adequada para uso. Para garantir a potabilidade da água, após a clarificação é feita a desinfecção.

**5 Desinfecção** - A desinfecção consiste na adição de cloro na água clarificada. Este produto é usado para destruição de microrganismos presentes na água, que não foram retidos na etapa anterior. O cloro é aplicado em forma de gás ou em soluções de hipoclorito, numa proporção que varia de acordo com a qualidade da água e de acordo com o cloro residual que se deseja manter na rede de abastecimento.

No presente trabalho será dedicada maior atenção, principalmente, as etapas coagulação, floculação e sedimentação, visto que o objetivo do trabalho é o desenvolvimento de novos coagulantes para serem utilizados nestas etapas do processo.

### 3.1.1 Coagulação/Floculação/Sedimentação (C/F/S)

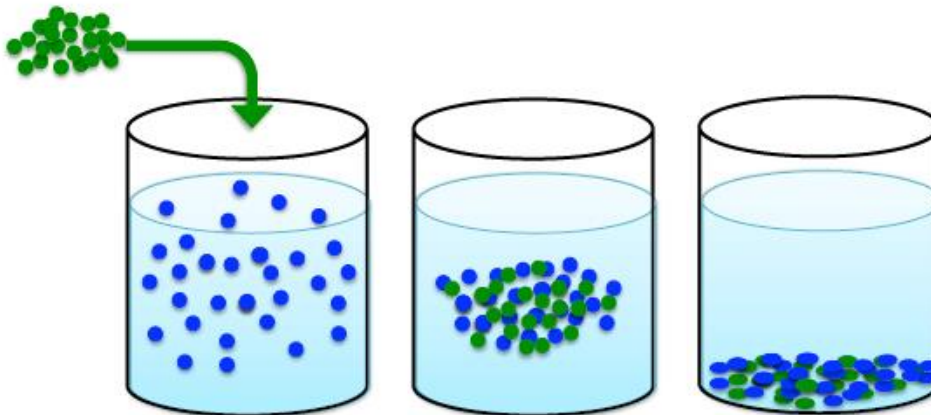
O processo de C/F tem por finalidade a remoção de substâncias coloidais, ou seja, material sólido em suspensão (cor) e/ou dissolvido (turbidez). Essa operação normalmente é considerada como um pré-tratamento que objetiva o condicionamento do despejo para o tratamento subsequente (Vaz, Klen *et al.*, 2010).

Richter e Azevedo Netto (2003) dizem que os termos coagulação e floculação são utilizados como sinônimos, uma vez que ambos significam o processo integral de aglomeração das partículas. A coagulação é definida como o processo através do qual o agente coagulante adicionado à água reduz as forças que tendem a manter separadas as superfícies em suspensão, e a floculação é a aglomeração dessas partículas por meio de transporte de fluido, formando partículas maiores que possam sedimentar.

A operação unitária C/F é influenciada pelo tipo de coagulante, dosagem, concentração de partículas, pH da solução, velocidade de agitação e a duração de mistura (Chakraborti, Gardner *et al.*, 2003).

A Figura 2 apresenta um esquema de C/F/S, realizada por meio da adição do coagulante.

**Figura 2** - Representação do processo de C/F/S.



Fonte: Bodlund (2013).

### 3.1.1.1 Coagulação

Segundo Kim (1995), a coagulação é um processo de desestabilização de colóides e outras substâncias que aparecem geralmente dispersas na água através da adição de um coagulante. Colóides estáveis presentes na água normalmente apresentam cargas negativas ao redor de toda a sua superfície e o coagulante adicionado é capaz de provocar a neutralização dessas cargas, assim, as partículas coloidais tornam-se instáveis.

De acordo com Rossini, Garrido *et al.* (1999) o processo de coagulação é influenciado pelas características da água bruta, temperatura, pH, tipo de coagulante, dosagem, intensidade e duração da mistura rápida.

O agente coagulante é o composto adicionado à água que se deseja tratar. Os coagulantes utilizados são tipicamente polímeros orgânicos naturais ou sintéticos, sendo os sais metálicos como o sulfato férrico,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  e o sulfato de alumínio,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  muito utilizados neste processo (Tchobanoglous, Burton *et al.*, 2003).

Em soluções aquosas, os íons metálicos de ferro ou alumínio provenientes dos coagulantes positivamente carregados, ligam-se com os átomos de oxigênio podendo



coordenar moléculas de água ao redor, liberando os átomos de hidrogênio (aumentando a concentração de  $H^+$ ) e reduzindo o pH da solução. Esse processo denomina-se hidrólise e os produtos formados constituem as espécies hidrolisadas de ferro e alumínio, as quais posteriormente entram em contato com as impurezas presentes no sistema. Esta reação de hidrólise é muito rápida e para que ocorra uma distribuição uniforme do coagulante à água é necessária que uma mistura vigorosa (mistura rápida) seja realizada (Mhaisalkar, Paramasivam *et al.*, 1991; Libânio, 2005).

Pritchard, Craven *et al.* (2010a) garantem que uma mistura rápida é importante após a adição de um coagulante para assegurar uma dispersão uniforme e aumentar a oportunidade de contato entre as partículas. Heller e De Pádua (2006) e Rossini, Garrido *et al.* (1999) afirmam que o tempo e a velocidade de mistura rápida devem, preferencialmente, ser determinados com base em investigações experimentais.

#### 3.1.1.2 Floculação

Na etapa de floculação ocorre a agregação das partículas em suspensão. Essa aglomeração ocorre em decorrência de forças intermoleculares, a exemplo das forças de van der Waals. A formação dos flocos pode ocorrer de maneira espontânea, apenas pelos sucessivos choques entre as várias partículas presentes, desde que o sistema possua energia disponível para tal, decorrente da agitação do sistema. No entanto, uma agitação intensa pode fazer com que os flocos formados se desagreguem espontaneamente o que dificultará a sua remoção. Sendo assim nesta etapa utiliza-se uma agitação leve (mistura lenta) (Libânio, 2005; Vaz, Klen *et al.*, 2010).

De acordo com Mcconnachie, Folkard *et al.* (1999) o mecanismo de formação dos flocos ocorre por meio da neutralização entre a acidez do coagulante e a alcalinidade da água que por atração eletrostática entre as cargas positivas resultantes da ionização do coagulante e as cargas negativas das partículas, formam os flocos. Esses são maiores, mais pesados, dotados de ligações iônicas e têm tendência a precipitarem quando há uma diminuição da velocidade de fluxo da água.

Cardoso, Bergamasco *et al.* (2008) e Baghvand, Zand *et al.* (2010) afirmam que os parâmetros de mistura rápida e lenta, incluindo o tempo e intensidade da mistura influenciam a remoção de cor e turbidez, durante o processo de C/F.

### 3.1.1.3 Sedimentação

A sedimentação é o fenômeno físico no qual, em decorrência da ação da gravidade, as partículas suspensas apresentam movimento descendente em meio líquido de menor massa específica. A ocorrência da sedimentação das partículas suspensas propicia clarificação do meio líquido (Di Bernardo, Di Bernardo *et al.*, 2002). Desta forma, nessa etapa, aos flocos formados nos processos anteriores são fornecidas condições para que se depositem pela ação da gravidade, resultando na clarificação do sobrenadante.

Uma maneira de se melhorar o processo de sedimentação é unir o coagulante a nanomateriais magnéticos, podendo dessa forma, obter flocos que sejam atraídos por um campo magnético externo, permitindo assim uma ágil sedimentação e separação do líquido clarificado (Okoli, Boutonnet *et al.*, 2012).

No estudo de Jiang, Wang *et al.* (2010) um coagulante composto por nanopartículas magnéticas e cloreto poliférrico foi utilizado para remoção de *Microcystis aeruginosa*. Os resultados mostraram que o coagulante composto pode melhorar a eficiência da coagulação facilitando a formação de flocos sedimentáveis, apresentando acelerada velocidade de sedimentação sob campo magnético externo, enfatizando o papel desempenhado pelas nanopartículas magnéticas na promoção da eficiência da coagulação e sedimentação.

## 3.2 Coagulantes

A escolha do coagulante é fundamental e frequentemente pauta-se em fatores de ordem econômica, relacionados a adequabilidade à água bruta, à tecnologia de tratamento, ao custo e à preservação dos tanques e dosadores (Dempsey, Ganho *et al.*, 1984).

Para avaliar-se cada coagulante, equipamentos conhecidos como *Jar-Test* são utilizados para obter a dosagem mais eficiente e econômica de coagulante para uma determinada intensidade e duração de mistura, podendo-se ainda considerar o tempo de sedimentação, a qualidade do líquido clarificado e a quantidade de lodo que será gerado. O ensaio de *Jar-Test* (ou teste de jarros) é, portanto, um método bastante empregado em laboratório para determinar parâmetros básicos fundamentais na elaboração de projetos contendo as dosagens ótimas dos coagulantes a serem empregados em estações de tratamento de água (Netto, 1974; Di Bernardo, 2003).

Os coagulantes mais empregados nas estações de tratamento de água são os inorgânicos, tais como sulfato de alumínio e policloreto de alumínio (Baptista, Coldebella *et al.*, 2015), no entanto apesar do desempenho e custo-eficácia comprovados destes coagulantes, há ainda um certo grau de teor de alumínio residual após tratamento (Rondeau, Commenges *et al.*, 2000; Budd, Hess *et al.*, 2004).

Estudos apontam que a presença de residual de alumínio na água de abastecimento público possa estar ligada a diversas doenças neurodegenerativas, como a doença de Alzheimer e encefalopatias secundárias à diálise (Martyn, Coggon *et al.*, 1997; Srinivasan, Viraraghavan *et al.*, 1999; Rondeau, Commenges *et al.*, 2000; Berthon, 2002; Gupta, Anitha *et al.*, 2005; Rondeau, Jacqmin-Gadda *et al.*, 2008). Além disto, o alumínio não é biodegradável, podendo ocasionar problemas de disposição e tratamento do lodo gerado (Rondeau, Commenges *et al.*, 2000; Budd, Hess *et al.*, 2004; Oladoja, 2015).

Devido a esses problemas ocasionados pelo uso de coagulantes inorgânicos, há uma grande demanda pela procura de coagulantes alternativos que sejam principalmente naturais. Diversas pesquisas têm sido voltadas para o uso de coagulantes naturais, tais como as sementes de MO (Madrona, Serpelloni *et al.*, 2010; Franco, Silva *et al.*, 2012; Poumaye, Mabingui *et al.*, 2012; Santos, Cardoso Valverde *et al.*, 2013; Jadhav e Mahajan, 2014; Salazar Gámez, Luna-Delrisco *et al.*, 2015; Santos, Silva *et al.*, 2016; Santos, Bongiovani *et al.*, 2016; Brilhante, Sales *et al.*, 2017).

### **3.2.1 *Moringa oleifera* Lam (MO)**

A MO (Figura 3) pertence à família Moringaceae, composta de apenas um gênero (*Moringa*) e quatorze espécies conhecidas. Nativa do norte da Índia, ela cresce em regiões desde as subtropicais secas e úmidas, até tropicais secas e florestas úmidas (Bezerra, Momenté *et al.*, 2004). É tolerante à seca, florescendo e produzindo frutos e adapta-se a uma ampla faixa de solos, porém se desenvolve melhor em terra preta bem drenada ou em terra preta argilosa, preferindo um solo neutro a levemente ácido (Gidde, Bhalerao *et al.*, 2012). Trata-se de uma planta de múltiplo uso já que quase todas as partes da MO são ditas como sendo de valor alimentar ou medicinal (Palada, 1996; Makkar e Becker, 1997; Brilhante, Sales *et al.*, 2017; Raman, Alves *et al.*, 2017).

As folhas, as vagens e as sementes desta árvore são consideradas uma fonte de alimento de alto valor nutricional no continente africano e outros países, particularmente na Índia, Filipinas e Paquistão (El Sohaimy, Hamad *et al.*, 2015). A MO contém mais

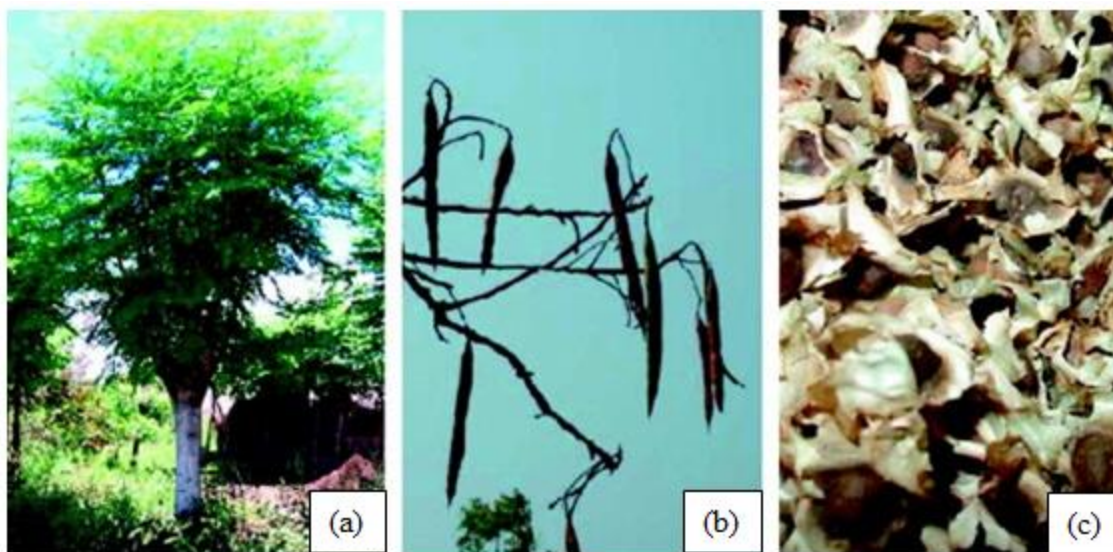
de 90 compostos químicos nutricionais, incluindo proteínas, lipídios, carboidratos e fibras (Tabela 1). É usado como fonte de alimento para superar a desnutrição, especialmente em crianças e bebês (Fahey, 2005).

**Tabela 1** - Macronutrientes das folhas, vagens e sementes da MO.

Nutrientes	MO (g/100 g da planta)		
	Folhas	Vagens	Sementes
Proteínas	25,0 – 30,3	6,7 – 43,5	29,4 – 38,3
Lipídios	0,1 – 10,6	0,1 – 5,1	30,8 – 41,2
Carboidratos	0,1 – 43,9	0,1 – 38,2	0,1 – 21,1
Fibras	0,1 – 28,5	0,1 - 27,0	0,1 – 7,2

Fonte: Brilhante, Sales *et al.* (2017).

Todas as partes de árvores de MO vem sendo utilizadas para fins terapêuticos desde tempos antigos em várias partes do mundo. Vários estudos clínicos foram realizados sobre as propriedades antidiabéticas (Arun Giridhari, D. Malathi *et al.*, 2011; Gupta, Mathur *et al.*, 2012), anticancerígenas (Sreelatha, Jeyachitra *et al.*, 2011; Tiloke, Phulukdaree *et al.*, 2013; Al-Asmari, Albalawi *et al.*, 2015) e atividade anti-úlcera desta planta (Devaraj, Asad *et al.*, 2007; Verma, Singh *et al.*, 2012). No entanto, a MO ainda não está na lista de novos medicamentos, os órgãos reguladores afirmam que o nível de pesquisa para provar a eficácia da MO como um medicamento ainda está em fase inicial, exigindo mais estudos e pesquisas (Raman, Alves *et al.*, 2017).

**Figura 3** - Aspectos da MO (a) árvore, (b) vagens e (c) sementes.

Fonte: Adaptado de Pritchard, Craven *et al.* (2010b).

Além das aplicações medicinais e nutricionais, uma das propriedades mais aplicadas da MO é o efeito coagulante altamente eficiente das suas sementes, que são utilizadas no tratamento da água (Brilhante, Sales *et al.*, 2017), sendo essa capacidade de coagulação atribuída à presença de uma proteína coagulante catiônica solúvel em água, capaz de reduzir a turbidez da água tratada (Pritchard, Craven *et al.*, 2010a; Santos, Matos *et al.*, 2011; Alo, Anyim *et al.*, 2012; Gidde, Bhalerao *et al.*, 2012; Poumaye, Mabingui *et al.*, 2012; Baptista, Silva *et al.*, 2017). As sementes podem ser utilizadas na forma de pó ou como um extrato aquoso (Bina, Mehdinejad *et al.*, 2010; Yin, 2010). Poumaye, Mabingui *et al.* (2012) demonstraram em seu estudo que, esse coagulante natural pode ser usado na clarificação da água com elevada eficiência.

Mangale Sapana, Chonde Sonal *et al.* (2012) e Salazar Gámez, Luna-Delrisco *et al.* (2015) verificaram que as sementes de MO promoveram redução de 90% na turbidez e cor da água contaminada e redução de 90% a 99% na carga bacteriana.

Pritchard, Craven *et al.* (2010a) investigaram o desempenho da MO em comparação com o sulfato de alumínio, e este indicou que o biopolímero possui capacidade de remoção de turbidez e *Escherichia coli* satisfatória para incentivar a sua utilização para o tratamento de águas turvas, especialmente em países em desenvolvimento.

Em um estudo comparativo, as sementes de MO foram mais baratas e mais eficazes do que o sulfato de alumínio na redução da turbidez da água contaminada,

causando uma diminuição de até 90% na turbidez, enquanto o sulfato de alumínio causou uma redução de 80% (Salazar Gámez, Luna-Delrisco *et al.*, 2015).

Okuda, Baes *et al.* (2001) demonstraram que o sulfato de alumínio é um coagulante eficiente apenas dentro de um certo intervalo de pH, enquanto que as sementes de MO atuam independentemente do pH, constituindo uma vantagem adicional em regiões mais pobres onde o controle do pH da água potável antes do processo de coagulação raramente é possível.

No entanto, a presença do óleo e de muitos outros compostos orgânicos no extrato bruto das sementes de MO favorece o aumento da quantidade de matéria orgânica na água tratada (Ndabigengesere e Subba Narasiah, 1998), impedindo seu armazenamento e consumo por mais de 24 horas (Jahn, 1988; Katayon, Megat Mohd Noor *et al.*, 2004; Katayon, Ng *et al.*, 2006). Este fato representa uma desvantagem para sua aplicação em larga escala de tratamento de água, sendo muito recomendada a purificação do extrato bruto (Ghebremichael, Gunaratna *et al.*, 2005). A extração do óleo das sementes antes do preparo do extrato bruto pode ser uma opção de purificação adequada, permitindo a recuperação do óleo para processos industriais e alimentícios e do extrato na clarificação de água (Brilhante, Sales *et al.*, 2017; Raman, Alves *et al.*, 2017). Ali, Muyibi *et al.* (2010) investigaram o uso do extrato salino de semente de MO sem óleo extraído por hexano onde foram alcançadas remoções de turbidez de 96,23% utilizando uma dosagem de 0,4 mg.L<sup>-1</sup>.

Ainda em relação a este coagulante, sabe-se que na utilização deste, os flocos formados na etapa de C/F são leves e de difícil sedimentação requerendo geralmente 90 min para assentamento das partículas em suspensão (Cardoso, Bergamasco *et al.*, 2008), sendo um tempo muito longo para ser utilizado em uma estação de tratamento de água (Alo, Anyim *et al.*, 2012).

Cardoso, Bergamasco *et al.* (2008) em seu estudo da otimização dos tempos de decantação utilizando uma concentração de MO aquosa de 250 ppm conseguiram obter remoções de cor de 84,9% e turbidez de 90,5%, com um tempo de decantação de 90 min.

Porém, existem novas tecnologias que permitem unir o coagulante natural com nanopartículas magnéticas de forma a se obter flocos que sejam atraídos por um campo magnético externo, permitindo assim uma ágil sedimentação e separação do líquido clarificado (Okoli, Boutonnet *et al.*, 2012; Santos, Silva *et al.*, 2016).

### 3.3 Nanotecnologia no Tratamento de Água

A nanotecnologia oferece a capacidade de controlar a matéria em nanoescala e criar materiais que possuem propriedades específicas com uma função específica, o que permite sua aplicação em diversas áreas (Masciangioli e Zhang, 2003; Yunus, Harwin *et al.*, 2012). Em nanoescala, as propriedades dos materiais mudam drasticamente e entre estas estão as propriedades elétricas, magnéticas, mecânicas, óticas e químicas, como mostrado na Tabela 2.

**Tabela 2** - Propriedades dos materiais em nanoescala.

Elétricas	Maior condutividade elétrica em cerâmica e nanocompósitos magnéticos; maior resistividade em metais
Magnéticas	Aumento da coercividade magnética até um tamanho crítico no regime nano; abaixo do tamanho cristalino crítico, a diminuição da coercividade leva ao comportamento superparamagnético
Mecânicas	Aumento da dureza e resistência dos metais e ligas metálicas, maior ductilidade, tenacidade, força e plasticidade
Óticas	Aumento da eficiência luminescente de semicondutores; transparência de nanopartículas
Químicas	Aumento substancial das propriedades catalíticas e das taxas de reação

**Fonte:** Ahmed, Imdad *et al.* (2014).

As principais áreas de impacto para a nanotecnologia em relação às aplicações ambientais incluindo o tratamento de água são divididas em três categorias, que são tratamento e remediação, sensoriamento e detecção e controle de poluição (Masciangioli e Zhang, 2003; Rickerby e Morrison, 2007; Vaseashta, Vaclavikova *et al.*, 2007).

Dentro da categoria de tratamento e remediação, a nanotecnologia tem potencial para contribuir para a qualidade de água a longo prazo, disponibilidade e viabilidade dos recursos hídricos, através do uso de membranas funcionalizadas, processos avançados

de filtração, entre outros que permitem reuso de água e a dessalinização (Theron, Walker *et al.*, 2008).

Na categoria de sensoriamento e detecção, é de particular interesse o desenvolvimento de novos e aprimorados sensores capazes de detectar contaminantes biológicos e químicos mesmo em níveis muito baixos de concentração no ambiente, incluindo a água (Theron, Walker *et al.*, 2008). Além disso, a nanotecnologia tem o potencial para facilitar o desenvolvimento de dispositivos de monitoramento contínuos capazes de fornecer medições em tempo real com menor custo e maior especificidade (Riu, Maroto *et al.*, 2006; Vaseashta, Vaclavikova *et al.*, 2007).

Tratando-se de controle de poluição, as águas residuais são uma grande preocupação, e os nanomateriais têm sido sugeridos como uma eficiente e rentável alternativa ambientalmente correta para serem aplicados nesse tratamento, a partir do ponto de vista da preservação de recursos e conservação ambiental (Savage e Diallo, 2005; Bottero, Rose *et al.*, 2006; Theron, Walker *et al.*, 2008; Cloete, Kwaadsteniet *et al.*, 2010; Dastjerdi e Montazer, 2010).

A utilização de óxidos de ferro nanoestruturados vem sendo profundamente estudada devido às vantagens que este material apresenta frente a outros materiais em escala nanométrica. Seu baixo custo, facilidade na separação por meio da utilização de campos magnéticos externos (devido à propriedade ferromagnética), elevada área superficial, alta capacidade de adsorção de poluentes e eficiente ação como fotocatalisador nas reações de degradação de poluentes orgânicos e redução de poluentes metálicos, assim como na inativação de vírus em meios aquáticos, mostram o potencial do uso deste material para despoluição de água residuais (Ambashta e Sillanpää, 2010; K. Goyal, S. Johal *et al.*, 2011; Guo, Ma *et al.*, 2013 ; Ahmed, Imdad *et al.*, 2014; Mohammed, Gomaa *et al.*, 2017).

Nanopartículas de maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) com diâmetros de aproximadamente 45 nm obtidas pelo método da co-precipitação foram utilizadas para a adsorção do corante vermelho do congo, obtendo-se uma capacidade de adsorção de  $208,33 \text{ mg.g}^{-1}$  de adsorvente (Afkhami e Moosavi, 2010). Também, o corante azul de metileno pode ser adsorvido com eficiência de aproximadamente 80% em nanopartículas de 10 a 30 nm de maghemita suportadas em matriz carbonácea e com eficiência de 90% em nanopartículas de goethita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) entre 25 e 50 nm, suportadas em carvão (Castro, Guerreiro *et al.*, 2009; Goncalves, De Castro *et al.*, 2009).



No estudo de Yu, Zhao *et al.* (2013), dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) modificado com maghemita ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>) foi utilizado como adsorvente para remoção do corante vermelho do congo e os resultados mostraram que as capacidades de remoção e a capacidade de separabilidade do adsorvente pode ser significativamente melhoradas quando modificado com maghemita. A adsorção do vermelho do congo no  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - TiO<sub>2</sub> atingiu um percentual de remoção de 97% dentro de 60 min.

Idris, Hassan *et al.* (2010) utilizando maghemita com diâmetro médio de 10 nm, obtida pelo método da co-precipitação alcalina para a redução de cromo (IV) a cromo (III) sob a ativação de luz solar, obtiveram um aumento de 90% da eficiência desse processo com a presença do catalisador.

Em estudo feito por Pecson, Decrey *et al.* (2012), filtros de areia impregnada com óxido de ferro foram utilizados para adsorção e fotoinativação de diferentes tipos de vírus e bactérias (bacteriófagos e *E. coli*) e estes apresentaram alta capacidade de adsorção e inativação dos vírus com a irradiação solar.

Liu, Li *et al.* (2009) utilizando polímero magnético à base de óxido de ferro modificado com quitosana (4 mg.L<sup>-1</sup> Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (magnetita) combinado com 1,6 mg.L<sup>-1</sup> de quitosana) como floculante para remoção de algas em água doce, removeram mais de 99% de algas, 85% de carbono orgânico dissolvido (COD), 73,9% de nitrogênio total e 28,7% de fósforo através de separação magnética.

Nanoesferas ocas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> preparadas através de um método hidrotérmico mostraram ser um adsorvente eficaz para remoção do corante vermelho neutro com a capacidade máxima de adsorção de 90 mg.g<sup>-1</sup> (Iram, Guo *et al.*, 2010).

A remoção de fosfato a partir de águas residuais por separação magnética utilizando uma combinação de material magnético (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), e um coagulante inorgânico composto (a base de lama vermelha e bauxita) foi investigado no trabalho de Zhao, Xi *et al.* (2012). Como resultado a concentração de fosfato pode ser reduzida de 0,50 para 0,01 mg.L<sup>-1</sup> por separação magnética com dosagem de coagulante de 50 mg.L<sup>-1</sup> e 100 mg.L<sup>-1</sup> de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> superparamagnéticas foram sintetizadas pelo método de co-precipitação e utilizadas para a remoção de Ni (II) a partir de soluções aquosas. As nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> permitiram uma capacidade máxima de adsorção de Ni (II) na faixa de 209,205 a 362,318 mg.g<sup>-1</sup> (Gautam, Gautam *et al.*, 2015).

Nanopartículas de maghemita, sintetizadas pelo método sol-gel foram incorporadas com diferentes proporções em membrana de poliamida através de processo

de polimerização interfacial, e como resultado obteve-se uma melhor hidrofiliabilidade, o ângulo de contato foi reduzido de 74° para 29° e, além disso, com uma concentração inicial de NaCl de 2000 ppm e sob pressão de 225 psi, o fluxo de água permeada aumentou de 26 para 44 L.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup> a uma concentração de nanopartículas de 0,3% (Al-Hobaib, Al-Sheetan *et al.*, 2016).

Yamaguchi, Bergamasco *et al.* (2016) utilizaram óxido de grafeno decorado com microesferas magnéticas de ferrita de manganês (MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-G) para adsorção de glifosato de água. A adsorção do glifosato atingiu o equilíbrio dentro de 8h com uma capacidade máxima de adsorção de 39 mg.g<sup>-1</sup> a 5°C.

Em estudo de Roto, Yusran *et al.* (2016) o adsorvente magnético composto de nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> revestidas com SiO<sub>2</sub> foi utilizado para adsorção de ácido cloroáurico ([AuCl<sub>4</sub>]) e como resultado obtiveram uma capacidade máxima de adsorção de 115 mg.g<sup>-1</sup>.

Ma, Shan *et al.* (2018) avaliaram a eficiência de remoção de Se(IV) da água por adsorção utilizando nanopartículas magnéticas revestidas por hematita e obtiveram uma capacidade máxima de adsorção de 25,0 mg.g<sup>-1</sup>.

### 3.3.1 Nanopartículas de Óxido de Ferro

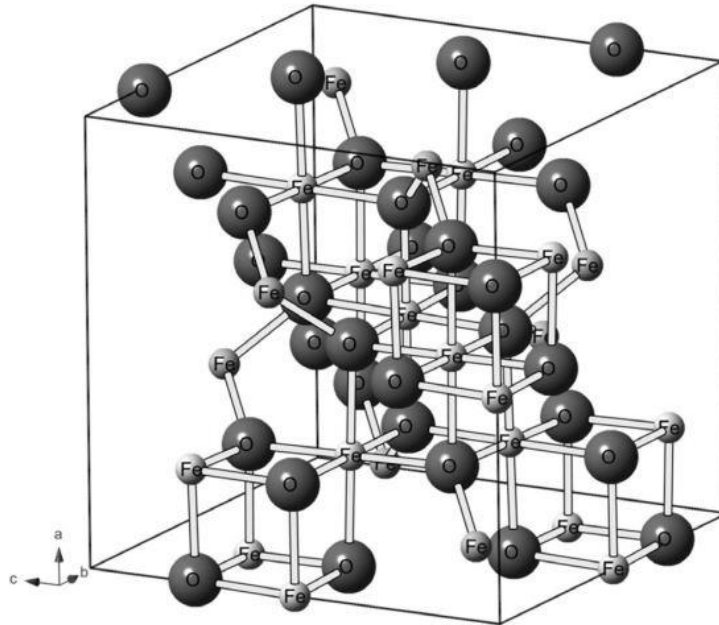
Os óxidos de ferro consistem em arranjos de ânions (normalmente hexagonais ou cúbicos) nos quais os interstícios são parcialmente preenchidos com Fe divalentes ou trivalentes, predominando a coordenação octaédrica FeO<sub>6</sub>, porém também estando presente a coordenação tetraédrica, FeO<sub>4</sub> (Silva, Pineda *et al.*, 2015).

As propriedades dos óxidos de ferro são diretamente relacionadas com as dimensões e morfologias de suas estruturas. Sendo assim, as nanopartículas de óxidos de ferro apresentam propriedades diferenciadas quando comparadas aos materiais no estado massivo (Silva, Pineda *et al.*, 2015).

Na natureza, os óxidos de ferro existem em várias formas, como a magnetita sendo a mais comum (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) (Figura 4), maghemita (γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (Figura 5) e hematita (α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (Figura 6) (Teja e Koh, 2009). O Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> exibe o magnetismo mais forte de todos os três mencionados óxidos de ferro porque ele está em uma forma mais estável. É também conhecido como óxido de ferro preto e contém íons de Fe divalentes e trivalente. Por outro lado, a maghemita consiste de uma mistura entre a estrutura e composição de magnetita e de hematita, que reflete a similaridade entre as estruturas de ambas. Esta possui uma cor marrom avermelhada e ocorre no solo como um produto de

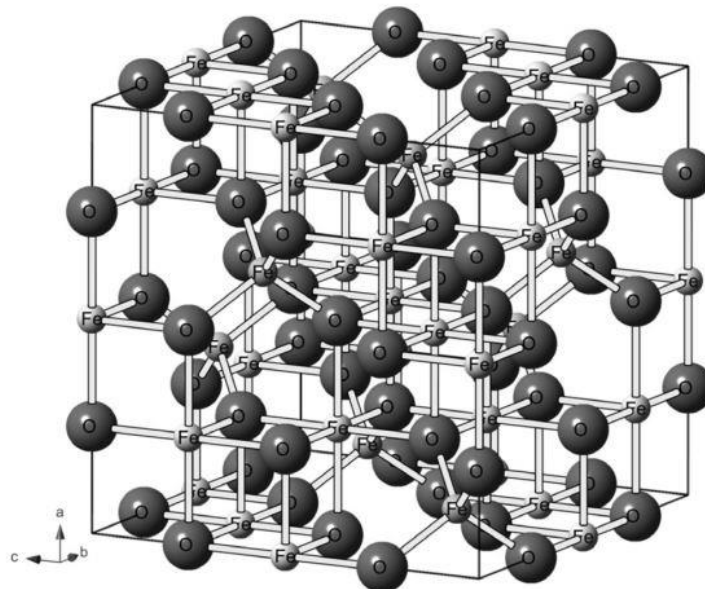
intemperismo da magnetita. A hematita é o mais antigo conhecido dos óxidos de ferro e é por vezes referido como o óxido férrico (Teja e Koh, 2009).

**Figura 4** - Estrutura cristalina da magnetita.

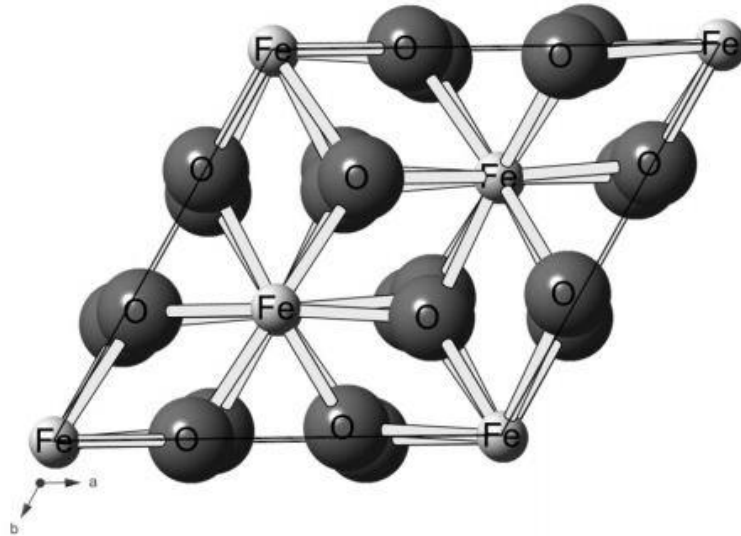


**Fonte:** Oliveira, Fabris *et al.* (2013).

**Figura 5** - Estrutura cristalina da maghemita.



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

**Figura 6** - Estrutura cristalina da hematita.

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

Os óxidos de ferro são, provavelmente, os nanomateriais magnéticos mais estudados devido à sua atoxicidade e biocompatibilidade, que permitem a sua utilização em numerosas aplicações (Laurent, Forge *et al.*, 2008). Além destas propriedades, a reutilização do óxido de ferro é facilitada devido à possibilidade de separação deste material e devido as suas propriedades magnéticas (Borghi, Fabbri *et al.*, 2011). Algumas das propriedades físicas e magnéticas dos óxidos de ferro são apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3** - Propriedades físicas dos óxidos de ferro.

Propriedades	Magnetita	Maghemita	Hematita
Forma molecular	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Parâmetro reticular (nm)	$a = 0,8396$	$a = 0,8347$	$a = 0,5034$
Sistema cristalográfico	Cúbico	Cúbico ou tetraédrico	Hexagonal
Tipo de Magnetismo	Ferrimagnético ou superparamagnético	Ferromagnético ou superparamagnético	Fracamente ferromagnético

**Fonte:** Cornell e Schwertmann (2003).

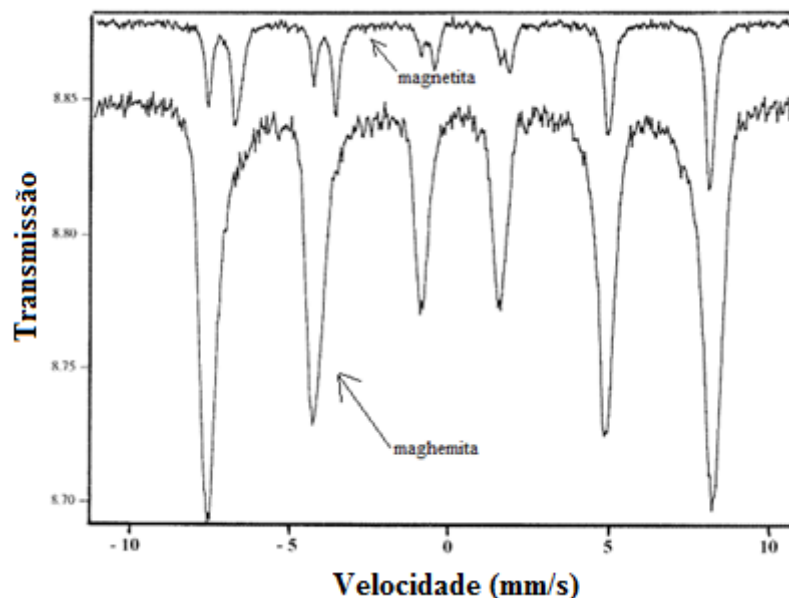
Uma abordagem mais detalhada a respeito da maghemita será apresentada visto que o coagulante estudado baseia-se na união de nanopartículas de maghemita e do coagulante natural MO.

