

I-119 - UTILIZAÇÃO DO EXTRATO DA PLANTA *Moringa oleífera* E NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS PARA REMOÇÃO DE PARÂMETROS DE QUALIDADE DA ÁGUA

Natália Ueda Yamaguchi ⁽¹⁾

Docente no Programa de Pós-graduação em Tecnologias Limpas na Unicesumar, Doutora em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Maringá e período sanduíche na Université Laval.

Gustavo Affonso Pisano Mateus ⁽²⁾

Doutorando em Biotecnologia Ambiental pela Universidade Estadual de Maringá. Mestre em Biotecnologia Ambiental pela Universidade Estadual de Maringá.

Tássia Rhuna Tonial dos Santos ⁽³⁾

Pós-doutoranda em Engenharia química na Universidade Estadual de Maringá. Doutora em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Maringá com período sanduíche realizado na Université Laval (Québec, QC, Canadá).

Armando Mateus Pomini ⁽⁴⁾

Professor adjunto da Universidade Estadual de Maringá. Mestre e doutor em Química pela Universidade Estadual de Campinas. Atuou como químico do petróleo na Petrobras.

Rosângela Bergamasco ⁽⁵⁾

Professora associada da Universidade Estadual de Maringá. Doutora em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Campinas com período sanduíche na Université de Montpellier II (Scien. et Tech Du Languedoc) e pós-doutorado na Université Laval.

Endereço⁽¹⁾: Av. Guedner, 1610 – Jardim Aclimação - Maringá - PR - CEP: 87050-900 - Brasil - Tel: (44) 3027-6360 - e-mail: natalia.yamaguchi@unicesumar.edu.br

RESUMO

Neste estudo, a associação de nanopartículas magnéticas funcionalizadas com proteínas semente da *Moringa oleífera* para tratamento de águas superficiais com alta turbidez foram investigadas. As nanopartículas foram sintetizadas pelo método de coprecipitação e a proteína da MO foi extraída com solução salina. As nanopartículas funcionalizadas foram aplicadas ao processo de coagulação / floculação e sedimentação da água bruta superficial na presença e na ausência de campo magnético. Para avaliação da qualidade da água foram analisados os parâmetros: cor aparente e turbidez. O coagulante proposto apresentou eficiências de remoções significativas, sendo 96% em relação a cor aparente e 95 % para turbidez. Esses valores foram alcançados num tempo de 10 minutos de sedimentação magnética indicando que sua utilização no processo de CFS magnética pode ser viável quando comparada com as metodologias gravitacionais tradicionalmente utilizadas, além de ser condizente com as questões ambientais.

PALAVRAS-CHAVE: *Moringa oleífera*, Nanopartículas magnéticas, Tratamento de água, Sedimentação magnética

INTRODUÇÃO

Uma preocupação ambiental atual gira em torno da dificuldade em tratar de forma eficiente e economicamente viável, a água para consumo humano. A separação de sólidos suspensos e dissolvidos, remoção de produtos químicos perigosos para a saúde e matéria orgânica da água são etapas cruciais no tratamento da água (Batista et al., 2015). A remoção de turbidez e cor é comumente obtida pelo processo de coagulação e floculação, utilizando coagulantes inorgânicos tais como sais de alumínio, porém esses coagulantes promovem problemas ambientais e implicações para a saúde humana (Wang et al., 2012).

Nesse cenário, a nanotecnologia vem contribuindo grandemente para o desenvolvimento de novas técnicas voltadas a resolução de vários problemas de saúde e ambientais. Recentemente, vários pesquisadores vêm estudando a aplicação de nanopartículas magnéticas na remoção de metais pesados e materiais perigosos da água (Rajput et al., 2016), o que indica a eficiência destes materiais. Dentre os materiais magnéticos, as

nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) destacam-se pela sua relevância e têm recebido grande atenção e foco científico ao longo dos anos, tais partículas podem ser sintetizadas por diferentes técnicas, como o método sol-gel, coprecipitação química e métodos hidrotérmicos (Unal et al., 2010). Estas nanopartículas têm propriedades únicas e um número de características positivas em relação ao seu uso, como baixo custo e toxicidade, alto magnetismo, durabilidade e biocompatibilidade (Laurent et al., 2010), fácil separação da água e potencial para aplicações industriais. Estes materiais podem ainda ser associados a diferentes moléculas como anticorpos, lectinas, hormônios, proteínas, moléculas eletricamente carregadas e outros elementos biológicos de interesse via diferentes processos de funcionalização (Berry et al., 2013).

