



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
**Faculdade de Engenharia Agrícola**

**MONALISA FRANCO**

**REMOÇÃO DE METAIS PESADOS DA ÁGUA POR FILTRAÇÃO LENTA EM NÃO  
TECIDOS COM AUXILIO DE COAGULANTE EXTRAÍDO DE SEMENTES DE  
MORINGA OLEIFERA**

**CAMPINAS**  
**2015**

MONALISA FRANCO

**REMOÇÃO DE METAIS PESADOS DA ÁGUA POR FILTRAÇÃO LENTA EM NÃO  
TECIDOS COM AUXILIO DE COAGULANTE EXTRAÍDO DE SEMENTES DE  
MORINGA OLEIFERA**

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia Agrícola da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Agrícola na área de concentração de Água e Solo.

Orientador: Prof. Dr. JOSÉ EUCLIDES STIPP PATERNIANI

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA PELA ALUNA MONALISA FRANCO E ORIENTADA PELO PROF. DR. JOSE EUCLIDES STIPP PATERNIANI

**CAMPINAS  
2015**

Apoio recebido pelas seguintes agências de fomento:

**Cnpq:** 141105/2011-9

**Fapesp:** Processos 2011/08233-9 e 2012/14522-6

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura  
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

Franco, Monalisa, 1984-  
F848r Remoção de metais pesados da água por filtração lenta em nãotecidos com auxílio de coagulante extraído de sementes de *Moringa oleifera* / Monalisa Franco. – Campinas, SP : [s.n.], 2015.

Orientador: José Euclides Stipp Paterniani.  
Coorientador: Tulio Assunção Pires Ribeiro.  
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Agrícola.

1. Tratamento de água. 2. Adsorção. 3. Água - Purificação - Coagulação. 4. Cádmio. 5. Cobre. 6. Zinco. I. Paterniani, José Euclides Stipp, 1957-. II. Ribeiro, Tulio Assunção Pires. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Agrícola. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Removal of heavy metals by slow filtration on nonwoven with extracted coagulant from *Moringa oleifera* seeds

**Palavras-chave em inglês:**

Water treatment

Adsorption

Water - Treatment - Coagulation

Cadmium

Copper

Zinc

**Área de concentração:** Água e Solo

**Titulação:** Doutora em Engenharia Agrícola

**Banca examinadora:**

José Euclides Stipp Paterniani [Orientador]

Edilaine Regina Pereira

Marco Roberto Pires

Lubenska Cristina Lucas Jaqué Ribeiro

Ariovaldo José da Silva

**Data de defesa:** 28-08-2015

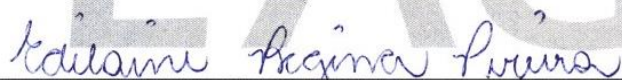
**Programa de Pós-Graduação:** Engenharia Agrícola

Este exemplar corresponde à redação final da **Tese de Doutorado** defendida por **Monalisa Franco**, aprovada pela Comissão Julgadora em 28 de agosto de 2015, na Faculdade de Engenharia Agrícola da Universidade Estadual de Campinas.



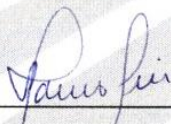
---

**Prof. Dr. José Euclides Stipp Paterniani – Presidente e Orientador  
FEAGRI/UNICAMP**



---

**Prof.ª Dr.ª Edilaine Regina Pereira - Membro Titular  
UTFPR/Londrina**



---

**Prof. Dr. Marco Roberto Pires – Membro Titular  
FAM/Americana**



---

**Prof.ª Dr.ª Lubienska Cristina Lucas Jaquiê Ribeiro - Membro Titular  
FT/UNICAMP**



---

**Prof. Dr. Ariovaldo José da Silva - Membro Titular  
FEAGRI/UNICAMP**



## RESUMO:

Metais são essenciais para a vida do ser humano, entretanto se tornam tóxicos quando suas concentrações ultrapassam os limites tolerados pelo organismo. As formas de tratamento de remoção de metais pesados são variadas e apresentam na maioria das vezes a desvantagem de precisarem de um composto químico ou alta tecnologia para a boa eficiência no tratamento. Como alternativa a estes processos existe a biorremediação, que consiste no uso de compostos naturais na descontaminação do efluente por metais pesados. As sementes de *Moringa oleífera* têm se destacado dentre os compostos naturais estudados na biorremediação. Portanto, este trabalho apresenta os resultados de adsorção de  $Zn^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$  e  $Cd^{+2}$  nas concentrações de 50, 25 e 7,5 mg.L<sup>-1</sup> pela aplicação da solução líquida e do pó proveniente de sementes de *Moringa oleífera* em diferentes concentrações. Foram realizados ensaios quanto a dispersão da proteína da solução bioissorvente e ensaios em jar-test com agitação lenta e rápida seguida de sedimentação ou filtração. O processo de filtração foi composto por filtro com camadas de não tecidos e adotou-se taxa de filtração tipicamente empregada em filtração lenta, de 6m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.dia. Além disso, foram realizados testes quanto a variação de pH, temperatura, turbidez e toxicidade aguda das amostras em *Vibrio fischeri*. Os resultados de dispersão demonstram que quanto maior a concentração de bioissorvente aplicada, sob forma de pó ou solução líquida, maior a concentração de proteína no meio. O processo de filtração lenta em não tecidos proporcionou eficiência de remoção metais mesmo na ausência de biomassa. Os valores máximos de eficiência de remoção dos metais foram de 76, 74 e 50% pela aplicação do pó de sementes de *Moringa oleífera* para as amostras com Zinco, Cobre e Cádmio, respectivamente. E o uso de solução líquida proporcionou eficiência de remoção de 58, 71, 70%, respectivamente.

## ABSTRACT:

Metals are essential for human life, but become toxic when their concentrations exceed the limits tolerated by the body. The forms of removing heavy metals from aquatic systems are varied and most of them present the disadvantage of a high chemical compound or high technology been required for good efficiency in treatment. Alternatively, bioremediation is an alternative consisting in the use of natural compounds in the heavy metals removal from aquatics systems. *Moringa oleifera* seeds have been detached from the natural compounds studied in bioremediation. Therefore, this paper presents the results of  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$  and  $\text{Cd}^{+2}$  adsorption in concentrations of 50, 25 and  $7.5 \text{ mg L}^{-1}$  by applying the liquid solution and powder of *Moringa oleifera* seed at different concentrations. Assays were performed for the dispersion of the biosorbent solution protein and jar-test tests with slow and rapid stirring and then rapid sedimentation or filtration. The filtration process was composed of filter layers of nonwoven fabrics and filtration rate typically used in slow filtration of  $6 \text{ m}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{dia}$  was used. Furthermore, tests were performed as varying pH, temperature, turbidity and acute toxicity of the samples in *Vibrio fischeri*. The dispersion results demonstrate that the higher the concentration of biosorbent applied in the form of powder or liquid solution, the greater the protein concentration in the system. The process of slow filtration nonwoven provided efficiency of removing metals studied even when no biomass was applied. The maximum values of the metal removal efficiency were 76, 74 and 50% by the application of *Moringa oleifera* seed powder for the samples with zinc, copper and cadmium, respectively. And the use of liquid solution afforded removal efficiency of 58, 71, 70% respectively.

## **AGRADECIMENTOS**

*À Deus, por realizar um sonho meu e se valer dele para transmitir esperança para este mundo;*

*À toda a minha família, que tanto amo, pela paciência e incentivo dados a mim. Nesta etapa nós vencemos e superamos juntos a distância e o tempo. Esta vitória então é nossa!*

*À Faculdade de Engenharia Agrícola – UNICAMP, pela oportunidade oferecida;*

*Ao meu Orientador, Professor Dr. José Euclides Stipp Paterniani, por dar mais que orientação, pelos conselhos e ajudas. Agradeço pela segurança transmitida, pela responsabilidade compartilhada e pela confiança depositada em mim durante estes anos;*

*Aos queridos amigos da pós-graduação;*

*A Comissão de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Agrícola, pela acolhida, profissionalismo, apoio e amizade.*

*À Universidad de Extremadura pela acolhida durante o intercâmbio.*

*A todos,  
Muito Obrigada!*

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Árvore de <i>Moringa oleifera</i> com vagens (A) e flores (B) – (Arquivo Pessoal)	22
Figura 2. (A) Máquina de moer utilizada; (B) Pó obtido após processamento em máquina de moer.	32
Figura 3. Equipamento de jar-test utilizado durante a pesquisa.	36
Figura 4. Filtro lento – vista lateral	38
Figura 5. Filtro lento – vista superior.	38
Figura 6. Suporte e filtros lentos utilizados na pesquisa.	39
Figura 7. Filtro lento em garrafa PET e marcações de volume.	40
Figura 8. Valores médios de concentração de proteína liberados pelas concentrações de 0,15g, 0,25g e 0,50g de pó de sementes de <i>Moringa oleifera</i> em 100mL de água destilada sob 20 e 150 RPM.	43
Figura 9. Valores médios de concentração de proteína liberados pelas dosagens de 0,15g, 0,25g e 0,50g de solução líquida de Moringa em 100mL de água destilada sob 20 e 150 RPM.	44
Figura 10. Valores médios de eficiência de remoção de metal das etapas de tratamento: Agitação, Sedimentação e Filtração para as concentrações iniciais de 50 (A e B), 25 (C e D) e 7,5 mg.L <sup>-1</sup> (E e F) de Zinco; para aplicação do pó (A, C e E) e solução líquida (B, D e F) das sementes de <i>Moringa oleifera</i> .	47
Figura 11. Valores médios de concentração de proteína (mg.L <sup>-1</sup> ) nas etapas de tratamento: Agitação, Sedimentação e Filtração para as concentrações iniciais de 0,0 (A e B), 50 (C e D), 25 (E e F) e 7,5 mg.L <sup>-1</sup> (G e H) de Zn <sup>+2</sup> ; para aplicação do pó (A, C, E e G) e solução líquida (B, D, F e H) das sementes de <i>Moringa oleifera</i> .	53
Figura 12. Valores médios de concentração de proteína (mg.L <sup>-1</sup> ) nas etapas de Agitação, Sedimentação e Filtração, com aplicação de pó (A) e de solução líquida (B) de sementes de <i>Moringa oleifera</i> (1,5; 2,5 e 5,0 g.L <sup>-1</sup> ) na remoção do metal Zinco.	55
Figura 13. Valores médios de turbidez (NTU) nas etapas de Agitação e Filtração, com aplicação de pó e de solução líquida de sementes de <i>Moringa oleifera</i> (1,5; 2,5 e 5,0 g.L <sup>-1</sup> ) na remoção do metal Zinco.	56

- Figura 14. Valores médios de eficiência de remoção das etapas de tratamento: Agitação, Sedimentação e Filtração para as concentrações iniciais de 50 (A e B), 25 (C e D) e 7,5 mg.L<sup>-1</sup> (E e F) de Cobre; para aplicação do pó (A, C e E) e solução líquida (B, D e F) das sementes de *Moringa oleifera* ..... 58
- Figura 15. Valores médios de concentração de proteína (mg.L<sup>-1</sup>) nas etapas de tratamento: Agitação, Sedimentação e Filtração para as concentrações iniciais de 50 (A e B), 25 (C e D) e 7,5 mg.L<sup>-1</sup> (E e F) de Cobre; para aplicação do pó (A, C e E) e solução líquida (B, D e F) das sementes de *Moringa oleifera*..... 64
- Figura 16. Valores médios de concentração de proteína (mg.L<sup>-1</sup>) nas etapas de Agitação, Sedimentação e Filtração, com aplicação de pó e de solução líquida de sementes de *Moringa oleifera* (1,5; 2,5 e 5,0 g.L<sup>-1</sup>) na remoção do metal Cobre. 65
- Figura 17. Valores médios de turbidez (NTU) nas etapas de Agitação e Filtração, com aplicação de pó e de solução líquida de sementes de *Moringa oleifera* (1,5; 2,5 e 5,0 g.L<sup>-1</sup>) na remoção do metal Cobre. .... 66
- Figura 18. Valores médios de eficiência de remoção de metal das etapas de tratamento: Agitação, Sedimentação e Filtração para as concentrações iniciais de 50 (A e B), 25 (C e D) e 7,5 mg.L<sup>-1</sup> (E e F) de cádmio; para aplicação do pó (A, C e E) e solução líquida (B, D e F) das sementes de *Moringa oleifera* ..... 68
- Figura 19. Valores médios de concentração de proteína (mg.L<sup>-1</sup>) nas etapas de tratamento: Agitação, Sedimentação e Filtração para as concentrações iniciais de 0,0 (A e B), 50 (C e D), 25 (E e F) e 7,5 mg.L<sup>-1</sup> (G e H) de Cd<sup>+2</sup>; para aplicação do pó (A, C, E e G) e solução líquida (B, D, F e H) das sementes de *Moringa oleifera*. .... 73
- Figura 20. Valores médios de concentração de proteína (mg.L<sup>-1</sup>) nas etapas de Agitação, Sedimentação e Filtração, com aplicação de pó (A) e de solução líquida (B) de sementes de *Moringa oleifera* (1,5; 2,5 e 5,0 g.L<sup>-1</sup>) na remoção do metal cádmio..... 75
- Figura 21. Valores médios de turbidez (NTU) nas etapas de Agitação, Sedimentação e Filtração, com aplicação de pó e de solução líquida de sementes de *Moringa oleifera* (1,5; 2,5 e 5,0 g.L<sup>-1</sup>) na remoção do metal cádmio. .... 75
- Figura 22. Variação de pH nas concentrações de 50, 25 e 7,5 mg.L<sup>-1</sup> de Zinco, Cobre e cádmio nas etapas de agitação, sedimentação e filtração, pela aplicação de sementes de *Moringa oleifera* no estado de pó (A) e solução líquida (B). .... 77
- Figura 23. Eficiência de remoção (%) pela aplicação de 0,25 g do pó das sementes com casca (CC) em 50 mL de dissolução metálica a 25 mg.L<sup>-1</sup>. .... 92

Figura 24. Cinética de adsorção dos íons $\text{Cu}^{+2}$ , $\text{Cd}^{+2}$ e $\text{Zn}^{+2}$ 0,25 g de material adsorbente em 50 ml de dissolução de metal a $25 \text{ mg.L}^{-1}$ .....	93
Figura 25. Isoterma de adsorção – Comparação entre os valores da capacidade de adsorção de $\text{Cu}^{2+}$ . .....	94
Figura 26. Isoterma de adsorção – Comparação entre os valores da capacidade de adsorção de $\text{Cd}^{2+}$ . .....	95
Figura 27. Isoterma de adsorção – Comparação entre os valores da capacidade de adsorção de $\text{Zn}^{2+}$ .....	95
Figura 28. Influência do pH sobre a eliminação dos íons de $\text{Cu}^{+2}$ , $\text{Cd}^{+2}$ e $\text{Zn}^{+2}$ .....	97
Figura 29. Eficiência de remoção (%) dos íons de $\text{Cu}^{+2}$ , $\text{Cd}^{+2}$ e $\text{Zn}^{+2}$ a $25 \text{ mg.L}^{-1}$ e 0,25 g de bioissorvente extraído de <i>Moringa oleífera</i> com variação de temperatura. ....	98
Figura 30. Coluna de adsorção com 0,25g de <i>Moringa oleífera</i> .....	99
Figura 31. Eficiência de remoção de metais (%) nos ciclos de adsorção em coluna de bioissorvente extraído de <i>Moringa oleífera</i> .....	100
Figura 32. Curva padrão obtida para determinação de proteína, .....	101
Figura 33. Curva padrão obtida para determinação de zinco, .....	101
Figura 34. Curva padrão obtida para determinação de Cd. ....	102
Figura 35. Curva padrão obtida para determinação de $\text{Cu}^{+2}$ .....	102

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Compostos químicos utilizados na preparação das soluções metálicas. ...	31
Tabela 2. Características dos ensaios de dispersão de proteína .....	34
Tabela 3. Variáveis estudadas nos ensaios de remoção de metais .....	35
Tabela 4. Tratamentos aplicados na remoção de metais. ....	35
Tabela 5. Valores médios de pH para a aplicação de pó e da solução líquida de <i>Moringa oleífera</i> a 20 e 150 rpm. ....	45
Tabela 6. Valores médios de eficiência de remoção de Zinco nas etapas de agitação e filtração pela aplicação de 0,0; 1,5; 2,5 e 5,0 g.L <sup>-1</sup> de pó e de solução líquida de <i>Moringa oleífera</i> . ....	48
Tabela 7. Valores médios de eficiência ao final do processo de filtração em relação a água bruta para o metal Zinco, nas concentrações iniciais de 50, 25 e 7,5 mg.L <sup>-1</sup> sob aplicação de 0,0; 1,5; 2,5 e 5,0 g.L <sup>-1</sup> de pó e de solução líquida de sementes de <i>Moringa oleífera</i> . ....	49
Tabela 8. Valores remanescentes de metal Zinco (mg.L <sup>-1</sup> ) após as etapas de Agitação, Sedimentação e filtração e aplicação de 0,0; 1,5; 2,5 e 5,0 g.L <sup>-1</sup> do pó de sementes de <i>Moringa oleífera</i> . ....	51
Tabela 9. Valores remanescentes de metal Zinco (mg.L <sup>-1</sup> ) após as etapas de Agitação, Sedimentação e filtração e aplicação de 0,0; 1,5; 2,5 e 5,0 g.L <sup>-1</sup> da solução líquida de sementes de <i>Moringa oleífera</i> . ....	51
Tabela 10. Valores médios de eficiência de remoção de Cobre nas etapas de agitação e filtração pela aplicação de 0,0; 1,5; 2,5 e 5,0 g.L <sup>-1</sup> de pó e de solução líquida de <i>Moringa oleífera</i> . ....	59
Tabela 11. Valores médios de eficiência ao final do processo de filtração em relação a água bruta para o metal Cobre, nas concentrações iniciais de 50, 25 e 7,5 mg.L <sup>-1</sup> sob aplicação de 0,0; 1,5; 2,5 e 5,0 g.L <sup>-1</sup> de pó e de solução líquida de sementes de <i>Moringa oleífera</i> . ....	60
Tabela 12. Valores remanescentes de metal Cobre (mg.L <sup>-1</sup> ) após as etapas de Agitação, Sedimentação e filtração e aplicação de 0,0; 1,5; 2,5 e 5,0 g.L <sup>-1</sup> do pó de sementes de <i>Moringa oleífera</i> . ....	61
Tabela 13. Valores remanescentes de metal Cobre (mg.L <sup>-1</sup> ) após as etapas de Agitação, Sedimentação e filtração e aplicação de 0,0; 1,5; 2,5 e 5,0 g.L <sup>-1</sup> da solução líquida de sementes de <i>Moringa oleífera</i> . ....	62

Tabela 14. Valores médios de eficiência de remoção de cádmio nas etapas de agitação e filtração pela aplicação de 0,0; 1,5; 2,5 e 5,0 g.L <sup>-1</sup> de pó e de solução líquida de <i>Moringa oleifera</i> .....	69
Tabela 15. Valores médios de eficiência ao final do processo de filtração em relação a água bruta para o metal cádmio, nas concentrações iniciais de 50, 25 e 7,5 mg.L <sup>-1</sup> sob aplicação de 0,0; 1,5; 2,5 e 5,0 g.L <sup>-1</sup> de pó e de solução líquida de sementes de <i>Moringa oleifera</i> . ....	70
Tabela 16. Valores remanescentes de metal cádmio (mg.L <sup>-1</sup> ) após as etapas de Agitação, Sedimentação e filtração e aplicação de 0,0; 1,5; 2,5 e 5,0 g.L <sup>-1</sup> do PÓ de sementes de <i>Moringa oleifera</i> .....	71
Tabela 17. Valores remanescentes de metal cádmio (mg.L <sup>-1</sup> ) após as etapas de Agitação, Sedimentação e filtração e aplicação de 0,0; 1,5; 2,5 e 5,0 g.L <sup>-1</sup> do solução líquida de sementes de <i>Moringa oleifera</i> .....	72
Tabela 18. Porcentagem de amostra causadora de EC50 em <i>Vibrio fischeri</i> , ao final do processo de filtração em relação a água bruta para os metais Zinco, Cobre e Cádmio nas concentrações iniciais de 50, 25 e 7,5 mg.L <sup>-1</sup> sob aplicação de 0,0; 1,5; 2,5 e 5,0 g.L <sup>-1</sup> de pó e de solução líquida de sementes de <i>Moringa oleifera</i> .....	78
Tabela 19. Valores médios da eficiência de adsorção (%) de Cu <sup>+2</sup> , Cd <sup>+2</sup> e Cr <sup>+3</sup> com aplicação de <i>Moringa oleifera</i> - CC, SC, C, EC, EA (0,25g de material adsorvente em 50 ml de dissolução de metal a 25 mg.L <sup>-1</sup> ) .....	90
Tabela 20. Teste Tukey referente à eficiência de adsorção de distintos materiais adsorbentes preparados a partir das sementes de <i>Moringa oleifera</i> para os metais Cu <sup>+2</sup> , Cd <sup>+2</sup> e Cr <sup>+3</sup> .....	91
Tabela 21. Valores do parametro “R <sup>2</sup> ” dos modelos matemáticos de equilíbrio de adsorção aplicados . ....	96
Tabela 22. Valores de porcentagem do desvio padrão. ....	96
Tabela 23. Capacidade de adsorção dos íons de Cu <sup>+2</sup> , Cd <sup>+2</sup> y Zn <sup>+2</sup> em função da temperatura dos ensaios. ....	98



## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	15
2	OBJETIVOS .....	17
2.1	Objetivo geral .....	17
2.1.1	Objetivos específicos .....	17
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	18
3.1	Metais pesados .....	18
3.2	Biossorção .....	20
3.3	Moringa oleifera .....	21
3.3.1	O processo de biossorção pela <i>Moringa oleifera</i> .....	24
3.4	Filtração lenta .....	28
3.4.1	Uso de náotecidos .....	28
4	METODOLOGIA .....	30
4.1	Localização da Instalação .....	30
4.2	Água Bruta .....	30
4.3	Preparo do material biossorvente .....	31
4.3.1	Concentrações de biossorvente .....	32
4.4	Ensaio de dispersão de proteína .....	32
4.5	Remoção de metais .....	34
4.5.1	Ensaio de remoção .....	36
4.5.2	Coleta de amostras .....	40
4.6	MODO DE LEITURA DA CONCENTRAÇÃO DOS METAIS .....	40
4.7	Ensaio de toxicidade Vibrio Fisheri .....	41
5	FORMA DE ANÁLISE DOS RESULTADOS .....	42
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	43
6.1	Dispersão de proteína .....	43
6.1.1	pH e temperatura .....	44

6.2	Zinco .....	45
6.2.1	Remoção de metal .....	45
6.2.2	Proteína .....	52
6.2.3	Turbidez .....	55
6.3	Cobre .....	57
6.3.1	Remoção de metal .....	57
6.3.2	Proteína .....	63
6.3.3	Turbidez .....	66
6.4	Cádmio .....	67
6.4.1	Remoção de metal .....	67
6.4.2	Proteína .....	72
6.4.3	Turbidez .....	75
6.5	pH e Temperatura .....	76
6.6	Toxicidade .....	77
7	CONCLUSÕES .....	79
8	REFERÊNCIAS .....	81
9	ANEXO .....	87

## 1 INTRODUÇÃO

A água é um recurso indispensável para a sobrevivência dos seres humanos, animais e vegetais. Embora seja abundante no planeta Terra, a água tem sido alvo de muitos estudos devido a sua disponibilidade limitada.