### 3.3.1.1 Maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )

A maghemita apresenta uma estrutura cúbica de espinélio que é muito similar à da magnetita, porém o que as diferenciam é a presença de  $\text{Fe}^{3+}$  como o único cátion na estrutura. Cada célula unitária (cúbica) contém uma média de 32 íons  $\text{O}^{2-}$ , 21,33 íons  $\text{Fe}^{3+}$  e 2,66 vacâncias, sendo que os cátions estão distribuídos em 8 sítios tetraédricos e 16 octaédricos. As vacâncias estão localizadas apenas nos sítios octaédricos (Karunakaran e Senthilvelan, 2006).

Uma técnica tipicamente usada para diferenciar estes dois óxidos é a espectroscopia Mössbauer, já que a difratometria de raios-x não é capaz de diferenciar tais óxidos, visto que os espectros obtidos e os parâmetros hiperfinos (obtidos pela espectroscopia Mössbauer) destes dois óxidos são muito diferentes (Figura 7) (Janot e Guérard, 2002).

**Figura 7** - Espectros Mössbauer da maghemita e magnetita.



**Fonte:** Adaptado de Janot e Guérard (2002).

Ambas exibem comportamento ferromagnético, porém a maghemita tem uma magnetização de saturação levemente menor comparada à magnetita. As diferenças em

suas respostas magnéticas são devido à interação entre as duas sub-redes, compostas pelos sítios tetraédricos e octaédricos. A vantagem da maghemita sobre a magnetita é a sua alta estabilidade térmica e química. Devido à estabilidade e à biocompatibilidade, a maghemita é usada em uma variedade de aplicações biomédicas e tecnológicas (Drofenik, Kristl *et al.*, 2008).

As morfologias mais comuns para as partículas de maghemita são cubos ou bastões, porém, normalmente, quando obtida a partir de transformação no estado sólido, a maghemita mantém a morfologia de seu precursor. São também relatadas partículas de maghemita elipsóides, esféricas, e tubos (Cornell e Schwertmann, 2003; Itoh e Sugimoto, 2003; Liu, Fu *et al.*, 2006; Roy e Bhattacharya, 2012).

As principais aplicações das nanopartículas de maghemita são decorrentes de suas propriedades magnéticas. Podemos destacar a utilização desta nas áreas biomédica, em dispositivos de armazenamento de dados ou de energia, para remoção de poluentes, entre outras. Em relação à aplicação de nanopartículas de maghemita para remoção de poluentes podemos citar: adsorção e fotocatalise na degradação de corantes (Afkhami, Saber-Tehrani *et al.*, 2010; Madrakian, Afkhami *et al.*, 2011; Yu, Zhao *et al.*, 2013), adsorção de Cr(VI), Se(VI), As(V) e redução a formas menos tóxicas destes metais (Wang e Lo, 2009; An, Liang *et al.*, 2011; Baikousi, Bourlinos *et al.*, 2012; Chowdhury, Yanful *et al.*, 2012) e ainda pode ser utilizado como parte integrante de coagulantes na remoção de contaminantes em águas (Jiang, Wang *et al.*, 2010; Li, Wang *et al.*, 2010; Wan, Shen *et al.*, 2011; Zhao, Xi *et al.*, 2012).

Há uma variedade de maneiras para preparar nanopartículas de maghemita, tais como a co-precipitação (Lu, Salabas *et al.*, 2007), síntese por microemulsão (Mahmoudi, Sant *et al.*, 2011; Okoli, Sanchez-Dominguez *et al.*, 2012), método hidrotérmico (Wu, He *et al.*, 2008; Mahmoudi, Sant *et al.*, 2011), decomposição térmica (Wu, He *et al.*, 2008), sonoquímico (Wu, He *et al.*, 2008; Mahmoudi, Sant *et al.*, 2011), método Pechini (Sanyal e Eriksson, 2012) e síntese pelo método sol-gel, os quais serão detalhados a seguir.

### 3.3.2 Métodos de Obtenção de Nanopartículas de Óxidos de Ferro

Nas últimas décadas, grandes esforços têm sido dedicados à síntese de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro, devido ao seu potencial de aplicação em diversas áreas, sendo que a aplicação bem sucedida de tais nanopartículas em diversos campos é altamente dependente de sua estabilidade em diferentes condições. Além

disso, diferentes formas de nanocristais podem ser obtidas, a partir da variação das condições de reação (Park, Joo *et al.*, 2007; Varanda, Júnior *et al.*, 2011).

### 3.3.2.1 Co-precipitação

A síntese por co-precipitação é um método fácil e conveniente para a obtenção de nanopartículas de óxido de ferro como  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . O controle morfológico, tamanho e forma, e a composição química das nanopartículas dependem muito do precursor metálico utilizado, da proporção dos reagentes, da temperatura da reação, do valor de pH e da força iônica do meio (Lu, Salabas *et al.*, 2007). Com esta síntese, uma vez que as condições estejam otimizadas, a qualidade das nanopartículas torna-se reprodutível. Porém as principais desvantagens deste método são a necessidade de controle de pH, uso de atmosfera inerte, e a obtenção de materiais com larga distribuição de tamanho (Heck, Taffarel *et al.*, 2005; Wu, He *et al.*, 2008).

### 3.3.2.2 Microemulsão

O método da microemulsão (água em óleo), que usa gotículas de água como nanoreatores em uma fase orgânica contínua na presença de moléculas de surfactante é relatado como sendo um método de maior controle da etapa de crescimento de cristais. Neste método, precursores de ferro podem ser precipitados como óxidos de ferro na fase aquosa especificamente localizada dentro das micelas. O óxido de ferro não se precipita na fase orgânica, já que os precursores de ferro não são reativos nessa fase. O tamanho das nanopartículas pode ser controlado pelo tamanho das gotículas de água e pelos precursores utilizados. Pelo método da microemulsão podem-se obter magnetita e maghemita, com tamanhos desde 3 até 400 nm (Mahmoudi, Sant *et al.*, 2011; Okoli, Sanchez-Dominguez *et al.*, 2012).

### 3.3.2.3 Hidrotérmico

Outro método, também bastante utilizado para obtenção de óxido de ferro nanoparticulado, é o hidrotérmico. Por este método, precursores de ferro em meio aquoso, na presença ou não de surfactantes são aquecidos a altas temperaturas e pressão em autoclave, podendo-se utilizar também radiações de microondas. Os óxidos de ferro obtidos por este método são altamente cristalinos, com tamanhos abaixo de 100 nm, sendo possível a obtenção de diferentes morfologias, como nanocubos e esferas ocas.

As principais desvantagens deste método são os altos valores de temperatura e pressão necessários para a síntese (Wu, He *et al.*, 2008; Mahmoudi, Sant *et al.*, 2011).

#### 3.3.2.4 Decomposição térmica

O método da decomposição térmica baseia-se na obtenção de óxidos de ferro pela decomposição de precursores do metal em solução orgânica, seguido pela oxidação deste, levando assim à formação de nanopartículas monodispersas, com poucos defeitos cristalinos. Dependendo do precursor utilizado e de outros agentes oxidantes presentes em solução, pode-se obter magnetita ou maghemita com tamanhos inferiores a 20 nm. Apesar das vantagens, como obtenção de materiais monodispersos e de tamanho reduzido, os produtos obtidos por este método são solúveis apenas em solventes não polares, inviabilizando a utilização destas em aplicações biomédicas (Wu, He *et al.*, 2008).

#### 3.3.2.5 Sonoquímico

Um recente desenvolvimento na síntese de óxidos de ferro é o método sonoquímico. Neste processo, a ultrasonicação de alta energia ocasiona cavitação acústica, formando pontos localizados de calor com temperatura de até 5000 K e pressão de 1800 atm. Em altas temperaturas, podem ocorrer o colapso implosivo de bolhas e a formação e crescimento de núcleos de óxido de ferro. Nanopartículas monodispersas de uma ampla variedade de morfologias podem ser obtidas por este método. Porém, para isso é necessário que a síntese seja realizada em larga escala (Wu, He *et al.*, 2008; Mahmoudi, Sant *et al.*, 2011).

#### 3.3.2.6 Pechini

Uma rota de síntese bastante comum para obtenção de óxidos nanoparticulado é o método Pechini, também conhecido como método dos precursores poliméricos. Este método pode apresentar algumas desvantagens, como o alto custo de alguns reagentes e a formação de pós aglomerados. O processo consiste na dissolução de um sal metálico em água, a aproximadamente 70°C, seguindo-se da adição de ácido cítrico e etilenoglicol, ocorrendo uma reação de esterificação. Após secagem e calcinação, obtêm-se os óxidos nanoparticulados (Sanyal e Eriksson, 2012).



### 3.3.2.7 Sol-gel

Outro método muito importante na síntese de óxidos de ferro é o sol-gel. Neste processo, partindo-se de precursores moleculares, como alcóxidos metálicos ou sais inorgânicos, obtém-se um esqueleto de óxido por meio de reações de hidrólise e polimerização a baixas temperaturas, o qual permite a síntese de fases metaestáveis de óxido (Cervantes e Luisa, 2012).

O método sol-gel apresenta diversas vantagens, como a utilização de precursores mais baratos que os precursores alcóxidos (excessivamente caros) e processo de preparação simples, resultando em partículas nanométricas com distribuição uniforme de tamanho (Hwang, Wu *et al.*, 2004; Feng, Liu *et al.*, 2011; Liu, Xu *et al.*, 2011). No entanto as principais desvantagens deste método são a utilização de solventes orgânicos e o fato do processo ser desenvolvido em diversas etapas, tornando-se demorado e custoso (Cervantes e Luisa, 2012). Sendo assim, algumas pesquisas vêm sendo desenvolvidas a fim de modificar o método sol gel de forma a reduzir o tempo de reação, reduzir o número de etapas no processo, e dispensar a utilização de solventes orgânicos, como por exemplo, com a utilização direta de polímeros solúveis em água, dispensando a etapa de polimerização (Fernandes, Silva *et al.*, 2009; Fernandes, Winkler Hechenleitner *et al.*, 2009; Silva, De Oliveira *et al.*, 2013).

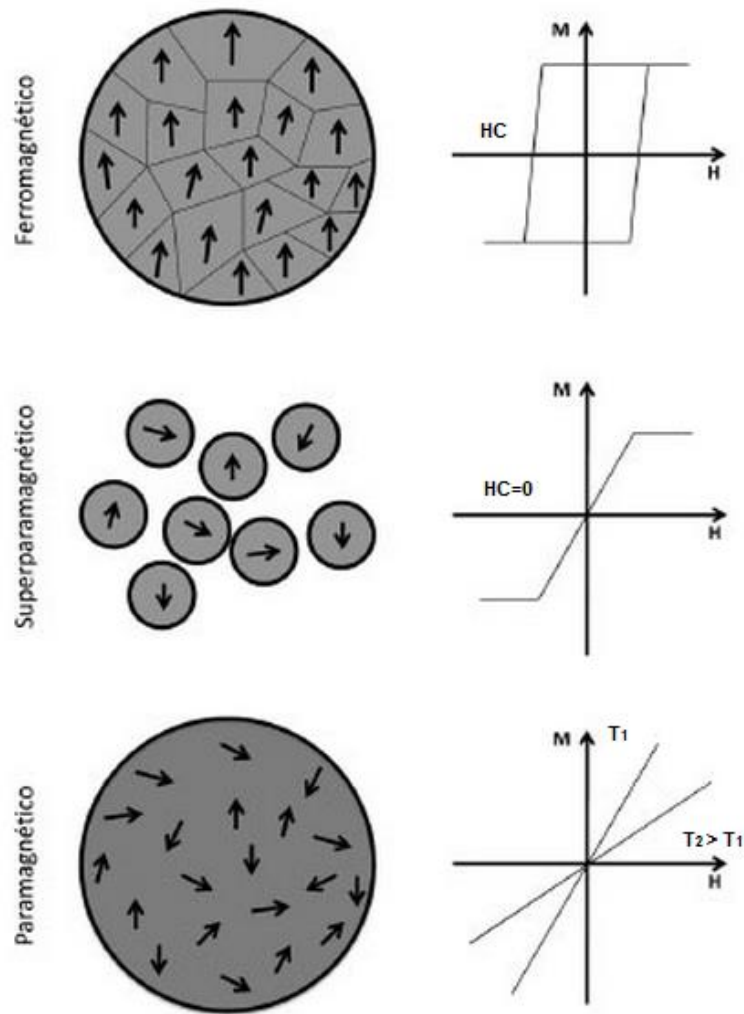
### 3.3.3 Comportamento Magnético

Os materiais magnéticos são geralmente classificados com base na sua susceptibilidade magnética que é definida como a razão entre a magnetização induzida e o campo magnético aplicado. O átomo de ferro tem um momento magnético muito forte como resultado de quatro elétrons desemparelhados no seu orbital 3d, Por outro lado, quando os cristais são formados a partir de átomos de ferro, vários estados magnéticos podem surgir (Teja e Koh, 2009). Nanopartículas magnéticas de óxido de ferro podem ser divididas em três classes principais: paramagnéticas, superparamagnéticas e ferromagnéticas (Figura 8) (Kumar, 2009).

Um material diz-se estar no estado paramagnético quando na ausência de campo magnético externo, as orientações dos momentos atômicos são aleatórios, de maneira que o material não possui nenhuma magnetização resultante. Estes dipolos atômicos são livres para rotacionarem e quando se aplica um campo magnético externo, estes se

alinham preferencialmente com este campo aplicado, resultando no paramagnetismo. (Callister, 2002; Faria, 2005).

Materiais ferromagnéticos, por outro lado, contêm elétrons desemparelhados, mas ao contrário dos elétrons desemparelhados em materiais paramagnéticos, estes são dispostos em domínios que consistem de muitos íons e átomos, ao passo que cada domínio é um único dipolo magnético com dimensões inferiores a 100 nm. Os dipolos magnéticos dos compostos ferromagnéticos são igualmente organizados em direções aleatórias, no entanto, quando um campo magnético é aplicado, estas giram na direção do campo aplicado, e permanecem alinhados mesmo na ausência do campo magnético. Uma vez que os materiais ferromagnéticos dependem da sua estrutura de domínio para permanecer magnetizados, mesmo na ausência de um campo aplicado, quando o tamanho da partícula é menor do que o tamanho de um domínio magnético (da ordem das dezenas de nanômetros) as suas propriedades sofrem uma alteração significativa. As nanopartículas magnéticas deste tamanho são identificadas como sendo superparamagnéticas, pois, embora os seus dipolos se alinhem paralelamente a um campo magnético aplicado, a energia térmica ambiente é suficiente para desorganizar espontaneamente a direção da sua magnetização, na ausência de campo magnético aplicado (Lu, Salabas *et al.*, 2007; Kumar, 2009). Esta propriedade única faz com que as nanopartículas de óxido de ferro sejam candidatos para uma ampla gama de aplicações.

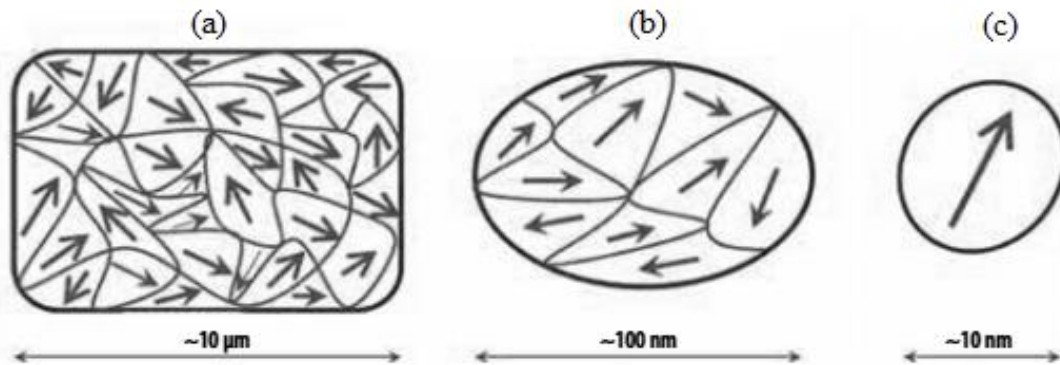
**Figura 8** - Diferentes tipos de comportamento magnético em materiais.

Fonte: Martins, Manuel A. e Trindade, Tito (2012).

### 3.3.3.1 Fenômeno Superparamagnético

Materiais ferromagnéticos macroscópicos possuem muitos domínios. Dentro de cada domínio, a magnetização assume valores de saturação, mas as direções da magnetização total de cada domínio não são necessariamente paralelas entre si. Quando materiais magnéticos macroscópicos (Figura 9 (a)) se quebram em multidomínios para minimizar a energia total, as partículas com dimensões muito reduzidas, que se ordenam magneticamente tendem a formar monodomínios (Figura 9 (c)), e as maiores (acima de certo diâmetro crítico) serão multidomínios (Figura 9 (b)). As propriedades magnéticas de um conjunto de partículas monodomínio são denominadas superparamagnéticas (Knobel, Nunes *et al.*, 2008).

**Figura 9** - Representação arbitrária das configurações magnéticas em materiais macroscópicos (a) divididos em multidomínios (b) e monodomínios (c).



**Fonte:** Adaptado de Francisquini, Schoenmaker *et al.* (2014).

Com a diminuição do tamanho de partícula abaixo de certo valor crítico, a formação de domínios torna-se energeticamente desfavorável e o domínio magnético pode coincidir com a nanopartícula magnética. Este tamanho crítico é característico da composição do material. Em uma partícula monodomínio, a mudança na orientação da magnetização ocorre através de uma rotação coerente dos spins, o que origina uma coercibilidade relativamente elevada. Se o tamanho de partícula do material ferromagnético for ainda mais reduzido, a energia de agitação térmica é suficiente para desalinhar a orientação da componente da magnetização, de tal forma que na ausência de um campo magnético externo a magnetização resultante é nula. Estes materiais não apresentam coercividade e comportam-se como paramagnéticos com um momento magnético clássico elevado (Klabunde e Richards, 2009; Martins, Manuel A e Trindade, Tito, 2012).

Este fenômeno é similar ao paramagnetismo nos materiais, já que a magnetização ocorre apenas na presença de campo magnético externo. Os dipolos dos átomos ou moléculas dos materiais paramagnéticos se alinham na direção do campo magnético externo e perdem o alinhamento quando este é removido. Entretanto, em contraste ao paramagnetismo, o superparamagnetismo refere-se ao alinhamento e flutuação térmica de nanopartículas, ao invés de dipolos individuais de átomos ou moléculas (Birdi, 2008; Schmid, 2011).

As nanopartículas superparamagnéticas apresentam magnetização quase instantânea sob a ação de campo magnético externo, possibilitando a rápida e precisa movimentação e posicionamento das nanopartículas, por meio do uso de campo

magnético externo, característica que faz com que essas nanopartículas sejam objetos de extremo interesse para aplicações em diversas áreas (Birdi, 2008).

### 3.3.4 Funcionalização do Óxido de Ferro

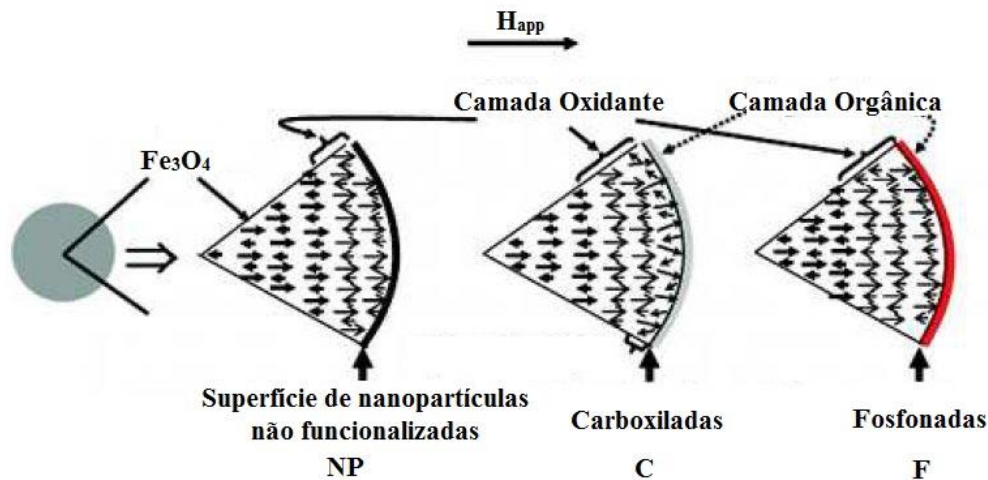
O termo funcionalização, comum em nanotecnologia, refere-se à execução de algumas funções químicas ou biológicas, através da projeção e manipulação desses materiais, de forma controlada e pré-determinada permitindo uma extensa faixa de aplicações (Ferreira e Rangel, 2009). Estes materiais podem ser funcionalizados com diferentes grupos químicos para aumentar a sua afinidade/seletividade para um determinado composto (Ferreira e Rangel, 2009; Guo, Ma *et al.*, 2013 ).

Os materiais funcionalizados como os nanocristais, as nanopartículas, os nanofios, as nanofitas, os nanotubos e os nanocompósitos possuem potencial de aplicação em catálise, na síntese de colóides, em processos fotoquímicos, no desenvolvimento de sensores e dispositivos eletrônicos, em aplicações médicas, na obtenção de novos fármacos e no controle ambiental (Ferreira e Rangel, 2009).

Diversos trabalhos estudam os efeitos da escala nanoscópica na magnetização, mas ainda há poucos estudos sobre como os grupos funcionalizadores e o meio onde as nanopartículas se encontram e alteram seu comportamento magnético. Na literatura, encontram-se pesquisas relacionadas à funcionalização de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro para diversos fins com diferentes ligantes como polietilenoglicol e oleato de sódio (Kim, Mikhaylova *et al.*, 2003), ácido láurico (Pradhan, Giri *et al.*, 2007) e ácido oleico (Jain, Morales *et al.*, 2005; Zhang, He *et al.*, 2006; Maity e Agrawal, 2007; Zhu, Jiang *et al.*, 2011).

Daou, Grenèche *et al.* (2008) investigaram o efeito das interações de superfície inorgânica-orgânica sobre as propriedades estruturais e magnéticas de nanopartículas óxido de ferro funcionalizadas por grupos carboxilato e moléculas fosfonadas. A Figura 10, apresenta a representação da superfície de nanopartículas não funcionalizadas (NP), carboxiladas (C) e fosfonadas (P) na presença de um campo magnético aplicado.

**Figura 10** - Representação da superfície de nanopartículas não funcionalizadas (NP), carboxiladas (C) e fosfonadas (P) na presença de um campo magnético aplicado.



Fonte: Adaptado de Daou, Grenèche *et al.* (2008).

Como resultado, observaram que o grupo carboxilato diminui a magnetização de saturação da partícula, enquanto que moléculas fosfonadas mantêm o ordenamento na camada superficial da partícula, preservando suas propriedades magnéticas. As propriedades magnéticas dependem, assim, do agente de funcionalização e das interações de superfície.

### 3.3.5 C/F Utilizando Nanopartículas Magnéticas de Óxido de Ferro

A C/F utilizando nanopartículas magnéticas tem tornado-se bastante promissora no tratamento de água, levando a uma maior eficiência de remoção de parâmetros físico-químicos e de compostos poluentes através de separação magnética (Ambashta e Sillanpää, 2010; Hatamie, Parham *et al.*, 2016; Zhang, Xiao *et al.*, 2017).

Além do desenvolvimento e melhoria do sistema de separação magnética, as pesquisas sobre a coagulação magnética são principalmente focadas nos seguintes aspectos (I) mistura de materiais magnéticos no processo de C/F convencional para produção de flocos magnéticos que podem ser separados rapidamente através de campo magnético; e (II) desenvolvimento de coagulantes magnéticos composto de materiais magnéticos em conjunto aos coagulantes tradicionais (Guo, Ma *et al.*, 2013).

Recentemente, coagulação utilizando nanopartículas de óxido de ferro magnéticas tem atraído a atenção de pesquisadores. Wan, Shen *et al.* (2011) em seu estudo compararam a eficácia da utilização do coagulante policloreto de alumínio

(PAC) em comparação a este combinado com nanopartículas de magnetita para tratamento de água residual. Os resultados mostraram que a turbidez da água residual foi significativamente reduzida pelo tratamento combinado (PAC + Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) quando aplicado o campo magnético. A turbidez residual de 179 NTU na ausência de campo magnético, pode ser reduzida para 23 NTU com aplicação de um campo magnético de 1000 G. A dosagem do PAC também pode ser reduzida em 83% quando combinada às nanopartículas, em comparação com o processo convencional onde utiliza-se apenas PAC como coagulante. Além disso, o método desenvolvido reduziu eficazmente a produção de lodo residual.

Li, Wang *et al.* (2010) utilizaram a combinação de magnetita com sulfato férrico polimérico no processo de C/F para remoção de arsênio. Os flocos magnéticos puderam ser removidos rapidamente e eficientemente por separação magnética aumentando significativamente a remoção de arsênio.

No estudo de Jiang, Wang *et al.* (2010), um coagulante composto por nanopartículas magnéticas (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) e cloreto poliférrico foi utilizado no tratamento de água contaminada por *Microcystis aeruginosa*. Os resultados mostraram que o coagulante composto em uma dosagem ótima de 14 mg.L<sup>-1</sup> pode alcançar 100% de remoção de *Microcystis aeruginosa* e 48% de UV<sub>254nm</sub> sob influência de campo magnético externo.

Nanopartículas de óxido de ferro associadas à proteína do coagulante natural MO foram utilizadas como coagulante no tratamento de águas superficiais e possibilitaram uma remoção de 90% da turbidez inicial utilizando sedimentação magnética (Okoli, Boutonnet *et al.*, 2012).

Um nano-ferrofluido (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+8NH<sub>4</sub>Cl) foi sintetizado para ser utilizado como coagulante no tratamento de água e este pode efetivamente remover 90% de metais pesados tais como Cd<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> e Cu<sup>2+</sup>; ainda, apresentou grande capacidade de remoção de turbidez (cerca de 90%), excelente eficiência antibacteriana (98% de remoção de coliformes termotolerantes), diminuição de DQO (cerca de 60%), além de apresentar fácil separação através de campo magnético externo (Hatamie, Parham *et al.*, 2016).

### 3.3.6 Técnicas de Caracterização

A seguir, serão brevemente explanadas as técnicas utilizadas neste trabalho para caracterização das nanopartículas de óxido de ferro e do coagulante magnético.

### 3.3.6.1 Difração de raios-X (DRX)

Difração de raios X é uma técnica analítica versátil e não destrutiva utilizada para caracterização de materiais. Esta fornece informações sobre estruturas, fases, textura, e outros parâmetros estruturais, tais como dimensão média de partículas, cristalinidade, tensão e defeitos do cristal (Padilha e Ambrozio Filho, 2004).

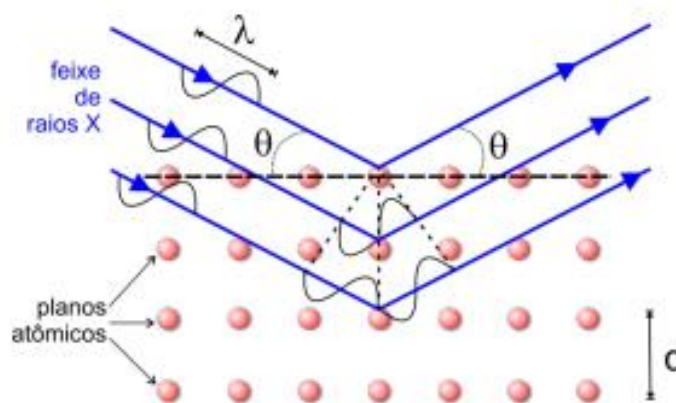
A DRX representa o fenômeno de interação entre o feixe de raios-X incidente e os elétrons dos átomos que compõe um material, relacionado ao espalhamento coerente. A técnica consiste na incidência da radiação sobre um material onde os átomos estejam e na detecção do feixe difratado. Em materiais onde os átomos estejam arranjados periodicamente no espaço, característica das estruturas cristalinas, a difração de raios-X acontece nas direções de espalhamento que satisfazem a lei de Bragg (1).

Admitindo que um feixe monocromático de determinado comprimento de onda ( $\lambda$ ) incide sobre um cristal a um ângulo  $\theta$ , chamado ângulo de Bragg, tem-se:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad (1)$$

Onde,  $\theta$  corresponde ao ângulo medido entre o feixe incidente e determinados planos de cristal,  $d$  é a distância entre os planos de átomos e  $n$  a ordem da difração, como representado na Figura 11.

**Figura 11** - Figura esquemática da difração de raios X.



Fonte: Fontanive, Khalil *et al.* (2014).



O instrumento tradicional de medida é o difratômetro com análises pelo método do pó, no qual a detecção do feixe difratado é obtida segundo um arranjo geométrico conhecido como a geometria parafocal Bragg-Brentano, que habilita a obtenção do ângulo  $2\theta$  (Bish e Post, 1989; Padilha e Ambrozio Filho, 2004).

As intensidades obtidas em ângulos  $2\theta$ , representadas através dos picos nos difratogramas, correspondem à difração do feixe incidente por um determinado conjunto de planos do cristal, que possuem mesma distância interplanar, cada qual com índices de Miller  $hkl$  (reflexões  $hkl$ ) (Bish e Post, 1989).

Por meio dos difratogramas de raios-X, pode-se estimar o diâmetro médio dos cristalitos ( $d$ ), utilizando a equação de Scherrer (2).

$$d = \frac{0,89\lambda}{(B\cos\theta_B)} \quad (2)$$

Onde 0,89 é a constante relacionada a aproximação de forma esférica,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação,  $B$  é a largura do pico à meia altura e  $\theta_B$  o ângulo de Bragg (Koch, Ovid'ko *et al.*, 2007).

### 3.3.6.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

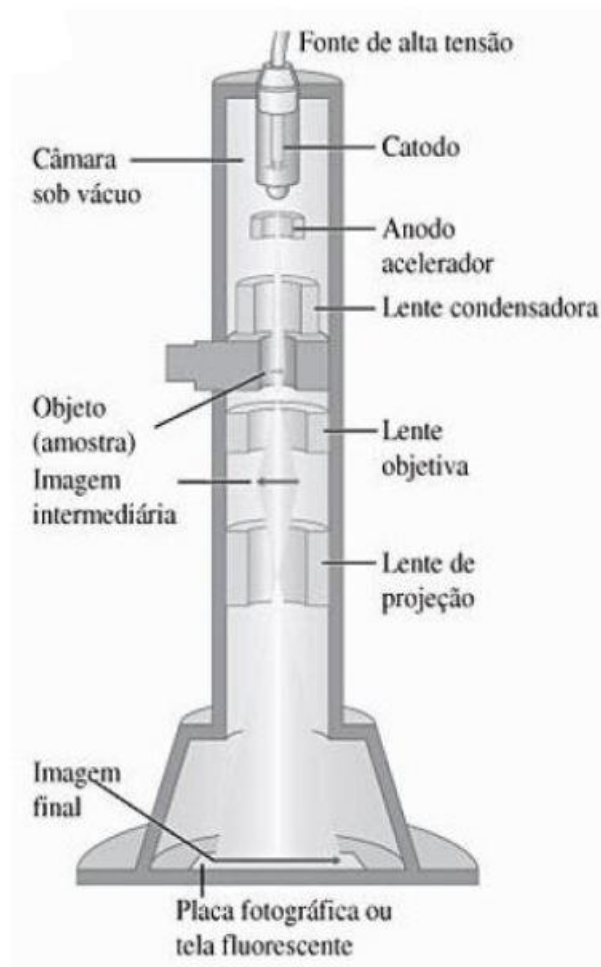
A microscopia eletrônica de transmissão (esquema apresentado na Figura 12) é uma importante técnica para determinar tamanho e forma de estruturas cristalinas e amorfas; inorgânicas e biológicas que baseia-se na transmissão de um feixe de elétrons através da amostra a ser analisada. O feixe de elétrons é direcionado para a amostra por meio das lentes do condensador. Os elétrons defletidos e não defletidos pela amostra são focados pela lente objetiva, dando origem a uma imagem intermediária. Esta imagem é ampliada pela lente magnética do projetor. A imagem é observada devido à existência de uma placa de metal revestida com uma camada fina de um pó fluorescente (detector) (Mannheimer, 2002; Williams e Carter, 2013).

A MET apresenta diferentes modos de funcionamento. Podemos trabalhar no modo de imagem ou no modo de difração. O modo de imagem mais usado é chamado campo claro (Figura 13 (a)), onde uma abertura é acionada no plano focal inferior da lente objetiva que permite a passagem apenas dos feixes diretos, não difratados. O outro modo que muitas vezes serve de complemento à imagem obtida em campo claro, é o modo em campo escuro (Figura 13(b)), onde o feixe direto é bloqueado pela abertura do

plano focal inferior enquanto que um ou mais feixes difratados passam pela lente objetiva (Mannheimer, 2002).

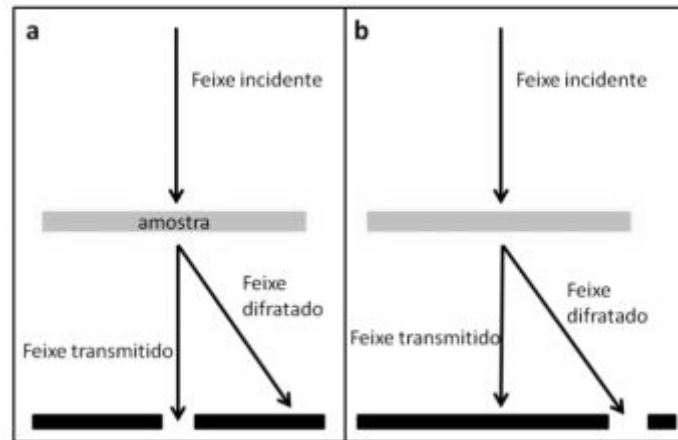
No modo de difração, o feixe de elétrons transmitido por uma amostra cristalina pode sofrer difração pelos planos paralelos ao feixe de elétrons incidentes. Assim um padrão de difração é produzido, fornecendo informação sobre a estrutura cristalina da amostra observada (Mannheimer, 2002).

**Figura 12** - Desenho esquemático de um microscópio eletrônico de transmissão com seus principais componentes.



Fonte: Young e Freedman (2008).