Uma forma de associação que vem sendo estudada com resultados promissores para o tratamento de água é a funcionalização de nanopartículas de magnetita com proteínas coagulantes das sementes da planta *Moringa oleífera* (MO) (Santos et al., 2016).

A MO apresenta propriedades coagulantes proveniente de proteínas catiônicas presentes em suas sementes, que podem clarificar águas superficiais e residuais e precipitar partículas orgânicas e minerais de uma solução (Rockwood et al., 2013). Entretanto esse coagulante, apresenta como desvantagem a formação de flocos/sedimentos pequeno-leves, o que leva a necessidade de um elevado tempo de sedimentação dessas partículas, em torno de 60 a 90 minutos (Madrona et al., 2010).

A associação destes materiais pode resultar em uma excelente alternativa ao tratamento convencional de águas superficiais e poluídas, devido ao potencial de clarificação dos compostos derivados de MO e a rápida sedimentação magnética proporcionada pelas nanopartículas de Fe_3O_4 (Okoli et al., 2012). Além disso, segundo os mesmos autores as nanopartículas magnéticas funcionalizadas com proteínas naturais constituem uma alternativa inovadora ao uso de produtos químicos no tratamento de água e esgoto, especialmente em função do potencial de reutilização deste material no tratamento em larga escala.

Embora alguns estudos sobre a associação de nanopartículas magnéticas com os compostos presentes em sementes MO indiquem a eficiência deste processo, as metodologias utilizadas para a funcionalização normalmente utilizadas são a microemulsão (Okoli et al., 2012) ou o método sol-gel (Santos et al., 2016), que são métodos demorados e que requerem altas temperaturas para a eliminação de material orgânico residual, tornando o processo menos viável.

Desta forma, o presente estudo propôs o uso de nanopartículas de Fe_3O_4 sintetizadas por coprecipitação, associadas aos componentes das sementes *Moringa oleífera* no tratamento de água bruta, avaliando seu desempenho na remoção dos parâmetros cor aparente e turbidez.

MATERIAIS E MÉTODOS

Síntese das nanopartículas

As nanopartículas de Fe_3O_4 foram sintetizadas pelo método de co-precipitação com base na metodologia proposta por Khalil (2015) e Rashad et al. (2012), com modificações. No qual precursores férricos são associados e precipitado por meio de uma solução básica. A suspensão foi agitada durante 15 minutos para assegurar a homogeneidade das soluções. O co-precipitado negro formado foi separado e lavado com água deionizada e etanol e posteriormente seco a 50°C.

Preparo do extrato salino de *Moringa oleífera*

As sementes de MO foram cedidas pela Universidade Federal do Sergipe, (Aracaju, Sergipe, Brasil) e foram armazenadas sob refrigeração. O extrato de MO foi preparado a partir de 1,0 g de semente em solução salina (0,1L) de NaCl 1M. A extração foi realizada em agitador magnético, durante 3 minutos, com a solução salina, seguida por agitação intensa em agitador magnético, durante 30 minutos. Após agitação, o extrato foi filtrado em papel filtro qualitativo (Madrona et al., 2010).

Funcionalização das nanopartículas com extrato salino de MO

Como forma de avaliar o desempenho do coagulante magnético proposto, ensaios controle sem a adição de nenhum composto foram realizados (A), bem como ensaios somente com as nanopartículas (B) e somente com extrato de MO (C), conforme representado na Tabela 1. Para a síntese do tratamento "D" o extrato salino de MO (20 mL) foi submetido à sonicação com 20 mg de nanopartículas durante 5 minutos e homogeneizado a temperatura ambiente durante 1 h, de acordo com a metodologia adaptada de Santos et al., (2016), desta solução, uma concentração de 300 mg/L foi aplicada nos ensaios de Jar test.

Tabela 1: Composição dos tratamentos propostos em relação à quantidade de Fe₃O₄ e MO utilizadas

Tratamento	A	B	C	D
Fe ₃ O ₄ (mg)	0	20	0	20
MO (%)	0	0	1,0	1,0

Amostra de água superficial

A água bruta utilizada nos experimentos foi coletada da bacia do rio Pirapó pela Companhia de Saneamento do Paraná (Sanepar) em Maringá, Paraná, Brasil. A amostra foi coletada em única amostragem para garantir a uniformidade da mesma e em seguida armazenada sob refrigeração para posterior utilização.