Devido à grande necessidade de água em todos os segmentos da sociedade o homem tem se apropriado deste recurso para suprir sua demanda crescente, entretanto isso tem sido realizado sem a devida preocupação em preservar a qualidade dos corpos hídricos e, conseqüentemente, altos níveis de contaminação têm sido observados nos pontos de captação.

A contaminação da água pode ocorrer através de lançamentos indevidos de efluentes domésticos, industriais e agropecuários nos corpos hídricos. Esse tipo de situação gera degradação dos mananciais e proporciona risco para saúde pública, já que o corpo hídrico se torna via direta e indireta na promoção de doenças através de microorganismos e compostos tóxicos.

Dentre os poluentes que podem ser encontrados nos corpos de água estão os metais pesados, que apesar de serem necessários para a vida do homem, se estiverem em concentração superior a tolerável tornam-se tóxicos e são retidos e acumulados pelo corpo humano proporcionando doenças. Alguns exemplos destes metais são cádmio (Cd), chumbo (Pb), cobalto (Co), cobre (Cu), cromo (Cr), níquel (Ni), prata (Ag) e zinco (Zn) (REDDY, *et al.*, 2010).

As principais metodologias utilizadas no tratamento de remoção de metais são filtração, precipitação, coagulação, troca iônica e osmose reversa, entretanto elas estão, na maioria das vezes, associadas a compostos químicos que encarecem o processo de tratamento. Em virtude disso, alternativas aos compostos químicos vêm sendo estudadas, e dentre elas está a biorremediação que consiste no uso de compostos naturais na descontaminação dos corpos de água por metais pesados (SHARMA *et al.*, 2006; SAJIDU *et al.* 2005).

Dentre os compostos naturais utilizados na biorremediação estão as sementes de *Moringa oleifera* que além de apresentarem atividade coagulante, farmacêutica, geração de óleo para biodiesel também tem demonstrado resultados satisfatório na bioadsorção de metais pesados. Na remoção de Cd, Pb, Fe e Mn, por exemplo, alcançaram respectivamente, valores de eficiência em torno de 85, 96, 78

e 59% com o uso de solução a partir de sementes de *Moringa oleifera* conforme Sharma et al. (2007), Bhatti et al. (2007) e Sajidu et al.(2005).

A preocupação na remoção de metais dos corpos hídricos deve atender não somente grandes centros e mas também pequenas comunidades, populações desprovidas de recursos tecnológicos e conhecimento técnico específico. Deste modo, a filtração lenta é uma ótima opção para ser aplicada associada a biorremediação.

O uso de coagulantes naturais aliado à filtração lenta pode promover maior facilidade na retenção das impurezas presentes na água a ser tratada, tendo em vista que os coagulantes são responsáveis pela desestabilização e agregação de partículas que são direcionadas para a filtração. Para a inovação do processo de filtração lenta, tem sido estudada a montagem do tratamento de filtração lenta somente com nãotecidos (ARANTES, 2010). O uso de nãotecidos reduz a espessura do meio filtrante e facilita etapa de limpeza da camada superior do meio filtrante (FERRAZ E PATERNIANI, 2002).

A hipótese deste trabalho é que a solução líquida e pó proveniente do processamento das sementes de *Moringa oleifera* associada ao tratamento de coagulação, floculação, sedimentação e filtração lenta em nãotecidos promova a remoção dos metais pesados cobre, cádmio e zinco de soluções aquosas.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 *Objetivo geral*

Avaliar a eficiência do uso do pó e da solução líquida proveniente de *Moringa oleífera* na remoção de metais pesados.

#### 2.1.1 **Objetivos específicos**

- Determinar a concentração de proteína disponibilizada por meio da aplicação de pó e da solução líquida de *Moringa oleífera*;
- Avaliar a eficiência da etapa de sedimentação no processo de remoção dos metais;
- Avaliar a eficiência de filtros compostos por camadas de náotecidos no processo de remoção dos metais;
- Avaliar a influência do biossorvente extraído das sementes de *Moringa oleífera*, em diferentes dosagens na biossorção de cobre ( $\text{Cu}^{+2}$ ), cádmio ( $\text{Cd}^{+2}$ ) e zinco ( $\text{Zn}^{+2}$ )

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 *Metais pesados*

Os metais pesados ocorrem naturalmente no solo e são amplamente utilizados nas indústrias (SAJIDU et al., 2005). Devido principalmente às descargas de efluentes de galvanoplastia, curtumes, metalúrgicas, químicas, mineração e baterias nos mananciais os metais pesados têm se tornado uma grande preocupação quanto a sua toxicidade no meio ambiente (KALAVATHY et al., 2010).

Ao contrário dos compostos orgânicos que podem ser degradados, as espécies de metais inorgânicos são persistentes no meio ambiente. A natureza não-biodegradável e a meia-vida longa da maioria deles proporciona a capacidade de assimilação, armazenamento e concentração por organismos podendo por meio da cadeia alimentar entrar em contato com o ser humano. Além dos efeitos tóxicos na saúde do homem, os metais também são tóxicos para a fauna e flora mesmo se estiverem em baixas concentrações, devido à assimilação e concentração que ocorre no meio ambiente (SHARMA et al., 2006; NADEEM et al., 2009; ARIEF et al., 2008; LESMANA et al., 2009)

Abaixo os metais a serem estudados durante esta pesquisa

#### Cádmio

Os fertilizantes são uma das principais fontes de contaminação por cádmio, isso porque o fosfato de rocha utilizado na manufatura dos fertilizantes contém este metal (SAJIDU et al., 2005).

O cádmio é considerado um poluente muito tóxico devido a sua capacidade de efeitos adversos em doses muito pequenas (SHARMA et al., 2006). Quando acumulado no ser humano pode causar a destruição dos eritrócitos, náuseas, salivação, diarreia, dores musculares, degradação renal, problemas pulmonares crônicos e deformação esquelética. A emissão de cádmio tem aumentado, pois os produtos que contém este metal (pilhas, baterias,

galvanoplastia) são raramente reciclados e na maioria das vezes são descartados juntamente com o lixo doméstico (NADEEM et al., 2009).

O valor máximo permitido de cádmio para lançamento de efluente em corpo de água receptores (CONAMA 430/2011) é de  $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$  e para consumo Humano (PORTARIA 2914/2011) de  $0,005 \text{ mg.L}^{-1}$ .

### **Cobre**

Juntamente com arsênico, cádmio, chumbo, níquel, zinco e mercúrio o cobre é considerado um dos metais que mais agride o meio ambiente, e pode promover uma variedade de doenças relacionadas à pele, ao sistema respiratório e vários tipos de câncer (KALAVATHY et al., 2010).

A mineração proporciona a descarga de quantidades significantes de cobre dissolvido e outros metais no meio ambiente. Em Gana, por exemplo, que tem a mineração de ouro como uma das suas principais atividades econômica, as concentrações de metais na água são consideravelmente altas, causando riscos à saúde humana, flora e fauna (ACHEAMPONG et al., 2011).

Os valores máximos permitidos para consumo Humano (PORTARIA 2914/2011) e lançamento de efluente em corpos de água receptores (CONAMA 430/2011) são respectivamente de  $2,0 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$  de cobre dissolvido.

### **Zinco**

O zinco é um elemento essencial para a vida dos organismos e pode ser encontrado na comida e na água. Estudos revelam que o Zinco (II) juntamente com Chumbo (II) são os elementos metálicos que aparecem com mais frequência na contaminação de corpos hídricos, provenientes de atividades de manufatura de baterias, cerâmicas e vidro, além de processos de galvanoplastia (BAHARUDDIN et al., 2015). Presente na água pode provocar gosto adstringente, além de formar uma capa gordurosa e opaca nos objetos (DI BERNARDO & SABOGAL PAZ, 2008).

Em relação ao Zinco, para lançamento de efluente em corpo de água receptores (CONAMA 430/2011) e para consumo Humano (PORTARIA 2914/2011) ambas as legislações apresentam VMP de  $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Dentre as metodologias de tratamento aplicadas no tratamento para remoção de metais estão: precipitação química e eletroquímica, troca iônica, membranas filtrantes, adsorção, redução/oxidação seguidos de outros tratamentos, extração por solvente, osmose reversa e evaporação. Muitos destes tratamentos são caros e alguns são ineficientes, especialmente quando os metais estão presentes em concentrações muito baixas (SHARMA et al., 2006; GHEBREMICHAEL et al., 2010).

A adsorção, que é a adesão de moléculas de um fluido (o adsorvido) a uma superfície sólida (o adsorvente), tem se tornado um dos métodos mais populares na remoção de metais pesados (GHEBREMICHAEL et al., 2010), sendo que a mais conhecida é a realizada por meio de carvão ativado. Entretanto, o custo do carvão ativado comercial é alto, o que eleva o custo do processo. Deste modo, tornou-se necessária a busca por produtos naturais ou subprodutos da agricultura que estejam disponíveis em grandes quantidades que possam atingir a capacidade adsorptiva necessária e minimizar os custos do processo de adsorção (GUPTA & BABU, 2009; SHARMA et al., 2006). Assim, entra no contexto a biossorção.

### **3.2 Biossorção**

A biossorção consiste no uso de compostos naturais na descontaminação dos corpos de água por metais pesados (SHARMA et al., 2006; SAJIDU et al., 2005) e é tido como uma alternativa às tecnologias tradicionais (SHARMA et al., 2007).

Apresenta como vantagens sobre os demais métodos de tratamento de remoção de metais: ser eficaz, barata, indicada até para concentrações muito baixas de metais, e com os devidos cuidados pode gerar resíduos que não são tóxicos, com a possibilidade de recuperação do metal e do composto natural (ARIEF et al., 2008).

A biossorção apresenta como característica o uso de subprodutos da agricultura e indústrias que estejam disponíveis localmente, tais como algas, bactérias, fungos, resíduos de agricultura, aguapés, serragem, plantas, etc. A busca se baseia em encontrar produtos que sejam abundantes na natureza, com baixo custo e que não precisem de pré-tratamento antes da utilização.

O mecanismo de biossorção varia de acordo com a espécie do metal e do biossorvente, já que os materiais biológicos têm a capacidade de remover metais



pesados das soluções devido a capacidade de ligação, como mecanismos com troca iônica, força eletrostática e precipitação. Apesar de eficiente o processo de bioissorção possui muitos interferentes: pH da solução metálica, temperatura, força iônica, concentração inicial do metal e concentração do bioissorvente (ARIEF et al., 2008).

Dentre as diversas opções de compostos naturais, materiais como casca de coco, sementes de *Moringa oleifera*, serragem e muitos outros estão sendo estudados como produtos promissores no processo de bioissorção de metais como cobre, cromo e arsênio, por exemplo (ACHEAMPONG et al., 2011).

Sharma et al. (2007) apresentam a vantagem de as sementes de *Moringa oleifera* não precisarem de pré-tratamento para atingir o alto valor de eficiência de remoção quando comparados com os tratamentos à base de fungos e algas. Estes últimos, além de serem cultivados, precisam ser coletados do seu habitat natural, processados e transportados sob condições especiais.

### **3.3 *Moringa oleifera***

Além de empregada no processo de bioissorção, a *Moringa oleifera* apresenta diversas outras características importantes.

A *Moringa oleifera* Lam, espécie mais divulgada da família das *Moringaceae*, é uma planta originária da Índia, que já se espalhou por todo mundo, principalmente nos países tropicais. Na região do Nordeste brasileiro a *Moringa oleifera* é conhecida como “Lírio Branco”, e em outras regiões também recebe o nome popular de Quiabo de Quina.

A árvore de *Moringa oleifera* cresce rapidamente e pode frutificar no seu primeiro ano de vida e sua propagação pode ser feita através de sementes, mudas ou estacas. A figura 1 mostra uma árvore de *Moringa oleifera*, com suas vagens, flores e folhas, plantada no campo experimental da Faculdade de Engenharia Agrícola da Unicamp.

É uma árvore tropical de múltiplos usos, na alimentação humana são aproveitadas as folhas como verduras cruas, as vagens verdes como verduras cozidas e as sementes maduras podem ser torradas para fabricação de farinha. A *Moringa oleifera* Lam ainda pode ser utilizada como cerca viva e quebra ventos

(RAMOS BORBA, 2001). As sementes também produzem um excelente óleo, cerca de 30 a 40% da massa, que pode ser usado na alimentação e para fazer sabão e cosméticos. Suas flores são muito procuradas pelas abelhas. As folhas são fonte de vitamina A e C, e concentrado de proteína. Além disso, devido as suas propriedades farmacêuticas, a árvore começou a ser cultivada na África, Ásia, América do Sul e Caribe para tratamento de muitas doenças incluindo asma, diarreia, febre, dores estomacais, pressão sanguínea, epilepsia e doenças articulares (SAJIDU et al, 2005).

**Figura 1.** Árvore de *Moringa oleifera* com vagens (A) e flores (B) – (Arquivo Pessoal)



Além de propriedades farmacológicas, apresenta também comportamento coagulante no tratamento de água, como remoção de turbidez, alcalinidade, sólidos totais dissolvidos, dureza e metais pesados (SHARMA et al., 2006; PRITCHARD et al., 2010).

Como coagulante natural no tratamento de água os autores descrevem diversos tipos de uso das sementes, das folhas e da madeira da árvore. A qualidade das sementes pode variar entre as vagens e as sementes podem variar sua massa (PRITCHARD et al., 2010; GHEBREMICHAEL et al., 2010).

As sementes de *Moringa oleifera* aparecem como alternativa aos coagulantes químicos convencionais, o sulfato de alumínio e sulfato férrico. Estes compostos não são facilmente encontrados e tem um custo elevado que não pode ser facilmente aplicado em regiões distantes de centros urbanos. Por isso, métodos

e compostos alternativos aos tratamentos convencionais que possam abranger os ambientais rurais são estudados (PRITCHARD et al., 2010).

Estudos realizados com a solução de *Moringa oleifera* mostraram uma eficiência na remoção da turbidez de 95% e 90% em média, nos processos de Filtração Lenta e Sedimentação, respectivamente. Além de poder ser preparada no local, ser de fácil manuseio e reduzir custos durante a operação de tratamento (PATERNIANI et al., 2006).

Na remoção de metais pesados, a *Moringa oleifera* proporcionou redução de arsênio V e cádmio em torno de 85% (KUMARI et al., 2006; KUMARI et al., 2005; SHARMA et al., 2007), cromo, 68%; níquel, 60% (SHARMA et al., 2007), zinco, 91% (BHATTI et al., 2007), chumbo, entre 89 e 98%, manganês, 54% (NADEEM et al., 2009; REDDY et al., 2010; SAJIDU et al., 2005) e ferro, 92% (SAJIDU et al., 2005), que são valores que demonstram a capacidade das sementes na biossorção.

Dentre as diversas opções de uso de Moringa no tratamento de remoção de metais pesados da água estão:

*Preparo do carvão ativado a partir da madeira da árvore:* Devido à necessidade de podas, para que as vagens e folhas possam ser colhidas manualmente, alguns autores utilizam a madeira recolhida para a produção de carvão ativado. O carbono desta madeira apresenta grande área superficial, que é condizente com a remoção de metais pesados, neste caso de cobre, zinco e níquel (KALAVATHY et al, 2010).

*Preparação de carvão ativado a partir das cascas das sementes.* Normalmente as cascas são descartadas, entretanto NADEEM et al. (2009) apresentam um estudo onde as vagens (sem sementes) e as cascas das sementes foram submetidas a pirólise e posteriormente foram submetidas a um tratamento com surfactantes catiônicos, aniônicos e não iônicos, já que o uso de surfactantes pode encorajar a adsorção seletiva. Os autores obtiveram carvão ativado com microporos de alta qualidade.

*Uso de sementes com cascas trituradas* (SHARMA et al., 2006). Neste caso as sementes não são descascadas e tudo é triturado e peneirado para ser aplicado no tratamento.

Além disso, outros autores apresentam outras formas de uso da *Moringa oleifera*: uso das sementes descascadas com subsequente remoção de óleo; solução líquida produzida a partir da mistura do pó das sementes e água, chamada de solução coagulante (GHEBREMICHAEL et al., 2010). Outras modificações podem ocorrer no preparo da Moringa, as sementes podem ser lavadas e passar por tratamentos à base de solução salina.

Em outro estudo, por se tratar de um composto natural e sofrer muitas variações, as sementes de *Moringa oleifera* foram submetidas a diferentes tipos de armazenamento para verificação de sua perda de eficiência no tratamento. Katayon et al. (2006) estudaram sementes trituradas de *Moringa oleifera* que foram armazenadas a 3 e 28°C, em containers abertos e fechados por um período de até cinco meses e não demonstraram diferença significativa na performance de tratamento. Entretanto, os autores destacam que as sementes mantidas sob refrigeração no período de um mês apresentam maior eficiência na remoção de turbidez. Esse dado realça a ideia de armazenamento adequado das sementes e uso durante um curto intervalo de tempo se possível.

### **3.3.1 O processo de bioadsorção pela *Moringa oleifera***

Dentre os diversos estudos realizados, alguns autores afirmam que as sementes de *Moringa oleifera* possuem um componente ativo que é responsável pela coagulação. Este componente é uma proteína solúvel que atua como polieletrólito catiônico natural que durante o tratamento causa a coagulação em águas turvas (PRITCHARD et al., 2010). Os polieletrólitos da *Moringa oleifera* possuem N e O como ligantes que tem afinidade com metais pesados (SAJIDU et al., 2005).

Como citado anteriormente, existem fatores que propiciam maior ou menor eficiência de tratamento quando se trata de bioadsorção, a seguir são apresentados alguns pontos específicos entre o processo de bioadsorção e as sementes de Moringa.

Normalmente, a metodologia utilizada na remoção de metais da água por *Moringa oleifera* consiste no preparo das sementes a partir de diferentes processos, que passam desde lavagem em água corrente, mergulho em solução salina ou permanência em estufa. Esse tratamento inicial pode ser seguido pela obtenção de material particulado, pelo uso de liquidificador doméstico, máquina de moer, pilão, entre outros acessórios para a trituração das sementes da *Moringa*. Pode ocorrer também a remoção do óleo das sementes.

Alguns autores armazenam esse material particulado já peneirado sob diversas granulometrias, enquanto outros o utilizam para a produção da solução líquida. Essa solução líquida é preparada a partir da mistura do pó com água, seguida de filtração para a remoção de material particulado grosseiro.

A solução metálica a ser tratada tem seu pH corrigido e ocorre a adição da solução de *Moringa oleifera* com agitação por um tempo estabelecido. Pode haver um tempo de repouso para sedimentação de material e em seguida ocorre a filtração por meio de filtro Whatman. A leitura do metal residual normalmente é feita por espectrofotometria de absorção atômica. Entretanto a metodologia de biossorção apresenta resultados de eficiência variáveis em razão do metal estudado, pH, concentração da solução biosorvente, tempo de contato, volume da solução e granulometria do material usado como biosorvente.

Baseado nestes conceitos seguem algumas observações derivadas das pesquisas estudadas.

### **Concentração do metal**

Kumari et al. (2005) afirmam que quanto maior a concentração do metal, maior a eficiência de remoção do metal. Entretanto Bhatti et al (2007), afirmam que para o zinco o aumento da concentração do metal prejudicou a eficiência de remoção.

Segundo Sharma et al. (2006), após determinada concentração de metal, mesmo com o aumento da biomassa de *Moringa oleifera*, a eficiência de remoção de Cd se manteve constante.

Sharma et al. (2007b), fez o estudo de biossorção com três compostos, Cd, Cr e Ni em uma mesma solução e os valores de eficiência foram entre 10 e 20% menores quando comparados ao tratamento de um único metal. Os autores sugerem

que essa redução de eficiência é devida a diminuição da disponibilidade e a competição de sítios reativos da biomassa.

### **pH**

Cada metal a ser removido possui uma faixa ideal de pH no qual deve ocorrer o processo de remoção. Normalmente a correção de pH é realizada por meio de soluções de HCl e NaOH.

Segundo Bhatti et al. (2007) o material biossorvente contém principalmente grupos funcionais de ácidos e bases fracos. Para a remoção de Zn, na faixa de pH entre 2,5 e 5 a ligação de cátions de metais pesados é determinada principalmente pelo estado de dissociação do grupo ácido fraco. Em valores de pH entre 5 e 7 existe um número maior de sítios negativos que são expostos e promovem maior adsorção. Acima de 7, ocorre precipitação e a capacidade de sorção diminui.

Reddy et al. (2010) alerta que pH acima de 6, na remoção de chumbo pode levar a polimerização e por isso os experimentos devem ser conduzindo com pH igual a 5.

### **Pré-tratamento das sementes de *Moringa oleifera***

Modificações na biomassa muitas vezes aumentam a superfície de contato e favorecem o aumento da eficiência de remoção do metal. Além disso, pode ocorrer a redução de enzimas de putrefação.

Kumari et al. (2005) sugerem a lavagem das sementes com água destilada para a remoção de sujeira aderida antes das sementes que serão descascadas e trituradas.

Sajidu et al. (2005), apresentam a remoção de óleo das sementes de *Moringa oleifera* como pré-tratamento. Os autores afirmam que a remoção do óleo promove maior ação dos polieletrólitos presente na biomassa e que isso reduz a concentração de biomassa necessária para remoção de metal.

No preparo das sementes realizadas por Bhatti et al. (2007), foram testados vários tratamentos, entre eles deixar as sementes de molho em solução com NaOH. Os demais produtos estudados apresentaram menores valores de

eficiência: (em ordem decrescente de eficiência de remoção)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , CTAB,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , Triton-X 100,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , SDS, HCl e sementes não tratadas.

### **Granulometria**

A menor granulometria do pó procedente das sementes de *Moringa oleifera* favorece maior remoção de metais, isso porque aumenta a superfície de contato e o número de sítios reativos da biomassa (KUMARI et al., 2005, BHATTI et al., 2007; SHARMA et al., 2006). Os valores de granulometria que apresentaram melhores valores de eficiência de remoção de metais foram 105  $\mu\text{m}$ ; 0,074 mm; 0,25-0,50 mm segundo Sharma et al. (2006), Nadeem et al. (2006) e Acheampong et al. (2011), respectivamente.