**Figura 13** - Esquema dos feixes coletados para formação da imagem (a) campo claro, (b) campo escuro.

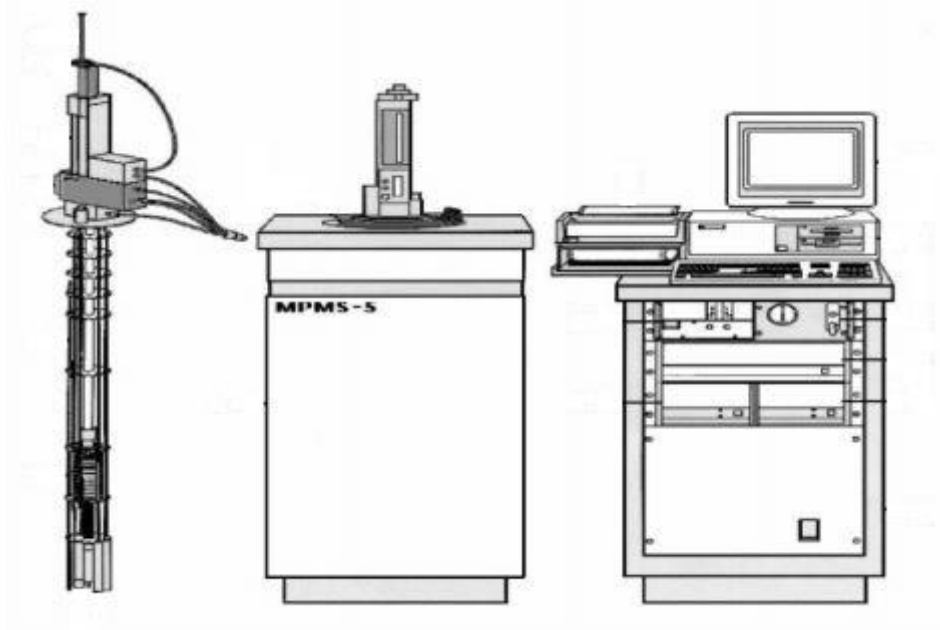


**Fonte:** Adaptado de Williams e Carter (2013).

### 3.3.6.3 Medidas de Magnetização

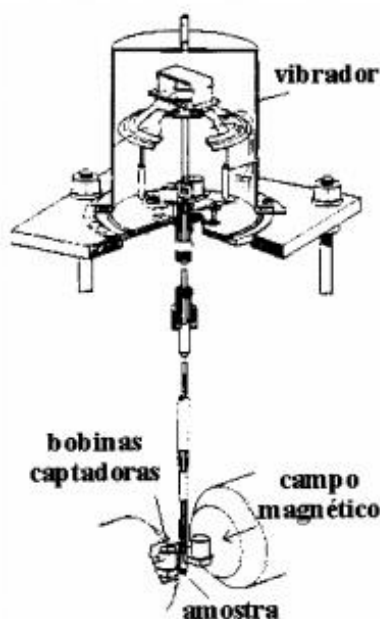
A intensidade de campo magnético e outras grandezas magnéticas podem ser mensuradas usando diferentes técnicas, porém, as mais comumente utilizadas no caso da determinação de propriedades magnéticas de óxidos de ferro são o magnetômetro de amostra vibrante e os magnetômetros que utilizam dispositivos supercondutores de interferência quântica (Superconducting Quantum Interference Device – SQUID) (Sampaio, Garcia *et al.*, 2000; Francisquini, Schoenmaker *et al.*, 2014).

O princípio de operação do SQUID (Figura 14) é baseado na quantização do fluxo magnético em um circuito supercondutor fechado e no efeito Josephson. Experimentalmente, o efeito Josephson se caracteriza por uma corrente crítica, abaixo da qual uma barreira potencial é supercondutora. No estado supercondutor o circuito apresenta resistência nula. Para um valor de corrente superior a corrente crítica, detecta-se uma tensão não nula. No SQUID, a corrente crítica é função do fluxo magnético aplicado, desta forma, estes dispositivos podem ser entendidos como conversores de extrema sensibilidade (de até  $10^{-9}$  emu) de variação de fluxo magnético em variação de corrente crítica, que são amplificadas e detectadas (Sampaio, Garcia *et al.*, 2000).

**Figura 14** - Ilustração do magnetômetro SQUID.

**Fonte:** Mcelfresh (1994).

O magnetômetro de amostra vibrante (Figura 15), caracteriza-se pela sua boa performance, baixo custo e simplicidade de funcionamento. A amostra é fixada na extremidade de uma haste rígida e um campo é aplicado sobre esta amostra, fazendo a amostra vibrar a uma determinada frequência, induzindo uma voltagem nas bobinas de detecção. A sensibilidade nesta técnica é de  $10^{-5}$  emu (Sampaio, Garcia *et al.*, 2000).

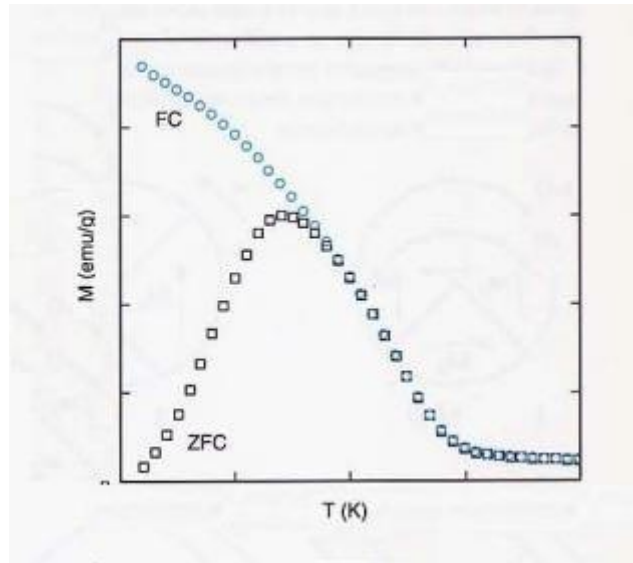
**Figura 15** - Diagrama do magnetômetro de amostra vibrante.

Fonte: Foner (1996).

As principais medidas realizadas por meio dessas técnicas são de magnetização em função da temperatura e magnetização em função do campo magnético aplicado.

As medidas de magnetização em função da temperatura normalmente são realizadas no regime (ZFC-FC) (do inglês zero field cooling/field cooling) (Figura 16) que são bastante úteis na caracterização de nanopartículas magnéticas. O procedimento ZFC consiste em resfriar a amostra em campo magnético nulo (zero) antes de iniciar as medidas. Nesse caso, as medidas são iniciadas em baixas temperaturas (por volta de 5 K) e terminam normalmente na temperatura ambiente. Já no procedimento FC, as medidas são realizadas resfriando a amostra na presença de um campo magnético. Iniciam-se em altas temperaturas e mede-se até a temperatura desejada, normalmente ~ 5 K. Por meio desta técnica, pode-se avaliar então o comportamento da magnetização de um material com a variação da temperatura, estudando-se suas transições magnéticas, como temperatura de Morin, Curie e Néel, além da temperatura de bloqueio de partículas superparamagnéticas (Francisquini, Schoenmaker *et al.*, 2014).

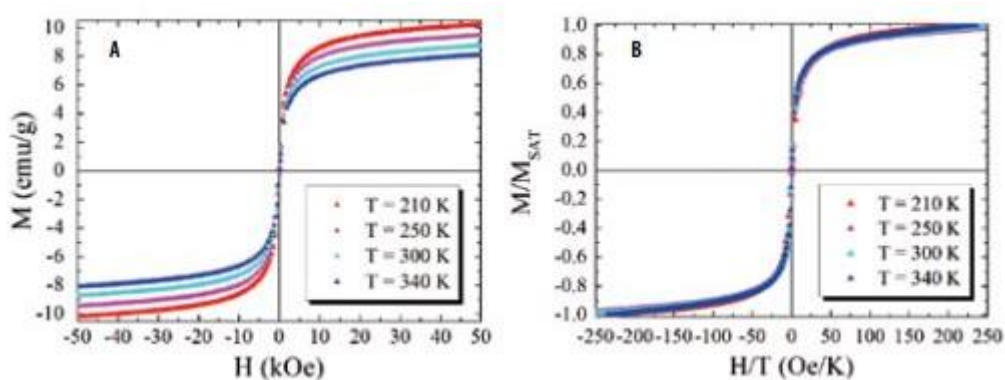
**Figura 16** - Esquema de uma curva típica de ZFC-FC magnetização (M) vs. temperatura (T).



**Fonte:** Adaptado de Mcelfresh (1994).

Já pela medida de magnetização em função do campo magnético aplicado (Figura 17) podem-se obter outros parâmetros magnéticos como coercividade, magnetização de saturação, magnetização remanescente, além de se estabelecer o tipo de comportamento magnético do material (Callister, 2002).

**Figura 17** - (A) Medidas de magnetização em função do campo magnético em várias temperaturas acima de  $T_B$  (B) Colapso das curvas normalizadas,  $M/M_{SAT}$  vs.  $H/T$ , em uma única curva universal indicando um comportamento superparamagnético.



**Fonte:** Francisquini, Schoenmaker *et al.* (2014).

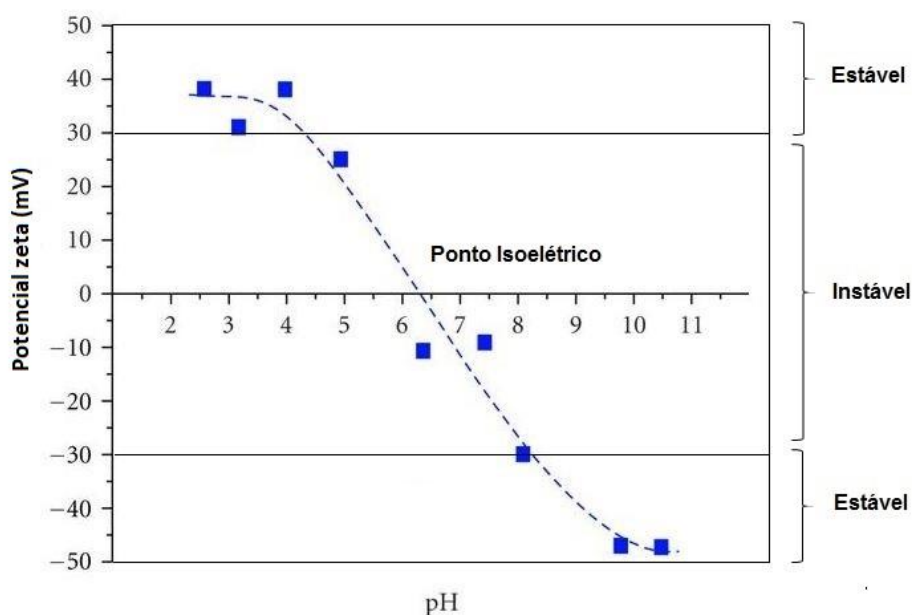
### 3.3.6.4 Potencial Zeta

As nanopartículas, em contato com a água adquirem uma carga elétrica superficial. Esta carga superficial afeta a distribuição de íons da solução na sua vizinhança, que por sua vez vai levar ao aumento da concentração de contra íons à sua volta, formando assim uma dupla camada elétrica na interface da partícula com o líquido. Esta camada é composta por duas regiões, uma região interna (onde os íons são fortemente ligados a superfície) e uma região externa (onde a distribuição dos íons é determinada pelo equilíbrio entre forças eletrostáticas e movimento térmico). O potencial nesta camada exterior decresce com o afastamento da partícula até atingir o valor nulo (potencial zero) (Morrison e Ross, 2002; Jiang, Oberdörster *et al.*, 2009).

Em um campo elétrico as nanopartículas e a camada interna vão mover-se em conjunto, causando um arrasto da camada externa. A área de interação entre a camada interna e externa vai sofrer forças contrárias levando ao rompimento das ligações, a qual se nomeia plano de quebra. O potencial zeta pode ser definido como a diferença entre potencial elétrico do plano de quebra e um ponto no fluido da suspensão longe da partícula (Morrison e Ross, 2002; Jiang, Oberdörster *et al.*, 2009).

O Potencial Zeta também apresenta variação em função do pH da solução que se deseja analisar, conforme é ilustrado na Figura 18.

**Figura 18** - Variação do Potencial Zeta em função do pH de uma solução.



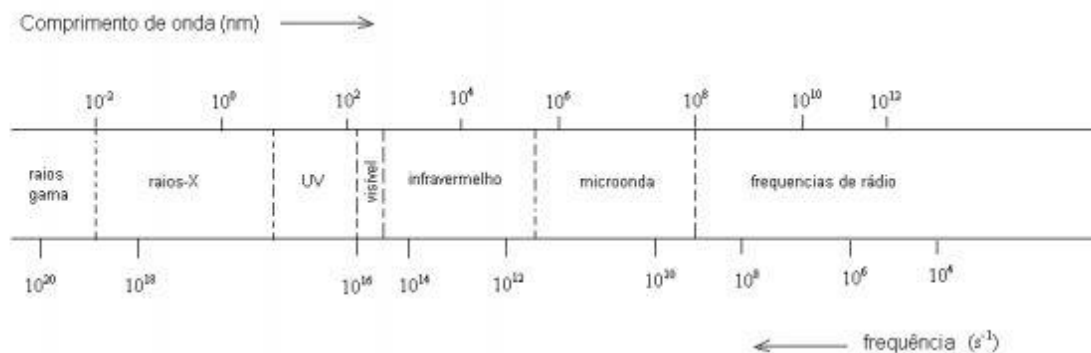
Fonte: Adaptado de Verhovšek, Veronovski *et al.* (2012).

### 3.3.6.5 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é uma ferramenta poderosa utilizada para a detecção e caracterização de diferentes tipos de moléculas. Espectros de FTIR são geralmente representados graficamente como a absorvância em função do número de onda ( $1/\text{comprimento de onda}$ ). Eles contêm picos de absorção nos números de onda que aparecem correspondentes a diferentes modos de vibrações dos átomos presentes nas moléculas da amostra. O número de onda de absorção depende da massa e da geometria relativa dos átomos. Os espectros de infravermelho contêm, portanto uma grande quantidade de informação sobre a estrutura química das moléculas (Derenne, Vandersleyen *et al.*, 2014).

A FTIR ocorre devido à interação da radiação, no caso infravermelho, com a matéria, e ocorre com o acoplamento do campo elétrico oscilante da vibração molecular e o da radiação incidente. A faixa de radiação do infravermelho, no espectro eletromagnético, ocorre na faixa entre o visível e microondas (Figura 19), sendo que a faixa de maior interesse se encontra na região de  $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$  (Forato, Filho *et al.*, 2010).

**Figura 19** - Representação esquemática do espectro eletromagnético.



**Fonte:** Forato, Filho *et al.* (2010).

Para que uma determinada molécula apresente absorção no infravermelho, suas vibrações moleculares devem resultar numa alteração do momento dipolar. As transições vibracionais normalmente observadas num espectro de infravermelho são conhecidas como transições fundamentais que geram as bandas fundamentais; elas ocorrem entre o nível fundamental vibracional da molécula e o seu primeiro estado



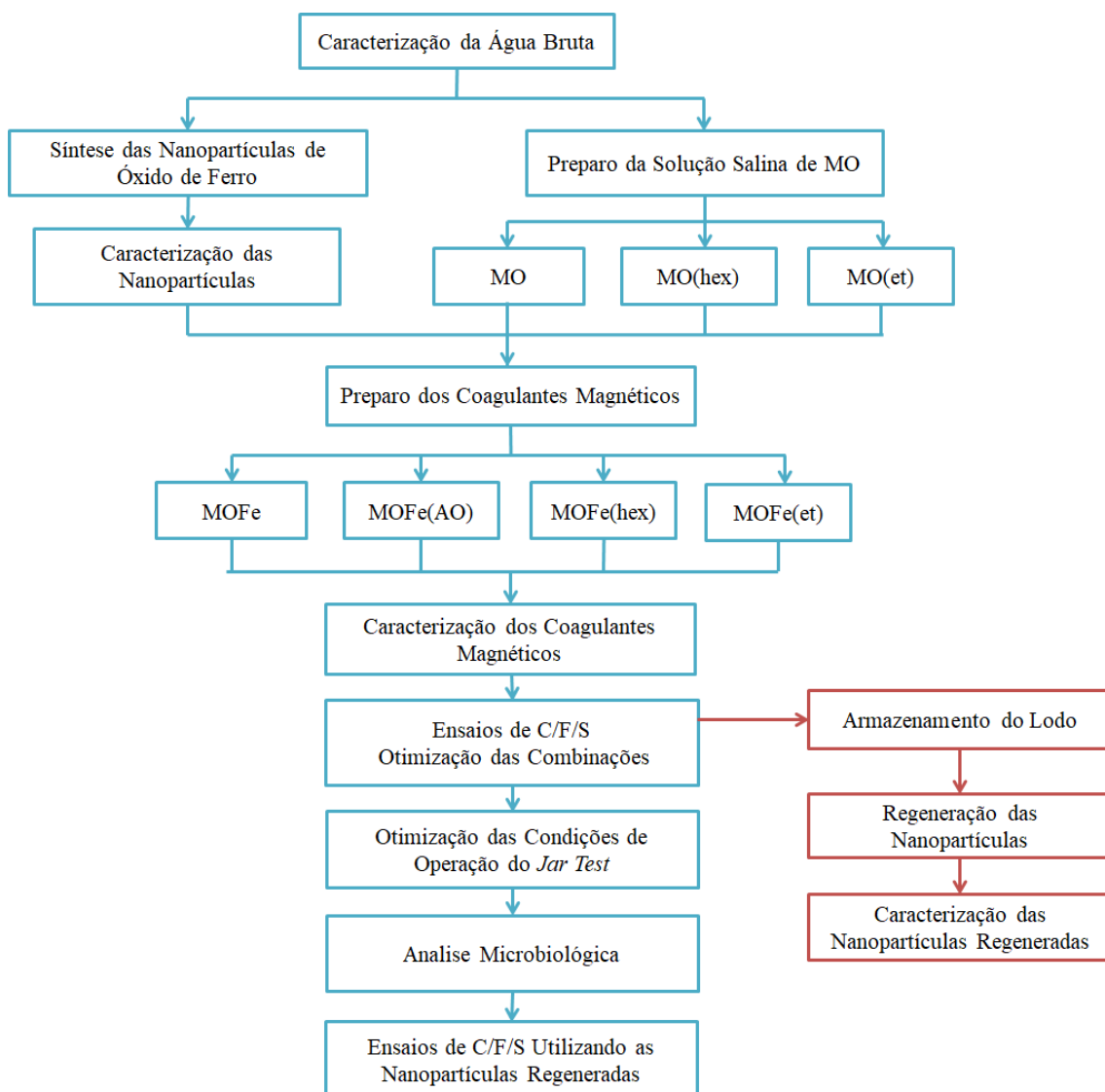
excitado. Além da banda fundamental existem ainda as bandas de sobreposição (overtone) (Forato, Filho *et al.*, 2010).

Os espectrômetros de FTIR utilizam o interferômetro de Michelson que é um arranjo que permite dividir um feixe de radiação, em dois e, então, recombiná-los de forma que as variações de intensidade do feixe de saída podem ser medidas por um detector como função da diferença de trajeto entre os dois feixes. O modelo consiste de dois espelhos planos perpendiculares, sendo um fixo, e outro movido a velocidade constante. Entre os dois espelhos há um divisor de feixe, onde a radiação da fonte externa pode ser parcialmente refletida no espelho fixo e parcialmente transmitida ao espelho móvel. Os feixes então retornam ao divisor de feixe, passam pela amostra e finalmente chegam ao detector. O interferograma resultante é digitalizado e transferido para um microcomputador. Com a transformada de Fourier desse sinal obtém-se o espectro de infravermelho, em absorbância/transmitância por número de ondas (Forato, Filho *et al.*, 2010).

#### 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo apresenta-se a metodologia, os equipamentos e materiais utilizados no desenvolvimento do estudo da C/F/S utilizando coagulantes magnéticos produzidos a partir de nanopartículas de óxido de ferro funcionalizadas pelos compostos presentes no extrato salino de sementes de MO em diferentes formas de preparo. O desenvolvimento do estudo e a avaliação dos resultados foram realizados como apresentado no fluxograma na Figura 20.

**Figura 20** - Fluxograma das etapas utilizadas no presente estudo.



Primeiramente realizou-se a coleta e caracterização da água bruta, feito isso sintetizou-se as nanopartículas de óxido de ferro e realizou-se a caracterização dessas.

Passou-se então para o preparo dos extratos salinos de sementes de MO na forma integral (MO) e sem óleo extraído por hexano (MO(hex)) e etanol (MO(et)).

Com as nanopartículas de óxido de ferro (maghemita) e as soluções salinas de MO prontas, iniciou-se o preparo das soluções coagulantes magnéticas, sendo estas denominadas de MOFe quando utilizado o extrato salino produzidos a partir de sementes de MO integral, MOFe(AO) quando utilizado o ácido oleico como agente compatibilizante, MOFe(hex) quando o extrato salino de sementes de MO utilizado foi preparado a partir de sementes desengorduradas por hexano e por último MOFe(et) preparado utilizando extrato salino de sementes de MO previamente desengorduras por etanol. As soluções coagulantes foram caracterizadas posteriormente.

Ensaio de C/F/S foram realizados para determinação do melhor coagulante, onde a avaliação foi feita em termos de eficiência de remoção dos parâmetros de qualidade cor aparente, turbidez e  $UV_{254nm}$ .

Tendo em vista a necessidade de otimização das condições de operação do *Jar Test* na etapa de C/F, um estudo foi realizado variando-se as condições de operação inicialmente adotadas.

Realizou-se o estudo cinético com intuito de avaliar o tempo de sedimentação necessário para obtenção das melhores remoções dos parâmetros avaliados.

Análises microbiológicas foram realizadas para avaliar o potencial bacteriológico dos coagulantes desenvolvidos.

Considerando a possibilidade de regeneração e reutilização das nanopartículas de óxido de ferro presentes de lodo resultante dos ensaios de C/F/S, este foi armazenado para posterior separação do material nanoparticulado, depois de separadas do lodo, as nanopartículas foram lavadas, refuncionalizadas e utilizadas em novos ensaios de C/F/S. As nanopartículas regeneradas foram caracterizadas. Cada uma das etapas do presente estudo será detalhada a seguir.

#### **4.1 Caracterização da Água Bruta**

Amostras de água bruta utilizadas foram provenientes do rio Pirapó, captada pela Companhia de Saneamento do Paraná (SANEPAR) de Maringá-PR cujas características estão presentes na Tabela 4.

**Tabela 4** - Caracterização da água bruta.

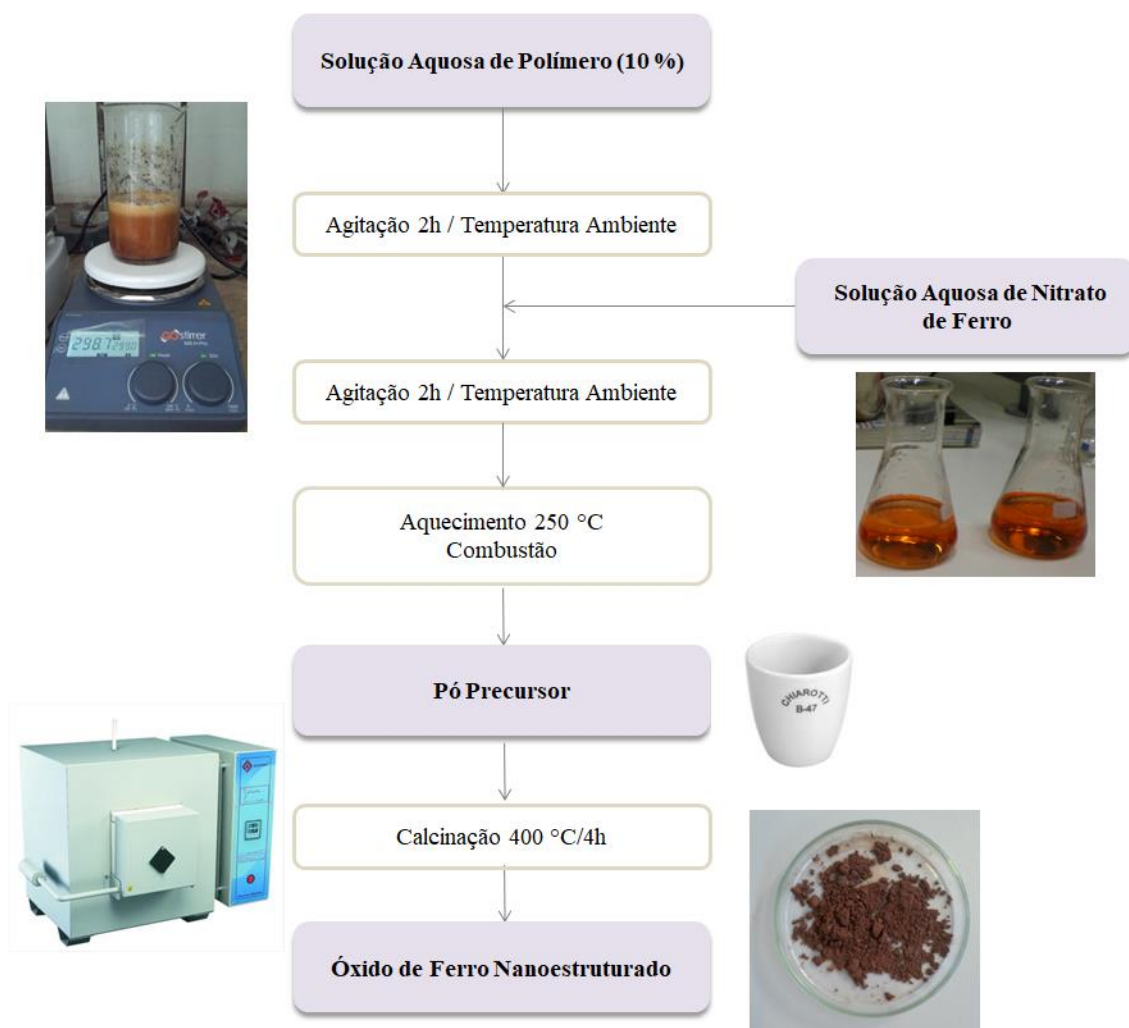
Parâmetros	Valores
Cor aparente (uH) <sup>(1)</sup>	280 ± 33,5
Turbidez (NTU)	80 ± 6,9
UV <sub>254nm</sub> (cm <sup>-1</sup> )	0,175 ± 0,04
pH	7,6 ± 0,32

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

Optou-se por trabalhar com água bruta com valores de turbidez inicial na faixa de 80 NTU, já que segundo dados obtidos na SANEPAR, a turbidez média anual nos últimos anos manteve-se em torno dessa média. Desta forma, justifica-se o desenvolvimento do trabalho considerando uma situação real em termos de água bruta, relacionada à cidade de Maringá. Além disso, considera-se uma turbidez relativamente baixa, sendo essa mais difícil de remover quando se trata da utilização coagulante natural MO (Muyibi e Evison, 1995; Muyibi e Okuofu, 1995), o que torna a aplicação dos coagulantes magnéticos propostos mais interessante.

#### 4.2 Síntese das Nanopartículas Superparamagnéticas de Óxido de Ferro

A síntese das nanopartículas de óxido de ferro foi realizada pelo método sol-gel modificado (Figura 21) (Silva, De Oliveira *et al.*, 2013). Neste método, uma solução de poliálcool vinílico (PVA; MM 146 000-180 000 88%-89% hidrolisado) (Sigma Aldrich) a 10 % foi agitada por 2 horas em temperatura ambiente e após adicionou-se a solução saturada de nitrato de ferro (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O) (Amresco), numa razão molar íon Fe: unidade monomérica do PVA de 1:18. Manteve-se a mistura sob agitação por 2 horas adicionais e então elevou-se a temperatura a 250°C para evaporação da água e queima do polímero, obtendo-se o pó precursor. Este material precursor foi calcinado a 400°C por 4 horas em mufla, obtendo-se assim o óxido de ferro nanoparticulado.

**Figura 21** - Esquema da síntese das nanopartículas de óxido de ferro.

#### 4.2.1 Caracterização das Nanopartículas Superparamagnéticas de Óxido de Ferro

Os materiais foram caracterizados por Difração de Raios-X, Microscopia Eletrônica de Transmissão e medidas magnéticas.

##### 4.2.1.1 Difração de Raios-X (DRX)

As nanopartículas de óxido de ferro foram caracterizadas por difratometria de raios-X (DRX) em um difratômetro Siemens D-5000 utilizando radiação monocromada de Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=1,54056\text{\AA}$ ). Os difratogramas foram obtidos entre  $2\theta= 10^\circ$  e  $90^\circ$ . O tamanho dos cristalitos foi estimado pela equação de Scherrer (2) (item 3.3.6.1 da revisão bibliográfica), utilizando o pico de difração (220), onde 0,89 é a constante relacionada a aproximação de forma esférica,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação

(0,154 nm),  $B$  é a largura do pico à meia altura e  $\theta_B$  o ângulo de Bragg (Koch, Ovid'ko *et al.*, 2007).

#### 4.2.1.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A morfologia das nanopartículas de óxido de ferro foram analisadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET), com um microscópio JEOL JEM-1400 de 120 kV. As amostras foram depositadas em porta-amostras de Cu recobertos com filme de carbono (CF200-Cu, EMS).

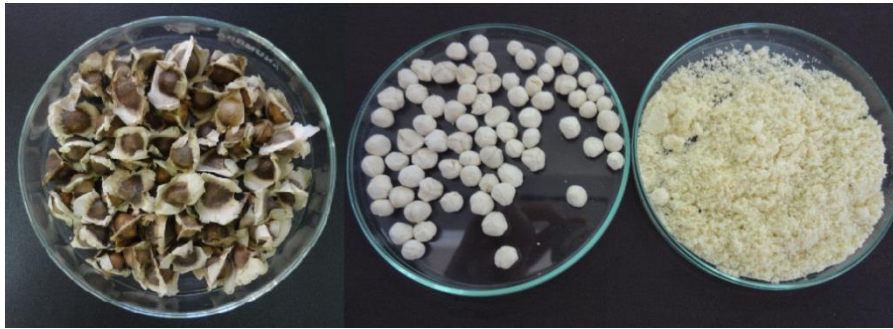
#### 4.2.1.3 Medidas de Magnetização

Medidas de magnetização em função da temperatura entre 5 e 300 K foram obtidas com um magnetômetro Quantum Design MPMS XL-7 SQUID. Nas medidas ZFC (zero field cooling), as amostras foram resfriadas de 300 K a 5 K, sem a presença de campo magnético aplicado. Após atingirem 5 K, aplicou-se um campo magnético e a magnetização foi medida durante a variação da temperatura até 300 K. Nas medidas FC, as amostras foram resfriadas a 5 K sob o mesmo campo magnético aplicado na ZFC. Após atingir 5 K, a magnetização foi medida em função da temperatura.

Já as medidas magnéticas obtidas em temperatura ambiente foram realizadas em um magnetômetro de amostra vibrante (VSM-2T, Lakeshore) através das curvas de magnetização ( $M$ ) em função do campo magnético aplicado ( $H$ ). Aproximadamente 20 mg das amostras em pó foram colocadas em um porta-amostra sendo então submetidas a análise. Parâmetros como magnetização de saturação, magnetização remanescente e coercividade foram mensurados sob a ação de um campo magnético aplicado de -20 kOe a 20 kOe.

### 4.3 Preparo das Sementes de MO

Foram utilizadas sementes maduras, provenientes da Universidade Federal de Sergipe (UFS), as quais foram removidas da vagem secas, descascadas manualmente e trituradas em liquidificador doméstico (Figura 22).

**Figura 22** - Sementes de MO, sementes de MO sem casca e sementes de MO trituradas.

#### 4.3.1 Extração do Óleo da Semente de MO pelo Método de Soxhlet – Obtenção da MO(hex)

Para a extração do óleo com solvente hexano pelo método de Soxhlet, 10 g de sementes foram trituradas em liquidificador, envolvidas em papel de filtro e colocadas em cartuchos de celulose, e estes alocados em extratores de Soxhlet, os quais foram adaptados a balões coletores previamente tarados. A trituração serviu para facilitar o processo de extração, pois garante uma maior superfície de contato com o solvente. O tempo de extração foi de 8 horas. As sementes de MO desengorduradas foram lavadas com água a 60°C, secas em estufa a 40°C e utilizadas posteriormente (Muyibi, Abbas *et al.*, 2003).

#### 4.3.2 Extração do Óleo da Semente de MO por Etanol - Obtenção da MO(et)

Sementes de MO descascadas foram trituradas até obter um pó fino em um liquidificador. O óleo foi removido através da mistura do pó em 95% de etanol (5-10% m/v) durante agitação por 30 min (Sánchez-Martín, Ghebremichael *et al.*, 2010). Os sólidos foram separados por centrifugação e secos a temperatura ambiente durante um período de 24 horas.

#### 4.3.3 Preparo da Solução Salina de MO

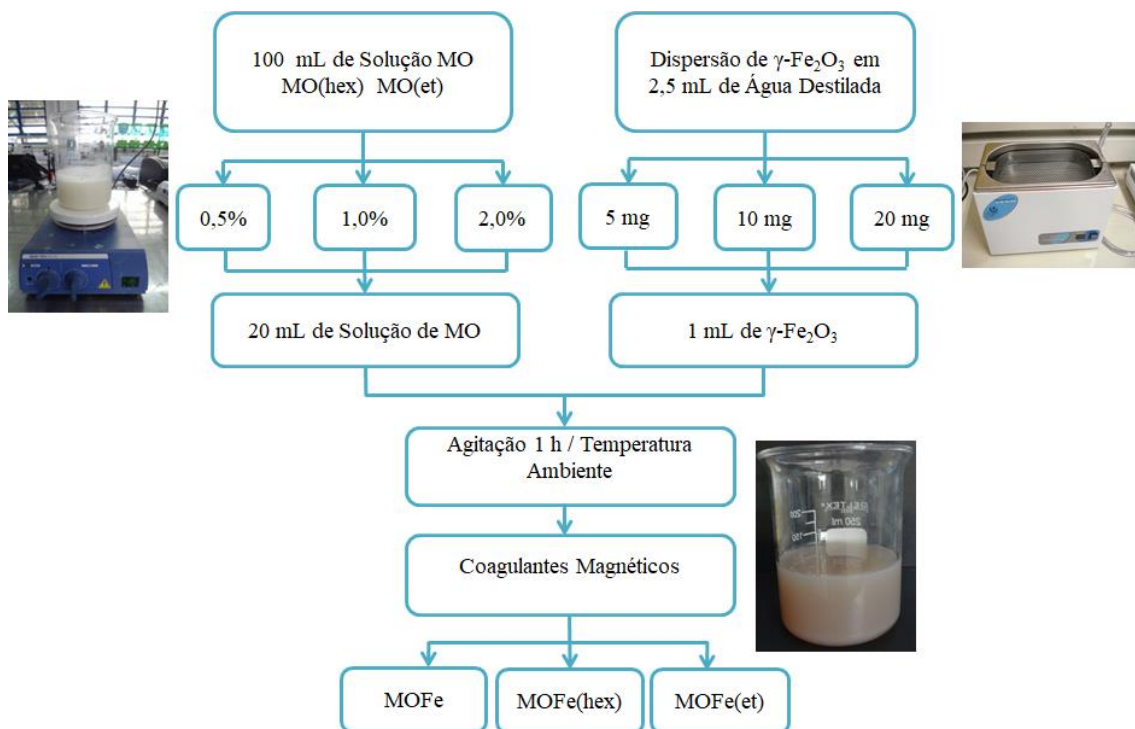
A partir da amostra seca, 0,5 g, 1,0 g e 2,0 g do pó de sementes de MO na forma integral e sem óleo extraído por hexano e etanol foram misturado à 100 mL da solução salina (NaCl – 1M) durante 30 min utilizando um agitador magnético e filtrados à vácuo em filtro qualitativo obtendo soluções de 0,5%, 1% e 2% (considerando a massa inicial utilizada) da fração solúvel em solução salina de sementes de MO (Madrona, Serpelloni

*et al.*, 2010). Em todas as soluções o princípio ativo da MO foi extraído por solução salina a qual foi escolhida por ser um método eficiente onde a extração se dá por um mecanismo denominado *salting-out* que causa a precipitação de proteína em solução por altas concentrações de sais, aumentando a força iônica e a solubilidade dos componentes ativos melhorando desta forma a capacidade coagulante das sementes de MO (Okuda, Baes *et al.*, 2001).

#### 4.4 Preparo dos Coagulantes Magnéticos

Foram adicionadas 20 mL da solução salina de MO a 1 mL da dispersão óxido de ferro a qual foi preparada misturando diferentes concentrações de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (5 mg, 10 mg e 20 mg) em 2,5 mL de água destilada e homogeneizada em banho de ultrassom durante 15 min. A mistura (solução de MO + óxido de ferro) denominada de MOFe (quando utilizada a MO na forma integral), MOFe(et) (quando utilizada a MO sem óleo extraída por etanol) e MOFe(hex) (quando utilizada a MO sem óleo extraída por hexano) foi então agitada em temperatura ambiente por um período de uma hora para posterior utilização (Figura 23).