Avaliação do processo de tratamento de água

As amostras de água superficial utilizadas nesse estudo foram caracterizadas após sua coleta, sem tratamento, e após os tratamentos propostos para avaliação da eficiência do processo de coagulação/floculação seguido de sedimentação na presença e na ausência de campo magnético. Para avaliação da qualidade da água foram analisados os parâmetros: cor aparente e turbidez. O parâmetro cor aparente foi mensurado em espectrofotômetro Hach modelo DR 5000 e a turbidez em turbidímetro Hach modelo 2100P. Todas as análises foram realizadas em triplicata e seguiram a metodologias do Standard Methods for Water and Wastewater Examination (Apha, 2005). As características da água bruta utilizada neste estudo serão apresentadas na Tabela 2.

A eficiência de remoção de cada parâmetro analisado foi calculada de acordo com a equação 01, na qual Ci e Cf são os valores iniciais e finais de cada parâmetro, respectivamente.

$$\text{Eficiência de Remoção (\%): } (C_i - C_f) / C_i \times 100$$

Equação (01)

Ensaio de Coagulação/Floculação/Sedimentação

Os processos de coagulação/floculação/sedimentação (CFS) foram realizados em equipamento Jar test (Ethik Technology, 218-6 LDB), com regulador de velocidade, em recipientes contendo 300 mL de água bruta. As condições operacionais do Jar test compreenderam uma mistura rápida de 3 minutos a 100 rpm e uma mistura lenta de 15 minutos a 15 rpm (Madrone et al, 2010), seguido por um período de sedimentação de até 30 minutos na presença e na ausência de campo magnético externo de 400 kAm⁻¹, mensurado utilizando equipamento Gaussmeter (Lakeshore, 425 Gaussmeter). Para os ensaios com a presença de campo magnético um ímã foi alocado abaixo dos recipientes contendo 300 mL de água bruta para avaliar a influência do campo magnético no tempo de sedimentação, alíquotas de água foram coletadas para análise do desempenho na remoção de cor aparente e turbidez nos tempos 10, 20 e 30 minutos de sedimentação.

RESULTADOS

A Tabela 2 apresenta os valores dos parâmetros obtidos na caracterização da água superficial bruta utilizada nos ensaios de CFS, sendo eles a cor aparente e turbidez.

Tabela 2. Características físico-químicas da água utilizada nos ensaios de CFS

Parâmetros	Unidades	Valores
Cor aparente	mg PtCo/L	510,56 ± 1,751
Turbidez	NTU*	147,70 ± 0,533

*Unidade nefelométrica de turbidez.

Os ensaios de CFS foram realizados utilizando diferentes tratamentos propostos, indicados na tabela 1, com o intuito de avaliar sua eficiência em relação à remoção dos parâmetros cor aparente e turbidez de amostras de água superficial. Durante o processo de sedimentação alíquotas foram retiradas nos tempos 10, 20 e 30 minutos para análise dos parâmetros de qualidade citados anteriormente. Os resultados obtidos estão expressos nas Figuras 1 e 2.

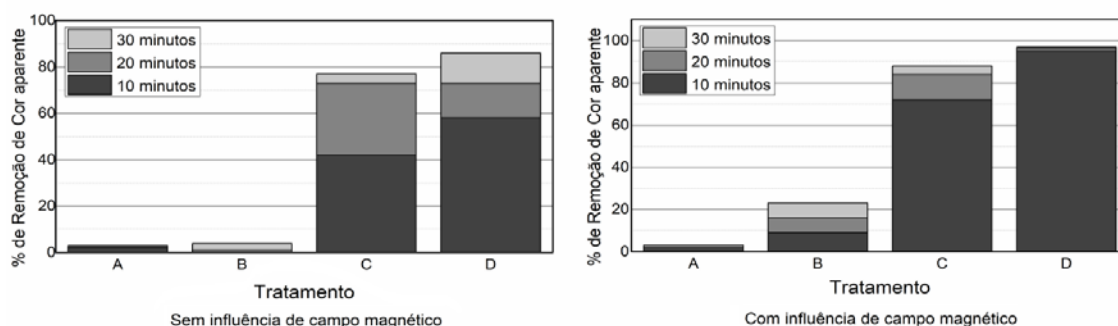


Figura 1: Eficiência dos tratamentos propostos na remoção de cor aparente na ausência e na presença de campo magnético externo.