### **Concentração da solução biossorvente**

Para o volume de solução contaminada a ser tratada e para cada tipo e concentração de metal há uma faixa ideal de concentração de *Moringa oleifera* onde ocorre maior eficiência de remoção. Abaixo e acima desta faixa há deficiência no processo (KUMARI et al., 2005; BHATTI et al., 2007; SHARMA et al., 2006; REDDY et al., 2010).

### **Volume da solução a ser tratada**

Dentre os estudos, é possível visualizar pequenos volumes de tratamento, entre 100 e 300 ml, isto se deve a maior dispersão e melhor contato do biossorvente com o metal (BHATTI et al., 2007).

### **Tempo de contato**

Existe um tempo máximo de contato onde a remoção do metal também se torna máxima, acima deste tempo a eficiência de remoção permanece em equilíbrio e constante (BHATTI et al., 2007; SHARMA et al., 2006).

É possível perceber que existem muitas variações a respeito do uso das sementes de *Moringa oleifera*. Por isso, no momento da aplicação ou realização de ensaios é necessário adotar algumas características de preparo das sementes e

avaliar se o procedimento será adequado na remoção dos metais pesados escolhidos para o estudo.

### **3.4 Filtração lenta**

A Filtração Lenta é uma tecnologia bastante adequada para pequenas comunidades, estruturas populacionais em áreas rurais e assentamento de porte reduzido, principalmente de países em desenvolvimento e pode ser associada a sistemas de pré-tratamento, bem como a sedimentação simples com o uso de coagulantes naturais (FUNASA, 2007; STACCIARINI, 2002).

A filtração lenta promove a remoção de impurezas da água por meio da passagem do fluido, à baixa taxa de aplicação, por um meio poroso. Este meio, normalmente tem a camada suporte constituída de pedregulho e o meio filtrante de areia. A água bruta entra pela parte superior e o efluente tratado sai pela parte inferior. O resultado final da filtração lenta é resultado de uma série de fenômenos simultâneos: ações físicas, químicas, bioquímicas e biológicas.

As ações biológicas têm papel de destaque nos filtros lentos de areia, pois são provocadas devido ao desenvolvimento de uma variedade de bactérias aeróbias na camada superficial do leito filtrante. E abaixo dessa camada de bactérias, partículas finas de areia ficam envolvidas por uma camada de aspecto gelatinoso, conhecida com o nome de “schmutzdecke”. Quando se observa a colmatação do meio, através do aumento da perda de carga é necessário remover essa camada biológica e recomeçar o processo (DI BERNARDO & DANTAS, 2005).

#### **3.4.1 Uso de não tecidos**

Estudos foram realizados para simplificação da manutenção dos filtros lentos e não tecidos foram empregadas por apresentarem grande resistência, durabilidade, substituir a camada superficial do meio filtrante, diminuir a espessura da camada de areia sem prejudicar a qualidade do efluente, reter parte das impurezas encaminhadas ao meio granular. Outro benefício do uso dos não tecidos é que o volume de água utilizado na limpeza por eles é bem menor do que aquele



gasto para a lavagem da areia (DI BERNARDO & DANTAS, 2005; FERRAZ & PATERNIANI, 2002; PROSAB, 1999).

Estudos realizados por Brito-Pelegrini et. al. (2007) demonstraram eficiência de redução de metais pesados no percolado de aterro sanitário, por meio do processo de filtração lenta em torno de 60% para cádmio, 30% para chumbo, 25% para cobre e 30% para cromo. O filtro lento estudado por tais autores era constituído por meio filtrante de areia e não tecidos no topo e a taxa de filtração de 3 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.dia.

## 4 METODOLOGIA

De forma atingir os objetivos propostos neste trabalho, foram desenvolvidas as seguintes etapas de projeto:

- Avaliação da dispersão de proteína provocada sob diferentes modos de aplicação, dosagens e velocidades de agitação;
- A aplicação da solução líquida e do pó de *Moringa oleifera* na remoção de metais: realização de ensaios em bancada seguido de sedimentação;
- A aplicação da solução líquida e do pó de *Moringa oleifera* na remoção de metais: realização de ensaios em bancada seguido de filtração lenta;

Para a realização destas etapas foram seguidas as seguintes metodologias:

### 4.1 Localização da Instalação

Os ensaios realizados no presente trabalho foram procedidos nos Laboratórios de Hidráulica e Irrigação e Saneamento, ambos na Faculdade de Engenharia Agrícola (FEAGRI) da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), localizada no município de Campinas, estado de São Paulo.

### 4.2 Água Bruta

Nos ensaios da primeira etapa, de análise de dispersão de proteína, não houve preparo de água bruta, pois os ensaios foram realizados em água destilada.

Nos demais ensaios a Água Bruta utilizada foi preparada artificialmente de modo a atingir as concentrações iniciais desejadas dos metais pesados: cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ), cádmio ( $\text{Cd}^{2+}$ ) e zinco ( $\text{Zn}^{2+}$ ), empregados nesta pesquisa.

Foram estudadas as concentrações iniciais de cada metal entre 7,5, 25 e 50 mg.L<sup>-1</sup> em água destilada (segundo dados obtidos no Anexo 1), a partir de reagentes químicos descritos na tabela 1.

**Tabela 1.** Compostos químicos utilizados na preparação das soluções metálicas.

Metal	Composto utilizado
Cobre (Cu <sup>+2</sup> )	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O
Cádmio (Cd <sup>+2</sup> )	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O
Zinco (Zn <sup>+2</sup> )	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O

A água bruta era preparada e mantida sob agitação em recipiente adequado durante o tempo de uso na pesquisa.

#### **4.3 Preparo do material bioissorvente**

Nesta pesquisa, as sementes de *Moringa oleifera* foram empregadas de dois modos diferentes: por meio da aplicação direta de pó e aplicação de solução líquida.

As sementes de *Moringa oleifera* utilizadas foram separadas a partir de vagens secas colhidas do campo experimental da Faculdade de Engenharia Agrícola da Unicamp, Campinas. Após a colheita, houve a remoção das sementes das vagens, para serem postas a 65°C por 24h e armazenadas sob refrigeração segundo recomendações de Bezerra et al. (2004) e Katayon et al. (2006).

*Uso do pó:* No momento do ensaio as sementes foram descascadas e maceradas em moedor doméstico, em seguida o pó resultante do moedor doméstico foi passado por uma peneira de 0,8 mm de abertura. O pó resultante deste peneiramento foi aplicado de acordo com o item 4.3.1 (ACHEAMPONG et al., 2011).

*Uso da solução líquida:* assim como no caso da aplicação do pó, as sementes foram descascadas, maceradas em moedor doméstico, passadas por

peneira de 0,8 mm de abertura e em seguida houve a mistura do pó resultante com água destilada na proporção de 5% (massa/volume). Esta mistura era mantida sob agitação magnética por cinco minutos e em seguida, ocorria a filtração em peneira de abertura de 125  $\mu\text{m}$ . O volume resultante deste peneiramento era chamado de solução estoque e a partir desta solução final era utilizada a dosagem adequada nos ensaios.

A máquina de moer doméstica e o pó resultante do peneiramento a 0,8 mm podem ser visualizados na figura 2.

**Figura 2.** (A) Máquina de moer utilizada; (B) Pó obtido após processamento em máquina de moer.



#### 4.3.1 Concentrações de bioissorvente

Em todas as etapas do trabalho foram empregadas as concentrações de 1,5; 2,5 e 5,0 g de pó de *Moringa oleifera* (conforme Anexo 1) a cada 1000 mL<sup>-1</sup> de água destilada ou solução metálica a ser tratada.

Esses mesmos valores de concentrações foram obtidos com suas respectivas proporções e aplicados como solução líquida a partir da solução estoque preparada a 5% (massa/volume) de Moringa (BELTRAN-HEREDIA & SANCHEZ-MARTIN, 2008).

#### 4.4 Ensaio de dispersão de proteína

A análise de liberação de proteína foi realizada seguindo a premissa apresentada por Acheampong et al (2011):

“Assumiu-se que a remoção dos íons metálicos da água ocorre devido à liberação de proteína da Moringa liberada na água e que esta proteína contém uma rede positiva de cargas que fornecessem sítios para ligação dos metais”

De modo a conhecer a concentração de proteína liberada no meio, diferentes modos de aplicação de Moringa (pó e líquida) foram testados sob diferentes valores de rotação de mistura e amostras foram coletadas ao longo do tempo do ensaio.

Os ensaios de dispersão de proteína foram realizados sob agitação em jar-test, simulando as condições das etapas de tratamento empregadas na remoção dos metais pesados (coagulação/floculação/sedimentação/filtração). Assim as concentrações de 1,5; 2,5 e 5,0 g.L<sup>-1</sup> de pó e solução líquida de Moringa foram aplicadas em 100mL de água destilada.

As rotações por minuto foram determinadas com base nas referências dadas pelos autores estudados (BHATTI et al., 2007; NADEEM et al., 2009; ACHEAMPONG et al., 2011), que variam entre 100 – 160 rpm; e com base no valor aplicado na segunda fase desta pesquisa, de 150 rpm para a mistura rápida e de 20 rpm para a mistura lenta. Assim, os valores estudados foram de 150 e 20 rpm.

O tempo de contato do pó e da solução líquida de *Moringa oleifera* com a água destilada foi de 4 horas. Os autores afirmam que o tempo de 60 minutos é eficiente na remoção dos metais, contudo o tempo de 4 horas foi determinado para avaliar a disponibilidade da proteína no meio com segurança e se alguma diferença na dispersão da proteína ocorria ao longo do tempo devido à variação do modo de aplicação.

Ao longo do tempo foram coletadas amostras para a realização de leituras de pH, temperatura e proteína disponível. As amostras foram coletadas aos: 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210 e 240 minutos de ensaio. Como é possível perceber, foram realizadas quatro coletas nos primeiros trinta minutos de ensaios, visto que nos primeiros 30 minutos os autores afirmam que a maior parte de remoção ocorre dentre deste intervalo de tempo, nos primeiros 10 minutos de contato (SAJIDU et al., 2008; SHARMA et al., 2007a e 2007b; KALAVATHY & MIRANDA, 2010; NADEEM et al., 2009; GHEBREMICHAEL et al., 2010).

A determinação da concentração de proteína foi feita pelo Método de LOWRY (1951) modificado por MADRONA (2010) e a curva padrão obtida e utilizada

posteriormente para determinação da concentração de proteína liberada é apresentada no Anexo 1.

A tabela 2 apresenta resumidamente as características dos ensaios realizados para análise de liberação de proteína. Sendo que, todos os ensaios foram realizados em triplicata.

**Tabela 2. Características dos ensaios de dispersão de proteína**

Volume de água destilada	100ml
Concentração de Moringa em pó	1,5; 2,5 e 5,0 (g.L <sup>-1</sup> )
Concentração da solução líquida de Moringa	1,5; 2,5 e 5,0 (g.L <sup>-1</sup> )
Rotações por minuto	20 e 150
Análises	pH, temperatura e concentração de proteína disponível
Tempo de coleta de amostras	5, 10, 15, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210 e 240min.

#### **4.5 Remoção de metais**

Após a análise de dispersão de proteína, foram realizados ensaios quanto a remoção de metais pesados.

Para cada metal e, conseqüentemente para cada concentração inicial de metal, foram empregados vários tipos de tratamento no estudo de remoção. Variações foram feitas quanto à concentração de Moringa aplicada e seu modo de aplicação (pó e líquida), além de variação no tratamento de remoção: processos de

Agitação seguida de Sedimentação ou Filtração. As variáveis aplicadas no tratamento de remoção podem ser visualizadas na tabela 3. Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

**Tabela 3.** Variáveis estudadas nos ensaios de remoção de metais

<b>Metais</b>	<b>Cu<sup>+2</sup>, Cd<sup>+2</sup> e Zn<sup>+2</sup></b>
Concentrações iniciais dos metais	7,5; 25 e 50 mg.L <sup>-1</sup>
Concentrações de Moringa (pó e solução líquida)	0; 1,5; 2,5 e 5,0g. L <sup>-1</sup>
Tratamentos	Agitação seguida de Sedimentação ou agitação seguida de Filtração

Todos os tratamentos aplicados, para cada concentração inicial de metal, podem ser visualizados na tabela 4.

Além disso, durante os ensaios de remoção de metais, foram realizados dois ensaios considerados controles: um somente com solução metálica sem Moringa e outro com água destilada e Moringa, seguindo as concentrações iniciais e dosagem de Moringa correspondente ao ensaio em andamento. Assim foi possível visualizar o efeito de cada um dos compostos no processo de remoção de metal.

**Tabela 4.** Tratamentos aplicados na remoção de metais.

<b>Metais</b>	<b>Concentração inicial do metal (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Concentração de Moringa (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Modo de aplicação da Moringa</b>	<b>Modo de tratamento</b>
Zn, Cu, Cd	7.5, 25, 50	0,0	-	Agitação + Sedimentação
Zn, Cu, Cd	7.5, 25, 50	0,0	-	Agitação + FL
Zn, Cu, Cd	7.5, 25, 50	1,5	Pó	Agitação + Sedimentação
Zn, Cu, Cd	7.5, 25, 50	1,5	Pó	Agitação + FL
Zn, Cu, Cd	7.5, 25, 50	1,5	Líquida	Agitação + Sedimentação
Zn, Cu, Cd	7.5, 25, 50	1,5	Líquida	Agitação + FL
Zn, Cu, Cd	7.5, 25, 50	2,5	Pó	Agitação +

	Sedimentação			
Zn, Cu, Cd	7.5, 25, 50	2,5	Pó	Agitação + FL
Zn, Cu, Cd	7.5, 25, 50	2,5	Líquida	Agitação + Sedimentação
Zn, Cu, Cd	7.5, 25, 50	2,5	Líquida	Agitação + FL
Zn, Cu, Cd	7.5, 25, 50	5,0	Pó	Agitação + Sedimentação
Zn, Cu, Cd	7.5, 25, 50	5,0	Pó	Agitação + FL
Zn, Cu, Cd	7.5, 25, 50	5,0	Líquida	Agitação + Sedimentação
Zn, Cu, Cd	7.5, 25, 50	5,0	Líquida	Agitação + FL

FL =Filtração Lenta

#### 4.5.1 Ensaios de remoção

Os ensaios desta pesquisa foram realizados em escala de bancada. O tratamento da água para remoção de metais pesados foi realizado por meio de mistura e agitação em reatores estáticos (Jar-Test), seguido de sedimentação ou filtração lenta.

A figura 3 apresenta o equipamento de jar-test utilizado para a pesquisa.

**Figura 3.** Equipamento de jar-test utilizado durante a pesquisa.



Para os ensaios, em cada jarro do jar-test foi adicionado 1 litro da solução metálica de  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$  ou  $\text{Zn}^{+2}$  segundo a concentração inicial desejada e no instante inicial da agitação foram adicionadas as massas e dosagens de Moringa adequadas.



A primeira etapa do processo consistia na agitação rápida seguida de agitação lenta (chamada somente de agitação ao longo desta pesquisa), assim os ensaios foram conduzidos por 10 minutos de agitação rápida a 150RPM, seguidos de 30 minutos de agitação lenta a 20 RPM.

Em uma segunda etapa, o tratamento era finalizado por Sedimentação ou Filtração Lenta.

### **Sedimentação**

Na etapa de sedimentação, a solução era mantida em repouso por 60 minutos sem nenhuma agitação.

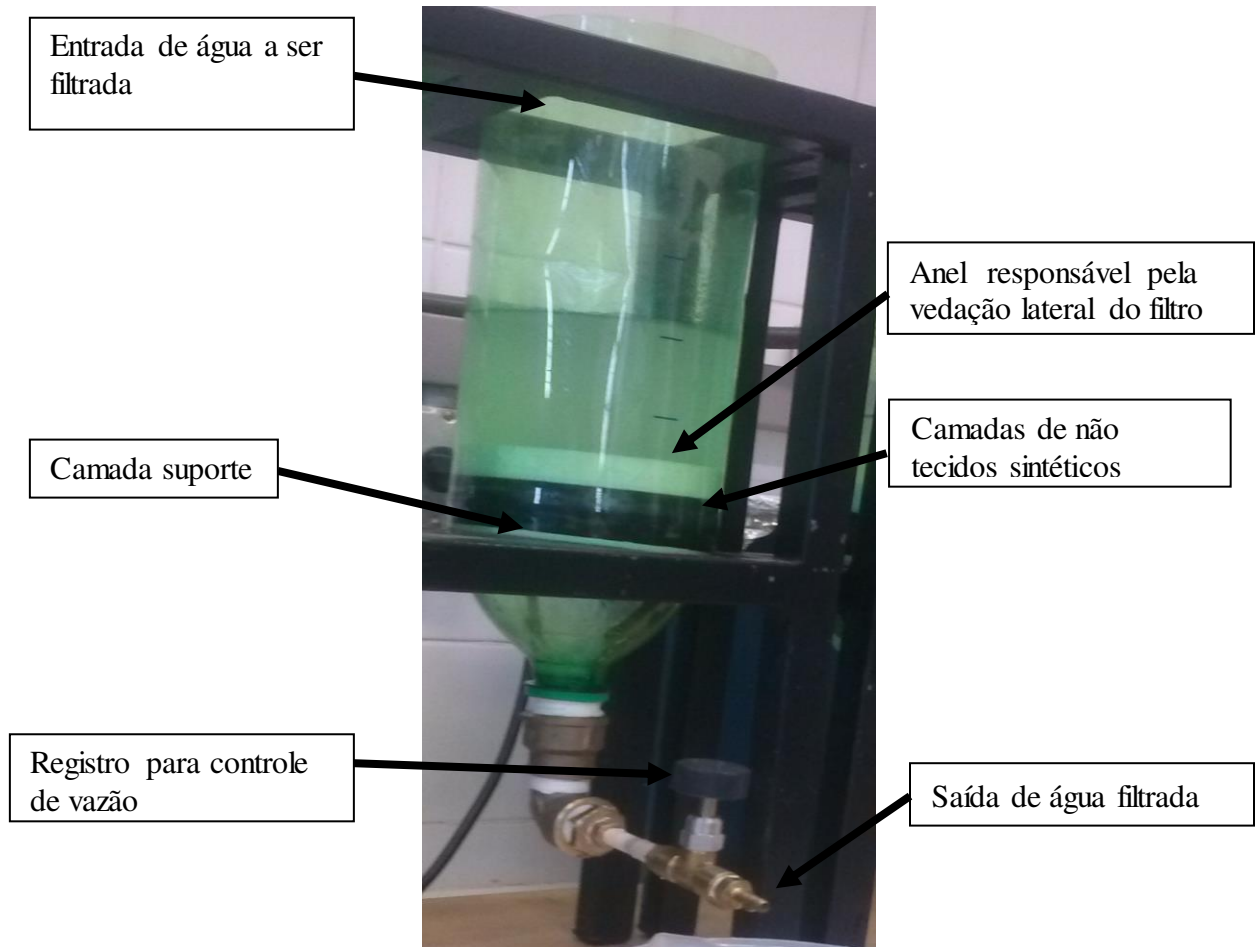
### **Filtração Lenta**

Na etapa da Filtração Lenta os volumes dos jarros (1 litro de solução metálica em cada jarro) eram transferidos para os filtros lentos, iniciando ao processo de filtração.

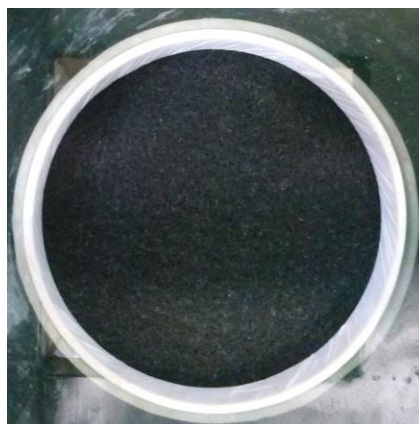
Para cada filtro foi utilizada uma garrafa PET - Poli(tereftalato de etileno) - de 2 litros. Cortou-se a base, que foi usada com entrada da solução a ser filtrada (afluente) e o gargalo foi usado com suporte para saída da água (efluente). Em cada saída conectou-se um registro para controle de vazão.

Cada filtro foi constituído por uma grelha circular de 100 mm de diâmetro que funcionou com camada suporte, seguida por 5 camadas de não tecidos da marca Ober e 500 g.cm<sup>-2</sup> de gramatura (ARANTES et al., 2014). E acima do meio filtrante foi colocado um anel de PVC para que não ocorresse escoamento preferencial pelas bordas do filtro, fenômeno conhecido como curto-circuito. As figuras 4 e 5 apresentam o filtro lento pela visão lateral e superior, respectivamente.

**Figura 4.** Filtro lento – vista lateral



**Figura 5.** Filtro lento – vista superior



Os filtros foram alocados num suporte específico conforme pode ser visualizado na figura 6.

**Figura 6.** Suporte e filtros lentos utilizados na pesquisa.



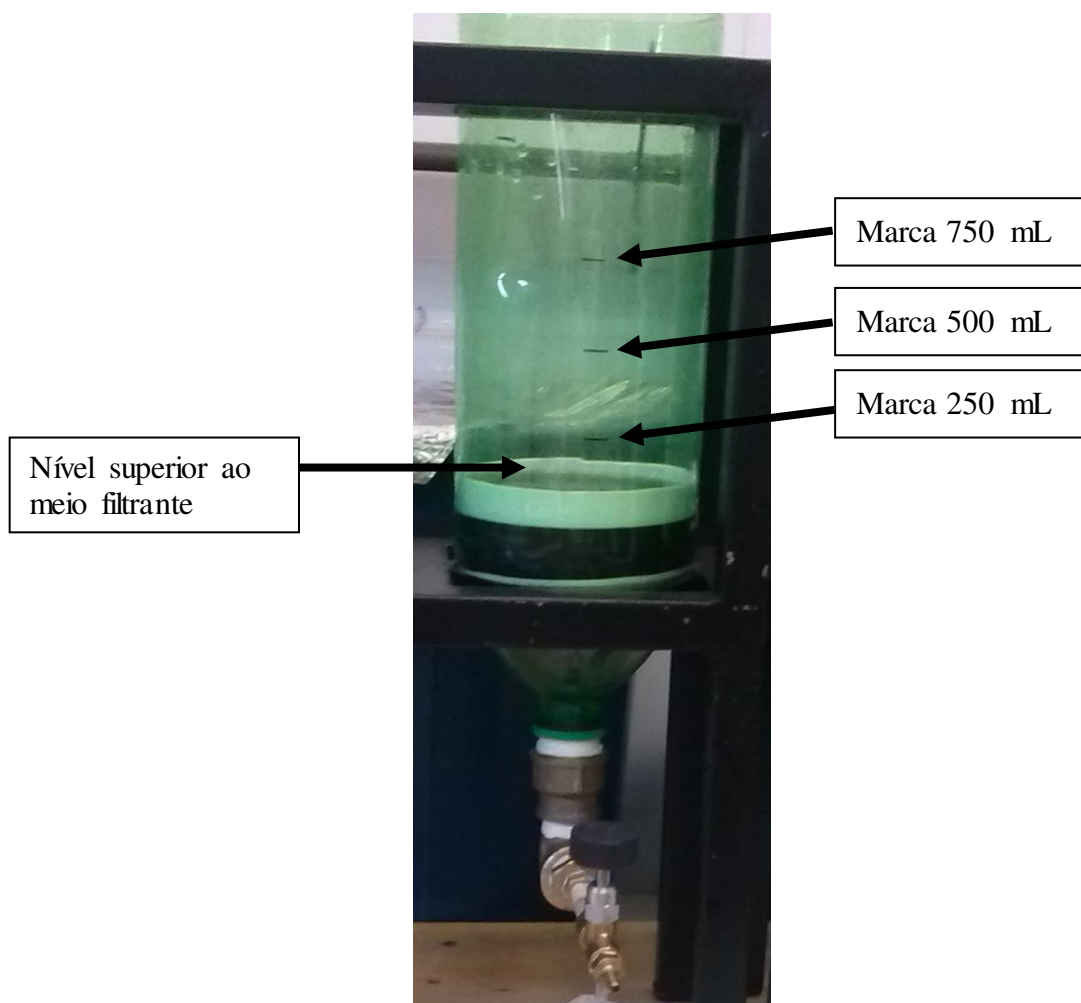
O controle de vazão foi realizado por meio do registro de saída dos filtros. A leitura de vazão foi feita no momento inicial de cada filtração, também quando o volume atingia os níveis de 750, 500 e 250 mL restantes (identificados em cada filtro) além da última leitura quando a linha de água atingia o nível da manta superior do filtro. O filtro e suas marcações podem ser visualizado na figura 7.