**Figura 23** - Fluxograma de preparo dos coagulantes magnéticos MOFe, MOFe(hex) e MOFe(et).

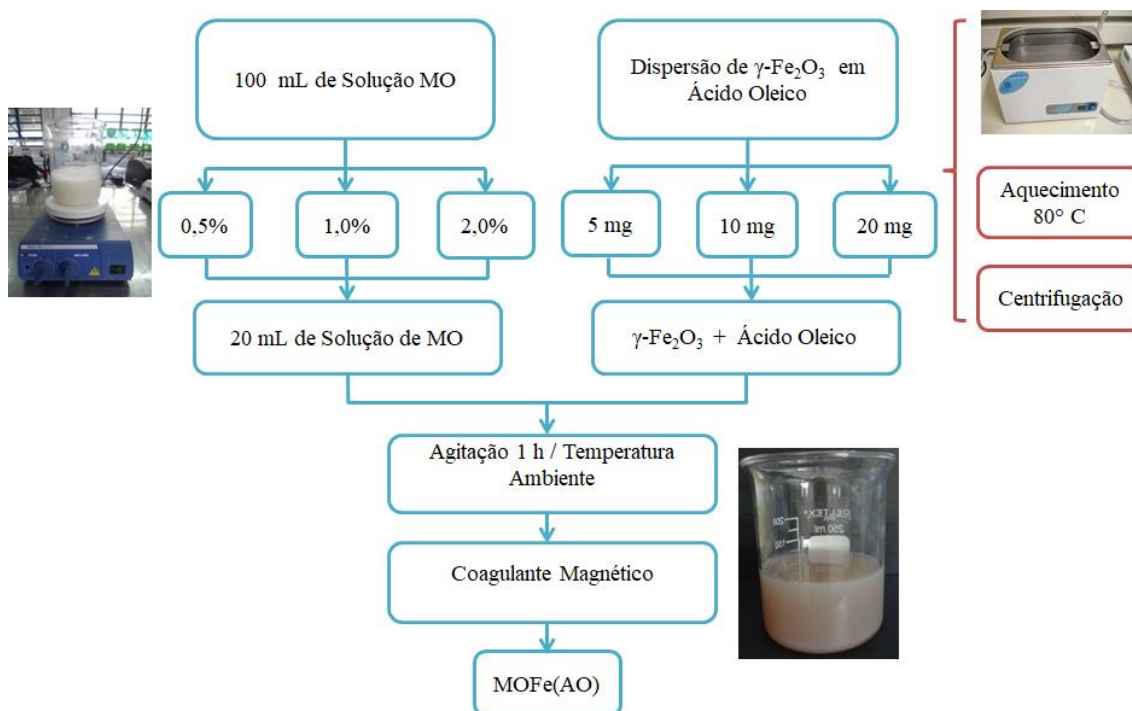




Foi também avaliada a influência da pré-funcionalização das nanopartículas de óxido de ferro com ácido oleico antes da funcionalização do óxido pela solução de MO.

Para o preparo do coagulante denominado MOFe(AO) (solução de MO + óxido de ferro + ácido oleico) foram adicionados 20 mL da solução salina de MO na dispersão de óxido de ferro cujo preparo foi feito misturando diferentes concentrações de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (5 mg, 10 mg e 20 mg) em ácido oleico, sendo agitada em aparelho de ultrassom por um período de 5 min e posteriormente aquecida a 80 °C durante 20 min. Esta dispersão foi então centrifugada para retirada do excesso de ácido oleico e utilizou-se o residual. A mistura (solução MO + óxido de ferro + ácido oleico) foi então agitada em temperatura ambiente por um período de uma hora para posterior utilização (Figura 24).

**Figura 24** - Fluxograma de preparo do coagulante magnético MOFe(AO).



As diferentes concentrações de MO e  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  utilizada para elaboração de todos os coagulantes foram combinadas e uma letra foi determinada para cada diferente combinação como representadas na Tabela 5. A avaliação da melhor combinação foi feita em termos de eficiência de remoção dos parâmetros de qualidade cor aparente, turbidez e  $\text{UV}_{254\text{nm}}$ .

**Tabela 5** - Combinação de quantidades de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e MO e suas letras representativas.

	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mg) <sup>1</sup>	MO (%) <sup>2</sup>	MO(hex) (%) <sup>2</sup>	MO(et) (%) <sup>2</sup>
<b>A</b>	0	0	0	0
<b>B</b>	0	0,5	0,5	0,5
<b>C</b>	0	1	1	1
<b>D</b>	0	2	2	2
<b>E</b>	5	0	0	0
<b>F</b>	5	0,5	0,5	0,5
<b>G</b>	5	1	1	1
<b>H</b>	5	2	2	2
<b>I</b>	10	0	0	0
<b>J</b>	10	0,5	0,5	0,5
<b>K</b>	10	1	1	1
<b>L</b>	10	2	2	2
<b>M</b>	20	0	0	0
<b>N</b>	20	0,5	0,5	0,5
<b>O</b>	20	1	1	1
<b>P</b>	20	2	2	2

<sup>1</sup> Massa inicial de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na solução de dispersão inicial

<sup>2</sup> Concentração inicial de MO na solução salina

#### 4.4.1 Caracterização do Coagulante Magnético

Os coagulantes magnéticos foram caracterizados por potencial zeta, FTIR e medidas magnéticas.

##### 4.4.1.1 Potencial Zeta

O potencial zeta foi analisado variando-se os valores de pH (2 à 12). Para leitura utiliza-se uma dispersão de luz eletroforética (DLE), que determina o movimento eletroforético das partículas carregadas sob um campo elétrico aplicado a partir do deslocamento de Doppler da luz dispersa em equipamento Beckman Coulter Delsa (TM) Nano Zeta Potential and Submicron Particle Size Analyzer utilizando o software Particle Analyzer Delsa Nano UI versão 3.73. Este parâmetro é medido em mV (milivolt).

#### 4.4.1.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

O material foi também caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) na forma de pastilhas de KBr contendo aproximadamente 1% de amostra utilizando um espectrômetro de FTIR-BOMEN 100 com 21 scans/min e resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ .

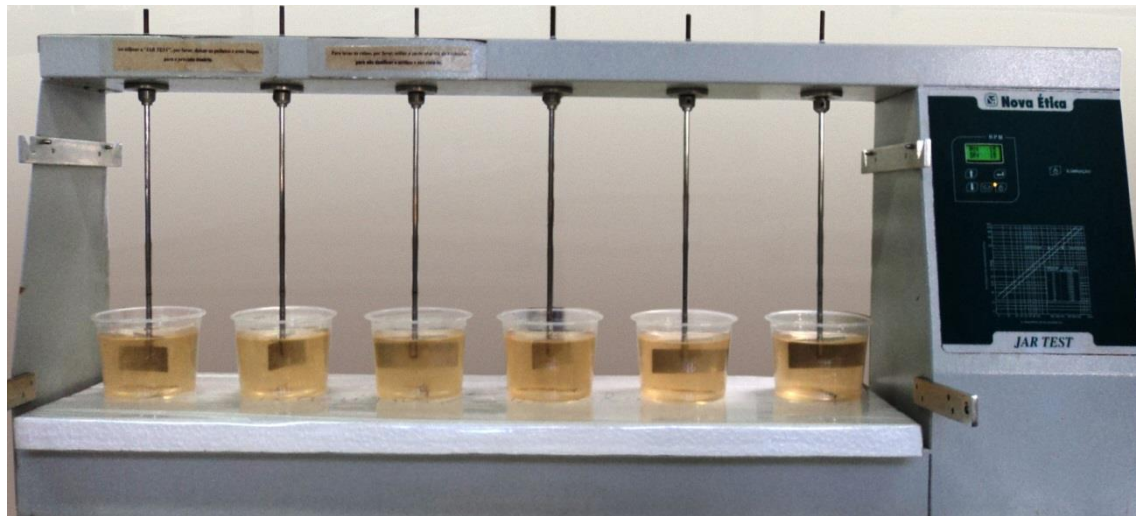
Para a caracterização das amostras da fração solúvel do extrato salino da MO e do coagulante natural as soluções foram centrifugadas, secas e então utilizadas para produção das pastilhas de KBr.

#### 4.4.1.3 Medidas de magnetização

O comportamento magnético dos coagulantes foi investigado a partir das medidas magnéticas obtidas por um magnetômetro VSM (Lakeshore) através das curvas de magnetização (M) em função do campo magnético aplicado (H). Aproximadamente 20 mg das amostras em pó foram colocadas em um porta-amostra sendo então submetidas a análise. Parâmetros como magnetização de saturação, magnetização remanescente e coercividade foram mensurados em temperatura ambiente sob a ação de um campo magnético aplicado de -15 kOe a 15 kOe.

### 4.5 Ensaio em *Jar Test*

Os ensaios de C/F/S foram realizados em equipamento de Teste de Jarros (*Jar Test*) da Nova Ética - Modelo 218 LDB (Figura 25). A agitação foi proporcionada por agitadores situados na parte superior do equipamento e controlada por um seletor de rotações (0 a 600 rpm), o volume de água bruta utilizada nos ensaios foi de 500 mL.

**Figura 25** - Equipamento *Jar Test*.

As condições de operação (tempo de coagulação, gradiente de velocidade rápida, tempo de floculação e gradiente de velocidade lenta) foram baseados nos valores otimizados por Madrona, Serpelloni *et al.* (2010) (Tabela 6). A sedimentação foi avaliada por gravidade e sob a influência de um campo magnético externo, utilizando imã em formato de anel de  $260 \text{ A.m}^{-1}$  (disponível como resíduo, extraído de altofalantes automotivos) como base para sedimentação de forma a acelerar este processo. Os tempos de sedimentação avaliados foram de 15 e 30 min e todos os ensaios foram realizados em duplicata.

Após a mistura do coagulante na água bruta, as concentrações finais da MO foram  $200 \text{ mg.L}^{-1}$  (inicial 0.5%),  $400 \text{ mg.L}^{-1}$  (inicial 1%) e  $800 \text{ mg.L}^{-1}$  (inicial 2%). Para o  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , as concentrações finais foram  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  (inicial 5 mg),  $20 \text{ mg.L}^{-1}$  (inicial 10 mg) e  $40 \text{ mg.L}^{-1}$  (inicial 20 mg).

**Tabela 6** - Condições de operação no *Jar Test*.

Condições de operação	
Velocidade de mistura rápida (rpm) (VMR)	100
Tempo de mistura rápida (min) (TMR)	3,0
Velocidade de mistura lenta (rpm) (VML)	15
Tempo de mistura lenta (min) (TML)	15
Tempo de sedimentação (min) (TS)	15-30

Madrona, Serpelloni *et al.* (2010).

## **4.6 Análises Físico-Químicas**

### **4.6.1 Turbidez**

A medida foi feita pelo princípio nefelométrico, que consiste na leitura de intensidade de luz desviada pelas partículas num ângulo de 90° em relação à luz incidente.

A medida da turbidez foi feita em turbidímetro PoliControl, modelo AP2000 e utilizando soluções padrão de formazina. Os resultados foram expressos em unidades nefelométricas de turbidez (NTU).

### **4.6.2 Cor Aparente**

A cor aparente foi medida em espectrofotômetro Hach modelo DR/2000, programa 120, comprimento de onda de 455 nm, por comparação visual com padrão de cobalto-platina, segundo procedimento recomendado pelo Standard Methods (Apha, 2012).

### **4.6.3 Compostos com absorção em UV<sub>254nm</sub> (UV<sub>254nm</sub>)**

A análise de UV<sub>254nm</sub> foi determinada em espectrofotômetro BEL, modelo 2000UV, segundo procedimento recomendado pelo Standard Methods (Apha, 2012), onde consta que a seleção do comprimento de onda no ultravioleta é arbitrária, historicamente utiliza-se 254nm, desde que a mesma minimize a interferência de outros compostos.

## **4.7 Ensaio para a Otimização das Condições de Operação do Jar Test na Etapa de C/F**

Tendo em vista a necessidade de redução de tempo e energia necessária para os ensaios em *Jar Test*, além da necessidade de aumento da eficiência, optou-se por estudar as condições de operação na etapa de C/F utilizando os melhores coagulantes investigados neste estudo. A avaliação foi feita em termos de eficiência de remoção de cor aparente, turbidez e UV<sub>254nm</sub>, em função da alteração das velocidades (VMR e VML) e tempos de mistura (TMR e TML), com o propósito de se obter as condições de operação adequadas para a água bruta encontrada na região de Maringá. Todos os ensaios foram realizados em duplicata.

A Tabela 7 apresenta as variações das condições adotadas a partir das otimizadas por Madrona, Serpelloni *et al.* (2010) nos ensaios para a otimização das condições de operação na etapa de C/F. Todas as combinações possíveis foram feitas em termos de VMR, VML, TMR e TML das novas condições adotadas e uma letra foi determinada para cada combinação (Tabela 8).

**Tabela 7** - Variação das condições de operação adotadas.

Parâmetros	Condições otimizadas por	Variações das condições de	
	Madrona, Serpelloni <i>et al.</i> (2010)	operação	
<b>VMR</b>	100 rpm	80 rpm	120 rpm
<b>TMR</b>	3,0 min	1,0 min	5,0 min
<b>VML</b>	15 rpm	25 rpm	35 rpm
<b>TML</b>	15 min	10 min	20 min

**Tabela 8** - Combinação das condições de operação e suas letras representativas.

	VMR (rpm)	TMR (min)	VML (rpm)	TML (min)
<b>L</b>	120	1,0	35	10
<b>M</b>	80	5,0	35	10
<b>N</b>	120	1,0	35	20
<b>O</b>	120	5,0	15	20
<b>P</b>	120	5,0	35	10
<b>Q</b>	80	5,0	35	20
<b>R</b>	80	1,0	35	20
<b>S</b>	80	1,0	15	20
<b>T</b>	120	1,0	15	10
<b>U</b>	80	5,0	15	10
<b>V</b>	80	1,0	15	10

#### 4.8 Cinética de Sedimentação

Ensaio em *Jar Test* foram realizados utilizando os coagulantes que apresentaram o melhor desempenho a fim de verificar o tempo suficiente de sedimentação a ser utilizado, para isto as concentrações e condições operacionais utilizadas foram as ótimas selecionadas nos ensaios anteriores de otimização variando-se o tempo de sedimentação (0 a 90 min). Desta forma, ao final de cada ensaio de C/F, o *Jar Test* foi desligado, retirou-se a primeira amostra no tempo 0 e deixou-se em repouso para que ocorresse a sedimentação do material floculado, sempre utilizando campo magnético externo como base para sedimentação. Em seguida foram coletadas amostras em intervalos de tempos de 3, 6, 9, 12, 15, 30, 45, 60, 75 e 90 min, avaliando-se para cada tempo de sedimentação os parâmetros de cor aparente, turbidez e  $UV_{254nm}$ .

#### 4.9 Análise microbiológica

Ensaio de C/F/S foram realizados para avaliar possível potencial bactericida dos coagulantes. Para isso, utilizou-se a água bruta de estudo e ainda uma suspensão bacteriana de 54.400 UFC.100 mL<sup>-1</sup> (unidades formadora de colônia em 100 mL de água). Os coagulantes testados foram os que apresentaram as melhores remoções em termos de parâmetros físico-químicos avaliados. As concentrações e condições operacionais utilizadas foram as ótimas selecionadas nos ensaios anteriores de otimização. O microrganismo testado para a atividade antimicrobiana foi a cepa da bactéria *E. coli* (ATCC 11229) (Gram-negativa) cedida pelo Laboratório de Microbiologia Aplicada aos Produtos Naturais e Sintéticos do Departamento de Ciências Básicas da Saúde da Universidade Estadual de Maringá.

Após os ensaios, placas Petrifilm TM EC (3M Company, St. Paul, MN, EUA) foram inoculadas com alíquotas de 1,0 mL das amostras, seguindo as instruções do fabricante. Após incubação das placas a 35°C por 24 e 48 horas, colônias azuis com bolhas foram consideradas colônias de *E. coli*. O resultado foi obtido pela contagem das colônias e foram expressos em UFC.100 mL<sup>-1</sup>.

#### 4.10 Regeneração das Nanopartículas Superparamagnéticas

Tendo em vista a possibilidade de regeneração das nanopartículas superparamagnéticas de óxido de ferro, o lodo resultante dos ensaios de C/F/S foi armazenado.

Para a regeneração das nanopartículas presentes no lodo, este foi misturado a uma solução de 20% de etanol em água. Essa mistura foi agitada durante 10 min à temperatura ambiente e o sobrenadante foi então removido, para utilização do corpo de fundo, por separação magnética. Essas partículas foram novamente funcionalizadas pelos compostos presentes no extrato salino da MO, obtendo-se um novo coagulante magnético. Este coagulante foi utilizado para novos ensaios de C/F/S e a remoção dos parâmetros avaliados foi efetuada tal como descrito anteriormente. O potencial de regeneração do coagulante foi estudado em duas reutilizações sucessivas, nas quais foram utilizadas o mesmo procedimento.

#### **4.10.1 Caracterização das nanopartículas regeneradas**

As nanopartículas regeneradas foram caracterizadas por FTIR no modo ATR (reflexão total atenuada) e por medidas magnéticas.

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

Esta técnica permite a análise direta das amostras, sem qualquer preparação, à temperatura ambiente. As análises de FTIR-ATR foram realizadas no equipamento Bruker Vertex 70v utilizando o cristal Platinum ATR Diamond, com 128 scans, intervalo de 128, abertura de 6 mm e velocidade do scanner de 10 kHz.

##### **4.10.1.2 Medidas de magnetização**

As medidas de magnetização foram realizadas conforme descrito no item 4.4.1.3.



## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

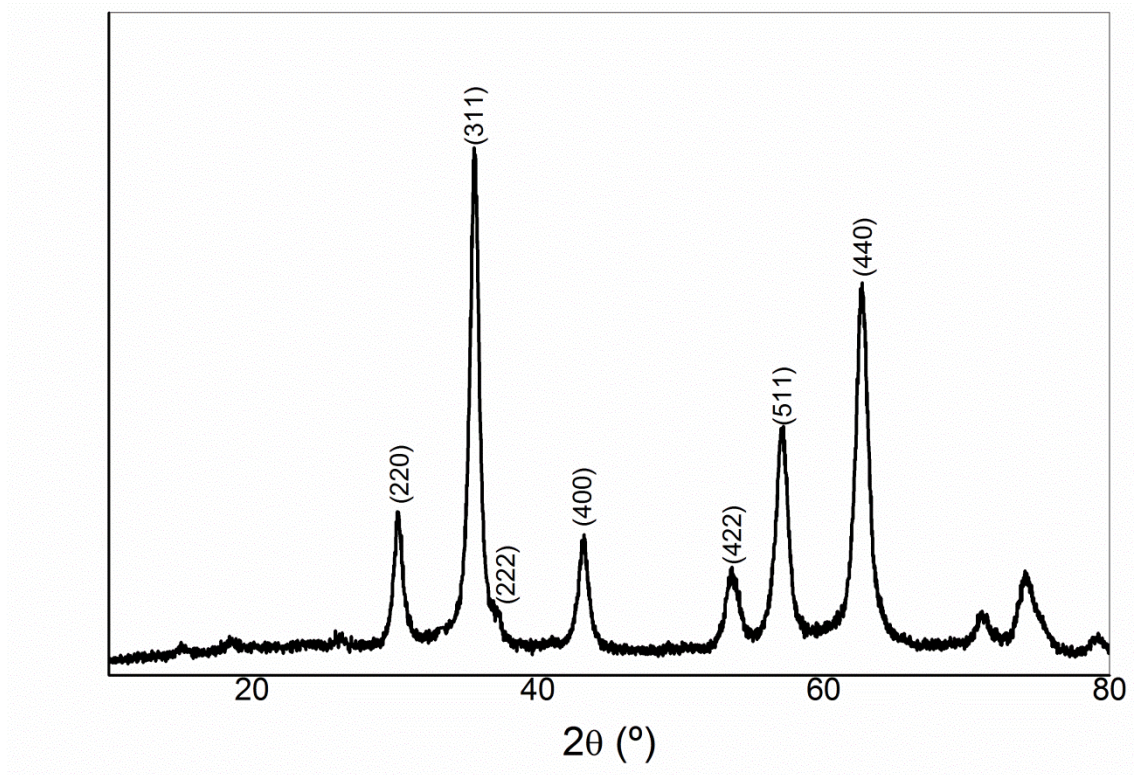
Nesse tópico serão apresentados e discutidos os resultados obtidos nos ensaios realizados no decorrer do trabalho.

### 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 FTIR, DRX e medidas magnéticas.

A estrutura das nanopartículas de óxido de ferro foi estudada por difratometria de raios-X (Figura 26). O difratograma obtido pode ser identificado pelo padrão de cristais de maghemita (JCPDS 39-1346) (Guivar, Martínez *et al.*, 2014; Múzquiz-Ramos, Guerrero-Chávez *et al.*, 2015). O difratograma de raios-x bem definido indica a formação de óxido de ferro altamente cristalino. As nanopartículas de maghemita apresentam íons  $\text{Fe}^{3+}$  coordenados em ambos sítios octaédricos e tetraédricos (estrutura do tipo espinélio inverso) (Silva, De Oliveira *et al.*, 2013). Os planos de difração atribuídos são indicados na Figura 26. O tamanho médio dos cristalitos foi estimado pela equação de Scherrer (2), em 15 nm. Tanto a fase cristalina obtida do óxido de ferro (maghemita) como o tamanho das partículas está de acordo com os estudos de Silva, De Oliveira *et al.* (2013) e Fernandes, Hechenleitner *et al.* (2009), onde utilizou-se o mesmo método de síntese deste estudo.

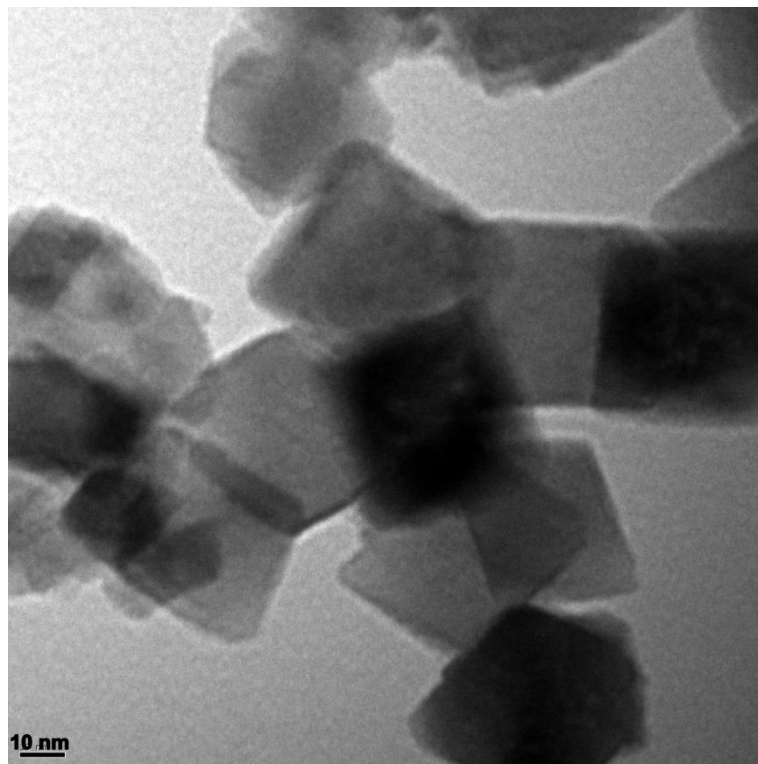
**Figura 26** - Difratoograma obtido por DRX das nanopartículas de óxido de ferro sintetizadas.



O tamanho médio dos cristalitos obtidos de óxido de ferro foi observado por MET. A micrografia da amostra é mostrada na Figura 27. Pode se observar que as partículas apresentam morfologia cúbica com tamanhos de aproximadamente 15 nm, estando de acordo com os resultados obtidos pela equação de Scherrer.

A função do PVA na síntese do óxido de ferro é prover uma rede polimérica capaz de imobilizar os cátions permitindo uma manutenção da estequiometria e minimizando a precipitação de fases indesejadas. Na solução aquosa de PVA, os metais podem ser estabilizados por interações com os grupos OH, para a obtenção de óxidos metálicos (Gulgun, Nguyen *et al.*, 1999; Feng, Liu *et al.*, 2011).

**Figura 27** - Micrografia obtida por MET das nanopartículas de óxido de ferro sintetizadas.



A curva de magnetização para as nanopartículas de maghemita (Figura 28) foi obtida em função da temperatura (5 - 300 K) sob um campo magnético aplicado de 500 Oe, utilizando o procedimento zero-field-cooling (ZFC) e field-cooling (FC). A curva ZFC-FC (Figura 28) apresenta irreversibilidade abaixo de 297 K (as curvas não mais se sobrepõem). Com um máximo de magnetização na temperatura de 215 K referente a temperatura de bloqueio, um pico alargado abaixo da temperatura ambiente pode ser visto na curva de magnetização ZFC. Este comportamento é típico do processo de bloqueio para um conjunto de nanopartículas superparamagnéticas (Hyeon, Lee *et al.*, 2001; Dutta e Sahu, 2012; Silva, De Oliveira *et al.*, 2013).

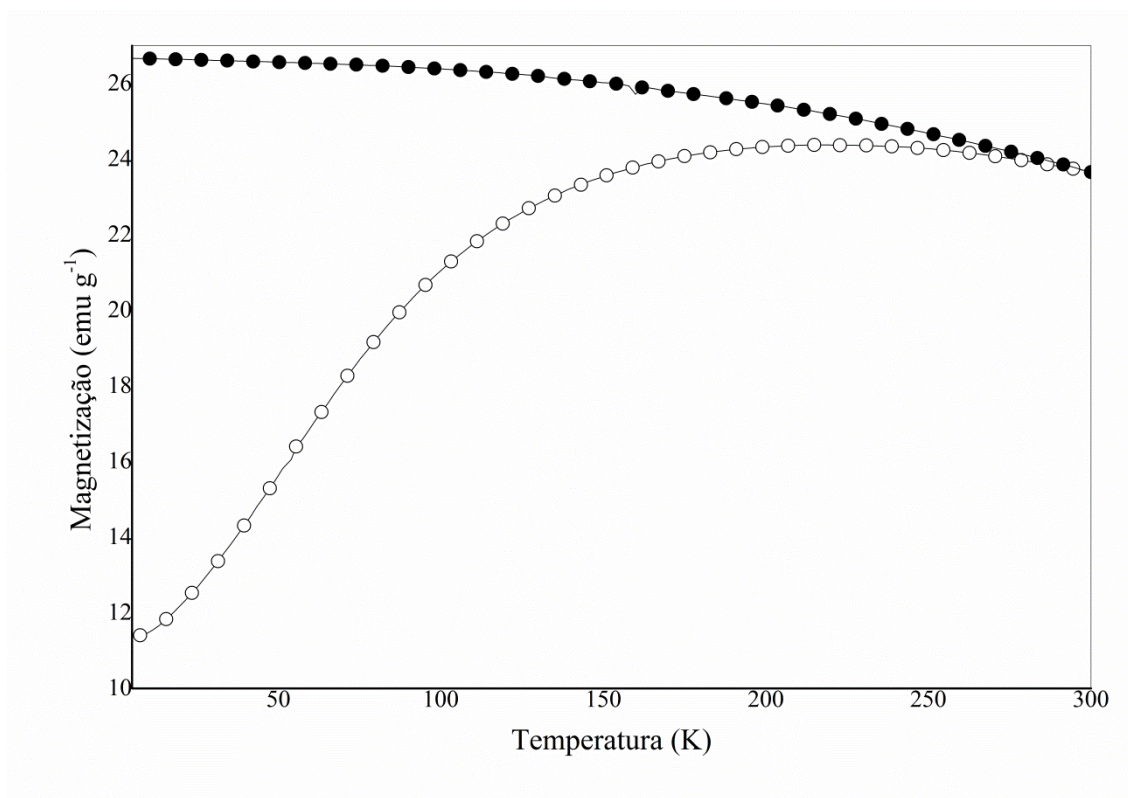
Para a medida de magnetização ( $M$ ) em função do campo magnético aplicado ( $H$ ), o campo máximo aplicado de 20 kOe foi suficiente para saturar as nanopartículas de maghemita, com  $43 \text{ emu.g}^{-1}$  (Figura 29). Comportamento semelhante foi observado em nanopartículas de maghemita sintetizadas por diferentes métodos (Guo, Xia *et al.*, 2015; Múzquiz-Ramos, Guerrero-Chávez *et al.*, 2015).

Além disso, por meio das curvas de  $M \times H$ , observa-se ausência de histerese (Figura 29), indicando a formação de nanopartículas superparamagnéticas, que

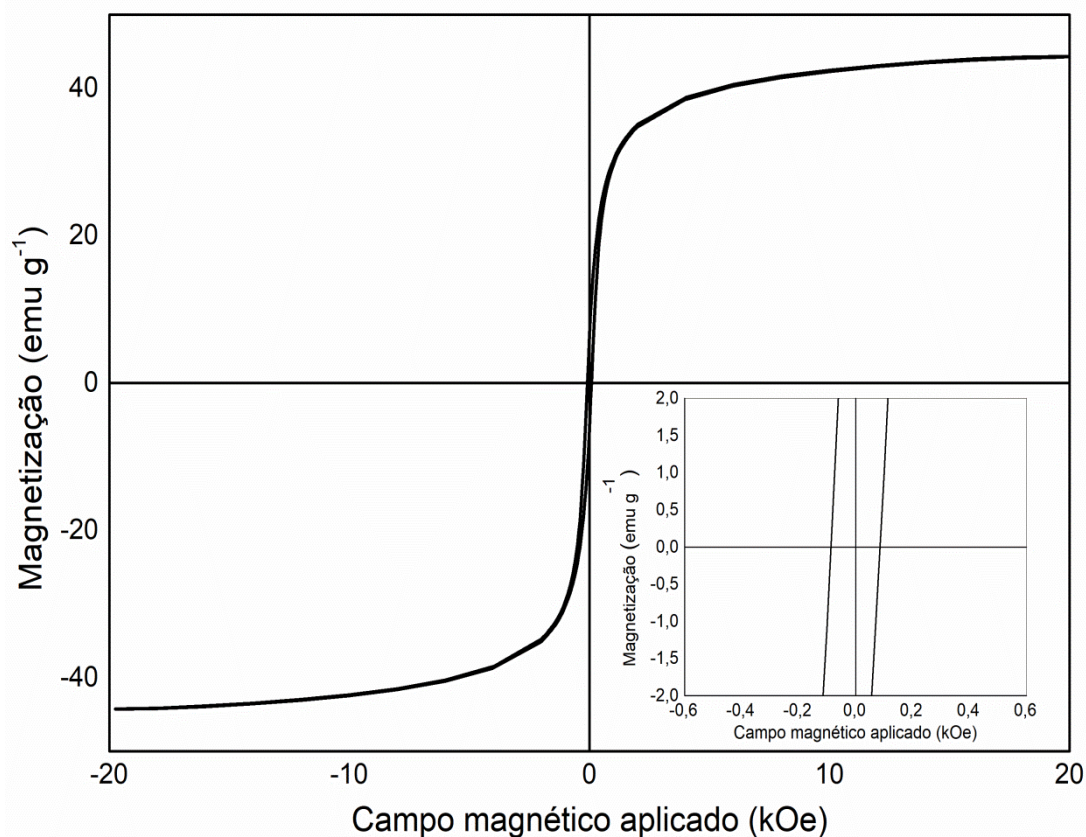
apresentam este comportamento acima da temperatura de bloqueio, de 215 K, conforme observado na Figura 28.

O fato de apresentarem comportamento superparamagnético é crucial para a aplicação da proposta de utilização do coagulante magnético (nanopartículas de óxido de ferro funcionalizadas pelos compostos presentes no extrato salino da MO), pois permite atração magnética quando utilizado um campo magnético como base para sedimentação.

**Figura 28** - Curvas de magnetização ZFC (símbolos abertos) e FC (símbolos fechados) do óxido de ferro sob campo magnético  $H=500$  Oe.



**Figura 29** - Curva de magnetização em função do campo magnético aplicado em temperatura ambiente das nanopartículas de óxido de ferro sintetizadas.

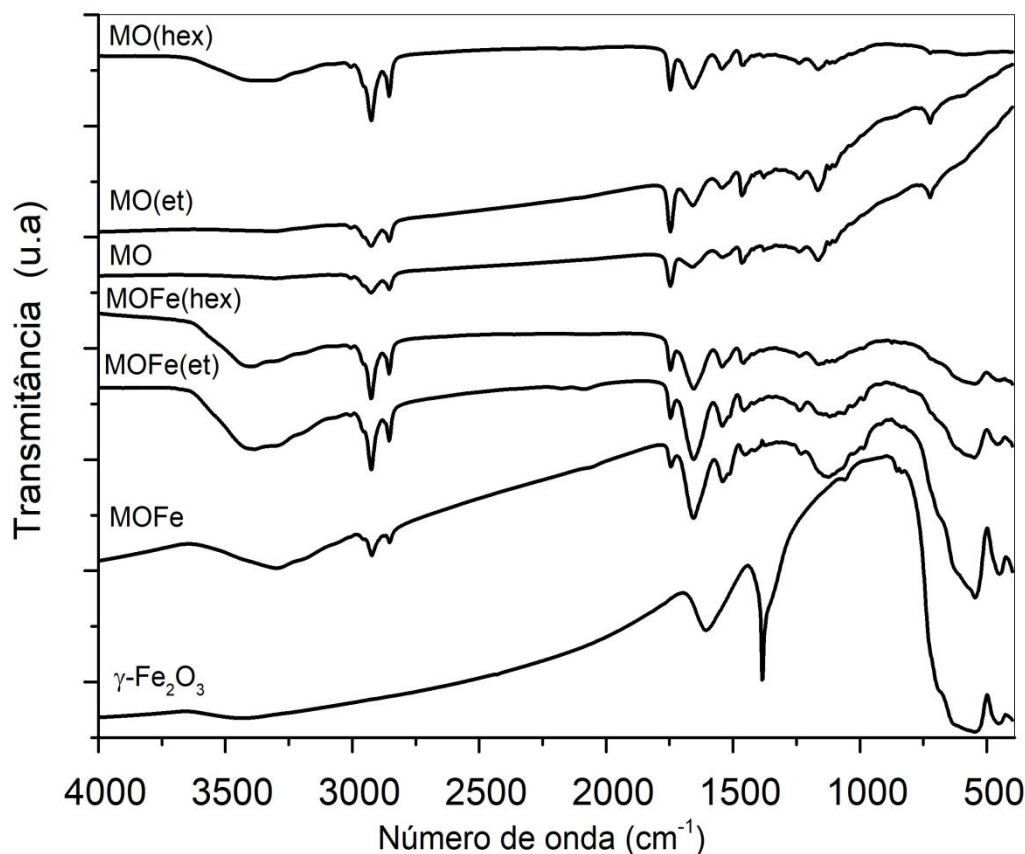


## 5.2 Caracterização dos Coagulantes Magnéticos

De modo a avaliar as modificações ocasionadas pela funcionalização da MO MO(hex) e MO(et) sobre o óxido de ferro, os coagulantes magnéticos foram caracterizados por potencial zeta, espectroscopia FTIR e medidas magnéticas, cujos dados são apresentados a seguir. Em relação ao coagulante MOFe(AO) não foi possível realizar as análises de caracterização devido a grande quantidade de óleo presente.

O óxido de ferro não funcionalizado (na fase cristalina maghemita), a fração solúvel do extrato salino da MO, MO(hex) e MO(et) e os coagulantes magnéticos MOFe, MOFe(et) e MOFe(hex) (óxido de ferro funcionalizados) foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho (Figura 30).

**Figura 30** - Espectros de FTIR das nanopartículas de óxido de ferro ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), coagulantes magnético MOFe, MOFe(hex) e MOFe(et) e frações solúveis do extrato salino da MO, MO(hex) e MO(et).



A partir dos resultados apresentados na Figura 30 pode-se observar que o espectro do óxido de ferro puro apresenta duas bandas alargadas na região de 500-700  $\text{cm}^{-1}$ , referentes às ligações Fe-O, e ainda duas bandas na região de 1400-1600  $\text{cm}^{-1}$  devido a impurezas de nitrato e carbonato provenientes da síntese (Gotic e Music, 2007; Predoi, 2007).