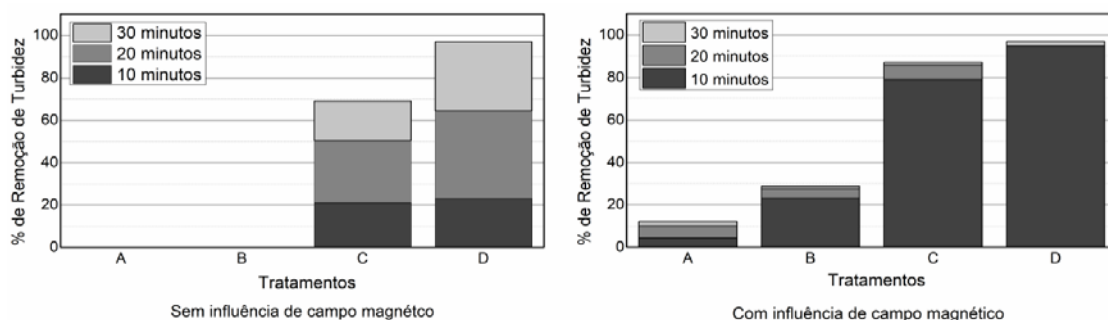


Figura 2: Eficiência dos tratamentos propostos na remoção de turbidez na ausência e na presença de campo magnético externo.

Conforme expresso na Figura 1, é possível observar que as remoções obtidas com o tratamento proposto utilizando o campo magnético foram superiores às remoções observadas em sua ausência. Os resultados apresentados mostraram que após 10 minutos de sedimentação sobre influência de campo magnético o tratamento "D" atingiu valores de remoção superiores para os parâmetros cor aparente e turbidez em relação aos tratamentos que não foram submetidos à sedimentação magnética ao final de 30 minutos, indicando assim, que a associação dos compostos presentes no extrato de MO com as nanopartículas magnéticas (Tratamento D) sobre a influência de campo magnético foi capaz de reduzir de forma eficiente o tempo de sedimentação de 30 minutos para 10 minutos.

Observou-se no presente estudo que o tratamento "D" apresentou eficiência de remoção de 96% em relação à cor aparente e 95% para turbidez em 10 minutos de sedimentação magnética. Valores próximos de remoção somente foram observados nos estudos de Alabdrraba, et al. (2014) ao final de 30 minutos de sedimentação magnética. É válido destacar que estudos de coagulação e floculação realizados apenas com extratos de MO necessitam de ao menos 60 minutos de sedimentação gravitacional para expressarem resultados satisfatórios (Madrona et al., 2010), indicando que a associação destes compostos com nanopartículas magnéticas reduz consideravelmente o tempo de sedimentação requeridos na utilização de coagulantes naturais.

Os resultados observados para os parâmetros de qualidade avaliados utilizando somente o tratamento "C" composto apenas pelo extrato de MO, após 10 minutos sob influência do campo magnético podem ser justificados, segundo Brilhante e colaboradores (2017), pela quantidade de ferro e outros elementos com características metálicas presente nas sementes de MO. Ainda segundo os autores, a quantidade de ferro presentes em 100 g de sementes é de 44,8 mg.g⁻¹.

Em face das informações apresentadas, o coagulante proposto apresenta potencial promissora para o desenvolvimento de tecnologias voltadas ao tratamento de água de abastecimento, em especial pela capacidade de reduzir o tempo de sedimentação requerido para obtenção de remoções consideráveis dos parâmetros de qualidade.

CONCLUSÕES

A associação dos compostos presentes nas sementes de MO a nanopartículas magnéticas deu origem a um novo coagulante com características de ambos os materiais envolvidos em sua síntese, os compostos presentes na semente com características coagulantes e as propriedades magnéticas das nanopartículas que possibilitam e aceleram a sedimentação dos flocos formados no processo de CFS. O coagulante proposto ainda apresentou eficiências de remoções significativas para os parâmetros avaliados, sendo 96% em relação a cor aparente e 95 % para turbidez. Esses valores foram alcançados num tempo de 10 minutos de sedimentação magnética indicando que sua utilização no processo de CFS magnética pode ser viável quando comparada com as metodologias gravitacionais tradicionalmente utilizadas, além de ser condizente com as questões ambientais.