Para a etapa de filtração lenta adotou-se a taxa de filtração média de  $6\text{m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$  para cada filtro (FRANCO et al., 2012). A partir da coleta de dados da vazão realizada durante todo o processo de filtração, considerou-se a taxa de filtração média obtida ao final do processo.

Com relação aos nãotecidos, todos foram umedecidos antes de todos os ensaios. Após cada ensaio, todos os nãotecidos foram lavados em água corrente e deixados à temperatura ambiente para secar.

Nos ensaios subsequentes, se os nãotecidos estivessem totalmente secos eram novamente molhados e a água em excesso era removida manualmente para as mesmas características fossem mantidas em todos os ensaios.

**Figura 7.** Filtro lento em garrafa PET e marcações de volume.



#### **4.5.2 Coleta de amostras**

Em cada ensaio foram coletadas amostras de água bruta, após agitação (agitação rápida e lenta) e após sedimentação ou filtração lenta.

Em cada amostra foram realizadas as análises de pH, temperatura, turbidez, concentração de metal e concentração de proteína remanescentes.

#### **4.6 MODO DE LEITURA DA CONCENTRAÇÃO DOS METAIS**

A análise da concentração do metal foi realizada pelo método do espectrofotômetro. Em balão volumétrico de 25 mL foram adicionados: 1 mL de amostra, 5 mL de solução tampão pH (borato sódico e carbonato sódico em volumes

iguais, pH 10) e 2 mL de PAR (4-(2-piridilazo)-resorcinol). O balão volumétrico foi completado com água destilada até o menisco e a solução foi homogeneizada. Após 20 minutos de repouso foi feita a leitura com cubeta de vidro – 1 cm – com comprimento de onda 505nm (BELTRÁN-HEREDIA & SÁNCHEZ-MARTÍN, 2008).

As curvas padrões obtidas para leitura de zinco, cobre e cádmio são apresentadas no Anexo 2.

#### **4.7 Ensaios de toxicidade *Vibrio Fisheri***

Durante os ensaios de remoção de metais foram coletadas amostras da Água bruta e do efluente de cada ensaio e realizados ensaios de toxicidade aguda.

Os ensaios empregaram a bactéria *Vibrio fischeri*, bactéria marinha adquirida da empresa Umwelt®, na forma congelada. Todos os ensaios de toxicidade foram realizados no Laboratório de Saneamento da Faculdade de Engenharia Agrícola da UNICAMP segundo ABNT NBR 15411-2 (2006) para a bactéria *V. fischeri*.

Em que consiste o ensaio, segundo orientações da CETESB (2015):

O teste de toxicidade aguda com bactéria luminescente de origem marinha *Vibrio fischeri* é também conhecido comercialmente como Sistema Microtox®. A bactéria emite luz naturalmente em ambientes aquáticos favoráveis, com concentrações de oxigênio dissolvido superiores a 0,5 mg/L. Embora a bactéria seja de origem marinha é também possível utilizá-la para a avaliação da toxicidade de amostras de águas doces e de sedimentos destes ambientes, após ajuste osmótico.

O teste baseia-se em expor a bactéria a uma amostra, durante 15 minutos. Na presença de substâncias tóxicas à bactéria, a luminescência diminui, sendo esta diminuição de intensidade de luz proporcional à toxicidade da amostra.

## **5 FORMA DE ANÁLISE DOS RESULTADOS**

A interpretação dos resultados foi feita com análise de estatística descritiva, com o uso de médias, desvio padrão, variância e percentil, sendo aplicado o tratamento estatístico adequado.

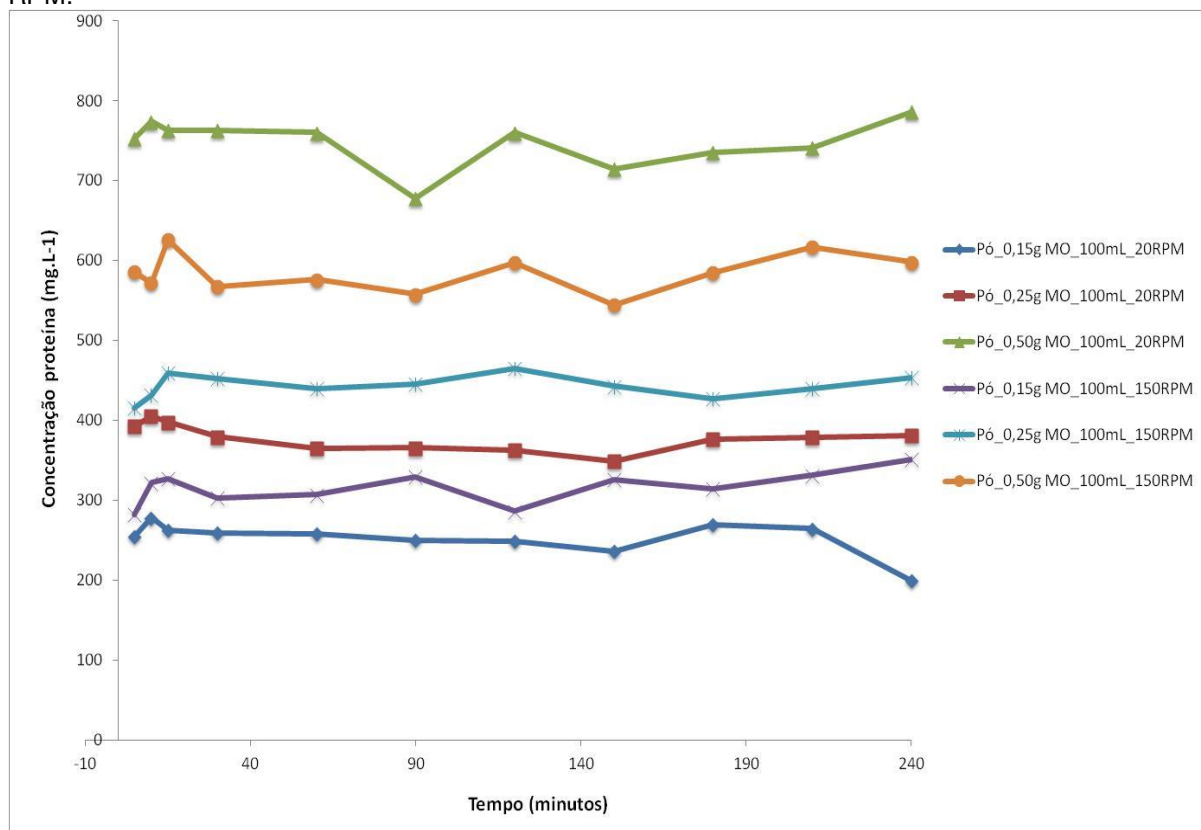
## 6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 6.1 Dispersão de proteína

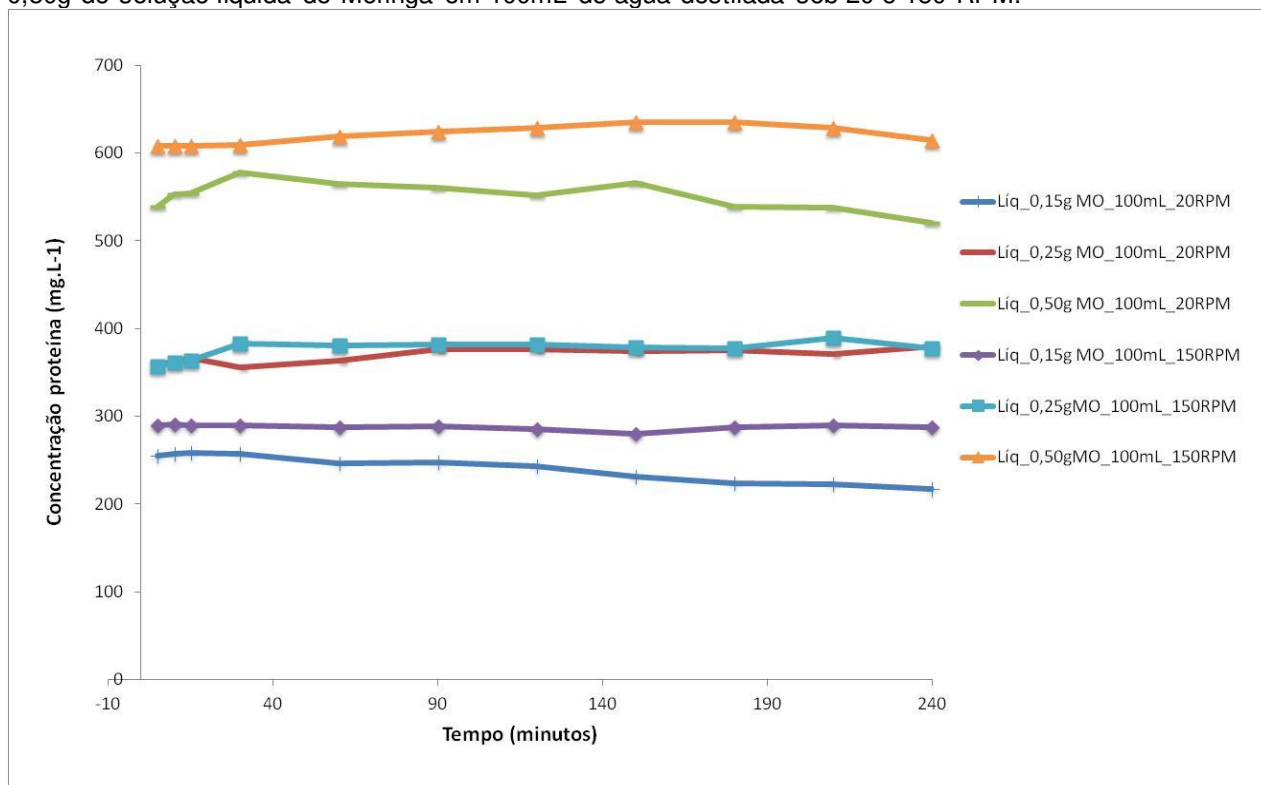
Conforme os valores médios de liberação de proteína apresentados nas figuras 8 e 9 é possível dizer que quanto maior a concentração de *Moringa oleifera* no meio, maior é a concentração de proteína liberada.

Quanto a rotação aplicada no tratamento é possível notar que o aumento da rotação de agitação possibilitou a maior liberação de proteína em quase todos os casos estudados, com exceção do uso do pó na concentração de 0,5 g de *Moringa oleifera* em 150 ml de água em que a rotação de 20 rpm propiciou maior liberação de proteína quando comparado à rotação de 150 rpm.

**Figura 8.** Valores médios de concentração de proteína liberados pelas concentrações de 0,15g, 0,25g e 0,50g de pó de sementes de *Moringa oleifera* em 100mL de água destilada sob 20 e 150 RPM.



**Figura 9.** Valores médios de concentração de proteína liberados pelas dosagens de 0,15g, 0,25g e 0,50g de solução líquida de Moringa em 100mL de água destilada sob 20 e 150 RPM.



Levando em consideração a variação da concentração de biomassa aplicada, quanto maior a concentração de Moringa aplicada maior será a concentração de proteína liberada, em ambos os modos de aplicação (pó ou solução líquida de Moringa), o que era esperado visto que existe mais material disponível para a liberação de proteína.

De uma maneira geral a liberação de proteína para as concentrações e dosagens estudadas se mantém constante durante o tempo de aplicação estudado.

Em relação ao estado físico da Moringa, é possível notar que a aplicação de pó em mesmas concentrações e condições de agitação da solução de líquida de *Moringa oleifera* promove maior liberação de proteína no meio.

### 6.1.1 pH e temperatura

A tabela 5 apresenta os valores médios de pH obtidos durante os ensaios de dispersão de proteína. Como pode ser observado, eles se mantêm constante e



variam pouco de um ensaio para o outro, com valores mínimos e máximos entre 7,02 e 7,51 respectivamente.

Assim como o pH, a temperatura também se manteve constante ao longo de cada ensaio realizado nesta etapa do projeto.

**Tabela 5.** Valores médios de pH para a aplicação de pó e da solução líquida de *Moringa oleifera* a 20 e 150 rpm.

pH			
RPM	Concentração		
	<i>M. oleifera</i> (mg.L <sup>-1</sup> )	Pó	Líquida
20	1,5	7,34	7,06
20	2,5	7,51	7,50
20	5,0	7,02	7,05
150	1,5	7,21	7,32
150	2,5	7,27	7,32
150	5,0	7,20	7,27

## 6.2 Zinco

### 6.2.1 Remoção de metal

Neste item são descritas as variações de eficiência na remoção do metal estudado. Assim, são apresentadas as análises de eficiência de cada etapa do tratamento: agitação, sedimentação e filtração, bem como as análises de eficiência de remoção baseado nos valores ao final de cada tratamento em relação à água bruta (sedimentação e filtração).

São apresentados os resultados de eficiência para cada metal estudado levando em consideração a concentração inicial de cada metal, as concentrações de *Moringa oleifera* aplicadas, o estado da Moringa (solução líquida ou pó) e nos devidos casos a etapa de tratamento.

Os resultados na figura 10 se referem aos valores médios de eficiência de remoção em cada etapa de tratamento em relação ao seu efluente. São apresentados os dados para cada concentração inicial de Zinco, começando pelo estudo de maior concentração ( $50 \text{ mg.L}^{-1}$ ) seguindo para os de menores concentrações ( $25$  e  $7,5 \text{ mg.L}^{-1}$ ). Os gráficos à esquerda apresentam os valores de eficiência obtidos pela aplicação do pó das sementes de *Moringa oleifera*, enquanto os da direita apresentam os valores pela aplicação da solução líquida.

Sob uma rápida análise dos gráficos é possível notar que a etapa de sedimentação nos dois primeiros gráficos (figura 10 a e b), apresenta baixíssima eficiência de remoção e em alguns casos é negativa. O mesmo efeito foi observado em todos os demais ensaios para Zinco, tanto na variação da concentração inicial do metal, quanto na variação da aplicação do estado da *Moringa* e suas concentrações. Assim os resultados referentes a eficiência de remoção na etapa de sedimentação em relação ao seu efluente não foram expostos nos demais gráficos. Portanto, as análises correspondem aos ensaios considerando apenas as etapas de agitação e filtração. Os valores das concentrações de metal remanescente em cada etapa (Água Bruta, Agitação, Sedimentação e Filtração) são apresentados ao final deste item, nas tabelas 8 e 9, onde é possível visualizar a informação referente à Sedimentação.

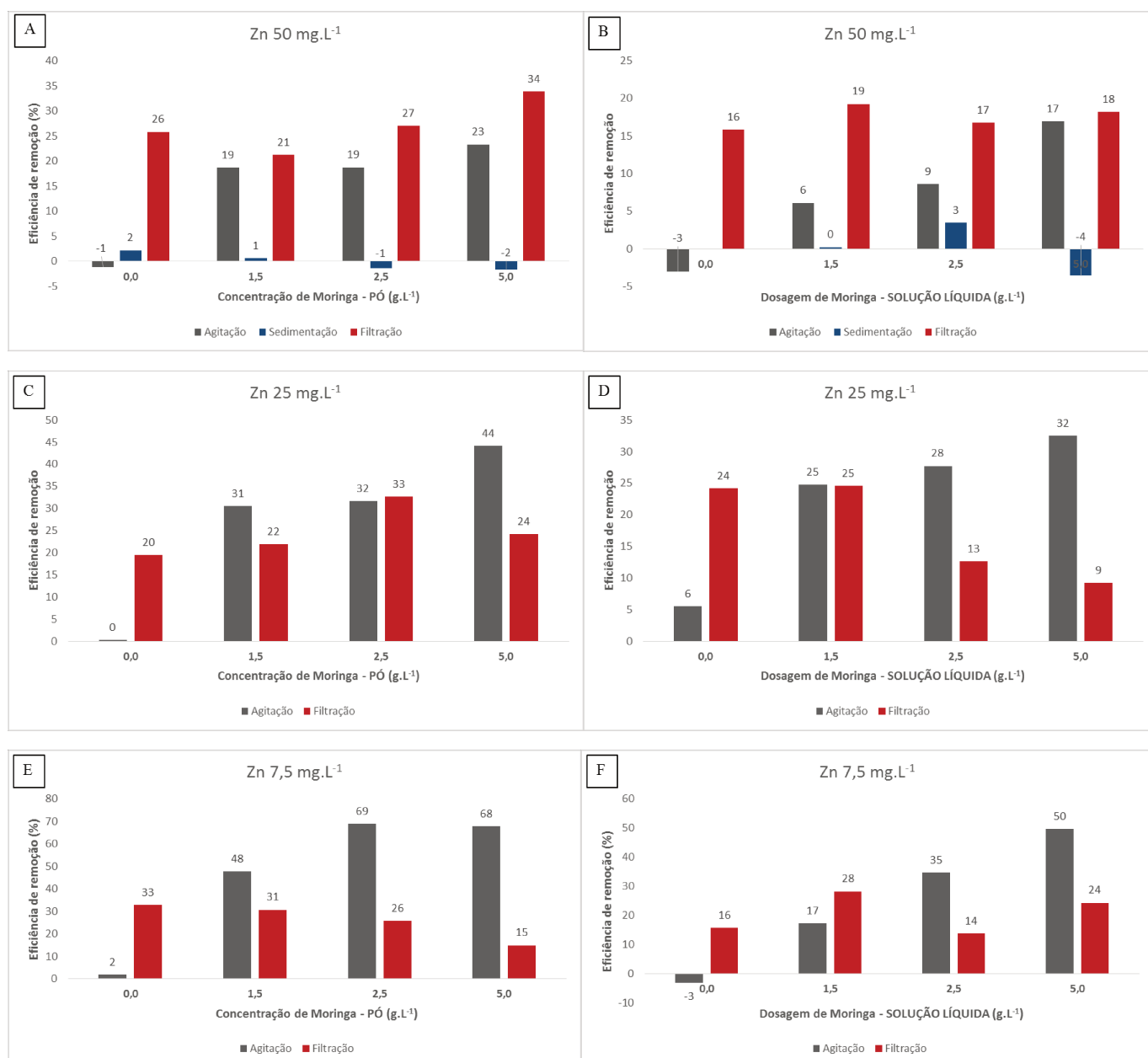
Durante a etapa de agitação, os dados com aplicação de zero  $\text{g.L}^{-1}$  de *Moringa oleifera* são empregados como controle e não foram levados em consideração no momento de estabelecer as médias. Na etapa de filtração, os dados com zero concentração de *Moringa oleifera* foram levados em consideração como comparação quando utilizada a biomassa, a fim de demonstrar a eficiência da filtração. Estas considerações também foram aplicadas para os demais metais estudados (cobre e cádmio).

Pela observação da figura 10:

**Da variação da concentração inicial do metal:** Na etapa da Agitação, tanto para a aplicação do pó quanto da solução líquida de *Moringa oleifera*, quanto menor a concentração inicial do metal, maiores são os valores médios de eficiência de remoção em relação a água bruta. Obedecendo assim uma razão inversamente proporcional entre concentração inicial de metal e eficiência de remoção.

Na etapa da filtração, não há influência da concentração inicial do metal, havendo uma constância na capacidade de remoção do metal pelo filtro

**Figura 10.** Valores médios de eficiência de remoção de metal das etapas de tratamento: Agitação, Sedimentação e Filtração para as concentrações iniciais de 50 (A e B), 25 (C e D) e 7,5 mg.L<sup>-1</sup> (E e F) de Zinco; para aplicação do pó (A, C e E) e solução líquida (B, D e F) das sementes de *Moringa oleifera*



**Em relação às etapas de tratamento – agitação e filtração:** Tanto na aplicação do pó quanto da solução líquida da biomassa há maior eficiência de

remoção na etapa de agitação do processo de tratamento, devido a maior possibilidade de contato entre as partículas de biomassa e solução metálica. Esses dados são apresentados na tabela 6, pela média dos valores em cada etapa.

**Em relação ao estado de aplicação da Biomassa (pó ou solução líquida):** Pelos dados apresentados na tabela 6, tem-se que aplicação do pó é superior que a aplicação da solução líquida.

**Tabela 6.** Valores médios de eficiência de remoção de zinco nas etapas de agitação e filtração pela aplicação de 0,0; 1,5; 2,5 e 5,0 g.L<sup>-1</sup> de pó e de solução líquida de *Moringa oleifera*.

Concentração de Moringa (g.L <sup>-1</sup> )	Agitação		Filtração	
	Pó	Sol. Líq.	Pó	Sol. Líq.
0,0	-	-	26	19
1,5	33	16	25	24
2,5	40	24	29	15
5,0	45	33	24	17

(-) Não foi efetuada leitura.

A partir dos dados da figura 10 e da tabela 6 é possível destacar as seguintes considerações:

**Em relação a concentração de biomassa aplicada:** Pela tabela 6 é possível notar que há maior influência da concentração de biomassa na variação da eficiência de remoção na etapa de agitação, neste caso uma razão proporcional, onde quanto maior a concentração de Moringa, maior a eficiência de remoção, seguindo os mesmos resultados de KUMARI *et al.*, (2005); BHATTI *et al.* (2007); SHARMA *et al.* (2006); REDDY *et al.* (2010).