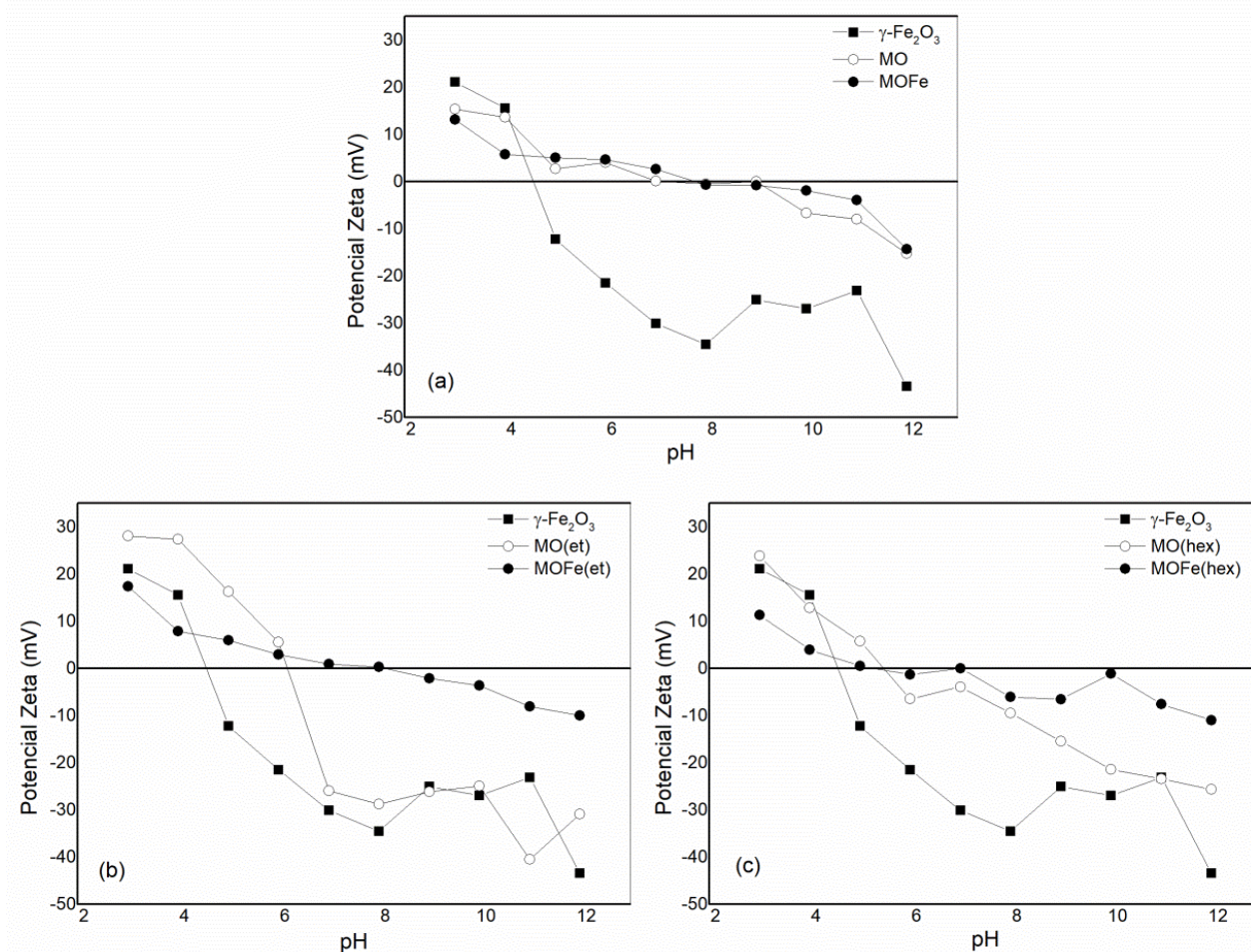
Já os espectros da fração solúvel do extrato salino da MO, MO(hex) e MO(et), apresentam diversos picos em regiões de ligações C-H (como por exemplo as bandas em aproximadamente 2900  $\text{cm}^{-1}$ ), e de grupos carbonila, como a banda intensa em aproximadamente 1670  $\text{cm}^{-1}$  e em 1540  $\text{cm}^{-1}$  (bandas características de amida I e II de proteína) e em aproximadamente 1100  $\text{cm}^{-1}$ , referente a presença de polissacarídeos (C-O) (Kwaambwa e Maikokera, 2008; Baptista, Silva *et al.*, 2017). Estas bandas são características de materiais provenientes de biomassa. Pode-se observar que o processo de remoção do óleo das sementes quando utilizado tanto etanol quanto hexano, não

alteram de forma significativa as frações solúveis do extrato salino de MO(et) e MO(hex), visto que ambas apresentam espectros de FTIR muito semelhantes entre si e ainda semelhantes a MO integral.

Os coagulantes magnéticos MOFe, MOFe(hex) e MOFe(et) apresentam espectros com sobreposições das bandas da fração solúvel do extrato salino da MO, MO(et) e MO(hex) e bandas do óxido de ferro puro. O aumento da intensidade da banda na região de  $1650\text{ cm}^{-1}$  possivelmente ocorre devido a formação de ligações Fe-COO (Ghaemi, Madaeni *et al.*, 2015) entre os átomos de ferro da superfície da maghemita e os grupos carbonila e hidroxila presente nas proteínas da MO indicando que o coagulante obtido apresenta o óxido de ferro funcionalizado com os compostos presentes no extrato salino da MO, mostrando assim que o método de funcionalização proposto foi eficiente.

Foram realizadas as análises de potencial zeta dos materiais, com variações de pH (2 à 12) (Figura 31).

**Figura 31** - Potencial Zeta das nanopartículas de óxido de ferro ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), coagulantes magnético MOFe, MOFe(hex) e MOFe(et) e frações solúveis do extrato salino da MO, MO(hex) e MO(et).



Diante dos resultados apresentados na Figura 31, pode-se verificar que a curva que correspondente ao óxido de ferro puro sendo exposto nas três imagens (Figuras 31 (a), (b) e (c)) apresenta ampla variação de potencial zeta (ou seja, de sua carga superficial) com a variação do pH. Esse comportamento deve-se a presença de grupos hidroxila na superfície das nanopartículas de óxido de ferro sintetizadas, conforme confirmado por FTIR, como descrito anteriormente. Em um ambiente básico, a superfície mostra potencial de carga negativa devido à dissociação do Fe-OH seguido pela formação de Fe-O<sup>-</sup> (Yu e Chow, 2004; Schwertmann e Cornell, 2007).

O potencial de carga zero do óxido de ferro puro é encontrado em pH de aproximadamente 4,35 e em pH acima desse, o material apresenta sua superfície carregada negativamente. O comportamento apresentado é semelhante ao observado por Silva, Hechenleitner *et al.* (2013).



As curvas de potencial zeta versus pH para o extrato salino da MO e coagulante magnético MOFe (Figura 31 (a)) apresentam comportamento bastante semelhante, com variação mais discreta da carga potencial com o pH, apresentando cargas positivas em pH menores que 7 para o extrato salino da MO e coagulante magnético, e cargas negativas superficiais, para pH acima de 8, para ambas as amostras. O mesmo acontece para MO(hex) e coagulante magnético MOFe(hex) (Figura 31 (c)) no entanto estes apresentam cargas positivas em pH menores que 5 e cargas negativas em pH maiores que 6 também para ambas as amostras.

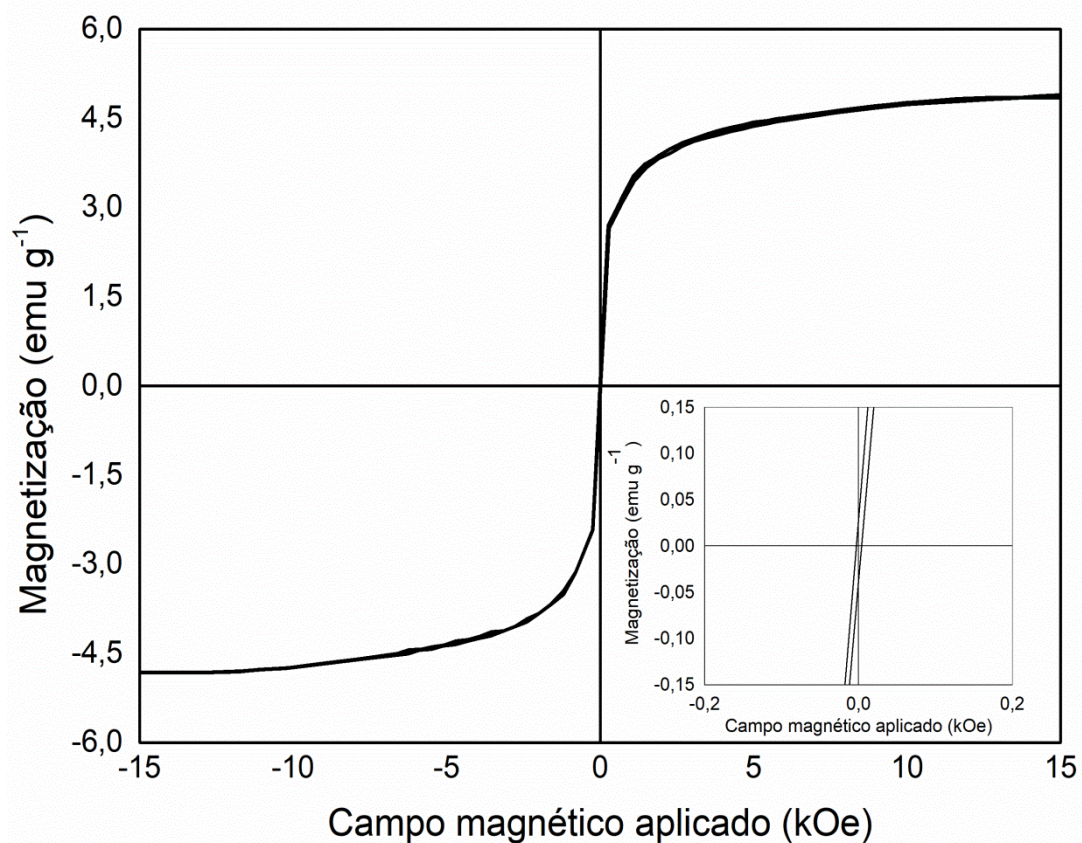
Ainda, observa-se que em toda a faixa de pH avaliada, o potencial zeta da MO e MO(hex) e dos coagulantes MOFe e MOFe(hex) (Figuras 31 (a) e (c)) apresentam valores mais positivos que do óxido de ferro não funcionalizado. Isso pode ser explicado devido a presença da proteína catiônica responsável pela característica coagulante da MO (Baptista, Coldebella *et al.*, 2015). Este comportamento semelhante indica que a superfície do óxido de ferro foi eficientemente recoberta com os compostos presente no extrato salino da MO (Okassa, Marchais *et al.*, 2007).

Quando MO e MO(hex) (Figuras 31 (a) e (c)) foram introduzidas na solução coloidal de maghemita, as moléculas solúveis de MO (como as proteínas) preferiram se unir à superfície das nanopartículas, pois os ácidos carboxílicos das proteínas possuem uma alta afinidade por óxidos metálicos. Neste sistema, a ligação Fe-OH na superfície das nanopartículas de óxido de ferro reagiram com o grupo ácido carboxílico das moléculas das proteínas de MO através de uma reação ácido-base, dando origem a espécies de Fe-O-C com a eliminação de H<sub>2</sub>O (Yu e Chow, 2004).

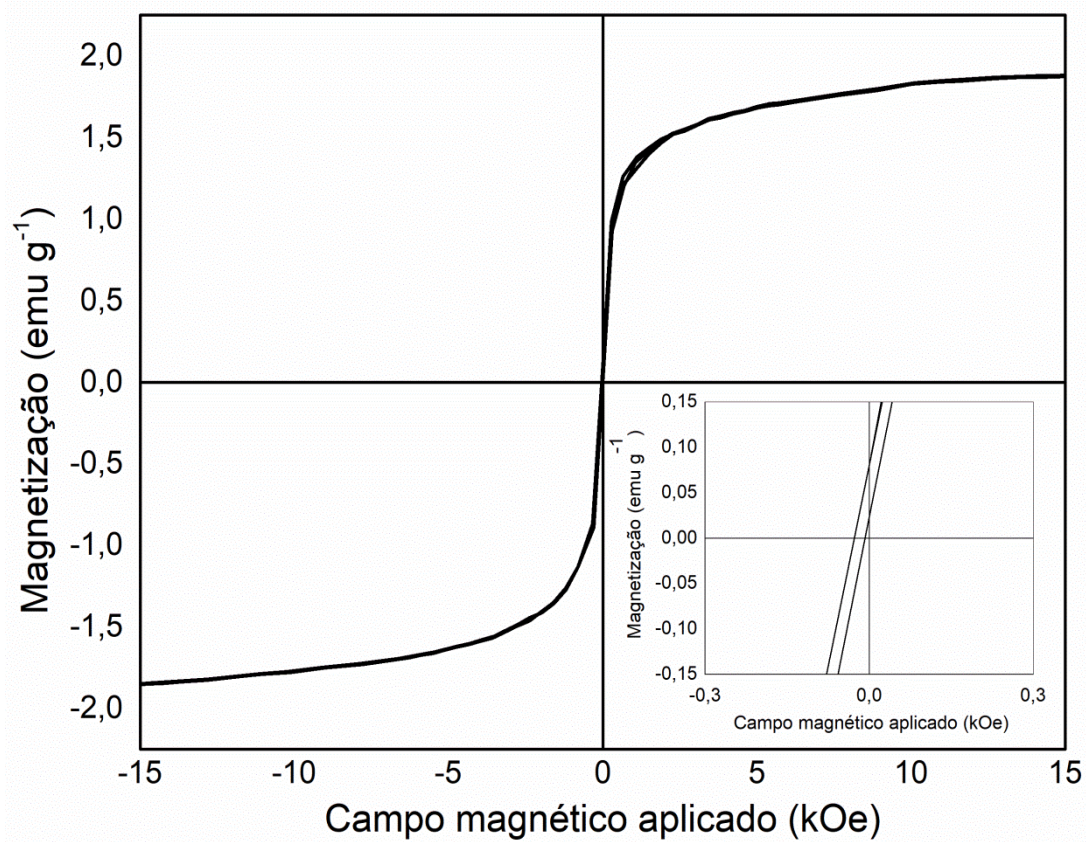
Com relação à curva de potencial zeta versus pH para o extrato salino da MO(et) e coagulante magnético MOFe(et) (Figura 31 (b)), estes apresentam cargas positivas em pH menores que 6 e cargas negativas em pH maiores que 7. O extrato salino da MO(et) (Figura 31 (b)) apresenta variação mais evidenciada do potencial zeta com o pH em comparação com o extrato salino da MO(hex) (Figura 31 (c)). Isso possivelmente deve-se a presença de maior teor de grupos funcionais OH decorrentes do uso do etanol no processo de extração. Já quando comparamos o extrato salino MO(et) com seu respectivo coagulante magnético MOFe(et) (Figura 31 (b)), podemos supor que a menor variação de potencial zeta do coagulante magnético deve-se ao fato de grupos OH presentes no extrato salino MO(et) estarem se ligando ao óxido de ferro na mistura coagulante, estando menos disponíveis a dissociação e portanto, gerando menor variação de carga superficial.

Os coagulantes MOFe, MOFe(hex) e MOFe(et) foram caracterizados por medidas magnéticas (Figuras 32, 33 e 34).

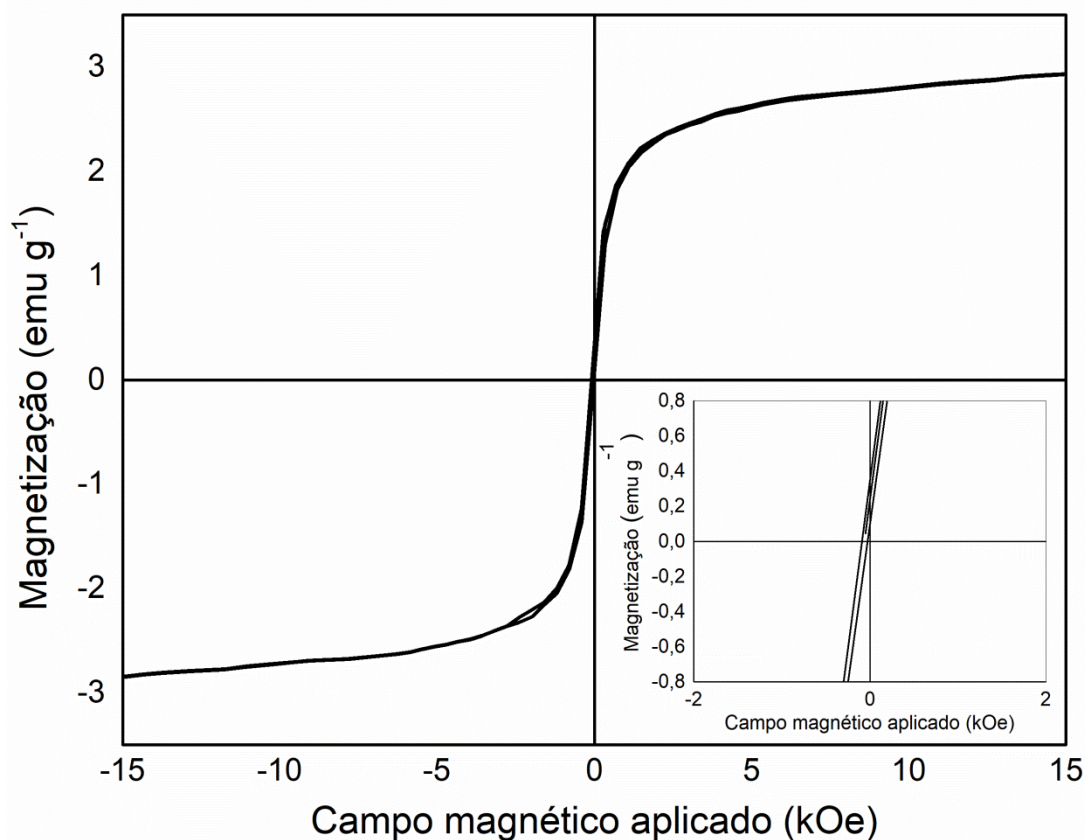
**Figura 32** - Curva de magnetização em função do campo magnético aplicado em temperatura ambiente do coagulante MOFe obtido.



**Figura 33** - Curva de magnetização em função do campo magnético aplicado em temperatura ambiente do coagulante MOFe(hex) obtido.



**Figura 34** - Curva de magnetização em função do campo magnético aplicado em temperatura ambiente do coagulante MOFe(et) obtido.



É importante que os coagulantes apresentem características magnéticas para que seja realizada uma rápida sedimentação sob um campo magnético externo aplicado. As Figuras 32, 33 e 34 apresentam o comportamento da magnetização dos coagulantes como função do campo magnético aplicado.

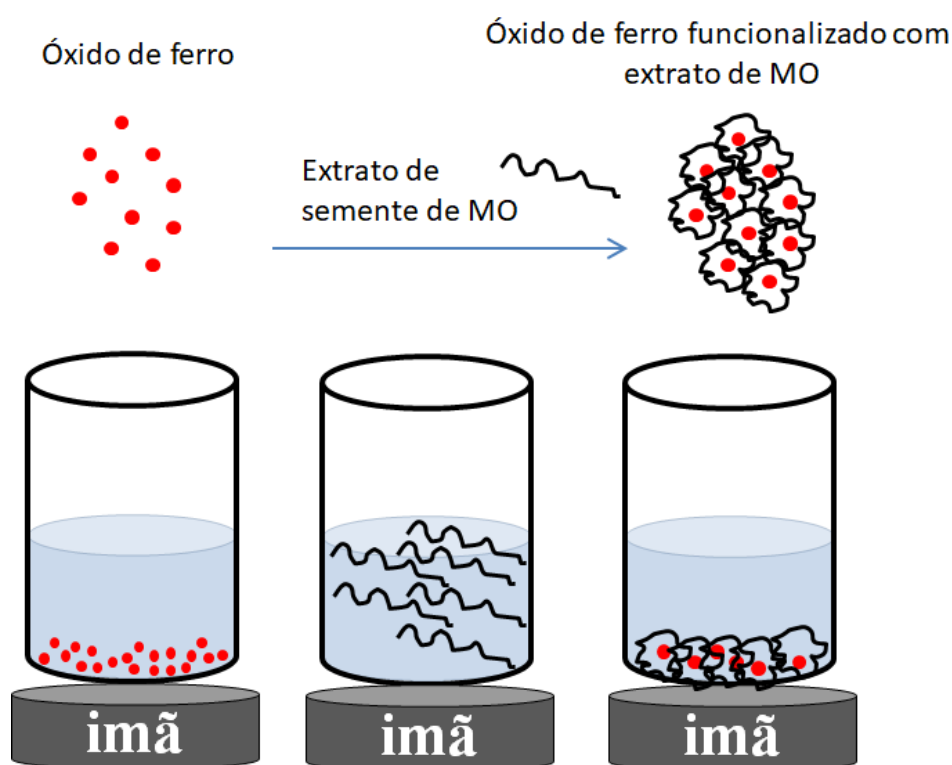
As propriedades magnéticas dos coagulantes foram determinadas pelo comportamento do circuito de histerese de magnetização ( $M$ ) em função do campo magnético aplicado ( $H$ ) a 25 °C por ciclagem do campo entre -15 e 15 kOe. Os resultados mostram que os coagulantes MOFe, MOFe(et) e MOFe(hex) exibiram propriedades superparamagnéticas típicas, devido aos valores desprezíveis de remanescência e coercividade na curva magnetização em função do campo magnético aplicado (Silva, Ciciliatti *et al.*, 2014), com uma magnetização de saturação de 4,9 emu g<sup>-1</sup> para MOFe, 1,87 emu g<sup>-1</sup> para MOFe(hex) e 2,93 emu g<sup>-1</sup> para MOFe(et) (Figuras 32, 33 e 34).

O fato de apresentarem comportamento superparamagnético é crucial para a aplicação da proposta de utilização de coagulantes magnético, pois permite

sedimentação magnética utilizando um ímã convencional, mas ainda assim permite uma ampla dispersibilidade quando na ausência de tal campo, evitando a agregação característica de materiais ferromagnéticos, possibilitando melhor atividade coagulante.

Diante dos resultados de caracterização dos coagulantes foi possível observar que o método de funcionalização proposto se mostrou eficiente e estes passaram a apresentar comportamento magnético (Figura 35).

**Figura 35** - Ilustração do comportamento do coagulante magnético obtido através da funcionalização das nanopartículas de óxido de ferro pelos compostos presentes do extrato salino da MO.



Yallapu, Chauhan *et al.* (2015) propuseram uma estrutura de nanopartículas superparamagnéticas recobertas por proteína. A estrutura proposta foi observada por análise de potencial zeta e pode-se observar o comportamento da proteína em relação às nanopartículas, as quais ligaram-se livremente a superfície destas formando uma camada, coroa ao seu redor (determinada proteína corona) provocando um aumento no tamanho da partícula e possibilitando a sua aplicação em diversas áreas da medicina.

Esse recobrimento das nanopartículas pela proteína é o que possivelmente tenha ocorrido neste estudo, ou seja, a proteína presente no extrato salino de MO recobriu as

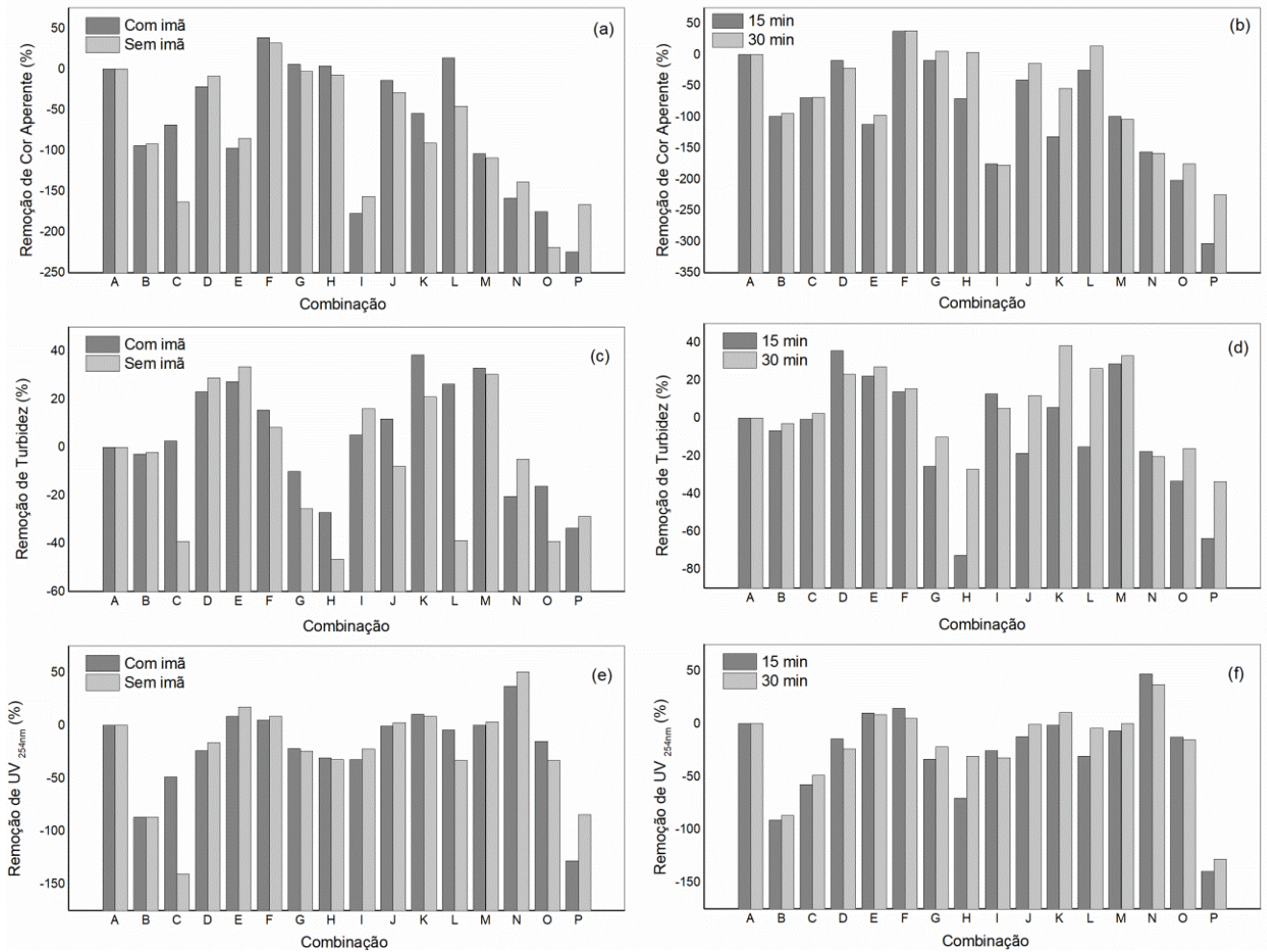
nanopartículas de maghemita superparamagnéticas possibilitando assim a coagulação com posterior sedimentação acelerada.

Esse comportamento confirma os resultados observados nas análises de FTIR onde o coagulante magnético apresenta os picos referentes às nanopartículas de óxido de Fe e aos compostos presentes no extrato salino da MO.

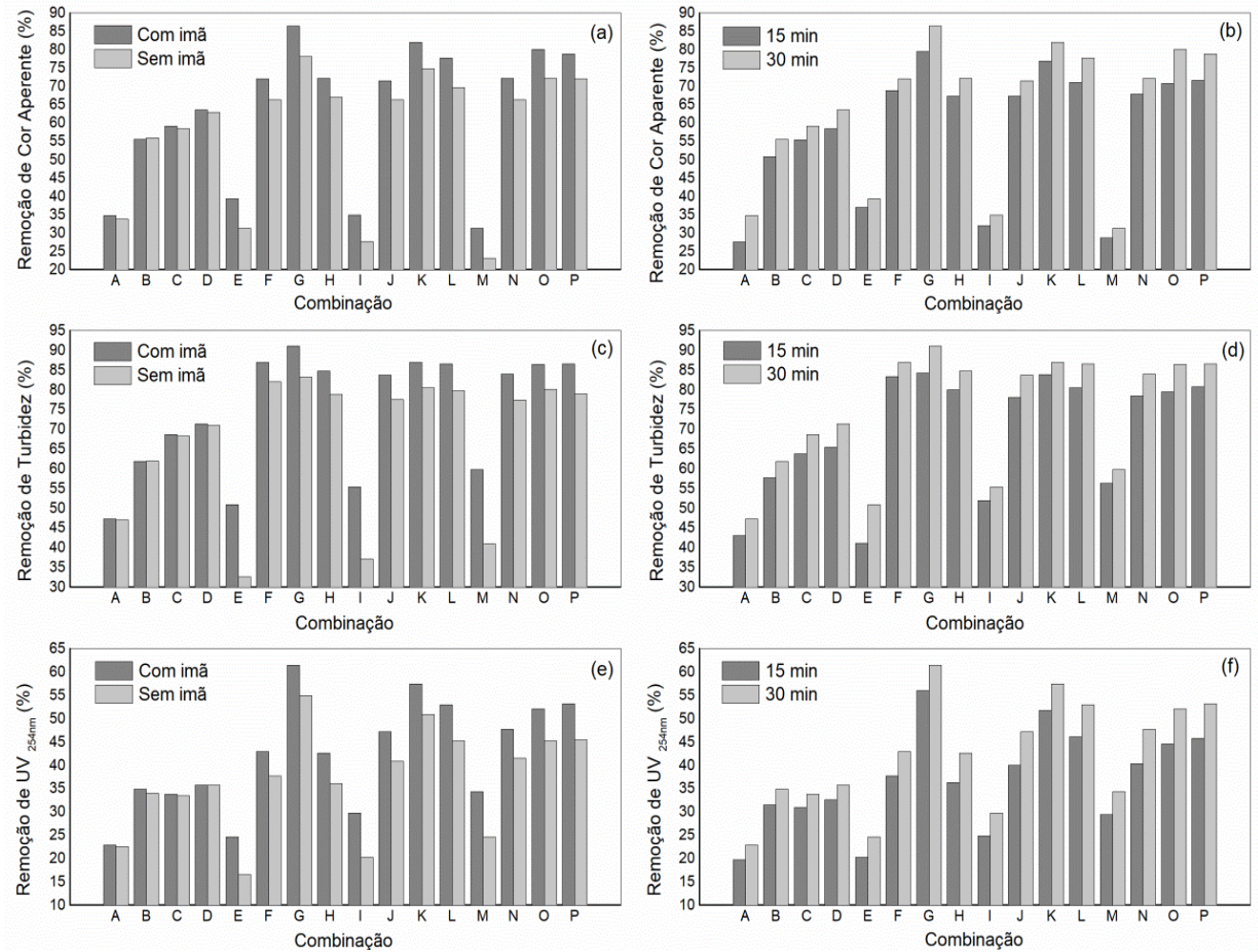
### **5.3 Avaliação da Remoção dos Parâmetros de Qualidade no Processo de C/F/S Utilizando os Coagulantes MOFe, MOFe(AO) MOFe(hex) e MOFe(et)**

Os resultados obtidos utilizando os coagulantes MOFe(AO), MOFe, MOFe(hex) e MOFe(et) foram testados a fim de avaliar qual coagulante apresenta melhor eficiência de remoção dos parâmetros de qualidade avaliados. As Figuras 36, 37, 38 e 39 apresentam a remoção dos parâmetros cor aparente, turbidez e  $UV_{254nm}$ , sob influência da aplicação de campo magnético e com a ausência do mesmo em tempos de sedimentação de 15 e 30 min.

**Figura 36** - Remoção dos parâmetros de qualidade (a, b) cor aparente, (c, d) turbidez e (e, f) UV<sub>254nm</sub> utilizando o coagulante MOFe(AO) sob influência da aplicação de campo magnético e com a ausência do mesmo em tempos de sedimentação de 30 min (a, c, e), e sob influência da aplicação de campo magnético em tempos de sedimentação de 15 e 30 min (b, d, f).

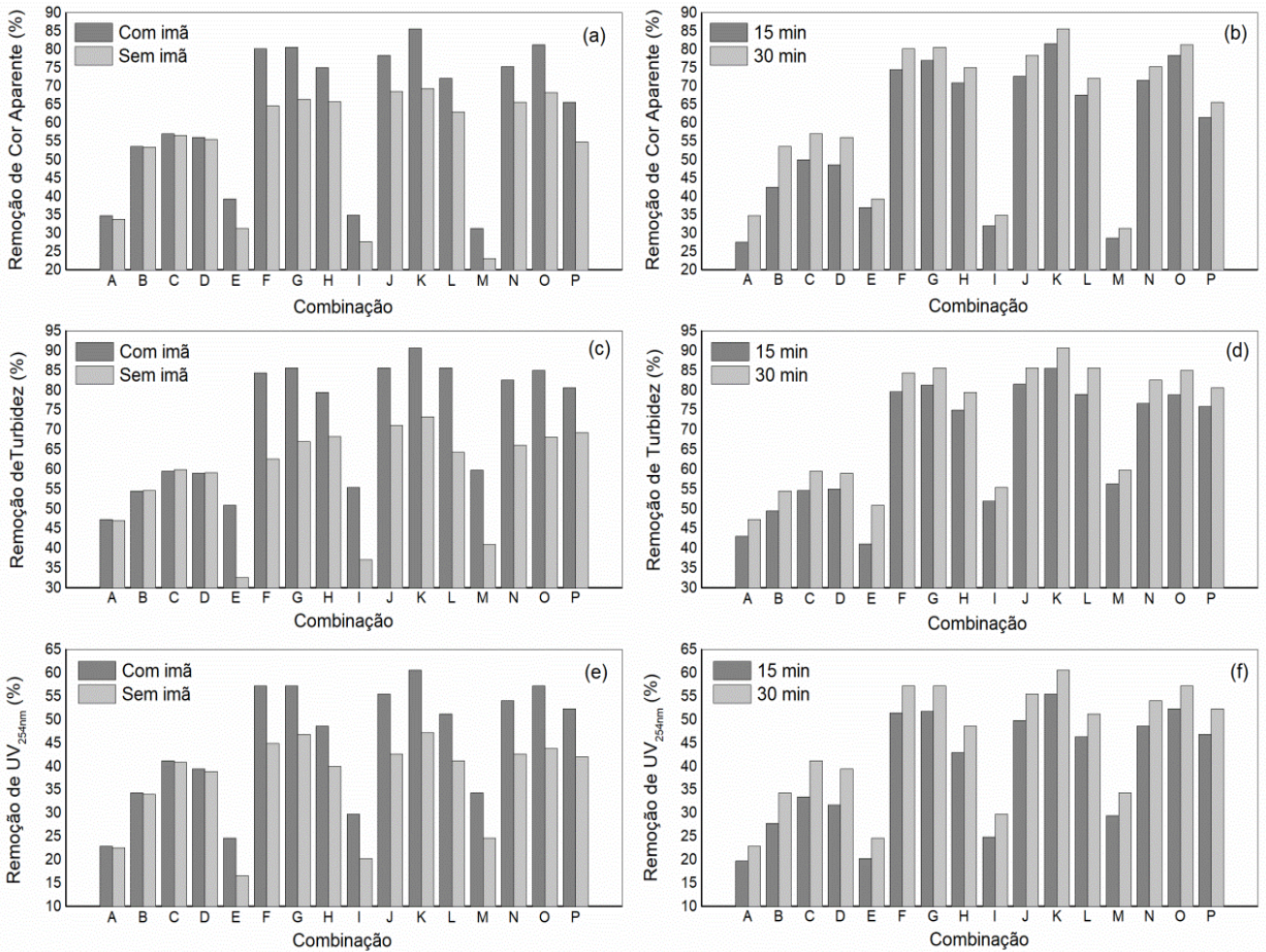


**Figura 37** - Remoção dos parâmetros de qualidade (a, b) cor aparente, (c, d) turbidez e (e, f)  $UV_{254nm}$  utilizando o coagulante MOFe sob influência da aplicação de campo magnético e com a ausência do mesmo em tempos de sedimentação de 30 min (a, c, e), e sob influência da aplicação de campo magnético em tempos de sedimentação de 15 e 30 min (b, d, f).