AGRADECIMENTOS

Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Fundação Araucária e Instituto Cesumar de Ciência, Tecnologia e Inovação (ICETI).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALABDRABA, W. M. S., ALBAYATI, M. B., RADEEF, A. Y., REJAB, M. M., Influence of Magnetic Field on The Efficiency of The Coagulation Process to Remove Turbidity From Water. *International Review of Chemical Engineering*, 2013, vol 5, num. 4, p. 1-8, 2013.
2. APHA, Standard methods for the examination of water and wastewater. New York: American Public Health Association, 2005.
3. BAPTISTA, A. T. A., COLDEBELLA, P. F., CARDINES, P. H. F., GOMES, R. G., VIEIRA, M. F.; BERGAMASCO, R., VIEIRA, A. M. S. Coagulation–flocculation process with ultrafiltered saline extract of *Moringa oleifera* for the treatment of surface water, *Chemical Engineering Journal*, vol 276, p. 166-173, 2015.
4. 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.
5. C.C. BERRY, C.C., CURTYS, A.S.G. Functionalization of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 36, p. 198–206, 2013.
6. KHALIL, M. I., Co-precipitation and aqueous solution synthesis of magnetite nanoparticles using iron (III) salts as precursors, *Arabian Journal of Chemistry*, v. 8, p. 279-284, 2015.
7. LAURENT, S., FORGE, D., PORT, M., ROCH, A., ROBIC, C., ELST, L. V., MULLER, R. N., Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations and biological applications, *Chemical Reviews*, v. 108, num. 6, p. 2064-2110, 2008.
8. MADRONA, G. S., SERPELLONI, G. B., VIEIRA, A. M. S., NISHI, L., CARDOSO, K. C., BERGAMASCO, R., Study of the effect of saline solution on the extraction of the *Moringa oleifera* seed's active component for water treatment, *Water, Air & Soil Pollution*, v. 211, p. 409–415, 2010.
9. OKOLI, C., BOUTONNET, M., et al., Protein-functionalized magnetic iron oxide nanoparticles: time efficient potential-water treatment. *Journal of Nanoparticle Research*, v. 14, num. 10, p. 1194, 2012.

10. RAJPUT, S., PITTMAN Jr., C.U., MOHAN, D, Magnetic magnetite (Fe_3O_4) nanoparticle synthesis and applications for lead (Pb^{2+}) and chromium (Cr^{6+}) removal from water, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 468, p. 334-346, 2016.
11. RASHAD, M.I., EL-SAYAD, H. M., RASLY, M., NASR, M. I., Induction heating studies of magnetite nanospheres synthesized at room temperature for magnetic hyperthermia, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 324, p. 4019-4023, 2012.
12. ROCKWOOD, J. L., ANDERSON, B. G., CASAMATTA, D. A., Potential uses of *Moringa oleifera* and an examination of antibiotic efficacy conferred by *M. oleifera* seed and leaf extracts using crude extraction techniques available to underserved indigenous populations, *International Journal of Phytotherapy Research* v. 3, p. 61-71, 2013.
13. SANTOS, T. R. T., SILVA, M. F., NISHI, L., VIEIRA, A. M. S., KLEIN, M. R. F., ANDRADE, M. B., VIEIRA, M. F., BERGAMASCO, R., Development of a magnetic coagulant based on *Moringa oleifera* seed extract for water treatment, *Environmental Science and Pollutant Research*, v. 23, p. 7692–7700, 2016.
14. UNAL, B., DURMUS, Z., BAYKAL, A., SÖZERI, H., TOPRAK, M. S., ALPSOY, L., "l-Histidine coated iron oxide nanoparticles: Synthesis, structural and conductivity characterization", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 505, p. 172–178, 2010.
15. WANG, B., WANG, W., HAN, H., HU, H., ZUANG, H., Nitrogen removal and simultaneous nitrification and denitrification in a fluidized bed step-feed process. *Journal of Environmental Sciences*, v. 24, p. 303-308, 2012.