Na etapa da filtração observa-se que apesar da ausência de biomassa, o filtro lento proporciona remoção do metal, e de modo constante apesar da variação da concentração de biomassa. Em alguns casos, a maior concentração da biomassa no filtro proporcionou baixa remoção do metal, quando comparado a ausência da biomassa (pó – 1,5 e 5,0 g.L<sup>-1</sup> e Sol. Líq – 2,5 e 5,0 g.L<sup>-1</sup>).

Em seguida, na tabela 7, são apresentados os valores médios de eficiência de remoção ao final do processo de filtração em relação a água bruta. Como a etapa de sedimentação não demonstrou ou apresentou valores muito baixos de eficiência de remoção, eles não são apresentados a nível de comparação de final de tratamento.

A tabela 7 também apresenta os valores médios de remoção em relação à concentração inicial de biomassa aplicada, como colunas sombreadas em cinza.

**Tabela 7.** Valores médios de eficiência ao final do processo de filtração em relação a água bruta para o metal zinco, nas concentrações iniciais de 50, 25 e 7,5 mg.L<sup>-1</sup> sob aplicação de 0,0; 1,5; 2,5 e 5,0 g.L<sup>-1</sup> de pó e de solução líquida de sementes de *Moringa oleífera*.

Conc. inicial Zn (mg.L <sup>-1</sup> )	50	25	7,5	Média	50	25	7,5	Média
Moringa (g.L <sup>-1</sup> )	Pó				Líquida			
0,0	25	20	34	26	13	28	12	18
1,5	36	46	64	49	25	49	41	38
2,5	40	54	76	57	26	43	46	38
5,0	49	58	72	60	32	40	58	43

Assim, baseado na tabela 7, acima, em relação à eficiência ao final do tratamento por filtração, pode-se destacar que:

**Da variação da concentração inicial do metal:** Na aplicação da biomassa na forma de pó, quanto menor a concentração inicial de zinco maior a eficiência de remoção. Na aplicação da solução líquida, os valores de eficiência são maiores para as menores concentrações iniciais do metal, entretanto para a concentração inicial de 25 mg.L<sup>-1</sup> e aplicação de biomassa de 1,5 g.L<sup>-1</sup> de *Moringa oleífera* apresenta eficiência superior à concentração inicial de 7,5 mg.L<sup>-1</sup> de Zn<sup>+2</sup>.

**Em relação a concentração de biomassa aplicada:** Em ambos modos de aplicação (pó e solução líquida), não se observa variação eficiência em função da concentração de biomassa aplicada (coluna sombreada). Nota-se que apesar da ausência de biomassa o filtro lento é capaz de promover a remoção do metal e que sua eficiência é inferior e difere das eficiências obtidas pela aplicação de *Moringa oleífera*.

**Em relação ao estado de aplicação da Biomassa (pó ou solução líquida):** A aplicação de pó proporcionou maior eficiência média de remoção quando comparado à aplicação da solução líquida ao final do processo de tratamento. Pela tabela, também se nota que mesmo quando foi aplicado  $5,0 \text{ g.L}^{-1}$  da solução líquida da biomassa a eficiência de média de remoção (43%) foi inferior à eficiência média quando houve aplicação de  $1,5 \text{ g.L}^{-1}$  do pó (49%). Mostrando que é necessário maior volume de solução líquida para atingir mesma eficiência média de remoção a aplicação do pó.

As tabelas 8 e 9 apresentam os valores remanescentes de metal Zinco após as etapas de agitação, sedimentação e filtração pela aplicação de pó e solução líquida de Moringa. A hipótese inicial era que durante a etapa de sedimentação, por gravidade ocorreria o depósito das partículas de Moringa no fundo do jarro e que com isso, haveria também a redução da concentração de metal que estaria associado/ligado à biomassa. Entretanto, não houve formação de flocos e aumento da massa da partícula para que ocorresse sedimentação. Assim, as partículas continuaram suspensas e a redução da concentração do metal não foi observada na maioria dos casos, ou quando observada não era relevante em relação a etapa anterior de agitação.

As tabelas também revelam os valores reais de concentração inicial do metal empregados, no caso da aplicação do pó: 50, 25 e  $8 \text{ mg.L}^{-1}$ , e durante a aplicação da solução líquida de *Moringa oleifera* 44, 22 e  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  de Zinco. Tais variações são referentes aos diferentes modos de diluição adotados durante os primeiros ensaios realizados. Esta variação, foi diminuída posteriormente para os demais metais estudados.

Pelas tabelas 8 e 9, fica evidente que a agitação e a filtração exercem maior influência na remoção de  $\text{Zn}^{+2}$  da água. A etapa de agitação pelo contato mais expressivo entre as partículas de Moringa e a solução metálica; e durante a etapa de filtração um contato mais lento em razão da taxa de filtração adotada. Além disso, é possível que o material utilizado como meio filtrante também apresente capacidade adsortiva, visto que mesmo na ausência de Moringa houve redução da concentração de metal após a etapa de filtração.

**Tabela 8.** Valores remanescentes de metal Zinco (mg.L<sup>-1</sup>) após as etapas de Agitação, Sedimentação e filtração e aplicação de 0,0; 1,5; 2,5 e 5,0 g.L<sup>-1</sup> do pó de sementes de *Moringa oleifera*.

<b>Concentração Moringa (g.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>0,0</b>	<b>1,5</b>	<b>2,5</b>	<b>5,0</b>
<b>Água Bruta</b>	50			
<b>Agitação</b>	50	40	40	38
<b>Sedimentação</b>	49	40	41	39
<b>Filtração</b>	37	32	30	25
<b>Água Bruta</b>	25			
<b>Agitação</b>	25	17	17	14
<b>Sedimentação</b>	25	18	17	14
<b>Filtração</b>	20	14	12	11
<b>Água Bruta</b>	8			
<b>Agitação</b>	7	4	2	2
<b>Sedimentação</b>	7	4	2	3
<b>Filtração</b>	5	3	2	2

**Tabela 9.** Valores remanescentes de metal Zinco (mg.L<sup>-1</sup>) após as etapas de Agitação, Sedimentação e filtração e aplicação de 0,0; 1,5; 2,5 e 5,0 g.L<sup>-1</sup> da solução líquida de sementes de *Moringa oleifera*.

<b>Conc. Moringa (g.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>0,0</b>	<b>1,5</b>	<b>2,5</b>	<b>5,0</b>
<b>Água Bruta</b>	44			
<b>Agitação</b>	47	42	41	37
<b>Sedimentação</b>	-	41	39	37
<b>Filtração</b>	40	34	34	31
<b>Água Bruta</b>	22			
<b>Agitação</b>	19	17	16	15
<b>Sedimentação</b>	-	21	20	17
<b>Filtração</b>	15	10	12	12
<b>Água Bruta</b>	10			
<b>Agitação</b>	14	8	7	6
<b>Sedimentação</b>	-	6	5	3
<b>Filtração</b>	11	7	7	6

(-) Não foi efetuada leitura.

As células sombreadas nas tabelas 8 e 9, apresentam os valores iguais ou abaixo ao Valor Máximo Permitido (VMP) para lançamento de efluente em corpo de água receptores (CONAMA 430/2011) e para consumo Humano (PORTARIA 2914/2011). Ambas as legislações apresentam VMP de 5,0 mg.L<sup>-1</sup>.

Observando tais células nas tabelas é possível notar que apenas alguns tratamentos, na sua maioria pela aplicação do uso do pó das sementes de *Moringa*

*oleifera* em contato com a solução metálica com menor concentração inicial atingiram os valores estabelecidos pela legislação.

De forma sucinta, os valores de maior eficiência de remoção foram:

Pó: 7,5 mg.L<sup>-1</sup> de Zn<sup>+2</sup> – 2,5 mg.L<sup>-1</sup> Moringa = **76%**

Solução líquida: 7,5 mg.L<sup>-1</sup> de Zn<sup>+2</sup> – 5,0 mg.L<sup>-1</sup> Moringa = **58%**

### 6.2.2 Proteína

Para a análise de concentração de proteína das amostras coletadas são apresentadas os dados a seguir: onde estão os valores médios de concentração de proteína (mg.L<sup>-1</sup>) nas etapas de agitação, sedimentação e filtração levando em consideração a concentração inicial de metal, e também a redução da concentração da proteína em porcentagem ao final do tratamento nas etapas de Sedimentação e Filtração.

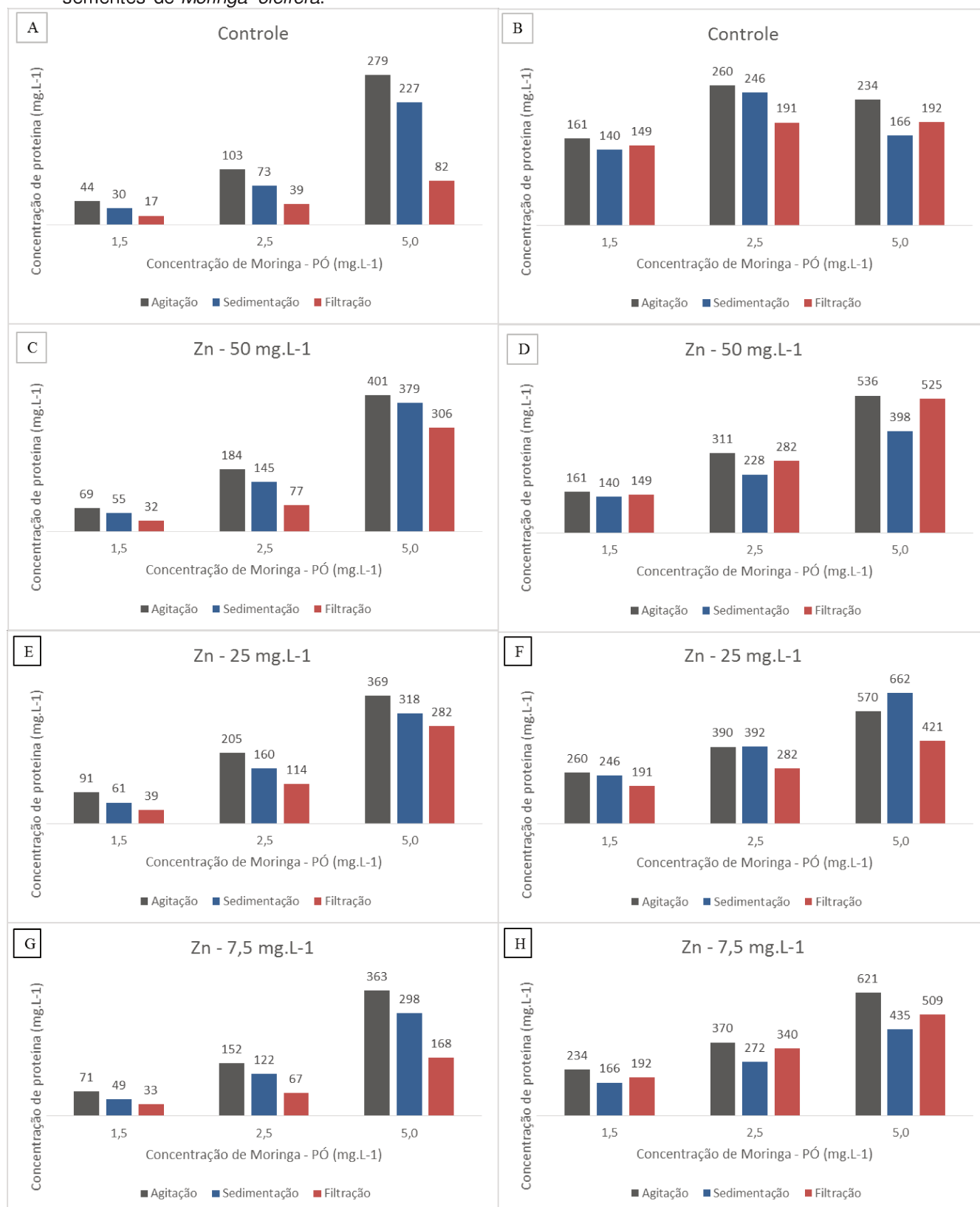
O termo controle, foi aplicado quando a dispersão da proteína foi realizada em água destilada e não em solução metálica. Realizado para avaliação do efeito da solução metálica na dispersão da proteína. Assim, durante a determinação dos valores médios, os dados obtidos pelo ensaio controle foram tidos apenas para comparação e não para cálculos.

Determinou-se a etapa de agitação como responsável pela dispersão de proteína no meio, e sedimentação e filtração como etapas de remoção. Assim, era esperado que a concentração de proteína fosse maior na etapa de agitação e reduzida nas etapas subsequentes.

A figura 11 apresenta os valores médios de concentração de proteína durante os ensaios realizados com o metal Zinco, o controle representa a proteína dispersa em água destilada e os demais ensaios as variações da concentração inicial de zinco, da biomassa e do modo de aplicação (pó ou solução líquida) nas etapas de agitação, sedimentação e filtração.



**Figura 11.** Valores médios de concentração de proteína (mg.L<sup>-1</sup>) nas etapas de tratamento: Agitação, Sedimentação e Filtração para as concentrações iniciais de 0,0 (A e B), 50 (C e D), 25 (E e F) e 7,5 mg.L<sup>-1</sup> (G e H) de Zn<sup>+2</sup>; para aplicação do pó (A, C, E e G) e solução líquida (B, D, F e H) das sementes de *Moringa oleifera*.



**Da variação da concentração inicial do metal:**

**AGITAÇÃO:** Na aplicação da biomassa na forma de pó e de solução líquida, a variação da concentração inicial do metal, não influenciou na dispersão da proteína. Porém houve uma variação quando se compara a média da concentração de proteína em solução metálica com o controle, que apresentou valores médios inferiores.

**SEDIMENTAÇÃO:** Para a aplicação do pó, não se nota variação da concentração de proteína em relação a variação da concentração inicial do metal; vê-se redução da concentração de proteína no meio comparada à etapa de agitação (visível nas figuras 11 A, C, E e G). Já para a solução líquida essa regra não é seguida; para a concentração inicial de 25 mg.L<sup>-1</sup> (figura 11F) a etapa de sedimentação promove a presença de maior concentração de proteína no meio.

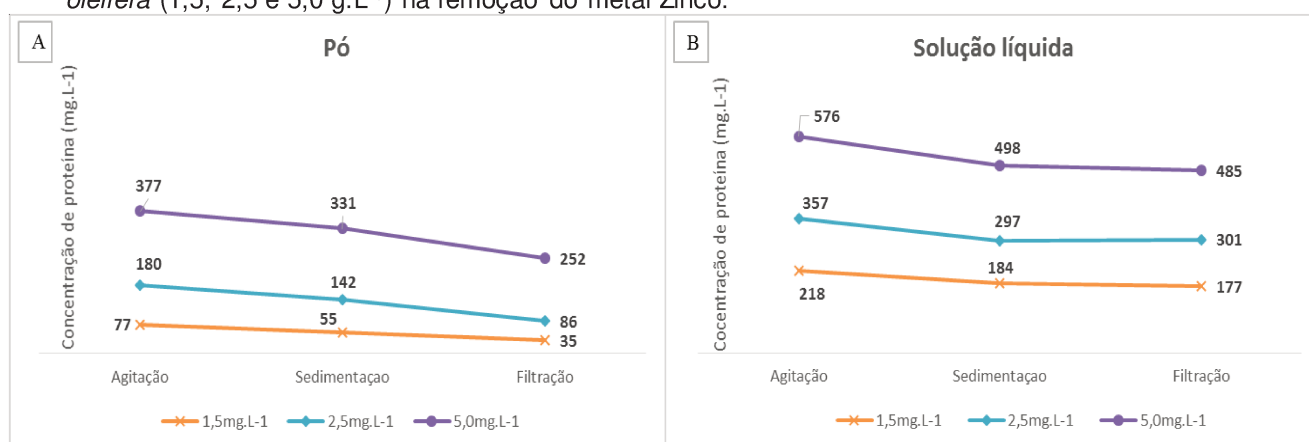
**FILTRAÇÃO:** Pela aplicação do pó, também não há variação da concentração proteína pela variação da concentração inicial do metal; menores concentrações de proteína são obtidas na filtração em relação as demais etapas estudadas – Agitação e Sedimentação, independente da concentração inicial do metal ou da aplicação de biomassa. Pela aplicação da solução líquida não se observa influência da concentração inicial do metal na concentração de proteína do meio, entretanto quanto maior a dosagem de *Moringa oleífera*, maior é a concentração de proteína (figura 11 B, D, F e H).

**Em relação ao estado de aplicação da Biomassa (pó ou solução líquida):** A solução líquida apresenta maiores valores concentrações de proteína no meio – como exemplo as figuras 11c e 11d, considerando todas as etapas de tratamento. Pela aplicação da solução líquida observa-se que em alguns casos a etapa de filtração lenta apresenta maior concentração de proteína no meio se comparada à etapa de filtração (figuras 11d e 11h). Quando ocorre a aplicação da solução líquida de *Moringa oleífera* a proteína já está dissolvida no meio, que resultaria numa maior dificuldade de retenção no meio filtrante.

**Em relação a concentração de biomassa aplicada:** Pela figura 12 nota-se que quanto maior a concentração de biomassa, maior a concentração de proteína

no meio em ambos os estados de aplicação. Além disso, ocorre a redução de concentração de proteína nas etapas de Sedimentação e Filtração. A Etapa de filtração favorece maior remoção de proteína independente da concentração de *Moringa oleifera* aplicada em pó. Quando da solução líquida isso não é visualizado, já que a média de concentração de proteína após sedimentação é a mesma após a filtração.

**Figura 12.** Valores médios de concentração de proteína ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) nas etapas de Agitação, Sedimentação e Filtração, com aplicação de pó (A) e de solução líquida (B) de sementes de *Moringa oleifera* (1,5; 2,5 e 5,0  $\text{g.L}^{-1}$ ) na remoção do metal Zinco.



A partir dos dados coletados de concentração proteína e de concentração de metal é possível dizer que a proteína identificada neste estudo não é responsável pela remoção dos metais, visto que a maior concentração de proteína no meio, disponibilizada pela solução líquida de *Moringa oleifera*, não proporcionou maior remoção de metais, como pode ser observado no tópico anterior, já que a maior remoção do metal ocorreu quando foi aplicado o pó.

Além disso, no estudo em questão é melhor que ocorra diminuição da concentração de proteína ao final do tratamento para que haja menos matéria orgânica disponível na solução.

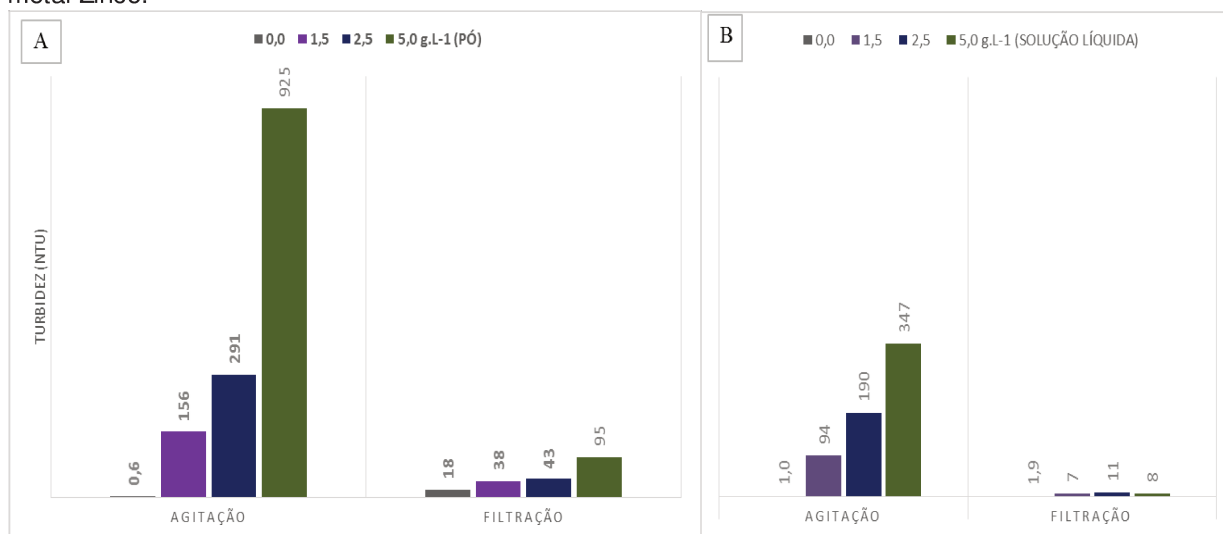
### 6.2.3 Turbidez

Neste item são apresentados os dados de turbidez obtidos durante os ensaios de remoção de metal. A observação dos dados de turbidez foi realizada com o intuito maior de controlar as variações na filtração lenta, já que uma das

desvantagens do uso dos filtros lentos é a necessidade de emprego de águas com baixos valores de turbidez.

Na figura 13, são apresentados os valores médios de turbidez em função da concentração de biomassa aplicada nas etapas de agitação e filtração.

**Figura 13.** Valores médios de turbidez (NTU) nas etapas de Agitação e Filtração, com aplicação de pó (A) e de solução líquida (B) de sementes de *Moringa oleifera* (1,5; 2,5 e 5,0 g.L<sup>-1</sup>) na remoção do metal Zinco.



**Em relação ao estado de aplicação da Biomassa (pó ou solução líquida):** pelos dados da figura 13, é nítido que o pó proporciona maior turbidez no meio. Tal fato era esperado já que há mais matéria particulado e maior dissolução da biomassa no meio.

**Em relação a concentração de biomassa aplicada:** Pela figura 13 nota-se que quanto maior a concentração de biomassa maior a turbidez no meio e que ocorre a redução de concentração de turbidez na etapa da Filtração. A Etapa de filtração favorece maior remoção de turbidez independente da concentração de *Moringa oleifera* aplicada em pó ou em solução líquida, já que um dos processos eficientes nesta etapa é retenção de sólidos no meio filtrante, que consequentemente gera redução da turbidez.

## 6.3 Cobre

### 6.3.1 Remoção de metal

Assim, como foi apresentado para o metal Zinco, neste item estão descritas as variações de eficiência na remoção do metal Cobre

- São apresentados os resultados de eficiência de remoção de Cobre em cada etapa do tratamento: agitação, sedimentação e filtração. Além disso, também são apresentadas as análises de eficiência de remoção baseado nos valores ao final de cada tratamento (sedimentação e filtração).