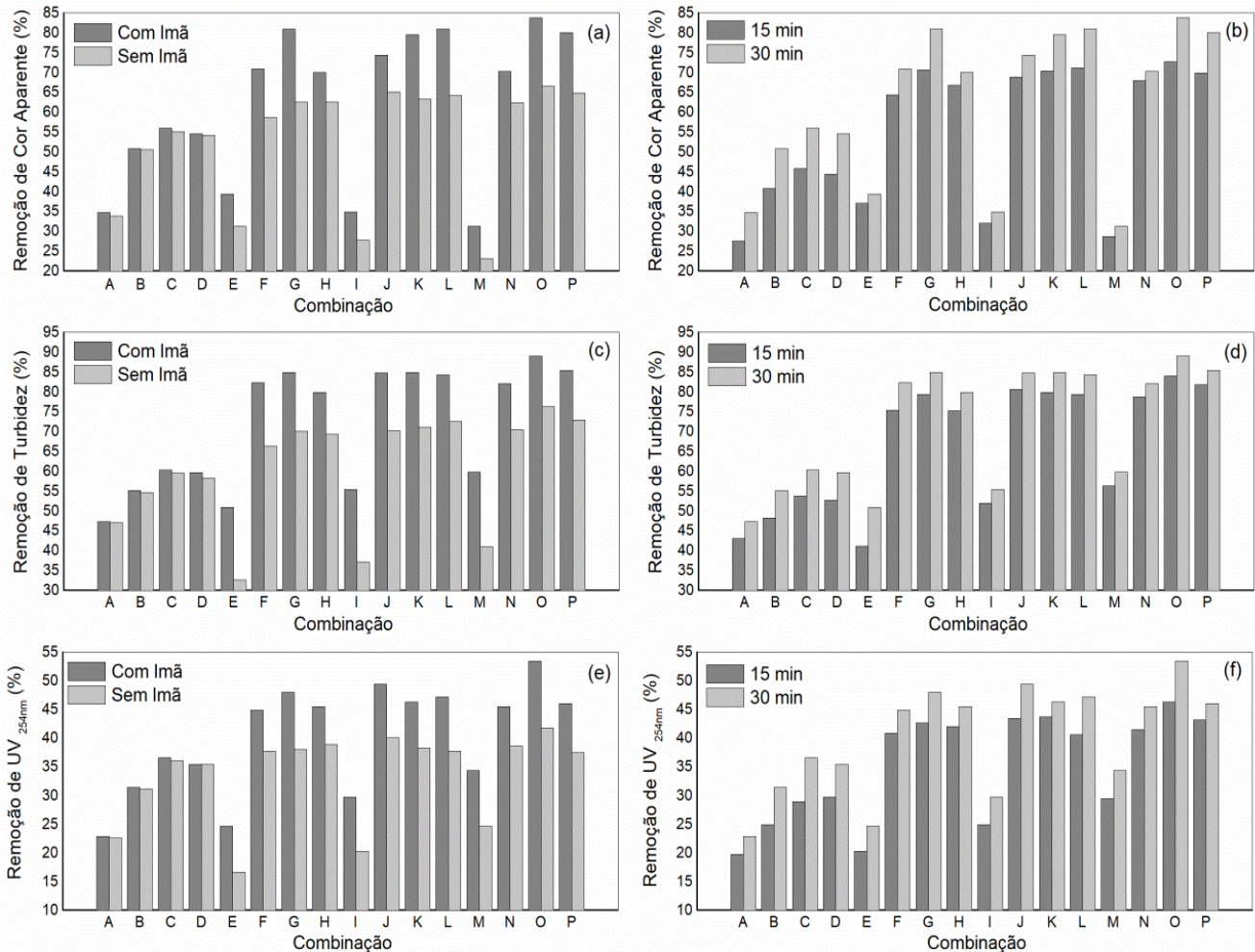




**Figura 38** - Remoção dos parâmetros de qualidade (a, b) cor aparente, (c, d) turbidez e (e, f) UV<sub>254nm</sub> utilizando o coagulante MOFe(hex) sob influência da aplicação de campo magnético e com a ausência do mesmo em tempos de sedimentação de 30 min (a, c, e), e sob influência da aplicação de campo magnético em tempos de sedimentação de 15 e 30 min (b, d, f).



**Figura 39** - Remoção dos parâmetros de qualidade (a, b) cor aparente, (c, d) turbidez e (e, f) UV<sub>254nm</sub> utilizando o coagulante MOFe(et) sob influência da aplicação de campo magnético e com a ausência do mesmo em tempos de sedimentação de 30 min (a, c, e), e sob influência da aplicação de campo magnético em tempos de sedimentação de 15 e 30 min (b, d, f).



Pode ser observado, de uma forma geral, que o coagulante MOFe (Figura 37), MOFe(hex) (Figura 38) e MOFe(et) (Figura 39) apresentaram melhores remoções dos parâmetros físico-químicos, em comparação com o coagulante MOFe(AO) (Figura 36). Além disso, através dos ensaios realizados utilizando os coagulantes MOFe, MOFe(hex) e MOFe(et) com 30 min de sedimentação e avaliando a aplicação de campo magnético e a ausência do mesmo, pode-se verificar que sempre que utilizado o campo magnético a remoção dos parâmetros físico-químicos foi melhorada. Quando avaliado os tempos de sedimentação de 15 min e 30 min sob a influência do campo magnético

verificou-se que 30 min de sedimentação foram necessários para obtenção dos melhores resultados.

Em específico, quando utilizado o coagulante MOFe (Figura 37) em relação a todos os parâmetros avaliados (remoção de cor aparente, turbidez e  $UV_{254nm}$ ), as maiores remoções foram alcançadas quando utilizada a combinação G (10  $mg.L^{-1}$  de  $\gamma-Fe_2O_3$  e 400  $mg.L^{-1}$  de MO) com campo magnético aplicado e utilizando 30 min de sedimentação. Com relação à cor aparente (Figura 37 (a) (b)), foi possível alcançar 86,4% de remoção (38 uH de cor aparente residual). Para o parâmetro turbidez (Figura 37 (c) (d)), foi obtido 91% de remoção (7,2 NTU de turbidez residual). Em relação à  $UV_{254nm}$  (Figura 37 (e) (f)), foi alcançado 61,4% de remoção (0,067  $cm^{-1}$  de  $UV_{254nm}$  residual).

Com relação ao coagulante MOFe(hex) (Figura 38), as maiores remoções foram obtidas na utilização da combinação K (20  $mg.L^{-1}$  de  $\gamma-Fe_2O_3$  e 400  $mg.L^{-1}$  de MO) sob influência de campo magnético externo e utilizando 30 min de sedimentação. Em relação à remoção de cor aparente (Figura 38 (a) (b)), o valor alcançado foi de 85,5% (40,5 uH de cor aparente residual), para o parâmetro de turbidez (Figura 38 (c) (d)), foi obtido 90,6% de remoção (7,5 NTU de turbidez residual) e em relação à remoção de  $UV_{254nm}$  (Figura 38 (e) (f)), foi possível alcançar 60,6% de remoção (0,069  $cm^{-1}$  de  $UV_{254nm}$  residual).

Para o coagulante MOFe(et) (Figura 39) as maiores remoções foram alcançadas quando utilizada a combinação O (40  $mg.L^{-1}$  de  $\gamma-Fe_2O_3$  e 400  $mg.L^{-1}$  de MO) com campo magnético aplicado e utilizando 30 min de sedimentação. Com relação à remoção de cor aparente (Figura 39 (a) (b)), esta alcançou 83,8% de remoção (45,5 uH de cor aparente residual). Para o parâmetro de turbidez (Figura 39 (c) (d)), foi obtido 89% de remoção (8,8 NTU de turbidez residual) e em relação à remoção de  $UV_{254nm}$  (Figura 39 (e) (f)), foi atingido 53,4 % de remoção (0,082  $cm^{-1}$  de  $UV_{254nm}$  residual).

Quando utilizado o coagulante MOFe(AO) (Figura 36), os resultados apresentaram baixas remoções para todos os parâmetros avaliados (atingindo remoção máxima dos parâmetros avaliados próximo de 40%) com valores de remoções bem inferiores aos obtidos quando utilizado os demais coagulantes.

Utilizando MOFe(AO), para cor aparente (Figura 36 (a) (b)), foi alcançada remoção de 25%, usando a combinação de coagulante F (10  $mg.L^{-1}$  de  $\gamma-Fe_2O_3$  e 200  $mg.L^{-1}$  de MO) com aplicação de campo magnético e com 30 min de tempo de sedimentação. Com relação ao parâmetro turbidez (Figura 36 (c) (d)), foi possível obter

30% de remoção, usando a combinação de coagulante K (20 mg.L<sup>-1</sup> de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 400 mg.L<sup>-1</sup> de MO) com aplicação de campo magnético e 30 min de tempo de sedimentação.

Para o parâmetro UV<sub>254nm</sub>, foi alcançado 40% de remoção (Figura 36 (e) (f)), utilizando a combinação de coagulante N (40 mg.L<sup>-1</sup> de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 200 mg.L<sup>-1</sup> MO) sem campo magnético aplicado e 30 min de sedimentação. No entanto, todas as remoções utilizando MOFe(AO) foram inferiores a quando utilizados MOFe MOFe(hex) MOFe(et), indicando que estes últimos são os indicados para o tratamento proposto.

Apesar dos diversos estudos apontarem o ácido oleico como um bom agente compatibilizante entre a superfície de óxido de ferro inorgânico e moléculas orgânicas (Zhang, He *et al.*, 2006; Maity e Agrawal, 2007; Zhu, Jiang *et al.*, 2011), a presença deste composto favoreceu o aumento da quantidade de matéria orgânica na água tratada sendo constatada através das baixas remoções dos parâmetros de qualidade avaliados (Figura 36), apresentando-se desta forma desvantajoso para ser utilizado no coagulante.

Ainda, o ácido oleico recobrando a superfície do óxido de ferro pode ter interferido na funcionalização deste pelos compostos presentes do extrato salino da MO, concorrendo com os sítios onde possivelmente a proteína responsável pela coagulação se ligaria, diminuindo a eficiência deste processo.

Os resultados positivos apresentados pelos coagulantes MOFe, MOFe(hex) e MOFe(et) podem ser explicados principalmente pelo teor de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presente, que devido a sua característica magnética, facilitam a sedimentação, aumentando assim a eficiência de remoção dos parâmetros. Já as combinações do coagulante sem  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (B (0 de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 200 mg.L<sup>-1</sup> de MO), C (0 de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 400 mg.L<sup>-1</sup> de MO) e D (0 de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 800 mg.L<sup>-1</sup> de MO)) não apresentam comportamento magnético, precisando de um tempo maior de sedimentação para alcançar uma boa remoção (precisam de tempo de sedimentação gravitacional mais longo).

Estudos anteriores utilizando apenas a MO como coagulante, 90 e 60 min de tempo de sedimentação gravitacional eram necessários para alcançar as mesmas remoções dos parâmetros físico-químicos obtidos com 30 min sob campo magnético no presente estudo, quando utilizado os coagulantes MOFe, MOFe(hex) e MOFe(et) (Cardoso, Bergamasco *et al.*, 2008; Madrona, Serpelloni *et al.*, 2010; Madrona, Branco *et al.*, 2012).

O mesmo comportamento com relação à aplicação de campo magnético foi relatado por Alabdraba, Albayati *et al.* (2013), podendo ser explicado pelas

características magnéticas do coagulante (Lu, Salabas *et al.*, 2007; Faraji, Yamini *et al.*, 2010).

A presença do coagulante magnético conduz a formação de flocos magnéticos, que podem ser atraídos pelo campo magnético aplicado, melhorando a remoção dos parâmetros físico-químicos. Isto pode ser explicado de acordo com as teorias da curva de magnetização, a qual nos diz que quando as nanopartículas são colocadas dentro de um campo magnético externo constante, o momento magnético interno girará na mesma direção do campo magnético externo. Esta ocorrência vai aumentar as propriedades magnéticas das nanopartículas, portanto a combinação óxido de ferro com extrato salino de MO e campo magnético possibilita a agregação das impurezas da água melhorando assim o processo de C/F (Okoli, Boutonnet *et al.*, 2012).

Em relação à extração do óleo das sementes de MO realizada antes do preparo dos coagulantes, com objetivo da redução da carga orgânica, podemos notar que esta não interfere na qualidade do coagulante diante dos resultados satisfatórios observados quando utilizado o extrato das sementes de MO em sua forma integral no preparo do coagulante magnético. Além disso, quando os coagulantes foram caracterizados por FTIR observou-se que o processo de remoção do óleo das sementes quando utilizado tanto etanol quanto hexano não alteram de forma significativa as frações solúveis do extrato salino de MO, MO(et) e MO(hex), visto que os três apresentam espectros de FTIR muito semelhantes entre si.

Comportamento semelhante em relação à remoção do óleo pôde ser observado por Camacho, Sousa *et al.* (2017), os quais utilizaram sementes de MO integral e sem óleo como coagulantes para remoção de cianobactérias de amostras de águas superficiais naturais. Os resultados mostraram que a extração de óleo não é necessária quando utilizada sementes MO como coagulante, podendo ser observada remoção de 85% de cianobactérias e de turbidez utilizando ambas as formas de preparo, integral e sem óleo.

Com relação ao teor de MO, 1% (400 mg.L<sup>-1</sup>) foi o que apresentou as melhores remoções dos parâmetros físico-químicos para os três coagulantes utilizados, MOFe MOFe(hex) MOFe(et). Estes resultados estão de acordo com estudos anteriores que relataram que utilizando 400 mg.L<sup>-1</sup> de solução de MO como coagulante obteve-se remoções de turbidez da água com adição de cor e turbidez artificiais (solução de caulim) e coliformes totais de águas residuais (Ali, Muyibi *et al.*, 2010; Monaco, Matos *et al.*, 2010).

Em estudo de Valverde, Nishi *et al.* (2014), comportamento semelhante foi observado quando utilizado 400 mg.L<sup>-1</sup> de MO e 15 mg.L<sup>-1</sup> de sulfato de alumínio (utilizando 90 min de tempo de sedimentação), o qual pode alcançar 90% e 80% para remoções de cor aparente e turbidez respectivamente, indicando que o coagulante obtido da combinação entre MO e um composto inorgânico é uma boa opção para tratamento de água, como reportado no presente estudo.

Os resultados apresentados neste estudo mostraram que os coagulantes propostos, elaborados a partir da combinação de um coagulante natural (MO) e um composto magnético (nanopartículas de óxido de ferro na forma maghemita) é uma boa alternativa para o tratamento de água, principalmente devido ao menor tempo de sedimentação necessário para obtenção de boas remoções dos parâmetros físico-químicos utilizando sedimentação magnética.

#### **5.4 Ensaios para a Otimização das Condições de Operação do Jar Test na Etapa de C/F**

Estudos realizados por Cardoso, Bergamasco *et al.* (2008) demonstraram que o tempo para propiciar a mistura rápida e mistura lenta influenciam na remoção de cor e turbidez, durante o processo de C/F. Segundo Heller e De Pádua (2006) e Rossini, Garrido *et al.* (1999) o tempo e a velocidade de mistura rápida devem, preferencialmente, ser determinados com base em investigações experimentais.

Baseado nessas afirmações e tendo em vista que os melhores coagulantes foram MOFe em sua combinação G (10 mg.L<sup>-1</sup> de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 400 mg.L<sup>-1</sup> de MO), MOFe(hex) em sua combinação K (20 mg.L<sup>-1</sup> de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 400 mg.L<sup>-1</sup> de MO) e MOFe(et) na combinação O (40 mg.L<sup>-1</sup> de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 400 mg.L<sup>-1</sup> de MO), optou-se por estudar as condições de operação na etapa de C/F utilizando estes coagulantes a fim de aumentar ainda mais a sua eficiência no processo. O tempo de sedimentação foi de 30 min em base magnética como já havia sido estabelecido anteriormente.

Seguem nas Tabelas 9, 10 e 11 os resultados das eficiências de remoção dos parâmetros cor aparente, turbidez e UV<sub>254nm</sub> quando utilizado os presentes coagulantes com as variações feitas nas condições de operação na etapa de C/F (item 4.7, Tabela 7). Lembrando que todos os testes foram realizados em duplicata, mas apenas a média foi aqui exposta.

**Tabela 9** - Resultados dos parâmetros cor aparente, turbidez e  $UV_{254nm}$  na etapa de C/F com variações de condições de operação utilizando o coagulante MOFe em sua combinação G ( $10 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e  $400 \text{ mg.L}^{-1}$  de MO).

Amostra	Cor Aparente (uH)		Turbidez (NTU)		$UV_{254nm}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	
	Residual	Remoção (%)	Residual	Remoção (%)	Residual	Remoção (%)
L	178	36,43	17	79,13	0,144	18,00
M	78	72,14	9	89,25	0,081	54,00
N	18	93,75	4	94,81	0,058	66,86
O	14	95,00	3	96,19	0,056	68,29
P	41	85,36	5	94,25	0,066	62,29
Q	34	88,04	8	89,88	0,080	54,57
R	51	81,96	6	92,50	0,068	61,14
S	137	51,07	14	82,75	0,127	27,71
T	209	25,54	23	71,69	0,144	17,71
U	72	74,46	8	90,03	0,086	51,14
V	218	22,14	23	70,94	0,146	16,86

**Tabela 10** - Resultados dos parâmetros cor aparente, turbidez e  $UV_{254nm}$  na etapa de C/F com variações de condições de operação utilizando o coagulante MOFe(hex) em sua combinação K (20 mg.L<sup>-1</sup> de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 400 mg.L<sup>-1</sup> de MO).

Amostra	Cor Aparente (uH)		Turbidez (NTU)		UV <sub>254nm</sub> (cm <sup>-1</sup> )	
	Residual	Remoção (%)	Residual	Remoção (%)	Residual	Remoção (%)
L	64	77,14	11	86,88	0,087	50,29
M	54	80,89	9,0	88,75	0,079	55,14
N	48	82,86	8,0	90,00	0,078	55,43
O	35	87,50	4,5	94,4	0,064	63,4
P	62	78,04	10,5	86,88	0,082	53,14
Q	40	85,71	7,0	91,25	0,072	59,14
R	41	85,36	6,5	91,88	0,073	58,29
S	59	78,93	9,0	88,75	0,093	47,14
T	116	58,57	18,0	77,50	0,150	14,29
U	50	82,32	8,5	89,38	0,087	50,57
V	120	57,32	18,0	77,50	0,158	10,00



**Tabela 11** - Resultados dos parâmetros cor aparente, turbidez e  $UV_{254nm}$  na etapa de C/F com variações de condições de operação utilizando o coagulante MOFe(et) em sua combinação O ( $40 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e  $400 \text{ mg.L}^{-1}$  de MO).

Amostra	Cor Aparente (uH)		Turbidez (NTU)		$UV_{254nm}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	
	Residual	Remoção (%)	Residual	Remoção (%)	Residual	Remoção (%)
L	133,0	52,50	24	70,00	0,134	23,43
M	107,0	61,79	20	75,00	0,112	36,00
N	78,0	72,14	14	83,13	0,095	45,71
O	41,5	85,18	5	93,75	0,075	57,14
P	64,0	77,14	13	83,75	0,089	49,43
Q	66,0	76,43	12	85,00	0,079	54,86
R	78,0	72,14	15	81,25	0,094	46,29
S	134,5	51,96	25	68,75	0,140	20,29
T	231,5	17,32	44	45,63	0,199	-13,43
U	132,0	52,86	27	66,88	0,131	25,43
V	180,5	35,54	34	58,13	0,166	5,43

Pode-se observar que utilizando a combinação O de variação dos parâmetros (VMR 120 rpm, TMR 5 min, VML 15 rpm, e TML 20 min) elevou-se ainda mais a eficiência de remoção dos parâmetros avaliados para os três coagulantes magnéticos utilizados (Tabelas 9, 10 e 11), em comparação àquelas eficiências obtidas nos ensaios para otimização dos coagulantes, nas quais foram utilizados os parâmetros VMR 100 rpm, TMR 3 min, VML 15 rpm e TML 15 min, sendo possível alcançar uma eficiência de remoção de turbidez de 96,19% (3 NTU de turbidez residual), cor aparente de 95% (14 uH de cor aparente residual) e  $UV_{254nm}$  de 68,29% ( $0,056 \text{ cm}^{-1}$  de  $UV_{254nm}$  residual) quando utilizado o coagulante MOFe (Tabela 9), remoção de turbidez de 94,4% (4,5 NTU de turbidez residual), cor aparente de 87,5% (35 uH de cor aparente residual) e  $UV_{254nm}$  de 63,4% ( $0,064 \text{ cm}^{-1}$  de  $UV_{254nm}$  residual) quando utilizado o coagulante MOFe(hex) (Tabela 10) e remoções de turbidez de 93,75% (5 NTU de turbidez residual), cor aparente de 87,18% (41,5 uH de cor aparente residual) e  $UV_{254nm}$  de

57,14% ( $0,075 \text{ cm}^{-1}$  de  $UV_{254\text{nm}}$  residual) quando o coagulante  $MOFe(et)$  foi empregado (Tabela 11).

Segundo Baghvand, Zand *et al.* (2010) os parâmetros de mistura rápida e lenta, incluindo o tempo e intensidade da mistura, podem afetar a eficiência de remoção de turbidez no processo de coagulação, fato esse observado nos resultados obtidos neste estudo, quando a velocidade de mistura rápida e os tempos de mistura rápida e lenta foram aumentados (VMR 120 rpm (inicial 100 rpm), TMR 5 min (inicial 3 min), e TML 20 min (inicia 15 min)), aumentou-se também a eficiência de remoção deste parâmetro.

Para Pritchard, Craven *et al.* (2010a) uma mistura rápida é importante após a adição de um coagulante para assegurar uma dispersão uniforme e aumentar a oportunidade de contato entre as partículas. Desta forma, para que o processo de coagulação seja eficiente, é necessário que ocorra uma mistura intensa e uniforme do coagulante na água, de modo que a probabilidade de contato do coagulante com as partículas antes do final das reações seja a maior possível, por esse motivo o ajuste realizado na velocidade e o tempo de mistura rápida podem ter contribuído para uma melhora na eficiência de remoção dos parâmetros avaliados.

Os parâmetros físico-químicos obtidos quando utilizado o coagulante  $MOFe$  (Tabela 9) se adequam aos limites de potabilidade exigidos pela Portaria de Consolidação nº. 5, de 28 de setembro de 2017, anexo XX do Ministério da Saúde (limite estabelecido de turbidez residual de 5 NTU e cor aparente residual 15 uH) (Brasil, 2017) apenas utilizando o mecanismo de C/F e sedimentação em base magnética, sem necessidade de tratamento posterior (como sistemas de filtração que são utilizados em tratamentos convencionais para obtenção de água potável).

Beltrán Heredia e Sánchez Martín (2009), em estudo de uma planta piloto de processo de C/F utilizando a MO como coagulante, observaram a permanência de turbidez residual após o tratamento, sendo necessária então a implementação de um filtro como tratamento complementar para remoção desta turbidez residual.

Franco, Silva *et al.* (2012) avaliaram a filtração com pré-tratamento de C/F utilizando a MO como coagulante, e obtiveram como resultado remoções de 89% de turbidez e 86% de cor podendo se enquadrar dentro dos limites exigidos pela Portaria de Consolidação nº. 5, de 28 de setembro de 2017, anexo XX do Ministério da Saúde.

Os coagulantes  $MOFe(hex)$  (Tabela 10) e  $MOFe(et)$  (Tabela 11), apesar de apresentarem resultados bastante satisfatórios, apresentando-se dentro dos parâmetros de potabilidade para o parâmetro turbidez, não puderam alcançar os padrões

estabelecidos de potabilidade em termos de cor aparente, podendo ser explicado pela coloração característica apresentada pelo material nanoparticulado utilizado em maiores quantidades para o preparo desses coagulantes, 20 mg e 40 mg para MOFe(hex) e MOFe(et), respectivamente. Estes coagulantes podem ser viáveis para serem utilizados em tratamentos de águas residuais, que não necessitem alcançar os valores estabelecidos de potabilidade ou ainda serem utilizados em substituição aos coagulantes sintéticos no próprio tratamento para obtenção de água potável utilizando um tratamento posterior de filtração como geralmente se faz necessário na maioria dos processos para obtenção de água potável (Beltrán Heredia e Sánchez Martín, 2009; Franco, Silva *et al.*, 2012; Moreti, Camacho *et al.*, 2013).

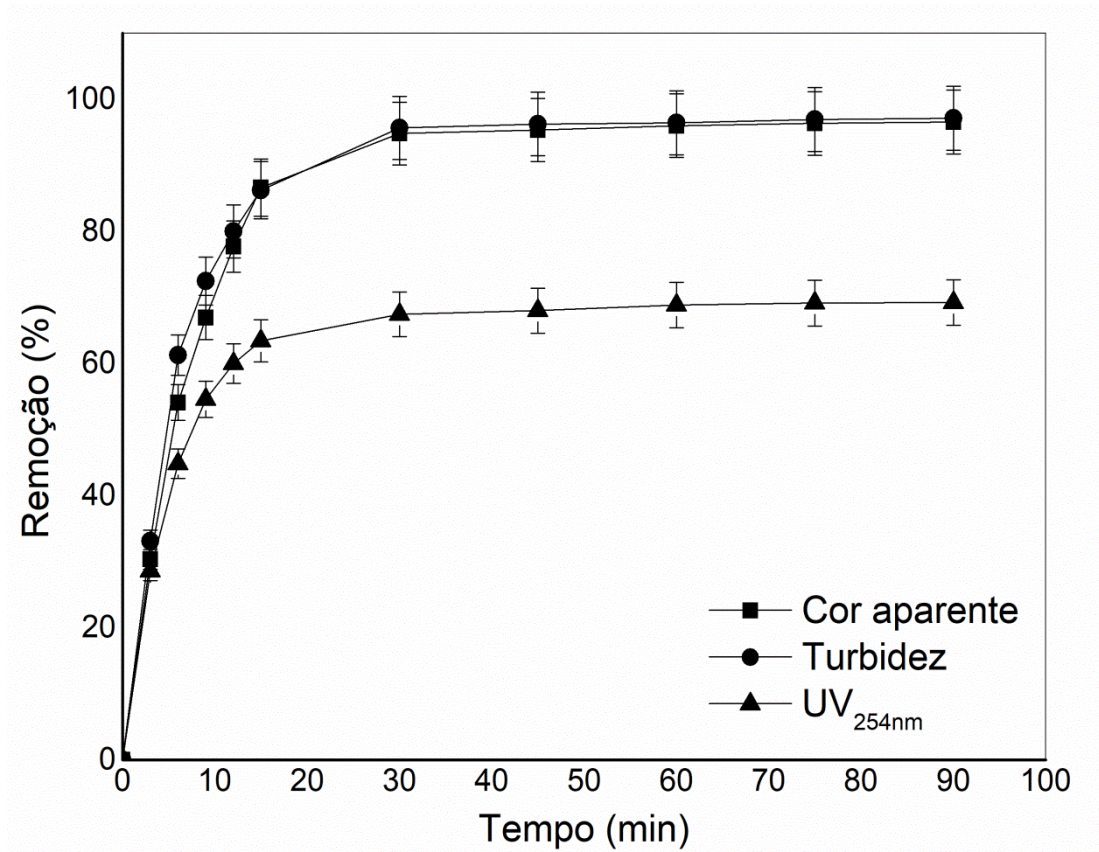
Nwaiwu e Bello (2011) utilizaram pó de sementes MO para tratamento de água superficial e verificaram a necessidade de uma posterior filtração para obtenção de um valor de turbidez de 7,8 NTU, valor superior ao encontrado no presente estudo quando utilizando os coagulante magnéticos MOFe (Tabela 9), MOFe(hex) (Tabela 10) e MOFe(et) (Tabela 11) apenas na etapa de C/F/S.

Diante do exposto pode-se dizer que os coagulantes MOFe(hex) e MOFe(et) apresentaram-se como coagulantes bastante interessantes, no entanto, o coagulante MOFe em sua combinação G (10 mg.L<sup>-1</sup> de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 400 mg.L<sup>-1</sup> de MO), com menor quantidade de nanopartículas utilizada e com as variações das condições de operação O (VMR 120 rpm, TMR 5 min, VML 15 rpm, e TML 20 min), possibilita o enquadramento da água bruta utilizada nos padrões de potabilidade com reduzido tempo de sedimentação e baixo custo, tornando-se um coagulante alternativo interessante, para ser utilizado no tratamento para obtenção de água potável.

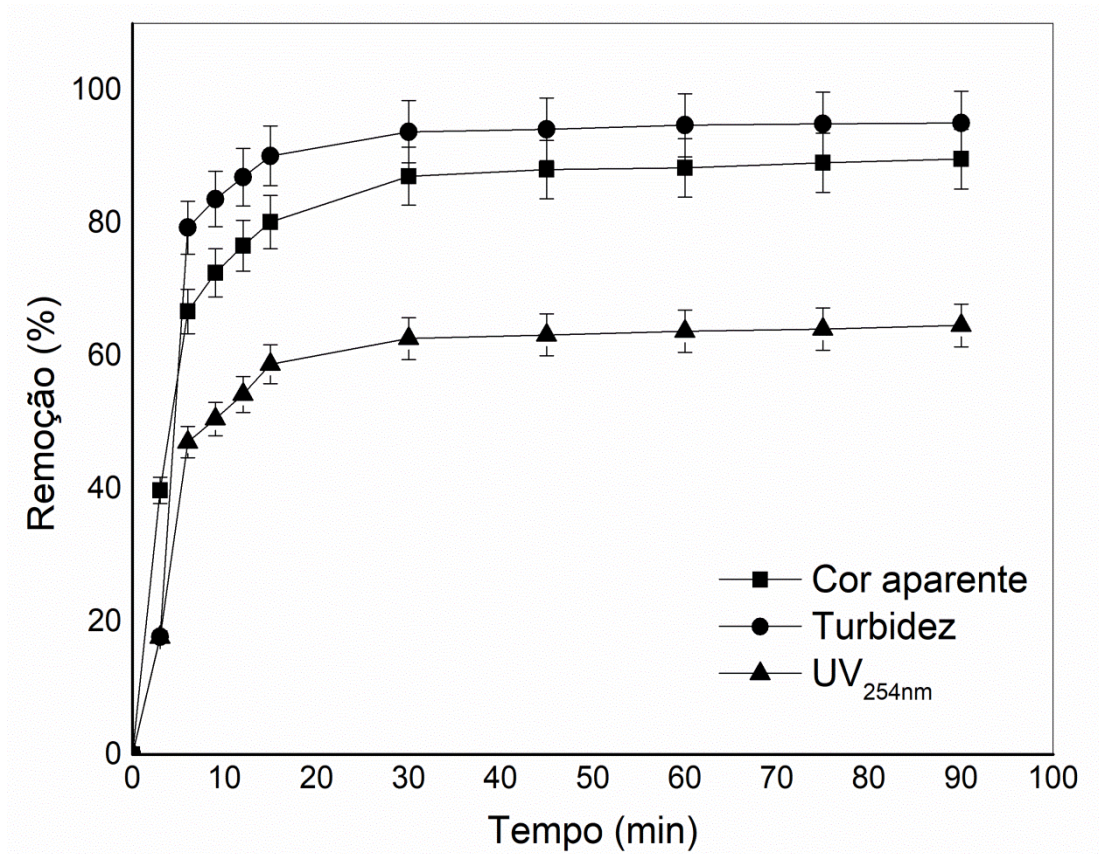
### 5.5 Cinética de sedimentação

Com intuito de avaliar o tempo de sedimentação necessário para obtenção das melhores remoções dos parâmetros avaliados, utilizou-se os coagulantes MOFe, MOFe(hex) e MOFe(et) em novos ensaios de C/F nas condições otimizadas variando apenas os tempos de sedimentação os quais são expressos nas Figuras 40, 41 e 42.

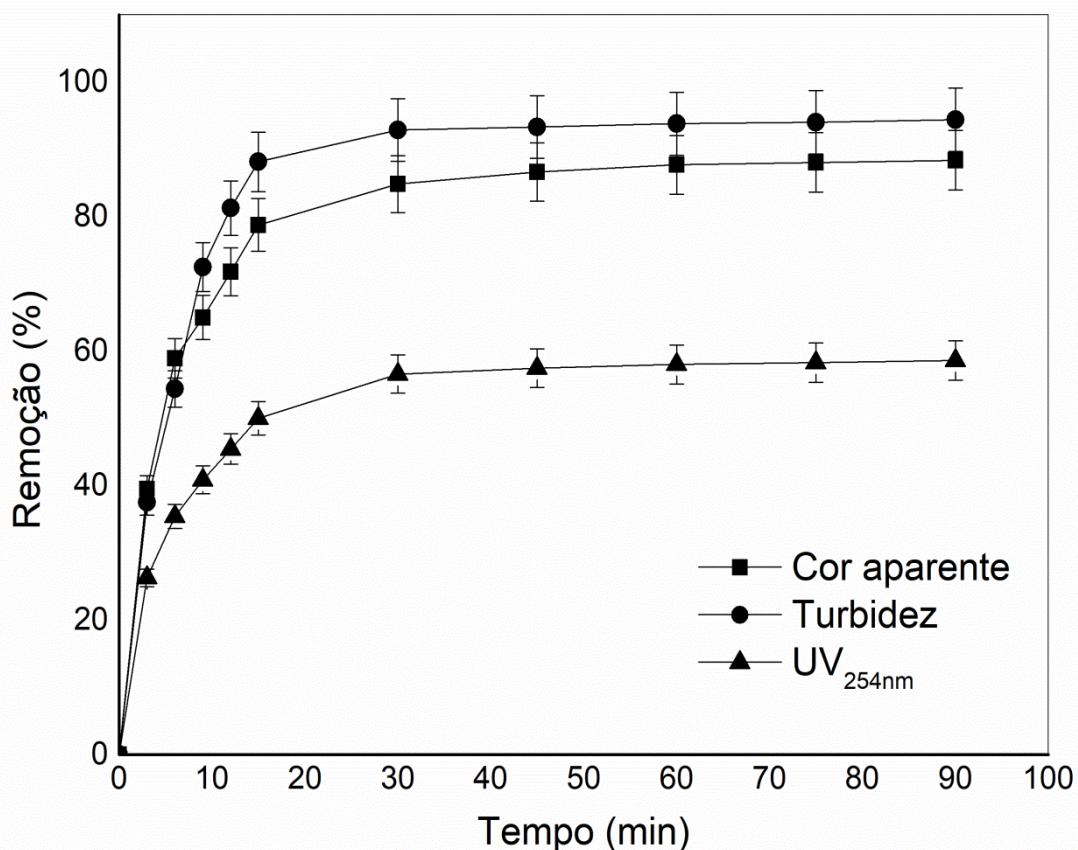
**Figura 40** - Resultados dos parâmetros cor aparente, turbidez e  $UV_{254nm}$  utilizando o coagulante MOFe na melhor combinação G ( $10 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e  $400 \text{ mg.L}^{-1}$  de MO) e nas melhores condições de operação O (VMR 120 rpm, TMR 5 min, VML 15 rpm, e TML 20 min), variando os tempos de sedimentação.



**Figura 41** - Resultados dos parâmetros cor aparente, turbidez e  $UV_{254nm}$  utilizando o coagulante MOFe(hex) na melhor combinação K ( $20 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e  $400 \text{ mg.L}^{-1}$  de MO) e nas melhores condições de operação O (VMR 120 rpm, TMR 5 min, VML 15 rpm, e TML 20 min), variando os tempos de sedimentação.



**Figura 42** - Resultados dos parâmetros cor aparente, turbidez e  $UV_{254nm}$  utilizando o coagulante MOFe(et) na melhor combinação O (40 mg.L<sup>-1</sup> de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 400 mg.L<sup>-1</sup> de MO) e nas melhores condições de operação O (VMR 120 rpm, TMR 5 min, VML 15 rpm, e TML 20 min), variando os tempos de sedimentação.



Nas Figuras 40, 41 e 42 pode-se observar de uma forma geral que quanto maior o tempo de sedimentação, maior o valor obtido para a remoção dos parâmetros avaliados. Este comportamento se deve ao fato de que quanto maior o tempo de repouso, maior será a quantidade de partículas floculadas que serão decantadas. Entretanto, diante da cinética de sedimentação também foi possível observar que com 30 min de sedimentação já se é possível obter altas eficiências de remoções com valores de 94,82% para o parâmetro cor aparente, 95,69% para turbidez e 67,43% para  $UV_{254nm}$  quando utilizado o coagulante MOFe (Figura 40), 87% de remoção para cor aparente, 93,7% para turbidez e 62,6% para  $UV_{254nm}$  quando aplicado o coagulante MOFe(hex) (Figura 41) e remoções de 84,82% para cor aparente, 92,88% para turbidez e 56,57% para  $UV_{254nm}$  quando utilizado o coagulante MOFe(et) (Figura 42).