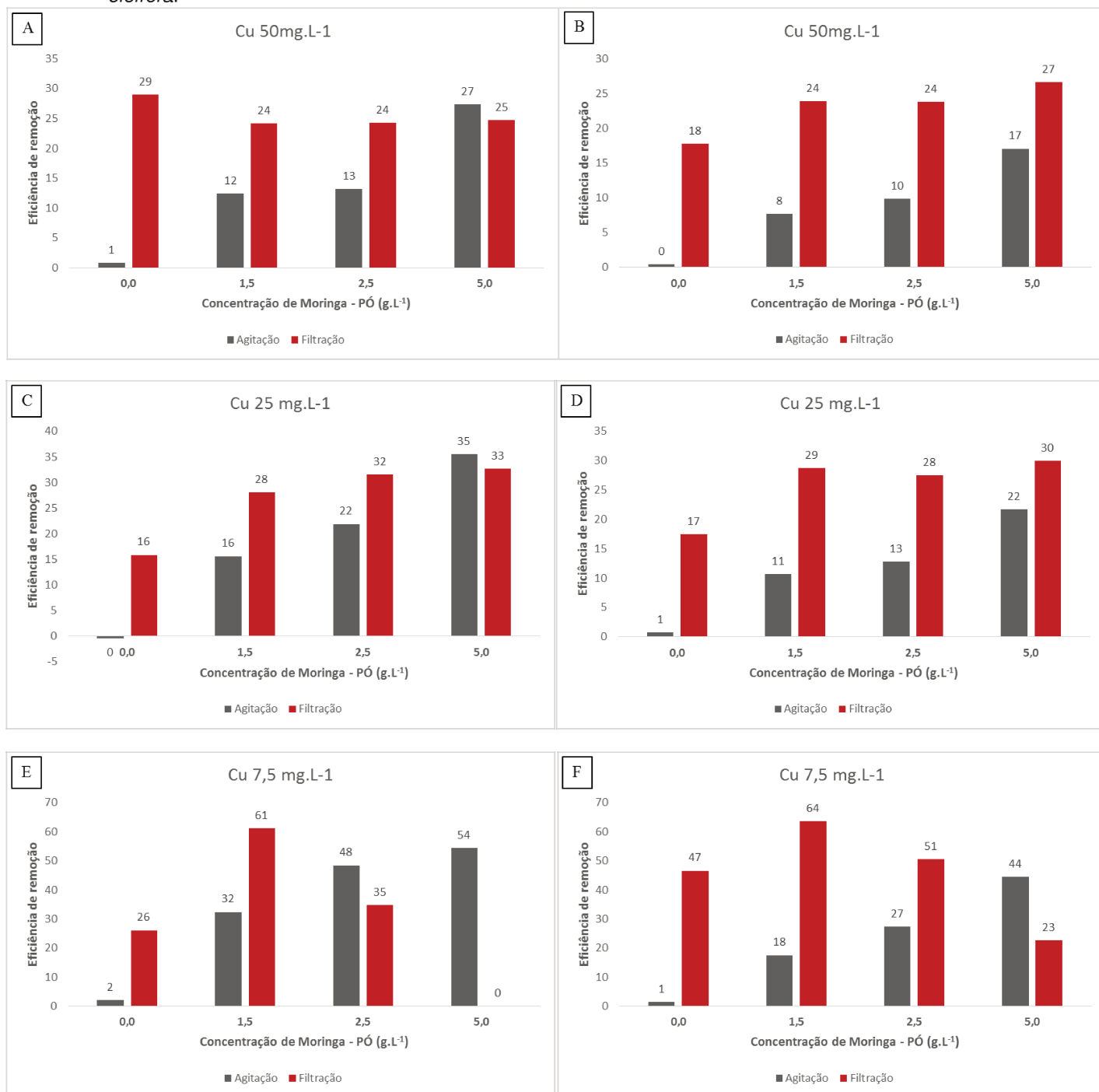
- São apresentados os resultados de eficiência de remoção de Cobre levando em consideração a concentração inicial do metal, as concentrações de Moringa aplicadas, o estado da Moringa (solução líquida ou pó) e nos devidos casos a etapa de tratamento.

A figura 14 apresenta os valores médios de eficiência de remoção em cada etapa de tratamento em relação ao seu efluente. São apresentados os dados em função da concentração inicial de Cobre, da concentração da *Moringa oleífera* e do modo de aplicação.

Do mesmo que o metal Zinco, para o Cobre não houve eficiência de remoção na etapa da Sedimentação, portanto tais valores não foram apresentados nos gráficos para efeito de comparação. Deste modo, a apresentação dos dados corresponde aos ensaios considerando apenas as etapas de agitação e filtração.

Os valores das concentrações de metal remanescente em cada etapa (Água Bruta, Agitação, Sedimentação e Filtração) são apresentados ao final deste item, nas tabelas 12 e 13, onde é possível visualizar a informação referente à Sedimentação.

**Figura 14.** Valores médios de eficiência de remoção das etapas de tratamento: Agitação, Sedimentação e Filtração para as concentrações iniciais de 50 (A e B), 25 (C e D) e 7,5 mg.L<sup>-1</sup> (E e F) de Cobre; para aplicação do pó (A, C e E) e solução líquida (B, D e F) das sementes de *Moringa oleifera*.



**Da variação da concentração inicial do metal:** Na etapa de agitação, pela aplicação de pó ou de solução líquida, quanto menor a concentração inicial do metal maior é a eficiência de remoção de metal da etapa.

Na etapa da filtração, na maioria dos casos também se observa que quanto menor a concentração inicial do metal, maior a eficiência de remoção, entretanto o valor de eficiência média atingida na concentração inicial de 7,5 mg.L<sup>-1</sup> de Cu<sup>+2</sup> se destaca por não seguir essa tendência.

**Em relação às etapas de tratamento – agitação e filtração:** Pela aplicação da solução líquida e do pó, na maioria dos estudos, houve maior eficiência de remoção na etapa de filtração.

**Em relação ao estado de aplicação da Biomassa (pó ou solução líquida):** o uso do pó apresentou eficiência de remoção pouco superior àquela apresentada pelo uso da solução líquida.

**Tabela 10.** Valores médios de eficiência de remoção de Cobre nas etapas de agitação e filtração pela aplicação de 0,0; 1,5; 2,5 e 5,0 g.L<sup>-1</sup> de pó e de solução líquida de *Moringa oleifera*.

Concentração de Moringa (g.L-1)	Agitação		Filtração	
	Pó	Sol. Líq.	Pó	Sol. Líq.
0,0	-	-	24	27
1,5	20	12	38	39
2,5	28	17	30	34
5,0	39	28	13	27

(-) Não foi efetuada leitura.

A partir dos dados da figura 14 e da tabela 10 é possível destacar as seguintes considerações:

**Em relação a concentração de biomassa aplicada:** Na etapa da agitação, quanto maior a concentração de Moringa aplicada, maior é a eficiência de remoção no tratamento, tanto na aplicação de pó como no caso de aplicação de solução líquida KUMARI *et al.*, (2005); BHATTI *et al.* (2007); SHARMA *et al.* (2006); REDDY *et al.* (2010).

Na etapa de filtração, segue-se a premissa oposta: quanto maior a concentração de biomassa aplicada menor a eficiência de remoção do sistema. Esta característica fica evidenciada pela aplicação de 5,0 g.L<sup>-1</sup> nas figuras 14e e 14f, quando da aplicação de biomassa em menor concentração inicial de Cu<sup>+2</sup>. O sistema

de adsorção parece de certo modo ficar comprometido pela presença de *Moringa oleífera*, ou saturado e por isso não proporciona eficiência de remoção.

Em seguida, na tabela 11, são apresentados os valores médios de eficiência de remoção ao final do processo de filtração em relação a água bruta. Como a etapa de sedimentação não demonstrou ou apresentou valores muito baixos de eficiência de remoção, eles não são apresentados a nível de comparação de final de tratamento.

A tabela 11 apresenta nas colunas sombreadas os dados referentes aos valores médios de eficiência em relação à concentração inicial de biomassa aplicada.

**Tabela 11.** Valores médios de eficiência ao final do processo de filtração em relação a água bruta para o metal Cobre, nas concentrações iniciais de 50, 25 e 7,5 mg.L<sup>-1</sup> sob aplicação de 0,0; 1,5; 2,5 e 5,0 g.L<sup>-1</sup> de pó e de solução líquida de sementes de *Moringa oleífera*.

Conc. inicial Cu (mg.L <sup>-1</sup> )	50	25	7,5	Média	50	25	7,5	Média
Moringa (g.L <sup>-1</sup> )	Pó				Líquida			
0,0	30	17	28	25	18	18	47	28
1,5	34	39	74	49	31	39	71	47
2,5	35	47	66	49	32	39	65	45
5,0	45	57	46	49	42	48	59	50

**Da variação da concentração inicial do metal:** Na aplicação da biomassa na forma de pó e de solução líquida, quanto menor a concentração inicial de Cu<sup>+2</sup> maior a eficiência de remoção.

**Em relação a concentração de biomassa aplicada:** Em ambos modos de aplicação (pó e solução líquida), quando da aplicação da biomassa não ocorre diferença de eficiência de remoção, em torno de 48%. Entretanto, é possível notar que apesar da ausência de biomassa o filtro lento é capaz de promover a remoção do metal e que sua eficiência é inferior e difere das eficiências obtidas pela aplicação de Moringa.



**Em relação ao estado de aplicação da Biomassa (pó ou solução líquida):** Não houve diferença entre a eficiência geral proporcionado pela aplicação do pó da biomassa quando comparada a aplicação da solução líquida

As tabelas 12 e 13 apresentam os valores remanescentes de metal Cobre após as etapas de agitação, sedimentação e filtração pela aplicação de pó e solução líquida de biomassa.

Assim, como no estudo com Zinco, a hipótese inicial, de que pelo depósito de partículas no fundo do jarro – Sedimentação – haveria redução de metal disperso no meio, não foi alcançada.

No caso da filtração lenta: a retenção da biomassa no topo do meio filtrante dos filtros favoreceu, juntamente com a possibilidade da capacidade adsorbtiva do meio, a remoção de  $\text{Cu}^{+2}$  e da solução testada.

As tabelas também revelam os valores reais de concentração inicial empregados, no caso da aplicação do pó: 50, 25 e 8  $\text{mg.L}^{-1}$ , e durante a aplicação da solução líquida de Moringa 52, 26 e 9  $\text{mg.L}^{-1}$  de  $\text{Cu}^{+2}$ . As variações são referentes às diluições do composto metálico em dias diferentes.

**Tabela 12.** Valores remanescentes de metal Cobre ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) após as etapas de Agitação, Sedimentação e filtração e aplicação de 0,0; 1,5; 2,5 e 5,0  $\text{g.L}^{-1}$  do pó de sementes de *Moringa oleifera*.

<b>Conc. Moringa (<math>\text{g.L}^{-1}</math>)</b>	<b>0,0</b>	<b>1,5</b>	<b>2,5</b>	<b>5,0</b>
<b>Água Bruta</b>	50			
<b>Agitação</b>	49	43	43	36
<b>Sedimentação</b>	49	44	43	37
<b>Filtração</b>	35	33	33	27
<b>Água Bruta</b>	25			
<b>Agitação</b>	25	21	19	16
<b>Sedimentação</b>	25	21	19	17
<b>Filtração</b>	21	15	13	11
<b>Água Bruta</b>	8			
<b>Agitação</b>	8	5	4	4
<b>Sedimentação</b>	8	5	4	4
<b>Filtração</b>	6	2	3	4

**Tabela 13.** Valores remanescentes de metal Cobre ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) após as etapas de Agitação, Sedimentação e filtração e aplicação de 0,0; 1,5; 2,5 e 5,0  $\text{g.L}^{-1}$  da solução líquida de sementes de *Moringa oleifera*.

<b>Conc. Moringa (g.L-1)</b>	<b>0,0</b>	<b>1,5</b>	<b>2,5</b>	<b>5,0</b>
<b>Água Bruta</b>	52			
<b>Agitação</b>	46	47	46	43
<b>Sedimentação</b>	-	56	55	52
<b>Filtração</b>	38	32	31	27
<b>Água Bruta</b>	26			
<b>Agitação</b>	22	23	22	20
<b>Sedimentação</b>	-	28	27	25
<b>Filtração</b>	19	14	14	12
<b>Água Bruta</b>	9			
<b>Agitação</b>	7	7	6	5
<b>Sedimentação</b>	-	9	8	6
<b>Filtração</b>	4	2	2	3

(-) Não foi efetuada leitura.

As células sombreadas nas tabelas 12 e 13, apresentam os valores iguais ao VMP para consumo Humano (PORTARIA 2914/2011) de  $2,0 \text{ mg.L}^{-1}$  de Cobre dissolvido. Entretanto, neste estudo em questão não foi alcançado o VMP para lançamento de efluente em corpos de água receptores (CONAMA 430/2011) de  $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$  de Cobre. Observando tais tabelas é possível notar que apenas alguns tratamentos, na sua maioria pela aplicação do uso da solução líquida das sementes de *Moringa oleifera* em contato com a solução metálica com menor concentração inicial atingiram os valores estabelecidos pela legislação.

De forma sucinta, os valores de maior eficiência de remoção foram:

Pó:  $7,5 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{Cu}^{+2}$  –  $1,5 \text{ mg.L}^{-1}$  Moringa = **74%**

Solução líquida:  $7,5 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{Cu}^{+2}$  –  $1,5 \text{ mg.L}^{-1}$  Moringa = **71%**

### 6.3.2 Proteína

Para a análise de concentração de proteína das amostras coletadas são apresentadas a seguir:

Determinou-se a etapa de agitação como responsável pela dispersão de proteína no meio, e sedimentação e filtração como etapas de remoção. Assim, era esperado que a concentração de proteína fosse maior na etapa de agitação e reduzida nas etapas subsequentes.

Observando a figura 15, é possível destacar:

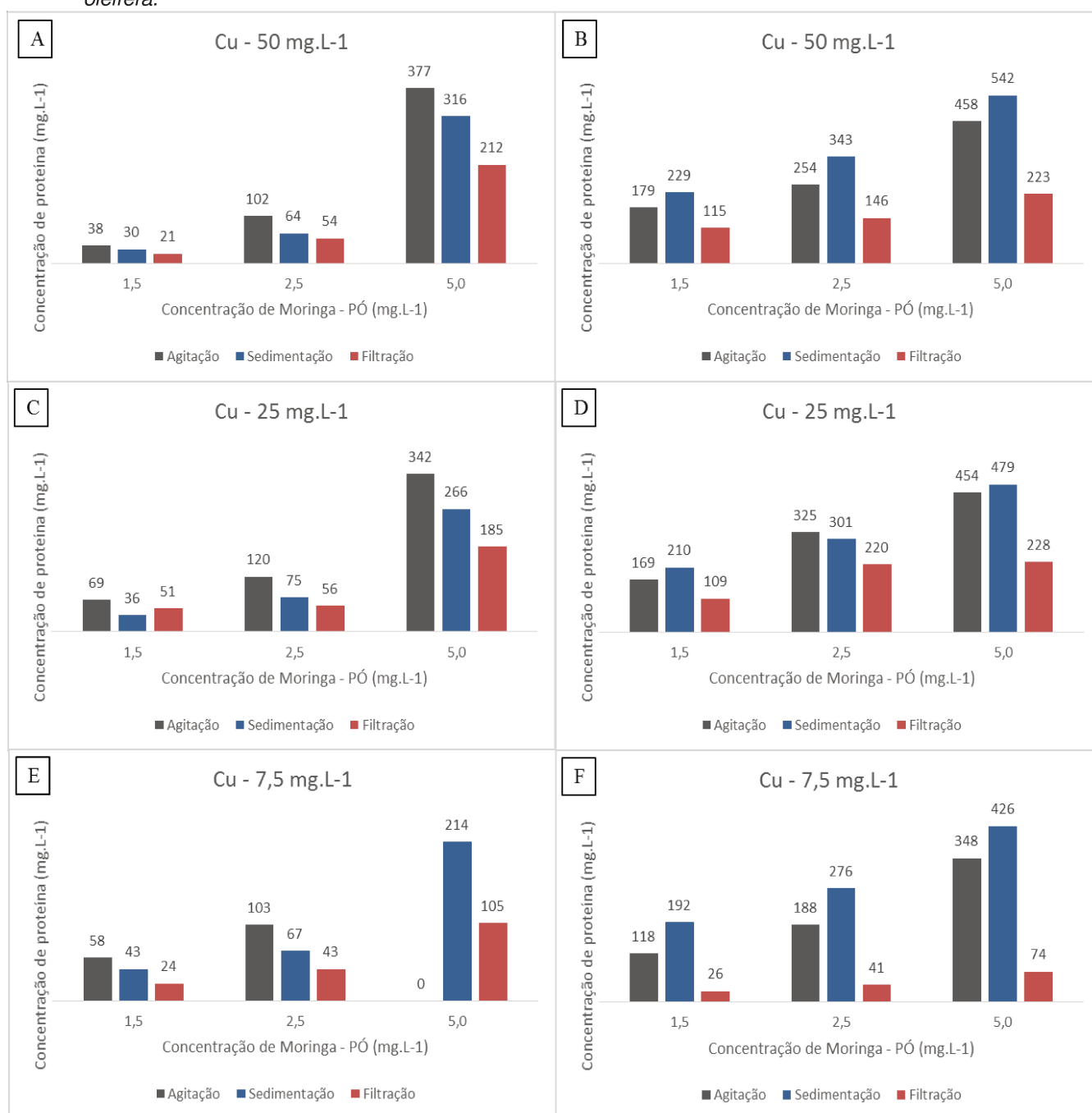
#### **Da variação da concentração inicial do metal:**

**AGITAÇÃO:** Na aplicação da biomassa na forma de pó e de solução líquida, a variação da concentração inicial do metal, não influenciou significativamente na dispersão da proteína. Entretanto houve uma variação quando se compara a média da concentração de proteína do ensaio controle, com os demais ensaios de agitação, ou seja, houve maior dispersão de proteína na presença de solução metálica.

**SEDIMENTAÇÃO:** Para a aplicação do pó, não ocorre variação da concentração de proteína devido a variação da concentração inicial do metal; vê-se redução da concentração de proteína no meio comparada à etapa de agitação (nas figuras 15a, 15c e 15e). Solução líquida: Não ocorre variação da concentração de proteína em função da variação da concentração inicial do metal. Observa-se variação da concentração de proteína comparada à etapa anterior (15b, 15d e 15f).

**FILTRAÇÃO:** Pela aplicação do pó, se observa menor concentração de proteína na concentração inicial mais baixa de  $\text{Cu}^{+2}$ , diferente das demais concentrações de proteína para as concentrações de 25 e  $50\text{mg.L}^{-1}$ ; menores valores de concentração de proteína na filtração em relação as demais etapas estudadas – Agitação e Sedimentação, independente da concentração inicial do metal ou da aplicação de biomassa (figura 15). Pela aplicação da solução líquida também se observa menor concentração de proteína na concentração mais baixa de cobre, diferente das demais concentrações de proteína para as concentrações de 25 e  $50\text{mg.L}^{-1}$  (figura 15).

**Figura 15.** Valores médios de concentração de proteína ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) nas etapas de tratamento: Agitação, Sedimentação e Filtração para as concentrações iniciais de 50 (A e B), 25 (C e D) e 7, 5  $\text{mg.L}^{-1}$  (E e F) de Cobre; para aplicação do pó (A, C e E) e solução líquida (B, D e F) das sementes de *Moringa oleifera*.



**Em relação ao estado de aplicação da Biomassa (pó ou solução líquida):** A solução líquida apresenta maiores valores médios de concentração de proteína no meio comparada às concentrações apresentadas pela aplicação do pó, considerando todas as etapas de tratamento.

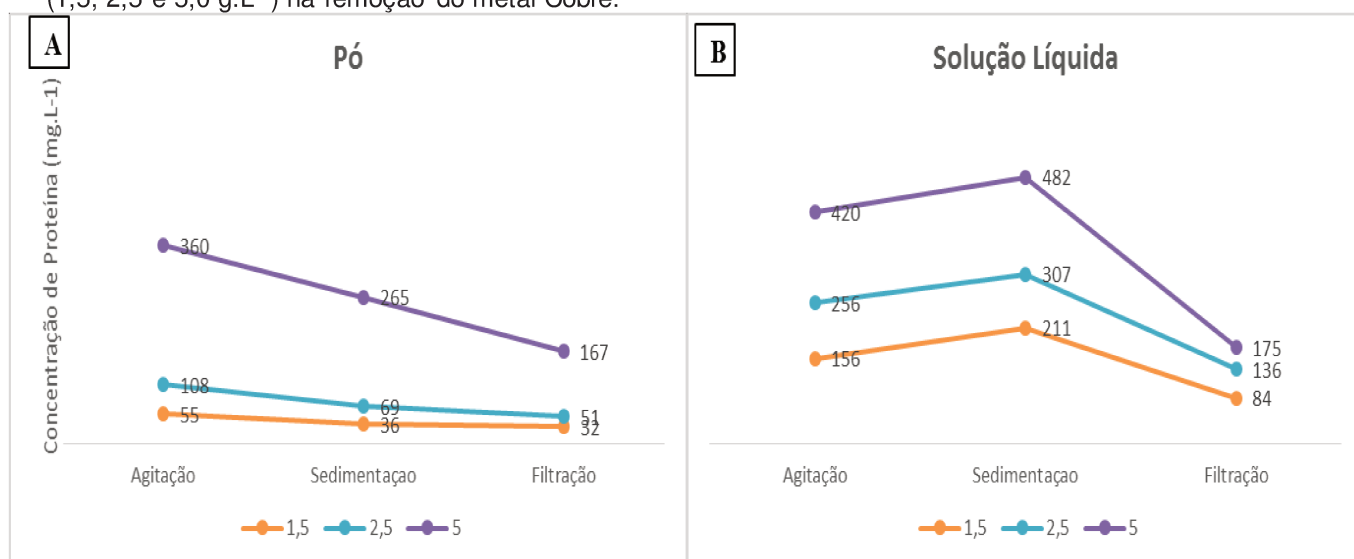
Na etapa da sedimentação, houve redução da concentração de proteína quando a biomassa foi aplicada na forma de pó, entretanto não houve redução quando foi aplicada solução líquida.

Na etapa de filtração, observa-se a redução da concentração de proteína por ambos os modos de aplicação da biomassa. Mesmo assim, é possível notar que o valor remanescente médio de proteína no meio é menor quando o pó é aplicado.

**Em relação a concentração de biomassa aplicada:** Pela figura 16, apresentada abaixo, nota-se que quanto maior a concentração de biomassa, maior a concentração de proteína no meio e que ocorre a redução de concentração de proteína nas etapas de Sedimentação e Filtração. A Etapa de filtração favorece maior remoção de proteína independente da concentração de *Moringa oleifera* aplicada na forma de solução líquida. Quando aplicado o pó isso não é visualizado, já que a média de concentração de proteína após sedimentação bem parecida após a filtração.

Tal característica se opõe aos resultados obtidos durante os ensaios realizados com Zinco, quando o pó promove maior remoção de metal na etapa de filtração.