O aumento do tempo de sedimentação ao triplo (90 min) não levou a remoções consideravelmente superiores com remoções de 96,55% para o parâmetro cor aparente,

97,13% para turbidez e 69,23% para UV<sub>254nm</sub> quando utilizado o coagulante MOFe (Figura 40), remoções de 89,6% para cor aparente, 95% para turbidez e 64,6% para UV<sub>254nm</sub> quando aplicado o coagulante MOFe(hex) (Figura 41) e valores de remoção de 88,38% para cor aparente, 94,38% para turbidez e 58,57% para UV<sub>254nm</sub> quando utilizado o coagulante MOFe(et) (Figura 42), indicando que o tempo de 30 min já apresentou resultados bastante interessantes considerando-se as características da água bruta utilizada.

Estudos anteriores utilizando apenas a MO como coagulante, 90 e 60 min de tempo de sedimentação gravitacional foram necessários para alcançar remoções semelhantes dos parâmetros físico-químicos (Cardoso, Bergamasco *et al.*, 2008; Madrona, Serpelloni *et al.*, 2010; Madrona, Branco *et al.*, 2012). Quando utilizado neste estudo os coagulantes magnéticos MOFe, MOFe(et) e MOFe(hex) com sedimentação sob ação de campo magnético, apenas 30 min foram suficientes para obtenção de elevadas eficiências de remoções.

## 5.6 Análise microbiológica

Nesta etapa, foram realizados ensaios de C/F/S aplicando os coagulantes MOFe, MOFe(hex) e MOFe(et) nas condições otimizadas com posterior análise microbiológica (*E. coli*). Para os ensaios utilizou-se a água bruta e uma suspensão bacteriana de 54.400 UFC.100 mL<sup>-1</sup>. Os resultados estão apresentados nas Tabelas 12 e 13.

**Tabela 12** - Resultados dos testes de C/F/S utilizando água bruta aplicando os diferentes coagulantes magnéticos em suas condições ótimas referentes e contagens de microrganismos.

Amostra	Colônias (UFC.100 mL <sup>-1</sup> )
Água bruta	200
MOFe	Ausência
MOFe(hex)	Ausência
MOFe(et)	Ausência

**Tabela 13** - Resultados dos testes de C/F/S utilizando suspensão bacteriana de 54.400 UFC.100 mL<sup>-1</sup> aplicando os diferentes coagulantes magnéticos em suas condições ótimas referentes a contagens de microrganismos.

Amostra	Colônias (UFC.100 mL <sup>-1</sup> )	Remoção (%)
Contaminação inicial	56.400	-
MOFe	48.333	48,58
MOFe(hex)	3.000	94,68
MOFe(et)	2.000	96,45

Diante dos resultados apresentados na Tabela 12 foi possível identificar ausência de *E. coli* em todas as amostras de água bruta tratadas analisadas, estando de acordo com o limite requerido pela Portaria de Consolidação nº. 5, de 28 de setembro de 2017, anexo XX do Ministério da Saúde (Ausência em 100 mL) (Brasil, 2017) e podendo ser uma indicação da atividade bactericida dos compostos presentes no extrato de sementes de MO, fato este já relatado em outros estudos.

Fatombi, Ahoyo *et al.* (2012) utilizaram sementes de MO em pó para tratamento de água superficial poluída por microrganismos patogênicos como *E. coli*, *Klebsiella*, *Enterococcus*, *Vibrio* e *Serratia*. Após o tratamento pode-se notar uma remoção substancial de todos os microrganismos presentes.

Bichi, Agunwamba *et al.* (2012) obtiveram remoções de *E. coli* entre 44,8% e 100%, baseado em alterações de dosagem do extrato aquoso de sementes de MO desengorduradas, velocidades e tempos de mistura.

Segundo Mangale Sapana, Chonde Sonal *et al.* (2012) as sementes de MO possuem propriedades antimicrobianas devido às proteínas recombinantes presentes nas sementes que são capazes de flocular células bacterianas gram-positivas e gram-negativas, fazendo com que os microrganismos possam ser removidos por sedimentação da mesma maneira que ocorre a remoção de colóides em água corretamente coagulada e floculada. Por outro lado, as sementes também podem agir diretamente sobre os microrganismos e resultar em inibição do crescimento. Sugere-se que a atividade antibacteriana das sementes de MO é devido à presença de uma série de fito-químicos, como o polipeptídeo curto, chamado 4-( $\alpha$ -L-raminopiranosil oxi) benzil-isotiocianato (Guevara, Vargas *et al.*, 1999; Bukar, Uba *et al.*, 2010). O peptídeo pode atuar diretamente nos microrganismos e resultar em inibição do crescimento, interrompendo a



síntese da membrana celular ou síntese de enzimas essenciais (Silvestro, Weiser *et al.*, 2000; Suarez, Entenza *et al.*, 2003; Bukar, Uba *et al.*, 2010; Mangale Sapana, Chonde Sonal *et al.*, 2012).

Além do extrato de sementes de MO, a presença das nanopartículas de óxido de ferro na composição dos coagulantes também pode ter colaborado para a eficiência dos coagulantes na remoção de *E. coli* devido as suas propriedades bactericidas, já relatadas em estudos anteriores.

Karnik, Davies *et al.* (2007) relatam mais de 99% de eficiência de remoção de *E. coli* utilizando membranas cerâmicas recobertas com nanopartículas de óxido de ferro. Já Twardowska, Allen *et al.* (2007), mostram que filtros de tecidos recobertos com goetita, hematita e magnetita apresentaram elevada eficiência de remoção de *E. coli* e *Staphylococcus aureus* em comparação aos filtros de tecido não recobertos com os óxidos. Ainda, Gong, Li *et al.* (2007) avaliaram a atividade antibacteriana do material composto Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Ag (nanopartículas de óxido de ferro + prata), e como resultado obtiveram que este apresentou boa performance antibacteriana contra *E. coli*, *Staphylococcus epidermidis* e *Bacillus subtilis*.

Quando os coagulantes foram aplicados para avaliar sua atividade antibacteriana em uma suspensão de alta carga microbiana (Tabela 13), observou-se uma eficiência de remoção de 48,58% quando utilizado o coagulante MOFe, 94,68% quando utilizou-se o coagulante MOFe(hex) e a maior remoção foi alcançada quando aplicado o coagulante MOFe(et) com valor de 96,45%. Esses valores obtidos demonstram que os solventes orgânicos utilizados para a extração do óleo das sementes de MO podem ter colaborado para melhora da atividade bactericida dos coagulantes.

Ode e Abiodun (2015) avaliaram o potencial antibacteriano das cascas, folhas e sementes de MO, utilizando extratos aquoso, com acetona, etanol e clorofórmio. As espécies utilizadas foram *Bacillus cereus*, *E. coli*, *Klebsiella pneumoniae*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa* e *Proteus mirabilis*. O extrato de sementes de MO utilizando etanol como solvente foi efetivo contra cinco das bactérias, incluindo *E. coli*, com 91,3% de remoção, corroborando com os resultados apresentados nesse estudo que também apresentou valores de remoção acima de 90% quando utilizados os coagulantes MOFe(et) e MOFe(hex).

Ode e Abiodun (2015) também destacam que os extratos utilizando solventes orgânicos exibiram maior atividade antibacteriana, sugerindo que a presença destes pode melhorar a capacidade de extração de compostos ativos com atividade

antibacteriana presentes nas sementes. Esse fato sugere uma possível explicação para os resultados deste estudo, nos quais os coagulantes preparados a partir de sementes desengorduradas por etanol e hexano apresentaram melhores resultados em relação à atividade antibacteriana quando a contaminação inicial era alta (Tabela 13).

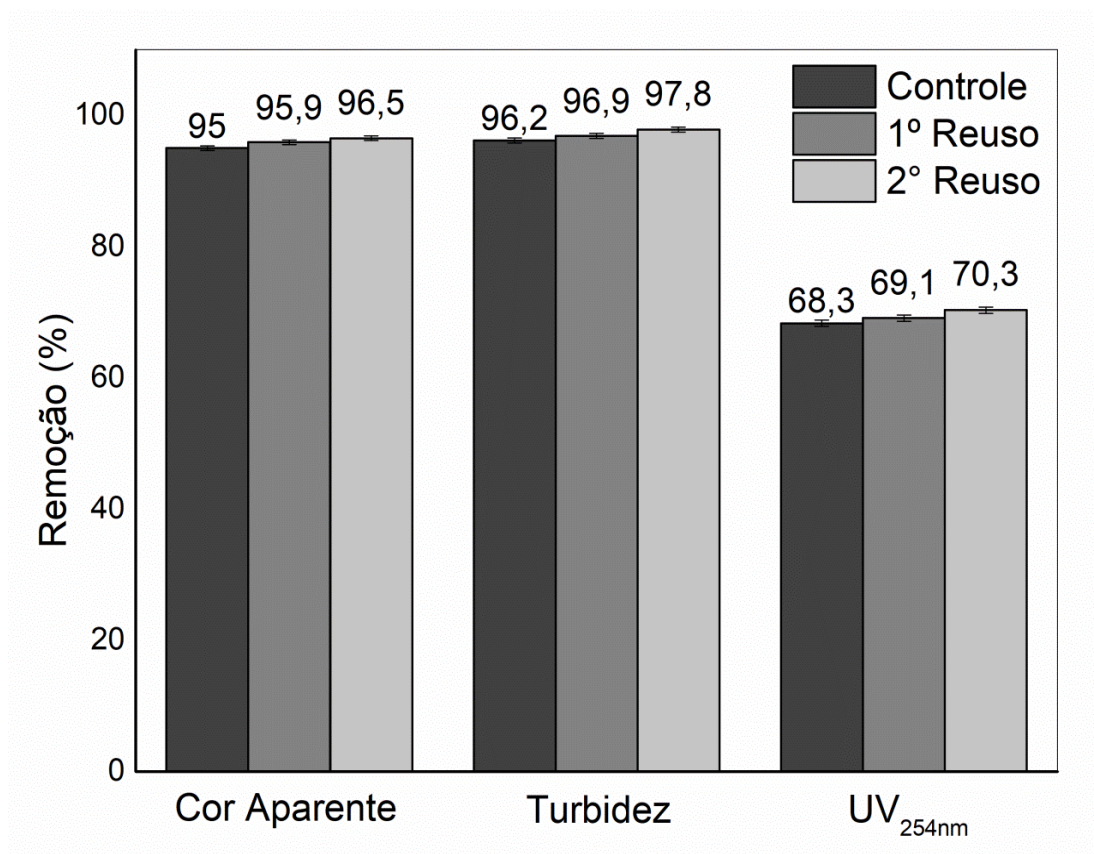
No caso da água bruta utilizada no desenvolvimento deste trabalho a utilização do coagulante MOFe apresentou atividade bactericida suficiente para inativação das bactérias e enquadramento na legislação, indicando-se o uso dos coagulantes MOFe(et) e MOFe(hex) para tratamento de águas com altas cargas de contaminação bacteriana.

### **5.7 Ensaios de Reuso das Nanopartículas de Óxido de Ferro**

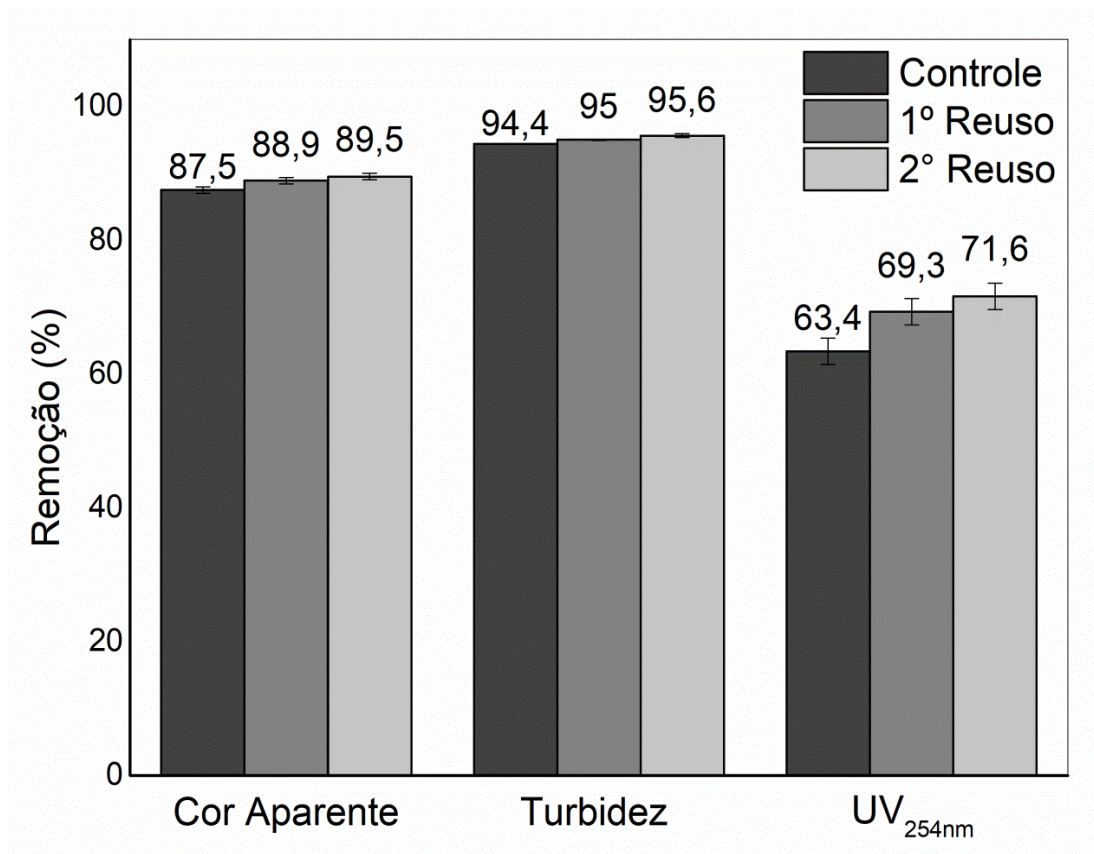
Ensaios de C/F/S foram realizados utilizando os coagulantes magnéticos composto pelas nanopartículas regeneradas e novamente funcionalizadas pelos compostos presentes nos extratos salinos de sementes de MO integral e sem óleo extraído por hexano e etanol, em suas melhores dosagens e nas melhores condições de operação como estabelecidos anteriormente. O tempo de sedimentação foi de 30 min em base magnética como também já havia sido definido.

Nas Figuras 43, 44 e 45 são apresentados os resultados das eficiências de remoção dos parâmetros cor aparente, turbidez e  $UV_{254nm}$  quando utilizados os coagulantes MOFe, MOFe(hex) e MOFe(et) produzidos a partir das nanopartículas regeneradas, aplicados em duas reutilizações sucessivas. Os ensaios foram realizados em duplicata, mas apenas a média foi aqui exposta.

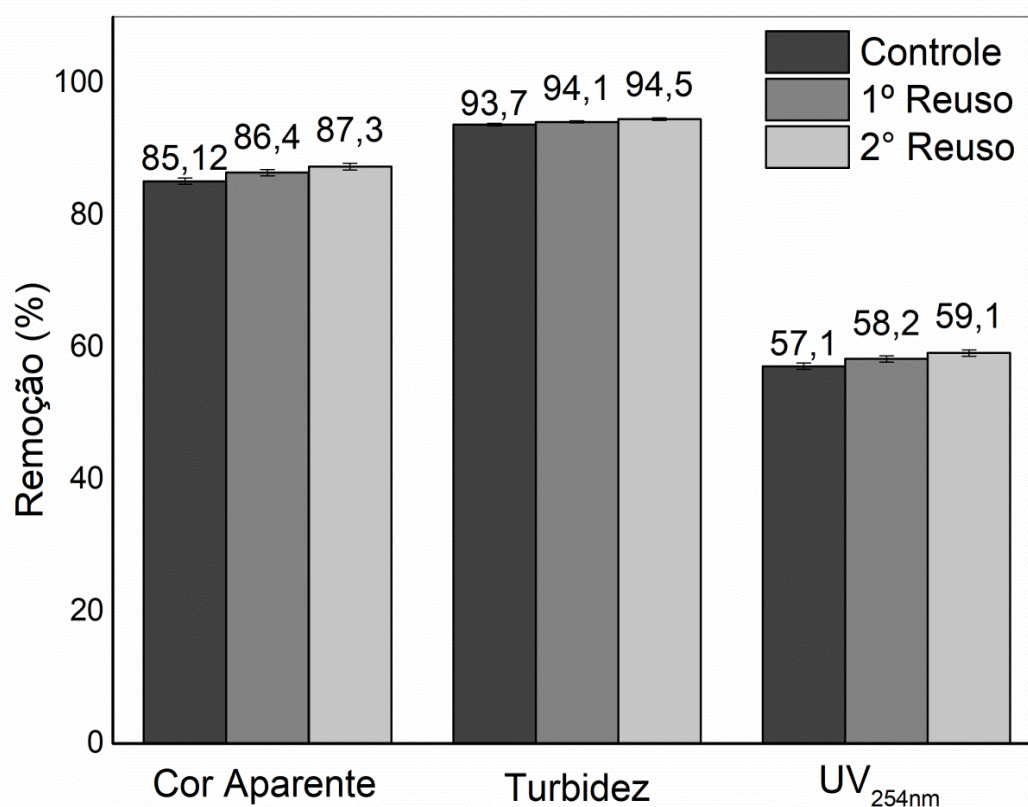
**Figura 43** - Resultados dos parâmetros cor aparente, turbidez e  $UV_{254nm}$  na etapa de C/F/S utilizando o coagulante MOFe composto pelas nanopartículas regeneradas em duas reutilizações consecutivas utilizando a condição de operação O (VMR 120 rpm, TMR 5 min, VML 15 rpm e TML 20 min) e a combinação G (10 mg.L<sup>-1</sup> de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 400 mg.L<sup>-1</sup> de MO). O controle representa a eficiência do coagulante MOFe antes da regeneração das nanopartículas.



**Figura 44** - Resultados dos parâmetros cor aparente, turbidez e  $UV_{254nm}$  na etapa de C/F/S utilizando o coagulante  $MOFe(hex)$  composto pelas nanopartículas regeneradas em duas reutilizações consecutivas utilizando a condição de operação O (VMR 120 rpm, TMR 5 min, VML15 rpm e TML 20 min) e a combinação K ( $20\text{ mg.L}^{-1}$  de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e  $400\text{ mg.L}^{-1}$  de MO). O controle representa a eficiência do coagulante  $MOFe(hex)$  antes da regeneração das nanopartículas.



**Figura 45** - Resultados dos parâmetros cor aparente, turbidez e  $UV_{254nm}$  na etapa de C/F/S utilizando o coagulante MOFe(et) composto pelas nanopartículas regeneradas em duas reutilizações consecutivas utilizando a condição de operação O (VMR 120 rpm, TMR 5 min, VML15 rpm e TML 20 min) e a combinação O ( $40 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e  $400 \text{ mg.L}^{-1}$  de MO). O controle representa a eficiência do coagulante MOFe(et) antes da regeneração das nanopartículas.



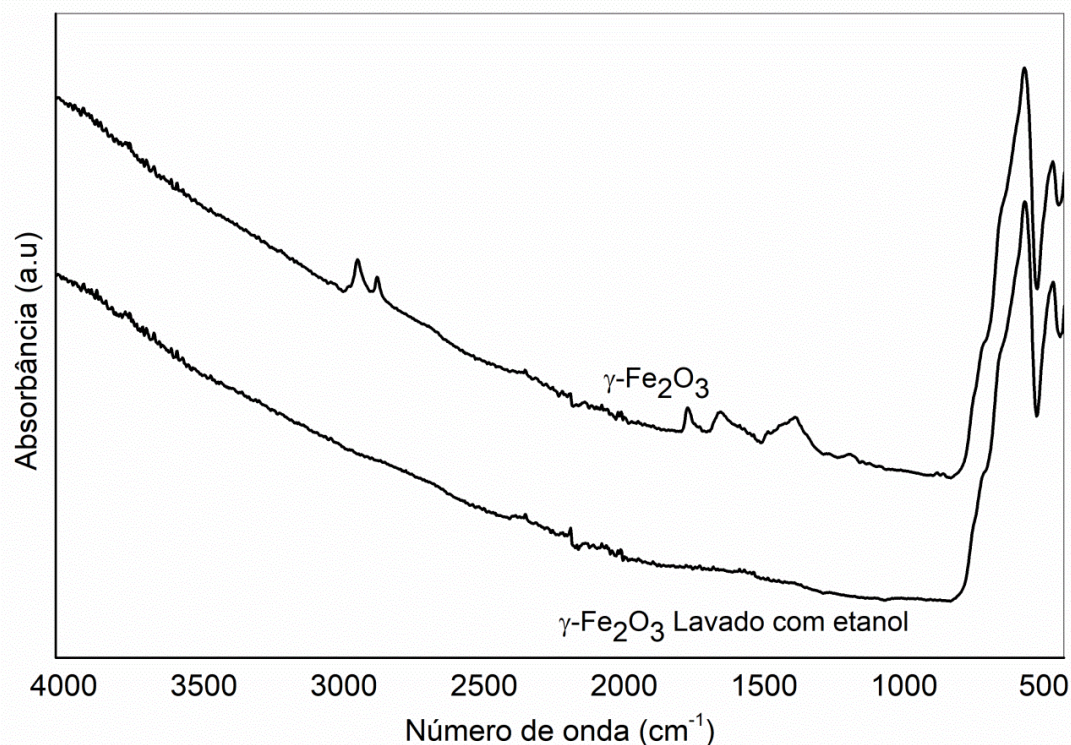
De uma maneira geral pode-se observar diante dos gráficos de reuso, apresentados nas Figuras 43, 44 e 45, que as eficiências de remoções sofreram um aumento para todos os parâmetros avaliados nos 1º e 2º reusos, após a lavagem das nanopartículas com etanol.

Diante dos resultados, pode-se observar claramente que as nanopartículas superparamagnéticas apresentam potencial de regeneração, com melhora da sua eficiência, sendo confirmados através dos resultados apresentados após sua primeira refuncionalização e utilização em novo ensaio de C/F/S (Figuras 43, 44 e 45).

A fim de verificar as alterações ocorridas nas nanopartículas com o processo de lavagem com etanol, foram realizadas as análises de FTIR-ATR (Figura 46) para tentar identificar possíveis grupos que tenham contribuído para a melhora na eficiência da

remoção dos parâmetros de qualidade quando estas foram refuncionalizadas e utilizadas em novos ensaios de C/F/S.

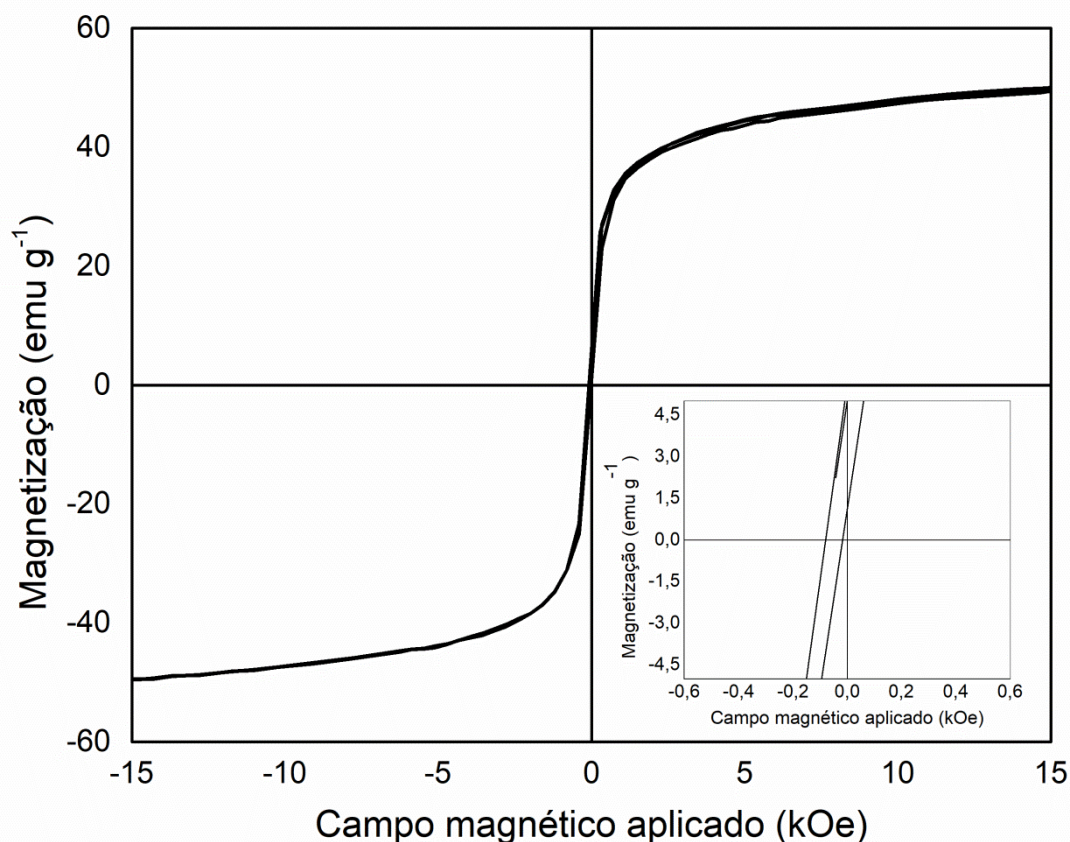
**Figura 46** - Espectros de FTIR-ATR das nanopartículas de óxido de ferro ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), e  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  lavadas com etanol.



Diante dos resultados apresentados pelo FTIR-ATR (Figura 46) podemos observar que após a lavagem ocorre uma diferenciação entre as amostras, onde não são mais apresentadas as bandas referentes as impurezas nitrato e carbonato (região de 1400-1700  $\text{cm}^{-1}$ ) ou C-H (região de 2900-2800  $\text{cm}^{-1}$ ) residuais da síntese, podendo-se supor que tal processo de lavagem com etanol é capaz de remover possíveis impurezas presentes no óxido de ferro obtido na síntese, e que essa remoção possivelmente gera maior superfície disponível de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , permitindo uma maior funcionalização do óxido de ferro pelos compostos de MO presentes no extrato salino, e conseqüentemente, ocorrendo melhor eficiência nos processos de remoção de cor aparente, turbidez e  $\text{UV}_{254\text{nm}}$ .

As nanopartículas lavadas foram ainda caracterizadas por medidas magnéticas para verificar possíveis mudanças em sua magnetização após a lavagem com etanol (Figura 47).

**Figura 47** - Curva de magnetização em função do campo magnético aplicado em temperatura ambiente das nanopartículas de óxido de ferro lavadas com etanol.



A partir do resultado apresentado na Figura 47 podemos observar que após a lavagem das nanopartículas com etanol estas continuaram apresentando propriedades superparamagnéticas típicas devido aos valores desprezíveis de remanescência e coercividade na curva magnetização ( $M$ ) em função do campo magnético aplicado ( $H$ ) e a magnetização de saturação foi aumentada para  $49,5 \text{ emu.g}^{-1}$  quando inicialmente era de  $43 \text{ emu.g}^{-1}$  (Figura 29). Isso demonstra mais uma vez que a lavagem com etanol foi capaz de remover possíveis impurezas provenientes da síntese melhorando as propriedades magnéticas do material nanoparticulado, corroborando com os resultados apresentados por FTIR-ATR, sendo este o possível fator que favoreceu o aumento da capacidade de remoção dos parâmetros de qualidade quando as nanopartículas regeneradas, apresentando maior magnetização de saturação, foram utilizadas em uma nova funcionalização e aplicadas em novos ensaios de C/F/S.

Diferentemente do relatado neste estudo onde ocorreu um aumento na remoção dos parâmetros físico-químicos após a refuncionalização e reutilização das nanopartículas, Okoli, Boutonnet *et al.* (2012) avaliaram a utilização de nanopartículas

magnéticas de óxido de ferro associadas à proteína do coagulante natural MO (PMO+ME-MION) para remoção de turbidez da água e a possibilidade de regeneração do sistema foi investigada em três reutilizações sucessivas e observou-se que após o terceiro reuso era possível obter-se remoções próximas a 60%, sendo que a remoção inicial foi em torno de 68%.

Os resultados alcançados no presente estudo demonstram que as nanopartículas magnéticas puderam ser lavadas e reutilizadas em novos ensaios de C/F/S com aumento da capacidade de remoção dos parâmetros físico-químicos após a lavagem e funcionalização das nanopartículas em duas reutilizações sucessivas, indicando assim sua possível regeneração, o que também leva a uma potencial economia de material coagulante e diminuição do volume de lodo gerado. Além disso, o lodo produzido após os ensaios de C/F/S é composto em sua maior parte por subprodutos biodegradáveis provenientes da MO, de modo que pode ser reutilizado, por exemplo, como fertilizante orgânico, pois não contém metais pesados, apenas um pouco de óxido de ferro, que está presente naturalmente no solo.



## 6. CONCLUSÕES

O óxido de ferro nanoparticulado utilizado para obtenção do coagulante magnético foi obtido pelo método sol-gel modificado, o qual não utiliza solventes orgânicos em sua síntese, constituindo dessa forma uma alternativa ambientalmente viável, para ser utilizada nos processos de tratamento de água.

Através da caracterização dos coagulantes pode-se observar que as nanopartículas de óxido de ferro foram funcionalizadas pelos compostos presentes nos extratos salinos da MO, MO(hex) e MO(et). Os coagulantes MOFe, MOFe(hex) e MOFe(et) mostraram uma melhor eficiência de remoção dos parâmetros físico-químicos quando comparado com MOFe(AO) sendo que neste a presença do ácido oleico contribuiu para o aumento da quantidade de matéria orgânica desfavorecendo a remoção dos parâmetros de qualidade.

Através da otimização das condições de operação do *Jar Test* foi possível intensificar a eficiência de remoção dos parâmetros físico-químicos para todos os coagulantes testados nesta etapa, no entanto as maiores remoções foram alcançadas quando utilizado o coagulante MOFe na combinação G (10 mg.L<sup>-1</sup> de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 400 mg.L<sup>-1</sup> de MO) sendo possível alcançar uma eficiência de remoção de turbidez de 96,19% (3 NTU de turbidez residual), cor aparente de 95% (14 uH de cor aparente residual) e UV<sub>254nm</sub> de 68,29% (0,056 cm<sup>-1</sup> de UV<sub>254nm</sub> residual), adequando-se aos limites de potabilidade exigidos pela Portaria de Consolidação n.º. 5, de 28 de setembro de 2017, anexo XX do Ministério da Saúde. Os coagulantes MOFe(hex) e MOFe(et), apesar dos resultados bastante satisfatórios apresentando-se dentro dos parâmetros de potabilidade para o parâmetro turbidez, não puderam alcançar os padrões estabelecidos de potabilidade em termos de cor aparente.

Os ensaios de cinética de sedimentação demonstraram que 30 min foi tempo suficiente para obtenção de elevadas eficiências de remoções e as análises microbiológicas indicaram que os coagulantes magnéticos possuem potencial bactericida.

Os ensaios de reuso mostraram que as nanopartículas magnéticas puderam ser lavadas e reutilizadas em novos ensaios de C/F/S com aumento da capacidade de remoção após a lavagem e nova funcionalização, indicando assim sua capacidade de

regeneração, levando a uma economia de material coagulante e diminuição do lodo gerado.

De modo geral, concluímos que a utilização do coagulante MOFe contendo a menor massa de nanopartículas e funcionalizado através do extrato de sementes de MO integral, sem necessidade de remoção do óleo, possibilita o enquadramento da água bruta nos padrões de potabilidade quanto aos parâmetros físico-químicos e microbiológicos (*E. coli*) apenas utilizando o mecanismo de C/F/S, com reduzido tempo de sedimentação e possibilidade de regeneração e reutilização do material nanoparticulado, tornando-o um coagulante alternativo bastante interessante, para ser utilizado no tratamento para obtenção de água potável.

## **7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- Avaliação do volume do lodo gerado;
- Utilização de imã de neodímio como base para sedimentação;
- Utilização dos coagulantes propostos para remoção de contaminantes (ex: fármacos e pesticidas);
- Realização da purificação do composto ativo coagulante da MO antes da utilização no preparo dos coagulantes;
- Uso óxido de ferro lavado para a preparação inicial dos coagulantes;
- Estudo da viabilidade econômica do uso dos coagulantes propostos para aplicação em estações de tratamento de água;

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AFKHAMI, A.; MOOSAVI, R. Adsorptive removal of Congo red, a carcinogenic textile dye, from aqueous solutions by maghemite nanoparticles. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, p. 398–403, 2010.

AFKHAMI, A.; SABER-TEHRANI, M.; BAGHERI, H. Modified maghemite nanoparticles as an efficient adsorbent for removing some cationic dyes from aqueous solution. **Desalination**, v. 263, p. 240-248, 2010.

AHMED, T.; IMDAD, S.; YALDRAM, K. et al. Emerging nanotechnology-based methods for water purification: a review. **Desalination and Water Treatment**, v. 52, p. 4089-4101, 2014.

AL-ASMARI, A. K.; ALBALAWI, S. M.; ATHAR, M. T. et al. *Moringa oleifera* as an anti-cancer agent against breast and colorectal cancer cell lines. **PloS one**, v. 10, p. e0135814, 2015.

AL-HOBAIB, A. S.; AL-SHEETAN, K. M.; EL MIR, L. Effect of iron oxide nanoparticles on the performance of polyamide membrane for ground water purification. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 42, p. 107-110, 2016.

ALABDRABA, W. M. S.; ALBAYATI, M. B.; RADEEF, A. Y. et al. Influence of Magnetic Field on The Efficiency of The Coagulation Process to Remove Turbidity From Water. **International Review of Chemical Engineering** v. 5, p. 1-8, 2013.

ALI, E. N.; MUYIBI, S. A.; SALLEH, H. M. et al. Production of Natural Coagulant from *Moringa Oleifera* Seed for Application in Treatment of Low Turbidity Water. **Journal of Water Resource and Protection**, v. 2, p. 1-8, 2010.

ALO, M. N.; ANYIM, C.; ELOM, M. Coagulation and antimicrobial activities of *Moringa oleifera* seed storage at 3°C temperature in turbid water. **Advances in Applied Science Research**, v. 3, p. 887-894, 2012.

AMBASHTA, R. D.; SILLANPÄÄ, M. Water purification using magnetic assistance: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 180, p. 38-49, 2010.

AN, B.; LIANG, Q.; ZHAO, D. Removal of arsenic(V) from spent ion exchange brine using a new class of starch-bridged magnetite nanoparticles. **Water Research**, v. 45, p. 1961-1972, 2011.

APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. Washington USA 2012.

ARUN GIRIDHARI; D. MALATHI; GEETHA, K. Antidiabetic property of drumstick (*Moringa oleifera*) leaf tablets. **International Journal of Health & Nutrition**, v. 2, p. 1-5, 2011.

BAGHVAND, A.; ZAND, A. D.; MEHRDADI, N. et al. Optimizing coagulation process for low to high turbidity waters using aluminum and iron salts. **American Journal of Environmental Sciences**, v. 6, p. 442-448, 2010.

BAIKOUSI, M.; BOURLINOS, A. B.; DOUVALIS, A. et al. Synthesis and Characterization of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Carbon Hybrids and Their Application in Removal of Hexavalent Chromium Ions from Aqueous Solutions. **Langmuir**, v. 28, p. 3918-3930, 2012.

BAPTISTA, A. T. A.; COLDEBELLA, P. F.; CARDINES, P. H. F. et al. Coagulation–flocculation process with ultrafiltered saline extract of *Moringa oleifera* for the treatment of surface water. **Chemical Engineering Journal**, v. 276, p. 166-173, 2015.

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

BELTRÁN HEREDIA, J.; SÁNCHEZ MARTÍN, J. Improvement of water treatment pilot plant with *Moringa oleifera* extract as flocculant agent. **Environmental Technology**, v. 30, p. 525-534, 2009.

BERTHON, G. Aluminium speciation in relation to aluminium bioavailability, metabolism and toxicity. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 228, p. 319-341, 2002.

BEZERRA, A. M. E.; MOMENTÉ, V. G.; MEDEIROS FILHO, S. Germinação de sementes e desenvolvimento de plântulas de *moringa* (*Moringa oleifera* Lam.) em função do peso da semente e do tipo de substrato. **Horticultura Brasileira**, v. 22, p. 295-299, 2004.

BICHI, M.; AGUNWAMBA, J.; MUYIBI, S. Optimization of operating conditions for the application of *Moringa oleifera* (Zogale) seeds extract in water disinfection using response surface methodology. **African Journal of Biotechnology**, v. 11, p. 15875-15887, 2012.

BINA, B.; MEHDINEJAD, M.; DALHAMMER, G. et al. Effectiveness of *Moringa oleifera* coagulant protein as natural coagulant aid in removal of turbidity and bacteria from turbid waters. **World Academy of Science, Engineering and Technology**, v. 4, p. 261-263, 2010.

BIRDI, K. S. **Handbook of Surface and Colloid Chemistry**, Third Edition. Taylor & Francis, 2008.

BISH, D. L.; POST, J. E. **Modern powder diffraction**. Mineralogical Society of America, 1989.

BODLUND, I. **Coagulant Protein from plant materials: Potential Water Treatment Agent**. KTH Royal Institute of Technology, 2013.

BONGIOVANI, M. C.; CAMACHO, F. P.; NISHI, L. et al. Improvement of the coagulation/flocculation process using a combination of *Moringa oleifera* Lam with anionic polymer in water treatment. **Environmental Technology**, v. 35, p. 2227-2236, 2014.

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

BOTTERO, J.-Y.; ROSE, J.; WIESNER, M. R. Nanotechnologies: Tools for sustainability in a new wave of water treatment processes. **Integrated Environmental Assessment and Management**, v. 2, p. 391-395, 2006.

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

BRILHANTE, R. S. N.; SALES, J. A.; PEREIRA, V. S. et al. Research advances on the multiple uses of *Moringa oleifera*: A sustainable alternative for socially neglected population. **Asian Pacific Journal of Tropical Medicine**, v. 10, p. 621-630, 2017.

BUDD, G. C.; HESS, A. F.; SHORNEY-DARBY, H. et al. Coagulation applications for new treatment goals. **Journal (American Water Works Association)**, v. 96, p. 102-113, 2004.

BUKAR, A.; UBA, A.; OYEYI, T. Antimicrobial profile of *Moringa oleifera* Lam. extracts against some food-borne microorganisms. **Bayero Journal of Pure and Applied Sciences**, v. 3, p. 43-48, 2010.

CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Livros Técnicos e Científicos, 2002.

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

CARDOSO, K. C.; BERGAMASCO, R.; COSSICH, E. S. et al. Optimizing mixture and decantation times in the process of coagulation/flocculation of raw water using *Moringa oleifera* Lam. **Acta Scientiarum-Technology**, v. 30, p. 193-198, 2008.

CASTRO, C. S.; GUERREIRO, M. C.; OLIVEIRA, L. C. A. et al. Remoção de compostos orgânicos em água empregando carvão ativado impregnado com óxido de ferro: ação combinada de adsorção e oxidação em presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Química Nova**, v. 32, p. 1561-1565, 2009.

CERVANTES, M. L. R.; LUISA, R. C. M. **Diseño y síntesis de materiales "a medida" mediante el método sol-gel**. UNED, 2012.

CHAKRABORTI, R. K.; GARDNER, K. H.; ATKINSON, J. F. et al. Changes in fractal dimension during aggregation. **Water Research**, v. 37, p. 873-883, 2003.

CHOWDHURY, S. R.; YANFUL, E. K.; PRATT, A. R. Chemical states in XPS and Raman analysis during removal of Cr(VI) from contaminated water by mixed maghemite–magnetite nanoparticles. **Journal of Hazardous Materials**, v. 235–236, p. 246-256, 2012.

CLOETE, T. E.; KWAADSTENIET, M.; BOTES, M. et al. **Nanotechnology in Water Treatment Applications**. Caister Academic Press, 2010.

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

DAOU, T. J.; GRENÈCHE, J. M.; POURROY, G. et al. Coupling Agent Effect on Magnetic Properties of Functionalized Magnetite-Based Nanoparticles. **Chemistry of Materials**, v. 20, p. 5869-5875, 2008.

DASTJERDI, R.; MONTAZER, M. A review on the application of inorganic nanostructured materials in the modification of textiles: focus on anti-microbial properties. **Colloids and Surfaces B**, v. 79, p. 5-18, 2010.

DEMPSEY, B. A.; GANHO, R. M.; O'MELIA, C. R. Coagulation of humic substances by means of aluminum salts. **Journal of the American Water Works Association**, v. 76, p. 141-50, 1984.



DERENNE, A.; VANDERSLEYEN, O.; GOORMAGHTIGH, E. Lipid quantification method using FTIR spectroscopy applied on cancer cell extracts. **Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Molecular and Cell Biology of Lipids**, v. 1841, p. 1200-1209, 2014.

DEVARAJ, V.; ASAD, M.; PRASAD, S. Effect of Leaves and Fruits of *Moringa oleifera*. on Gastric and Duodenal Ulcers. **Pharmaceutical biology**, v. 45, p. 332-338, 2007.

DI BERNARDO, L. **Tratamento de água para abastecimento por filtração direta**. Copyright, 2003.

DI BERNARDO, L.; DI BERNARDO, A.; FILHO, P. L. C. **Ensaio de tratabilidade de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento de água**. RiMa, 2002.

DROFENIK, M.; KRISTL, M.; MAKOVEC, D. et al. Sonochemically assisted synthesis of zinc-doped maghemite. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 15, p. 791-798, 2008.

DUTTA, R. K.; SAHU, S. Development of oxaliplatin encapsulated in magnetic nanocarriers of pectin as a potential targeted drug delivery for cancer therapy. **Results in Pharma Sciences**, v. 2, p. 38-45, 2012.

EL SOHAIMY, S. A.; HAMAD, G. M.; MOHAMED, S. E. et al. Biochemical and functional properties of *Moringa oleifera* leaves and their potential as a functional food. **Global Advanced Research Journal of Agricultural Science**, v. 4, p. 188-199, 2015.

FAHEY, J. W. *Moringa oleifera*: A Review of the Medical Evidence for Its Nutritional, Therapeutic, and Prophylactic Properties. Part 1. **Trees for life Journal**, v. 1, p. 1-24, 2005.

FARAJI, M.; YAMINI, Y.; REZAEI, M. Magnetic nanoparticles: Synthesis, stabilization, functionalization, characterization, and applications. **Journal of the Iranian Chemical Society**, v. 7, p. 1-37, 2010.

FARIA, R. N. **Introdução ao Magnetismo dos Materiais**. Editora Livraria da Física, 2005.

FATOMBI, K. J.; AHOYO, T. A.; NONFODJI, O. et al. Physico-chemical and bacterial characteristics of groundwater and surface water quality in the Lagbe town: Treatment essays with *Moringa oleifera* seeds. **Journal of Water Resource and Protection**, v. 4, p. 1001, 2012.

FENG, J.; LIU, T.; XU, Y. et al. Effects of PVA content on the synthesis of  $\text{LaFeO}_3$  via sol-gel route. **Ceramics International**, v. 37 p. 1203–1207, 2011.

FERNANDES, D. M.; HECHENLEITNER, A. A. W.; SILVA, M. F. et al. Preparation and characterization of  $\text{NiO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ni}_{0.04}\text{Zn}_{0.96}\text{O}$  and  $\text{Fe}_{0.03}\text{Zn}_{0.97}\text{O}$  nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, v. 118, p. 447-452, 2009.

FERNANDES, D. M.; SILVA, R.; WINKLER HECHENLEITNER, A. A. et al. Synthesis and characterization of  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CuO}$  and a mixed Zn and Cu oxide. **Materials Chemistry and Physics**, v. 115, p. 110–115, 2009.

FERREIRA, H. S.; RANGEL, M. D. C. Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. **Química Nova**, v. 32, p. 1860-1870, 2009.

FONER, S. The vibrating sample magnetometer: Experiences of a volunteer. **Journal of Applied Physics**, v. 79, p. 4740-4745, 1996.

FONTANIVE, V. C. P.; KHALIL, N. M.; COTICA, L. F. et al. Aspectos físicos e biológicos de nanopartículas de ferritas magnéticas. **Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada**, v. 35, p. 549-558, 2014.

FORATO, L. A.; FILHO, R. B.; OSIRO, D. et al. **A Espectroscopia na região do Infravermelho e algumas aplicações**. Embrapa Instrumentação, 2010.

FRANCISQUINI, E.; SCHOENMAKER, J.; SOUZA, J. A. Nanopartículas Magnéticas e suas Aplicações. In: (Ed.). **Série química : ciência e tecnologia - química supramolecular e nanotecnologia**. São Paulo: Atheneu, 2014. p.592.

FRANCO, M.; SILVA, G. K. E.; PATERNIANI, J. E. S. Water treatment by multistage filtration system with natural coagulant from *Moringa oleifera* seeds. **Engenharia Agrícola**, v. 32, p. 989-997, 2012.

GAUTAM, R. K.; GAUTAM, P. K.; BANERJEE, S. et al. Removal of Ni(II) by magnetic nanoparticles. **Journal of Molecular Liquids**, v. 204, p. 60-69, 2015.

GAUTHIER, E.; FORTIER, I.; COURCHESNE, F. et al. Aluminum Forms in Drinking Water and Risk of Alzheimer's Disease. **Environmental Research**, v. 84, p. 234-246, 2000.

GHAEMI, N.; MADAENI, S. S.; DARAEI, P. et al. Polyethersulfone membrane enhanced with iron oxide nanoparticles for copper removal from water: Application of new functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**, v. 263, p. 101-112, 2015.

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

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

GONCALVES, M.; DE CASTRO, C. S.; OLIVEIRA, L. C. A. et al. Synthesis and Characterization of Iron Oxide Nanoparticles Supported on Carbon Matrix: Oxidation of the Dye Methylene Blue in Water. **Química Nova**, v. 32, p. 1723-U43, 2009.

GONG, P.; LI, H.; HE, X. et al. Preparation and antibacterial activity of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Ag nanoparticles. **Nanotechnology**, v. 18, p. 285604, 2007.

GOTIC, M.; MUSIC, S. Mössbauer, FT-IR and FE SEM investigation of iron oxides precipitated from FeSO<sub>4</sub> solutions. **Journal of Molecular Structure**, v. 834–836, p. 445–453, 2007.

GUEVARA, A. P.; VARGAS, C.; SAKURAI, H. et al. An antitumor promoter from *Moringa oleifera* Lam. **Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis**, v. 440, p. 181-188, 1999.

GUIVAR, J.; MARTÍNEZ, A.; ANAYA, A. et al. Structural and Magnetic Properties of Monophasic Maghemite ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Nanocrystalline Powder. **Advances in Nanoparticles**, v. 3, p. 114-121, 2014.

GULGUN, M. A.; NGUYEN, M. H.; KRIVEN, W. M. Polymerized organic–inorganic synthesis of mixed oxides. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82 p. 556-560, 1999.

GUO, C.; XIA, F.; WANG, Z. et al. Flowerlike iron oxide nanostructures and their application in microwave absorption. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 631, p. 183-191, 2015.

GUO, H.; MA, F.; FENG, X. et al. Application of Iron Oxide Based Nanomaterials (NMs) in Magnetic Assisted Chemical Separation (MACS) Processes for Water/Wastewater Treatment. **Advanced Materials Research**, v. 610-613, p. 1242-1251, 2013

GUPTA, R.; MATHUR, M.; BAJAJ, V. K. et al. Evaluation of antidiabetic and antioxidant activity of *Moringa oleifera* in experimental diabetes. **Journal of Diabetes**, v. 4, p. 164-171, 2012.

GUPTA, V.; ANITHA, S.; HEGDE, M. L. et al. Aluminium in Alzheimer's disease: are we still at a crossroad? **Cellular and Molecular Life Sciences CMLS**, v. 62, p. 143-158, 2005.

HATAMIE, A.; PARHAM, H.; ZARGAR, B. et al. Evaluating magnetic nano-ferrofluid as a novel coagulant for surface water treatment. **Journal of Molecular Liquids**, v. 219, p. 694-702, 2016.

HECK, A. L.; TAFFAREL, S. R.; HOFFMANN, R. et al. Síntese do espinélio  $MgAl_2O_4$  via "sol-gel". **Cerâmica**, v. 51, p. 117-120, 2005.

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

HWANG, C. C.; WU, T. Y.; WAN, J. et al. Development of a novel combustion synthesis method for synthesizing of ceramic oxide powders. **Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology**, v. 111, p. 49-56, 2004.

HYEON, T.; LEE, S. S.; PARK, J. et al. Synthesis of Highly Crystalline and Monodisperse Maghemite Nanocrystallites without a Size-Selection Process. **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, p. 12798-12801, 2001.

IDRIS, A.; HASSAN, N.; ISMAIL, N. S. M. et al. Photocatalytic magnetic separable beads for chromium (VI) reduction. **Water Research**, v. 44, p. 1683–1688, 2010.

IRAM, M.; GUO, C.; GUAN, Y. et al. Adsorption and magnetic removal of neutral red dye from aqueous solution using  $Fe_3O_4$  hollow nanospheres. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, p. 1039-1050, 2010.

ITOH, H.; SUGIMOTO, T. Systematic control of size, shape, structure, and magnetic properties of uniform magnetite and maghemite particles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 265, p. 283-295, 2003.

JADHAV, M. V.; MAHAJAN, Y. S. Assessment of feasibility of natural coagulants in turbidity removal and modeling of coagulation process. **Desalination and Water Treatment**, v. 52, p. 5812-5821, 2014.

JAHN, S. A. A. Using *Moringa* Seeds as Coagulants in Developing Countries. **Journal-American Water Works Association**, v. 80, p. 43-50, 1988.

JAIN, T. K.; MORALES, M. A.; SAHOO, S. K. et al. Iron Oxide Nanoparticles for Sustained Delivery of Anticancer Agents. **Molecular Pharmaceutics**, v. 2, p. 194-205, 2005.

JANOT, R.; GUÉRARD, D. One-step synthesis of maghemite nanometric powders by ball-milling. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 333, p. 302-307, 2002.

JIANG, C.; WANG, R.; MA, W. The effect of magnetic nanoparticles on *Microcystis aeruginosa* removal by a composite coagulant. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 369, p. 260-267, 2010.

JIANG, J.; OBERDÖRSTER, G.; BISWAS, P. Characterization of size, surface charge, and agglomeration state of nanoparticle dispersions for toxicological studies. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 11, p. 77-89, 2009.

JOSHUA, R.; VASU, V. Characteristics of stored rain water and its treatment technology using *moringa* seeds. **International Journal of Life Sciences Biotechnology and Pharma Research**, v. 2, p. 155-174, 2013.

K. GOYAL, A.; S. JOHAL, E.; RATH, G. Nanotechnology for Water Treatment. **Current Nanoscience**, v. 7, p. 640-654, 2011.

KARNIK, B. S.; DAVIES, S. H.; BAUMANN, M. J. et al. Removal of *Escherichia coli* after treatment using ozonation-ultrafiltration with iron oxide-coated membranes. **Ozone: Science and Engineering**, v. 29, p. 75-84, 2007.

KARUNAKARAN, C.; SENTHILVELAN, S. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-photocatalysis with sunlight and UV light: Oxidation of aniline. **Electrochemistry Communications**, v. 8, p. 95-101, 2006.

KATAYON, S.; MEGAT MOHD NOOR, M. J.; ASMA, M. et al. Effects of storage duration and temperature of *Moringa oleifera* stock solution on its performance in coagulation. **International Journal of Engineering and technology**, v. 1, p. 146-151, 2004.

KATAYON, S.; NG, S. C.; JOHARI, M. M. N. M. et al. Preservation of coagulation efficiency of *Moringa oleifera*, a natural coagulant. **Biotechnology and Bioprocess Engineering**, v. 11, p. 489-495, 2006.

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

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

KLABUNDE, K. J.; RICHARDS, R. M. **Nanoscale materials in chemistry**. John Wiley & Sons, 2009.

KNOBEL, M.; NUNES, W.; SOCOLOVSKY, L. et al. Superparamagnetism and other magnetic features in granular materials: a review on ideal and real systems. **Journal of nanoscience and nanotechnology**, v. 8, p. 2836-2857, 2008.

KOCH, C.; OVID'KO, I.; SEAL, S. et al. **Structural Nanocrystalline Materials: Fundamentals and Applications**. Cambridge University Press, 2007.

KUMAR, C. S. S. R. **Magnetic nanomaterials**. Wiley-VCH, 2009.

KWAAMBWA, H. M.; MAIKOKERA, R. Infrared and circular dichroism spectroscopic characterisation of secondary structure components of a water treatment coagulant protein extracted from *Moringa oleifera* seeds. **Colloids and Surfaces B-Biointerfaces**, v. 64, p. 118-125, 2008.

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

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

LI, Y.; WANG, J.; ZHAO, Y. et al. Research on magnetic seeding flocculation for arsenic removal by superconducting magnetic separation. **Separation and Purification Technology**, v. 73, p. 264-270, 2010.

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

LIU, D.; LI, F.; ZHANG, B. Removal of algal blooms in freshwater using magnetic polymer. **Water Science & Technology**, v. 59, p. 1085–1091, 2009.

LIU, T.; XU, Y.; ZENG, C. Synthesis of  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  via PVA sol–gel route. **Materials Science and Engineering: B**, v. 176, p. 535–539, 2011.

LIU, X. M.; FU, S. Y.; XIAO, H. M. Synthesis of maghemite sub-microspheres by simple solvothermal reduction method. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 179, p. 1554-1558, 2006.

LU, A.-H.; SALABAS, E. L.; SCHÜTH, F. Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 46, p. 1222-1244, 2007.

MA, Z.; SHAN, C.; LIANG, J. et al. Efficient adsorption of Selenium(IV) from water by hematite modified magnetic nanoparticles. **Chemosphere**, v. 193, p. 134-141, 2018.

MADRAKIAN, T.; AFKHAMI, A.; AHMADI, M. et al. Removal of some cationic dyes from aqueous solutions using magnetic-modified multi-walled carbon nanotubes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 196, p. 109-114, 2011.



MADRONA, G.; SERPELLONI, G.; SALCEDO VIEIRA, A. et al. Study of the Effect of Saline Solution on the Extraction of the *Moringa oleifera* Seed's Active Component for Water Treatment. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 211, p. 409-415, 2010.

MADRONA, G. S.; BRANCO, I. G.; SEOLIN, V. J. et al. Evaluation of extracts of *Moringa oleifera* Lam seeds obtained with NaCl and their effects on water treatment. **Acta Scientiarum-Technology**, v. 34, p. 289-293, 2012.

MAHMOUDI, M.; SANT, S.; WANG, B. et al. Superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs): Development, surface modification and applications in chemotherapy. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 63, p. 24-46, 2011.

MAITY, D.; AGRAWAL, D. C. Synthesis of iron oxide nanoparticles under oxidizing environment and their stabilization in aqueous and non-aqueous media. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 308, p. 46-55, 2007.

MAKKAR, H.; BECKER, K. Nutrients and antiquality factors in different morphological parts of the *Moringa oleifera* tree. **The Journal of Agricultural Science**, v. 128, p. 311-322, 1997.

MANGALE SAPANA, M.; CHONDE SONAL, G.; RAUT, P. D. Use of *Moringa Oleifera* (Drumstick) seed as Natural Absorbent and an Antimicrobial agent for Ground water Treatment. **Research Journal of Recent Sciences**, v. 1, p. 31-40, 2012.

MANNHEIMER, W. A. **Microscopia dos Materiais: Uma Introdução**. E-PAPERS, 2002.

MARTINS, M. A.; TRINDADE, T. Os nanomateriais e a descoberta de novos mundos na bancada do químico. **Química Nova**, v. 35, p. 1434-1446, 2012.

MARTYN, C. N.; COGGON, D. N.; INSKIP, H. et al. Aluminum Concentrations in Drinking Water and Risk of Alzheimer's Disease. **Epidemiology**, v. 8, p. 281-286, 1997.

MASCIANGIOLI, T.; ZHANG, W.-X. Peer Reviewed: Environmental Technologies at the Nanoscale. **Environmental science & technology**, v. 37, p. 102A-108A, 2003.

MCCONNACHIE, G. L.; FOLKARD, G. K.; MTAWALI, M. A. et al. Field trials of appropriate hydraulic flocculation processes. Neither DFID nor the authors accept any responsibility for any deficiencies resulting from the findings described in this paper. **Water Research**, v. 33, p. 1425-1434, 1999.

MCELFRESH, M. **Fundamentals of magnetism and magnetic measurements**. Quantum Design, 1994.

MHAISALKAR, V. A.; PARAMASIVAM, R.; BHOLE, A. G. Optimizing physical parameters of rapid mix design for coagulation-flocculation of turbid waters. **Water Research**, v. 25, p. 43-52, 1991.

MIKHAYLOVA, M.; KIM, D. K.; BOBRY SHEVA, N. et al. Superparamagnetism of Magnetite Nanoparticles: Dependence on Surface Modification. **Langmuir**, v. 20, p. 2472-2477, 2004.

MOHAMMED, L.; GOMAA, H. G.; RAGAB, D. et al. Magnetic nanoparticles for environmental and biomedical applications: A review. **Particuology**, v. 30, p. 1-14, 2017.

MONACO, P. A. V. L.; MATOS, A. T.; RIBEIRO, I. C. A. et al. Utilização de extrato de sementes de *moringa* como agente coagulante no tratamento de água para abastecimento e águas residuárias. **Revista Ambiente & Água**, v. 5, p. 222-231, 2010.

MORETI, L. D. O. R.; CAMACHO, F. P.; BONGIOVANI, M. C. et al. Emprego das sementes de *Moringa oleifera* LAM, como coagulante alternativo ao policloreto de alumínio (PAC), no tratamento de água para fins potáveis. **e-xacta**, v. 6, p. 153-165, 2013.

MORRISON, I. D.; ROSS, S. **Colloidal Dispersions: Suspensions, Emulsions, and Foams**. Wiley, 2002.

MUYIBI, S. A.; ABBAS, S. A.; NOOR, M. J. M. M. et al. Enhanced coagulation efficiency of *Moringa oleifera* seeds through selective oil extraction. **IIUM Engineering Journal**, v. 4, p. 1-11, 2003.

MUYIBI, S. A.; EVISON, L. M. Optimizing physical parameters affecting coagulation of turbid water with *Moringa oleifera* seeds. **Water Research**, v. 29, p. 2689-2695, 1995.

MUYIBI, S. A.; OKUOFU, C. A. Coagulation of low turbidity surface waters with *Moringa oleifera* seeds. **International Journal of Environmental Studies**, v. 48, p. 263-273, 1995.

MÚZQUIZ-RAMOS, E. M. M.; GUERRERO-CHÁVEZ, V. G.; MACÍAS-MARTÍNEZ, B. I. M. et al. Synthesis and characterization of maghemite nanoparticles for hyperthermia applications. **Ceramics International**, v. 41, p. 397-402, 2015.

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

NETTO, J. M. D. A. **Técnica de Abastecimento e Tratamento de Água**. Cetesp, 1974.

NISHI, L.; MADRONA, G. S.; GUILHERME, A. L. F. et al. Cyanobacteria Removal by Coagulation/Flocculation with Seeds of the Natural Coagulant *Moringa oleifera* Lam. **Icheap-10: 10th International Conference on Chemical and Process Engineering, Pts 1-3**, v. 24, p. 1129-1134, 2011.

NWAIWU, N. E.; BELLO, A. A. Effect of *Moringa oleifera*-alum Ratios on Surface Water Treatment in North East Nigeria. **Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology**, v. 3, p. 505-512, 2011.

ODE, O. J.; ABIODUN, O. F. Evaluation of Antibacterial Activity and Preliminary Phytochemical Screening of *Moringa oleifera* on Pathogenic Bacteria. **International Journal of Pharmacological Research**, v. 5, p. 310-315, 2015.

OKASSA, L. N.; MARCHAIS, H.; DOUZIECH-EYROLLES, L. et al. Optimization of iron oxide nanoparticles encapsulation within poly(D,L-lactide-co-glycolide) sub-micron particles. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 67, p. 31-38, 2007.

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

OKOLI, C.; SANCHEZ-DOMINGUEZ, M.; BOUTONNET, M. et al. Comparison and Functionalization Study of Microemulsion-Prepared Magnetic Iron Oxide Nanoparticles. **Langmuir**, v. 28, p. 8479-8485, 2012.

OKUDA, T.; BAES, A. U.; NISHIJIMA, W. et al. Isolation and characterization of coagulant extracted from *moringa oleifera* seed by salt solution. **Water Research**, v. 35, p. 405-410, 2001.

OLADOJA, N. A. Headway on natural polymeric coagulants in water and wastewater treatment operations. **Journal of Water Process Engineering**, v. 6, p. 174-192, 2015.

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

PADILHA, A. F.; AMBROZIO FILHO, F. **Técnicas de Análise Microestructural**. Hemus, 2004.

PALADA, M. C. *Moringa (Moringa oleifera Lam.): A versatile tree crop with horticultural potential in the subtropical United States*. **HortScience**, v. 31, p. 794-797, 1996.

PARK, J.; JOO, J.; KWON, S. G. et al. Synthesis of Monodisperse Spherical Nanocrystals. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 46, p. 4630-4660, 2007.

PECSON, B. M.; DECREY, L.; KOHN, T. Photoinactivation of virus on iron-oxide coated sand: Enhancing inactivation in sunlit waters. **Water Research**, v. 46, p. 1763-1770, 2012.

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

PRADHAN, P.; GIRI, J.; BANERJEE, R. et al. Cellular interactions of lauric acid and dextran-coated magnetite nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 311, p. 282-287, 2007.

PREDOI, D. A study on iron oxide nanoparticles coated with dextrin obtained by coprecipitation. **Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures**, v. 2, p. 169-173, 2007.

PRITCHARD, M.; CRAVEN, T.; MKANDAWIRE, T. et al. 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, 2010a.

\_\_\_\_\_. A study of the parameters affecting the effectiveness of *Moringa oleifera* in drinking water purification. **Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C**, v. 35, p. 791-797, 2010b.

RAMAN, J. K.; ALVES, C. M.; GNANSOUNOU, E. A review on *moringa* tree and vetiver grass – potential biorefinery feedstocks. **Bioresource Technology**, 2017.

RICHTER, C. A.; AZEVEDO NETTO, J. M. D. **Tratamento de água: tecnologia atualizada**. Edgard Blucher Ltda, 2003.

RICKERBY, D. G.; MORRISON, M. Nanotechnology and the environment: A European perspective. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 8, p. 19-24, 2007.

RIU, J.; MAROTO, A.; RIUS, F. X. Nanosensors in environmental analysis. **Talanta**, v. 69, p. 288-301, 2006.

RONDEAU, V.; COMMENGES, D.; JACQMIN-GADDA, H. et al. Relation between aluminum concentrations in drinking water and Alzheimer's disease: an 8-year follow-up study. **American Journal of Epidemiology**, v. 152, p. 59-66, 2000.

RONDEAU, V.; JACQMIN-GADDA, H.; COMMENGES, D. et al. Aluminum and silica in drinking water and the risk of Alzheimer's disease or cognitive decline: findings from 15-year follow-up of the PAQUID cohort. **American Journal of Epidemiology**, v. 169, p. 489-496, 2008.

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

ROTO, R.; YUSRAN, Y.; KUNCAKA, A. Magnetic adsorbent of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> core-shell nanoparticles modified with thiol group for chloroauric ion adsorption. **Applied Surface Science**, v. 377, p. 30-36, 2016.

ROY, A.; BHATTACHARYA, J. Removal of Cu(II), Zn(II) and Pb(II) from water using microwave-assisted synthesized maghemite nanotubes. **Chemical Engineering Journal**, v. 211, p. 493-500, 2012.

SALAZAR GÁMEZ, L. L.; LUNA-DELRISCO, M.; CANO, R. E. S. Comparative study between *M. oleifera* and aluminum sulfate for water treatment: case study Colombia. **Environ Monit Assess**, v. 187, p. 668, 2015.

SAMPAIO, L. C.; GARCIA, F.; CERNICCHIARO, G. R. C. et al. Técnicas de Magnetometria. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 22, p. 406-410, 2000.

SÁNCHEZ-MARTÍN, J.; GHEBREMICHAEL, K.; BELTRÁN-HEREDIA, J. Comparison of single-step and two-step purified coagulants from *Moringa oleifera* seed for turbidity and DOC removal. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 6259-6261, 2010.

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: 24 de agosto de 2016.

SANTOS, T. R. T.; SILVA, M. F.; NISHI, L. et al. Development of a magnetic coagulant based on *Moringa oleifera* seed extract for water treatment. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, p. 7692-7700, 2016.

SANTOS, T. R. T. D.; BONGIOVANI, M. C.; SILVA, M. F. et al. Trihalomethanes minimization in drinking water by coagulation/flocculation/sedimentation with natural coagulant *Moringa oleifera* Lam and activated carbon filtration. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 94, p. 1277-1284, 2016.

SANTOS, T. R. T. D.; CARDOSO VALVERDE, K.; NISHI, L. et al. Estudo da formação de trihalometanos no processo de coagulação/floculação/adsorção em carvão ativado vegetal com o coagulante natural *Moringa oleifera* Lam para tratamento de água de abastecimento **Revista de Engenharia e Tecnologia**, v. 5, p. 64-72, 2013.

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

SANYAL, B.; ERIKSSON, O. **Advanced Functional Materials: A Perspective from Theory and Experiment**. Elsevier Science, 2012.

SAVAGE, N.; DIALLO, M. Nanomaterials and Water Purification: Opportunities and Challenges. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 7, p. 331-342, 2005.

SCHMID, G. **Nanoparticles: From Theory to Application**. Wiley, 2011.

SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R. M. **Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization**. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2007.

SCIBAN, M.; KLASNJA, M.; ANTOV, M. et al. Removal of water turbidity by natural coagulants obtained from chestnut and acorn. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 6639-6643, 2009.

SILVA, M. F.; CICILIATTI, M. A.; HECHENLEITNER, A. A. W. et al. Superparamagnetic maghemite loaded poly ( $\mu$ - caprolactone) nanocapsules : characterization and synthesis optimization. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 19, p. 40-52, 2014.

SILVA, M. F.; DE OLIVEIRA, L. A. S.; CICILIATI, M. A. et al. Nanometric particle size and phase controlled synthesis and characterization of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or ( $\alpha$ + $\gamma$ )-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by a modified sol-gel method. **Journal of Applied Physics**, v. 114, p. 104311-7, 2013.

SILVA, M. F.; HECHENLEITNER, A. A. W.; DE OLIVEIRA, D. M. F. et al. Optimization of maghemite-loaded PLGA nanospheres for biomedical applications. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 49, p. 343-351, 2013.

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

SILVESTRO, L.; WEISER, J. N.; AXELSEN, P. H. Antibacterial and Antimembrane Activities of Cecropin A in Escherichia coli. **Antimicrobial Agents and Chemotherapy**, v. 44, p. 602-607, 2000.

SREELATHA, S.; JEYACHITRA, A.; PADMA, P. R. Antiproliferation and induction of apoptosis by *Moringa oleifera* leaf extract on human cancer cells. **Food and Chemical Toxicology**, v. 49, p. 1270-1275, 2011.

SRINIVASAN, P.; VIRARAGHAVAN, T.; SUBRAMANIAN, K. Aluminium in drinking water: An overview. **Water Sa**, v. 25, p. 47-55, 1999.



SUAREZ, M.; ENTENZA, J. M.; DOERRIES, C. et al. Expression of a plant-derived peptide harboring water-cleaning and antimicrobial activities. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 81, p. 13-20, 2003.

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

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

THERON, J.; WALKER, J. A.; CLOETE, T. E. Nanotechnology and Water Treatment: Applications and Emerging Opportunities. **Critical Reviews in Microbiology**, v. 34, p. 43-69, 2008.

TILOKE, C.; PHULUKDAREE, A.; CHUTURGOON, A. A. The antiproliferative effect of *Moringa oleifera* crude aqueous leaf extract on cancerous human alveolar epithelial cells. **BMC complementary and alternative medicine**, v. 13, p. 226, 2013.

TWARDOWSKA, I.; ALLEN, H. E.; HÄGGBLÖM, M. M. et al. **Viable methods of soil and water pollution monitoring, protection and remediation**. Springer Science & Business Media, 2007.

VALVERDE, K. C.; NISHI, L.; SALCEDO VIEIRA, A. M. et al. Optimization of process conditions in water treatment through coagulation diagrams, using *Moringa oleifera* Lam and aluminium sulphate. **Desalination and Water Treatment**, p. 1-6, 2014.

VARANDA, L. C.; JÚNIOR, M. J.; JÚNIOR, W. B. **Magnetic and multifunctional magnetic nanoparticles in nanomedicine: challenges and trends in synthesis and surface engineering for diagnostic and therapy applications**. INTECH 2011.

VASEASHTA, A.; VACLAVIKOVA, M.; VASEASHTA, S. et al. Nanostructures in environmental pollution detection, monitoring, and remediation. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 8, p. 47-59, 2007.

VAZ, L. G. D. L.; KLEN, M. R. F.; VEIT, M. T. et al. Avaliação da eficiência de diferentes agentes coagulantes na remoção de cor e turbidez em efluente de galvanoplastia. **Eclética Química**, v. 35, p. 45-54, 2010.

VERHOVŠEK, D.; VERONOVSKI, N.; ŠTANGAR, U. L. et al. The Synthesis of Anatase Nanoparticles and the Preparation of Photocatalytically Active Coatings Based on Wet Chemical Methods for Self-Cleaning Applications. **International Journal of Photoenergy**, v. 2012, p. 1 - 10, 2012.

VERMA, V. K.; SINGH, N.; SAXENA, P. et al. Anti-ulcer and antioxidant activity of *Moringa oleifera* (Lam) leaves against aspirin and ethanol induced gastric ulcer in rats. **Int Res J of Pharmaceuticals**, v. 2, p. 46-57, 2012.

WAN, T.-J.; SHEN, S.-M.; SIAO, S.-H. et al. Using magnetic seeds to improve the aggregation and precipitation of nanoparticles from backside grinding wastewater. **Water Research**, v. 45, p. 6301-6307, 2011.

WANG, P.; LO, I. M. C. Synthesis of mesoporous magnetic  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and its application to Cr(VI) removal from contaminated water. **Water Research**, v. 43, p. 3727-3734, 2009.

WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B. **Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science**. Springer US, 2013.

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

YALLAPU, M. M.; CHAUHAN, N.; OTHMAN, S. F. et al. Implications of protein corona on physico-chemical and biological properties of magnetic nanoparticles. **Biomaterials**, v. 46, p. 1-12, 2015.

YAMAGUCHI, N. U.; BERGAMASCO, R.; HAMOUDI, S. Magnetic MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-graphene hybrid composite for efficient removal of glyphosate from water. **Chemical Engineering Journal**, v. 295, p. 391-402, 2016.

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

YOUNG, H. D.; FREEDMAN, R. A. **Física IV: ótica e física moderna**. PEARSON, 2008.

YU, M.; ZHAO, S.; WU, H. et al. Efficient removal of Congo red by magnetically separable mesoporous TiO<sub>2</sub> modified with  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Journal of Porous Materials**, v. 20, p. 1353-1360, 2013.

YU, S.; CHOW, G. M. Carboxyl group (-CO<sub>2</sub>H) functionalized ferrimagnetic iron oxide nanoparticles for potential bio-applications. **Journal of Materials Chemistry**, v. 14, p. 2781-2786, 2004.

YUNUS, I. S.; HARWIN; KURNIAWAN, A. et al. Nanotechnologies in water and air pollution treatment. **Environmental Technology Reviews**, v. 1, p. 136-148, 2012.

ZHANG, L.; HE, R.; GU, H.-C. Oleic acid coating on the monodisperse magnetite nanoparticles. **Applied Surface Science**, v. 253, p. 2611-2617, 2006.

ZHANG, M.; XIAO, F.; WANG, D. et al. Comparison of novel magnetic polyaluminum chlorides involved coagulation with traditional magnetic seeding coagulation: Coagulant characteristics, treating effects, magnetic sedimentation efficiency and floc properties. **Separation and Purification Technology**, v. 182, p. 118-127, 2017.

ZHAO, Y.; XI, B.; LI, Y. et al. Removal of phosphate from wastewater by using open gradient superconducting magnetic separation as pretreatment for high gradient superconducting magnetic separation. **Separation and Purification Technology**, v. 86, p. 255-261, 2012.

ZHU, Y.; JIANG, F. Y.; CHEN, K. et al. Size-controlled synthesis of monodisperse superparamagnetic iron oxide nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, p. 8549-8553, 2011.