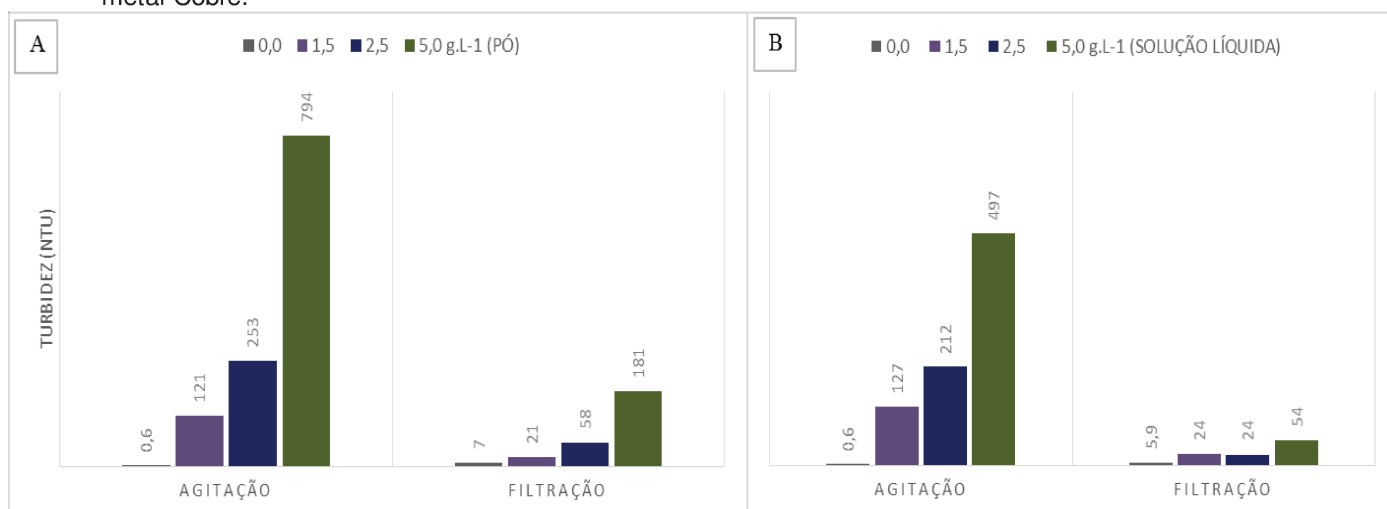
**Figura 16.** Valores médios de concentração de proteína ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) nas etapas de Agitação, Sedimentação e Filtração, com aplicação de pó e de solução líquida de sementes de *Moringa oleifera* (1,5; 2,5 e 5,0  $\text{g.L}^{-1}$ ) na remoção do metal Cobre.



### 6.3.3 Turbidez

Na figura 17, são apresentados os valores médios de turbidez em função da concentração de biomassa aplicada nas etapas de agitação e filtração.

**Figura 17.** Valores médios de turbidez (NTU) nas etapas de Agitação e Filtração, com aplicação de pó (A) e de solução líquida (B) de sementes de *Moringa oleifera* (1,5; 2,5 e 5,0 g.L<sup>-1</sup>) na remoção do metal Cobre.



**Em relação ao estado de aplicação da Biomassa (pó ou solução líquida):** pelos dados figura 17, é nítido que o pó proporciona maior turbidez no meio. Tal fato era esperado já que há mais matéria particulado e maior dissolução da biomassa no meio. Assim como ocorreu no estudo com Zinco

**Em relação a concentração de biomassa aplicada:** nota-se que quanto maior a concentração de biomassa maior a turbidez no meio e que ocorre a redução de concentração de turbidez na etapa da Filtração. A Etapa de filtração favorece maior remoção de turbidez independente da concentração de *Moringa oleifera* aplicada em pó ou em solução líquida, já que um dos processos eficientes nesta etapa é a retenção de sólidos no meio filtrante, que consequentemente gera redução da turbidez. Nota-se que quanto maior a turbidez na etapa da agitação mais difícil fica a remoção pela etapa de filtração.

## 6.4 Cádmio

### 6.4.1 Remoção de metal

Do mesmo modo que para os demais metais, neste item estão descritas as variações de eficiência na remoção do metal cádmio.

- São apresentados os valores de eficiência de remoção de cádmio em cada etapa do tratamento: agitação, sedimentação e filtração. Além disso, também são apresentadas as análises de eficiência de remoção baseado nos valores ao final de cada tratamento (sedimentação e filtração).

- São apresentados os resultados de eficiência para cada metal estudado levando em consideração a concentração inicial de cada metal, as concentrações de Moringa aplicadas, o estado da Moringa (solução líquida ou pó) e nos devidos casos a etapa de tratamento.

A figura 18 apresenta os valores médios de eficiência de remoção de cádmio em cada etapa de tratamento em relação ao seu efluente (água na entrada da etapa). São apresentados os dados em função da concentração inicial de cádmio, da concentração da *Moringa oleifera* e do modo de aplicação.

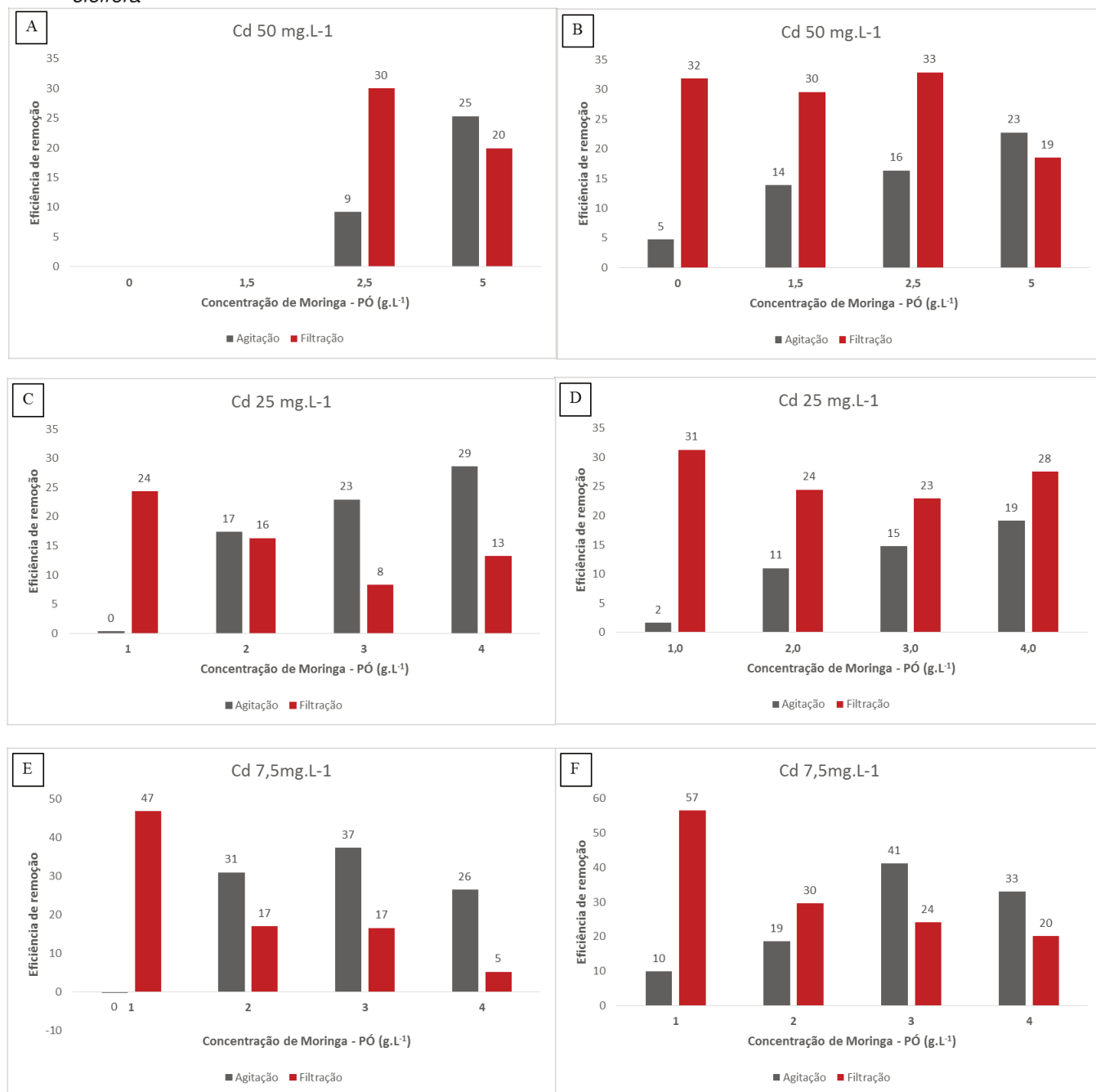
Os valores de eficiência na etapa de sedimentação não foram apresentados nos gráficos para efeito de comparação, já que não houve eficiência a ser computada. Portanto, as análises correspondem aos ensaios de remoção de metal considerando apenas as etapas de agitação e filtração.

Os valores das concentrações de metal remanescente em cada etapa (Água Bruta, Agitação, Sedimentação e Filtração) são apresentados ao final deste item, nas tabelas 16 e 17, onde é possível visualizar a informação referente à Sedimentação.

Não possível a coleta de dados em relação à concentração de  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{Cd}^{+2}$  e aplicação de 0 e  $1,5 \text{ g.L}^{-1}$ , devido a dificuldades técnicas durante os experimentos.

A partir dos dados da figura 18 é possível destacar as seguintes considerações:

**Figura 18.** Valores médios de eficiência de remoção de metal das etapas de tratamento: Agitação, Sedimentação e Filtração para as concentrações iniciais de 50 (A e B), 25 (C e D) e 7,5 mg.L<sup>-1</sup> (E e F) de cádmio; para aplicação do pó (A, C e E) e solução líquida (B, D e F) das sementes de *Moringa oleifera*



**Da variação da concentração inicial do metal:** Na etapa de agitação, pela aplicação de pó, quanto menor a concentração inicial do metal maior é a eficiência de remoção da etapa. No caso da aplicação da solução líquida, a concentração inicial mais baixa do metal apresentou maior eficiência de remoção após a etapa da agitação, entretanto as demais concentrações iniciais (25 e 50



mg.L<sup>-1</sup>) apresentaram eficiência de remoção bem próximas não seguindo a premissa observados para os demais metais estudados.

Na etapa da filtração, na maioria dos casos não é observada grande variação da eficiência de remoção quando ocorre alteração da concentração inicial do metal.

**Em relação às etapas de tratamento – agitação e filtração:** Pela aplicação do pó, houve pequena diferença, mas houve maior eficiência de remoção na etapa de agitação. Aplicação da solução líquida da biomassa atingiu maior eficiência média de remoção do metal na etapa da filtração. Comportamento semelhante ao observado na remoção do metal Cobre.

**Em relação ao estado de aplicação da Biomassa (pó ou solução líquida):** o uso da solução líquida apresentou eficiência de remoção pouco superior àquela apresentada pelo uso do pó. Este comportamento é diferente dos apresentados pelos demais metais estudados, onde a aplicação do pó proporcionou maior eficiência de remoção.

Os dados da tabela 14 apresenta os valores médios de eficiência de remoção de cádmio em função da variação da concentração da biomassa aplicada.

**Tabela 14.** Valores médios de eficiência de remoção de cádmio nas etapas de agitação e filtração pela aplicação de 0,0; 1,5; 2,5 e 5,0 g.L<sup>-1</sup> de pó e de solução líquida de *Moringa oleifera*.

Concentração de Moringa (g.L <sup>-1</sup> )	Agitação		Filtração	
	Pó	Sol. Líq.	Pó	Sol. Líq.
0,0	-	-	36	40
1,5	24	15	17	28
2,5	23	24	18	27
5,0	27	25	13	22

(-) Não foi efetuada leitura.

**Em relação a concentração de biomassa aplicada:** Na etapa da agitação, pela aplicação do pó da biomassa os valores de eficiência não diferem entre si, apesar da variação da concentração de *Moringa oleifera*. Para a aplicação

da solução líquida, pouca diferença entre os valores de eficiência na aplicação de 2,5 e 5,0 g.L<sup>-1</sup>, entretanto segue a premissa de que quanto maior a concentração de *Moringa oleifera* aplicada, maior é a eficiência de remoção no tratamento. KUMARI et al., (2005); BHATTI et al. (2007); SHARMA et al. (2006); REDDY et al. (2010).

Na etapa de filtração, segue-se a premissa oposta, quando da aplicação de biomassa: quanto maior a concentração de *Moringa oleifera* aplicada menor a eficiência de remoção do sistema. Neste caso, observou que durante a fase da filtração, os maiores valores de eficiência de remoção são promovidos pela ausência de biomassa.

Em seguida, na tabela 15 são apresentados os valores médios de eficiência de remoção ao final do processo de filtração em relação a água bruta. A tabela também apresenta nas colunas sombreadas os dados referentes aos valores médios de eficiência em relação à concentração inicial de biomassa aplicada.

Do mesmo modo que nos estudos anteriores apresentados, a etapa de sedimentação não demonstrou ou apresentou valores muito baixos de eficiência de remoção, eles não são apresentados a nível de comparação ao final de tratamento.

**Tabela 15.** Valores médios de eficiência ao final do processo de filtração em relação a água bruta para o metal cádmio, nas concentrações iniciais de 50, 25 e 7,5 mg.L<sup>-1</sup> sob aplicação de 0,0; 1,5; 2,5 e 5,0 g.L<sup>-1</sup> de pó e de solução líquida de sementes de *Moringa oleifera*.

Conc. inicial Cd (mg.L <sup>-1</sup> )	50	25	7,5	Média	50	25	7,5	Média
Moringa (g.L <sup>-1</sup> )	Pó				Líquida			
0,0	37	25	46	36	35	33	61	43
1,5	50	31	42	41	43	34	46	41
2,5	36	31	48	38	48	37	70	52
5,0	40	37	30	36	42	42	51	45

Baseado nos dados da tabela 15, destaca-se:

**Da variação da concentração inicial do metal:** Neste estudo, a premissa de que quanto menor a concentração inicial de metal maior a eficiência de remoção não é seguida em ambos os modos de aplicação: pó e de solução líquida. Apesar de os maiores valores de eficiência terem sido apresentados para a menor

concentração do metal, observa-se uma proximidade entre os valores de eficiência de remoção das demais concentrações iniciais do metal aplicadas

**Em relação a concentração de biomassa aplicada:** Em ambos modos de aplicação (pó e solução líquida), houve uma baixa variação de eficiência tanto na presença quanto na ausência de biomassa no tratamento (valores médios).

**Em relação ao estado de aplicação da Biomassa (pó ou solução líquida):** Eficiência de remoção mais alta pela aplicação da solução líquida.

As tabelas 16 e 17 apresentam os valores remanescentes de cádmio após as etapas de Agitação, Sedimentação e Filtração. Nota-se, como nos ensaios com os demais metais, que a etapa de sedimentação não apresentou influência na remoção de metais, já que a eficiência após a sedimentação é derivada do processo de agitação. Também é possível notar que a filtração exerceu influência positiva, na maioria dos casos, na remoção de metais.

As tabelas também revelam os valores reais de concentração inicial empregados, no caso da aplicação do pó: 47, 23 e 7 mg.L<sup>-1</sup>, e durante a aplicação da solução líquida de Moringa 55, 28 e 8 mg.L<sup>-1</sup> de cádmio. As variações são referentes às diluições do composto metálico em dias diferentes.

**Tabela 16.** Valores remanescentes de metal cádmio (mg.L<sup>-1</sup>) após as etapas de Agitação, Sedimentação e filtração e aplicação de 0,0; 1,5; 2,5 e 5,0 g.L<sup>-1</sup> do PÓ de sementes de *Moringa oleifera*.

Conc. Moringa (g.L <sup>-1</sup> )	0	1,5	2,5	5
<b>Água Bruta</b>	47			
<b>Agitação</b>	-	-	42	35
<b>Sedimentação</b>	41	37	43	36
<b>Filtração</b>	29	23	30	28
<b>Água Bruta</b>	23			
<b>Agitação</b>	23	19	18	16
<b>Sedimentação</b>	23	20	12	17
<b>Filtração</b>	17	16	16	14
<b>Água Bruta</b>	7			
<b>Agitação</b>	7	5	4	5
<b>Sedimentação</b>	7	5	4	5
<b>Filtração</b>	4	4	4	5

(-) Não foi efetuada leitura.

**Tabela 17.** Valores remanescentes de metal cádmio ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) após as etapas de Agitação, Sedimentação e filtração e aplicação de 0,0; 1,5; 2,5 e 5,0  $\text{g.L}^{-1}$  do solução líquida de sementes de *Moringa oleifera*.

<b>Conc. Moringa (<math>\text{g.L}^{-1}</math>)</b>	<b>0,0</b>	<b>1,5</b>	<b>2,5</b>	<b>5,0</b>
<b>Água Bruta</b>			55	
<b>Agitação</b>	49	47	46	42
<b>Sedimentação</b>	-	54	55	50
<b>Filtração</b>	33	29	27	30
<b>Água Bruta</b>			28	
<b>Agitação</b>	24	24	23	22
<b>Sedimentação</b>	-	29	28	26
<b>Filtração</b>	16	16	15	14
<b>Água Bruta</b>			8	
<b>Agitação</b>	6	7	5	6
<b>Sedimentação</b>	-	9	8	7
<b>Filtração</b>	3	4	2	3

(-) Não foi efetuada leitura.

Neste estudo, com o metal não foram alcançados os Valores Máximos Permitidos de cádmio para lançamento de efluente em corpo de água receptores (CONAMA 430/2011) de  $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$  e para consumo Humano (PORTARIA 2914/2011) de  $0,005 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Os valores de maior eficiência de remoção foram:

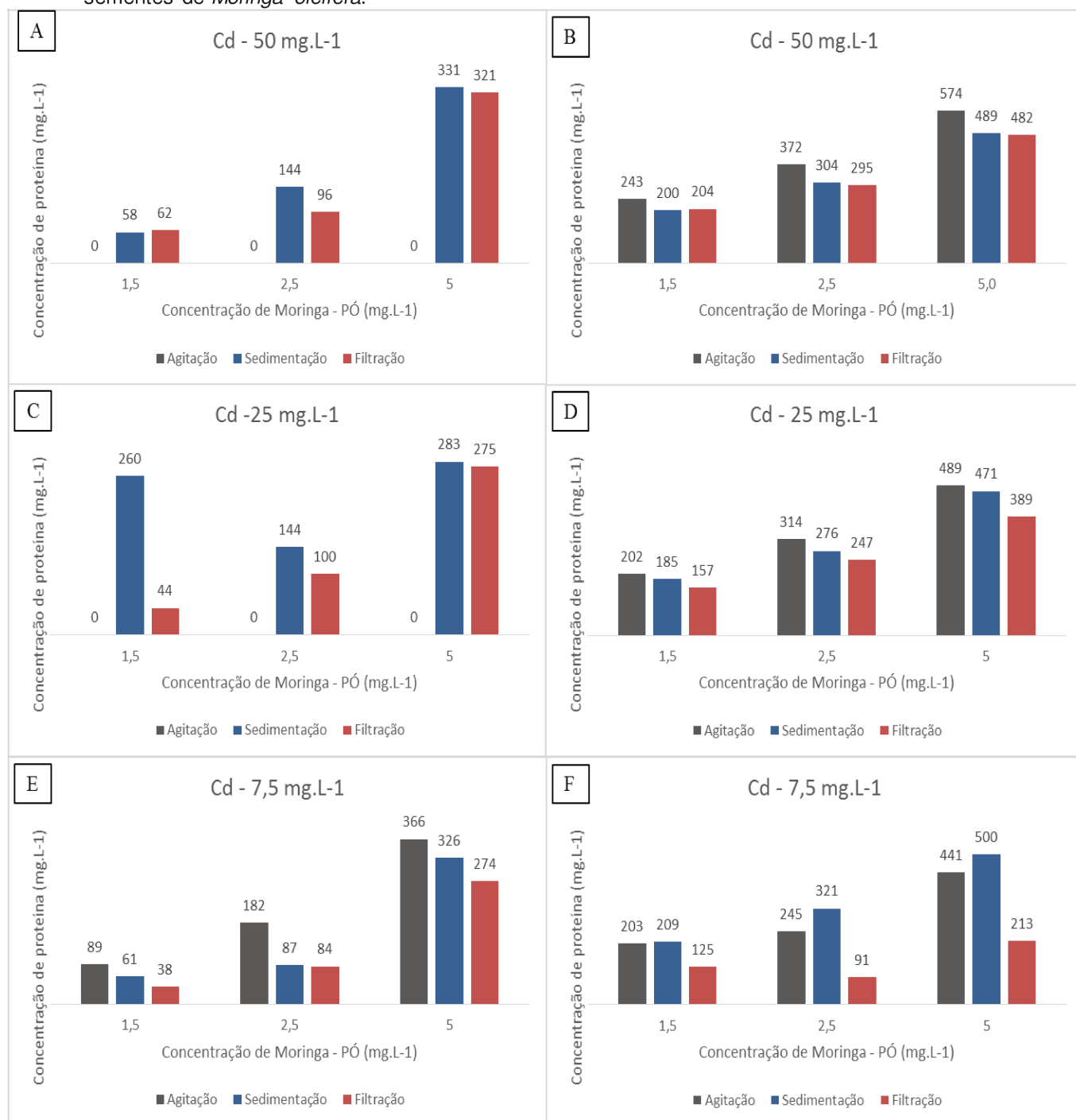
Pó:  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{Cd}^{+2}$  –  $1,5 \text{ mg.L}^{-1}$  Moringa = **50%**

Solução líquida:  $7,5 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{Cd}^{+2}$  –  $2,5 \text{ mg.L}^{-1}$  Moringa = **70%**

#### 6.4.2 Proteína

Para uma melhor visualização dos dados em geral são apresentados a seguir os valores médios de concentração de proteína durante os ensaios realizados com o metal cobre, o controle representa a proteína dispersa em água destilada e os demais ensaios os valores médios sob variações da concentração inicial de cobre, da biomassa e do modo de aplicação (pó ou solução líquida) nas etapas de agitação, sedimentação e filtração – figura 19.

**Figura 19.** Valores médios de concentração de proteína (mg.L<sup>-1</sup>) nas etapas de tratamento: Agitação, Sedimentação e Filtração para as concentrações iniciais de 0,0 (A e B), 50 (C e D), 25 (E e F) e 7,5 mg.L<sup>-1</sup> (G e H) de Cd<sup>2+</sup>; para aplicação do pó (A, C, E e G) e solução líquida (B, D, F e H) das sementes de *Moringa oleifera*.



Observando os dados apresentados:

**Da variação da concentração inicial do metal:**

**AGITAÇÃO:** Como não foram coletados dados durante a aplicação de biomassa na forma de pó, não é possível fazer uma análise da influência da variação da concentração inicial de 50 e 25 mg.L<sup>-1</sup> de Cd<sup>+2</sup> na dispersão da proteína nesta etapa. Na aplicação da biomassa na forma de solução líquida, a variação da concentração inicial do metal, não influenciou na dispersão da proteína.

**SEDIMENTAÇÃO:** Para a aplicação do pó e da solução líquida, os valores de concentração de proteína são semelhantes apesar da variação da concentração inicial de cádmio. Para a solução líquida não há diferença da concentração de proteína no meio comparada à etapa de agitação.

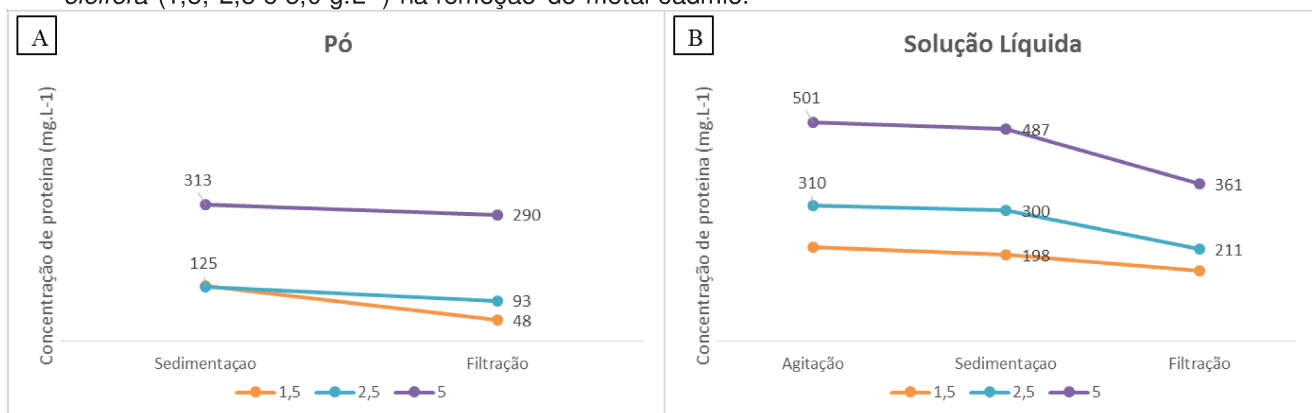
**FILTRAÇÃO:** Pela aplicação da solução líquida observa-se que ocorreu variação da concentração de proteína em função da variação da concentração inicial do metal; se observa maior remoção de proteína em concentrações de cádmio mais baixas, assim como ocorre com o cobre.

**Em relação ao estado de aplicação da Biomassa (pó ou solução líquida):** Pela figura 19 nota-se que a aplicação da solução líquida de *Moringa oleífera* apresenta maiores valores médios de concentração de proteína no meio. As demais considerações não são tão assertivas, visto que alguns dados estão ausentes.

**Em relação a concentração de biomassa aplicada:** Pela figura 20, apresentada abaixo, nota-se que quanto maior a concentração de biomassa, maior a concentração de proteína no meio e que ocorre a redução de concentração de proteína nas etapas de Sedimentação e Filtração (visível na aplicação da solução líquida – figura 20B). A Etapa de filtração favorece maior remoção de proteína independente da concentração de *Moringa oleífera* aplicada na forma de solução líquida, quando comparada a etapa de Sedimentação. Quando aplicado o pó isso não é visualizado, já que a média de concentração de proteína após sedimentação é bem parecida após a filtração.

Tal característica se opõe aos resultados obtidos durante os ensaios realizados com zinco, quando o pó promove maior remoção de metal na etapa de filtração.

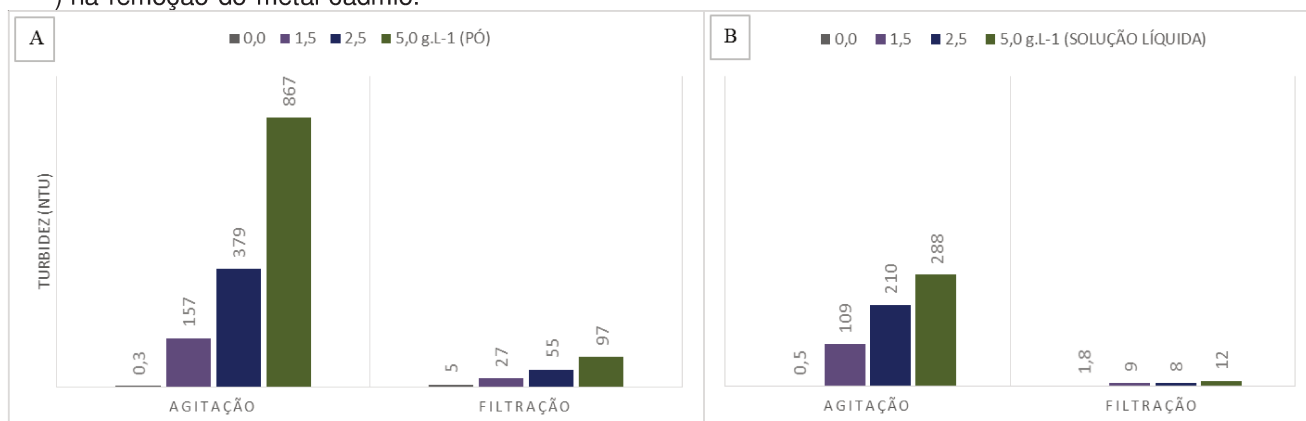
**Figura 20.** Valores médios de concentração de proteína ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) nas etapas de Agitação, Sedimentação e Filtração, com aplicação de pó (A) e de solução líquida (B) de sementes de *Moringa oleifera* (1,5; 2,5 e 5,0  $\text{g.L}^{-1}$ ) na remoção do metal cádmio.



### 6.4.3 Turbidez

Na figura 21 são apresentados os valores médios de turbidez em função da concentração de biomassa aplicada nas etapas de agitação e filtração.

**Figura 21.** Valores médios de turbidez (NTU) nas etapas de Agitação, Sedimentação e Filtração, com aplicação de pó (A) e de solução líquida (B) de sementes de *Moringa oleifera* (1,5; 2,5 e 5,0  $\text{g.L}^{-1}$ ) na remoção do metal cádmio.



**Em relação ao estado de aplicação da Biomassa (pó ou solução líquida):** pelos dados figura 21, é nítido que o pó proporciona maior turbidez no meio independente da etapa de tratamento. Tal fato era esperado já que há mais material particulado e maior dissolução da biomassa no meio. Assim como ocorreu nos estudos com Zinco e Cobre.

**Em relação a concentração de biomassa aplicada:** Pela figura 21 nota-se que quanto maior a concentração de biomassa maior a turbidez no meio e que ocorre a redução de concentração de turbidez na etapa da Filtração. Nota-se que quanto maior a turbidez na etapa da agitação mais difícil fica a remoção pela etapa de filtração.

Neste estudo, como nos anteriores com Zinco e Cobre nota-se que na quando a amostra sem *Moringa oleifera* é analisada, ocorre um aumento da turbidez após o processo de filtração, isto se deve, possivelmente, a resquícios de *Moringa oleifera* que permaneciam no filtro e suas tubulações apesar da limpeza que corria entre um ensaio e outro.

### **6.5 pH e Temperatura**

Durante os ensaios realizados, não houve variação de temperatura entre o início e o fim de cada ensaio, entretanto houve variação de temperaturas das amostras entre os dias de ensaios realizados

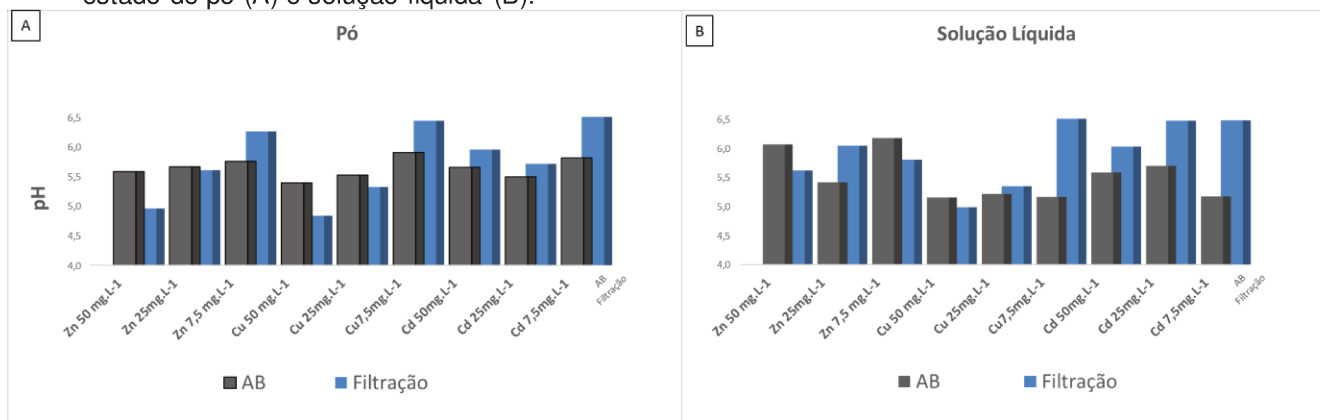
A temperatura mais baixa foi de 24°C e a mais alta de 29° das amostras coletadas. Assim, a influência de variação de temperatura foi externa, de fator climático e não devido à presença ou remoção de algum componente dos ensaios.

Durante a análise de pH, percebeu-se que havia uma redução do pH quando a *Moringa oleifera* era aplicada à solução metálica (Água Bruta – AB), e isso ocorreu em ambos os modos de aplicação da biomassa – pó ou solução líquida. A figura 22, apresenta essa variação de pH na etapa de agitação e o retorno do pH ao estado mais próximo do neutro/pH inicial de amostra somente após a filtração. Os dados não levam em consideração a concentração de biomassa aplicada, já que não foram observadas alterações significativas do pH quando da variação da mesma.

Nota-se também que quanto maior a concentração inicial do metal, mais baixo o pH da solução na etapa da agitação das respectivas soluções metálicas e mais difícil seu retorno para o pH inicial.



**Figura 22.** Variação de pH nas concentrações de 50, 25 e 7,5 mg.L<sup>-1</sup> de Zinco, Cobre e cádmio nas etapas e agitação, sedimentação e filtração, pela aplicação de sementes de *Moringa oleifera* no estado de pó (A) e solução líquida (B).



## 6.6 Toxicidade

Foram analisadas amostra da Água Bruta de cada metal, amostra controle de metal - sem adição de biomassa, amostra controle de *Moringa oleifera* – sem adição de metal e amostras com solução metálica e *Moringa oleifera*. Com exceção da água bruta todas as demais amostras foram coletadas após a etapa de filtração lenta.

A tabela 18, apresentada a seguir, apresenta a porcentagem de amostra que causa o efeito EC50 - morte de 50% dos organismos (*Vibrio fischeri*) presentes no meio.

Pela tabela nota-se que as amostras que apresentaram maior toxicidade, para cada grupo de metal, foram aquelas que apresentaram maior concentração de *Moringa oleifera* (sombreadas em cinza na tabela) enquanto as de menor toxicidade (em negrito e sublinhadas) foram aquelas sem adição de metal: água bruta de menor concentração ou amostra controle de metal após a passagem pelo filtro lento.

As amostras controle de *Moringa*, revelaram-se extremamente tóxicas para a bactéria estudada.

**Tabela 18.** Porcentagem de amostra causadora de EC50 em *Vibrio fischeri*, ao final do processo de filtração em relação a água bruta para os metais Zinco, Cobre e Cádmio nas concentrações iniciais de 50, 25 e 7,5 mg.L<sup>-1</sup> sob aplicação de 0,0; 1,5; 2,5 e 5,0 g.L<sup>-1</sup> de pó e de solução líquida de sementes de *Moringa oleífera*.

Metal	Concentração inicial de metal (mg.L <sup>-1</sup> )	Concentração de Moringa (g.L <sup>-1</sup> )	EC50 (% da Amostra)	
			PÓ	SOLUÇÃO LÍQUIDA
Zn <sup>+2</sup>	50 - AB	0	1,259	2,894
		0	0,699	2,571
		1,5	0,225	0,223
		2,5	0,162	0,1591
		5	0,051	-
	25 - AB	0	2,929	-
		0	0,766	5,796
		1,5	0,167	0,2273
		2,5	0,191	0,1614
		5	0,065	0,2967
	7,5 - AB	0	<b>8,537</b>	8,379
		0	-	<b>18,24</b>
		1,5	0,282	0,8613
		2,5	0,204	0,708
		5	0,102	0,0175
Cu <sup>+2</sup>	50 AB	0	1,923	1,732
		0	0,903	3,151
		1,5	0,497	0,4131
		2,5	0,220	0,4956
		5	0,123	0,2718
	25 AB	0	2,973	3,387
		0	1,185	1,717
		1,5	0,717	0,6738
		2,5	0,396	0,3712
		5	0,239	0,2842
	7,5 AB	0	<b>10,620</b>	10,54
		0	1,931	<b>26,55</b>
		1,5	1,289	0,8271
		2,5	0,612	0,6629
		5	0,340	-
Cd <sup>+2</sup>	50 AB	0	7,426	13,61
		0	1,940	6,98
		1,5	0,529	0,4702
		2,5	0,228	0,2937
		5	0,118	0,074
	25 AB	0	5,715	37,73
		0	4,002	-
		1,5	0,536	0,6434
		2,5	0,258	0,2936
		5	0,093	0,1948
	7,5 AB	0	<b>15,180</b>	<b>143,3</b>
		0	7,036	3,69
		1,5	0,367	0,4675
		2,5	0,372	0,5164
		5	0,174	0,149
Moringa	0,0	1,5	0,496	0,882
		2,5	0,317	0,623
		5	0,198	0,229

## 7 CONCLUSÕES

Deste estudo foi possível concluir:

- A aplicação de sementes de *Moringa oleifera* na forma de pó promove maior liberação de proteína em água destilada quando comparada a aplicação das sementes como solução líquida;
- O emprego de maior rotação de agitação (150 rpm) promoveu maior liberação de proteína das sementes de *Moringa oleifera* em água quando o pó e solução líquida foram empregados;
- O aumento da concentração de proteína disponibilizada no meio é diretamente proporcional a concentração de sementes de *Moringa oleifera* aplicada no meio, na forma de pó ou solução líquida;
- A aplicação de sementes de *Moringa oleifera* sob diferentes concentrações de  $Zn^{+2}$  não alterou a concentração de proteína liberada no meio durante a etapa de agitação;
- A etapa de filtração promoveu a redução da concentração de proteína de maneira mais efetiva quando comparada a etapa de sedimentação em soluções metálicas com  $Zn^{+2}$ .
- A etapa de agitação é eficiente na redução de todas as concentrações estudadas (7,5; 25 e 50  $mg.L^{-1}$ ) de  $Zn^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$  e  $Cd^{+2}$  pela aplicação das concentrações de 1,5; 2,5 e 5,0  $g.L^{-1}$  de pó ou solução líquida de sementes de *Moringa oleifera*;

- Para todos os metais estudados ( $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$  e  $\text{Zn}^{+2}$ ), a etapa de filtração lenta em não tecidos promoveu maior remoção de metais quando comparado ao processo de sedimentação;
- O uso de filtração lenta em nãotecidos, mesmo quando não associado ao uso de bioissorvente é eficiente na remoção de metais, na taxa de aplicação de  $6\text{m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$ , para todos os metais empregados neste estudo e variações de suas concentrações iniciais.
- A aplicação de bioissorvente proveniente de *Moringa oleifera* (em pó ou solução líquida) associado as etapas de agitação seguida da etapa de filtração lenta em nãotecidos apresenta maior eficiência de remoção quando comparada a etapa de agitação isolada, para todos os metais estudados nesta pesquisa.
- A aplicação de bioissorvente proveniente de *Moringa oleifera* (em pó ou solução líquida) associado a etapa de filtração lenta em nãotecidos apresenta maior eficiência de remoção em concentrações iniciais de íons metálicos mais baixas ( $7,5\text{mg.L}^{-1}$ )
- Dentre os metais estudados a aplicação do pó de sementes de *Moringa oleifera* promove maior eficiência de remoção de  $\text{Zn}^{+2}$ , enquanto a solução líquida promove maior remoção de  $\text{Cd}^{+2}$ . A remoção do metal  $\text{Cu}^{+2}$  foi alcançada por ambos os modos de aplicação de maneira similar;
- A máxima eficiência de remoção obtida foi de 76% para o metal  $\text{Zn}^{+2}$  ( $7,5\text{mg.L}^{-1}$  de  $\text{Zn}^{+2}$  –  $2,5\text{mg.L}^{-1}$  de pó *Moringa oleifera*), de 74% para  $\text{Cu}^{+2}$  ( $7,5\text{mg.L}^{-1}$  de  $\text{Cu}^{+2}$  e  $1,5\text{mg.L}^{-1}$  de pó *Moringa oleifera*) e de 70% para o  $\text{Cd}^{+2}$  ( $7,5\text{mg.L}^{-1}$  de  $\text{Cd}^{+2}$  e  $2,5\text{mg.L}^{-1}$  de solução líquida de *Moringa oleifera*).

## 8 REFERÊNCIAS

ACHEAMPONG, M. A., PEREIRA, J. P. C., MEULEPAS, R. J. W. **Biosorption of Cu(II) onto agricultural materials from tropical regions.** Journal of Chemical Technology and Biotechnology, v. 86, n. 9, p. 1184-1194, 2011.

ARANTES, C. C. **Utilização de coagulantes naturais à base de sementes de *Moringa oleifera* e tanino como auxiliares da filtração em mantas não tecidas.** 128p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas. 2010.

ARANTES, C. C.; RIBEIRO, T. A. P.; PATERNIANI, J. E. S. **Uso de coagulantes naturais à base de *Moringa oleifera* e tanino como auxiliares da filtração em geotêxtil sintético não tecido.** Engenharia Agrícola, v. 34, n. 4, p. 780-788, 2014.

ARIEF, V. O.; TRILESTARI, K.; SUNARSO, J.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. **Recent Progress on Biosorption of Heavy Metals from Liquids Using Low Cost Biosorbents: Characterization, Biosorption Parameters and Mechanism Studies.** CLEAN – Soil, Air, Water, v. 36, n. 12, p. 937-962, 2008

BELTRÁN-HEREDIA, J., SÁNCHEZ-MARTÍN, J. **Heavy metals removal from surface water with *Moringa oleifera* seed extract as flocculant agent.** Fresenius Environmental Bulletin, v. 17, n. 12, p. 2134-2140, 2008.

BEZERRA, A. M. E; MEDEIROS FILHO, S.; FREITAS, J. B. S.; TEÓFILO, E. M. **Avaliação da qualidade das sementes de *Moringa oleifera* Lam. durante o armazenamento.** Ciência e Agrotecnologia, Lavras, v.28, n. 6, p. 1240-1246, 2004.

BHATTI, H. N., MUMTAZ, B., HANIF, M. A., NADEEM, R. **Removal of Zn(II) ions from aqueous solution using *Moringa oleifera* Lam. (horseradish tree) biomass.** Process Biochemistry, v. 42, n. 4, p. 547-553, 2007.

BHATTI, H. N., NASIR, A. W., HANIF, M. A. **Efficacy of *Daucus carota* L. waste biomass for the removal of chromium from aqueous solutions**. Desalination, v. 253, n. 1-3, p. 78-87, 2010.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria nº 2914**, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e vigilância da qualidade de água para o consumo humano e seu padrão de potabilidade. Disponível em: <[http://portal.saude.gov.br/portal/arquivos/pdf/portaria\\_2914\\_12\\_12\\_2011.pdf](http://portal.saude.gov.br/portal/arquivos/pdf/portaria_2914_12_12_2011.pdf)>. Acesso em 23 de agosto de 2012.

BRITO-PELEGRINI N. N.; PELEGRINI, R. T.; PATERNIANI, J. E. S. **Filtração lenta no tratamento de percolado de aterro sanitário**. Pesquisa e Tecnologia Minerva, v. 4, nº 1, p. 85-93, 2007.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. 2. ed. São Carlos: Rima, 2005.

FERRAZ, F.C., PATERNIANI, J.E.S., “Redução da Espessura da Camada Suporte através da Substituição por Mantas Sintéticas Não Tecidas na Filtração Lenta de Água de Abastecimento”. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental – ABES**, v. 7, n. 6-7, p. 8 – 15, 2002.

FRANCO, M.; SILVA, G. K.; PATERNIANI, J. E. S. Water treatment by multistage filtration system with natural coagulant from *Moringa oleifera* seeds. **Engenharia Agrícola**, v. 32, n. 5, p. 989-997, set/out. 2012.

FUNDAÇÃO NACIONAL DE SAÚDE - FUNASA. **Manual de Saneamento**. Brasília: Fundação Nacional de Saúde, 2007.

GHEBREMICHAEL, K., GEBRENEDHIN, N., AMY, G. **Performance of *Moringa oleifera* as a biosorbent for chromium removal**. Water research & Technology, v. 62, n. 5, p. 1106-1111, 2010.

GUPTA, S., BABU, B. V. **Utilization of waste product (tamarind seeds) for the removal of Cr(VI) from aqueous solution: Equilibrium, Kinetics, and regeneration studies.** Journal of Environmental Management, v. 90, n. 10 , p. 3013-3022, 2009.

KALAVATHY, M. H., MIRANDA, L. R. **A solid phase extractant for the removal of copper, nickel, and zinc from aqueous solutions.** Chemical Engineering Journal, v. 158, n.2, p. 188-199, 2010.

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

KUMARI, P.; SHARMA, P.; SRIVASTAVA, S.; SRIVASTAVA, M. M.; **Biosorption Arsenic removal from the aqueous system using plant biomass: a bioremedial approach.** Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology, v. 32, n. 11-12, p. 521–526, 2005.

KUMARI, P.; SHARMA, P.; SRIVASTAVA, S.; SRIVASTAVA, M. M.; **Biosorption studies on shelled *Moringa oleifera* Lamarck seed powder: Removal and recovery of arsenic from aqueous system.** International Journal of Mineral Processing, v. 78, n. 3, p. 131–139, 2006.

LESMANA, S. O.; FEBRIANA, N.; SOETAREDJO, F. E.; SUNARSO, J.; ISMADJI, S. **Studies on potential applications of biomass for the separation of heavy metals from water and wastewater.** Biochemical Engineering Journal, v. 44, n. 1, p. 19–41. 2009.

LOWRY, O. H.; ROSEBROUGH, N. J.; FARR, A. L.; RANDALL, R. J. **Protein measurement with the folin phenol reagent.** Journal Biological Chemistry, 193, p. 265-275, 1951.

MADRONA, G.S. **Estudo da extração/purificação do composto ativo da semente da *Moringa oleífera* Lam e sua utilização no tratamento de água de abastecimento.** 197p. Tese. (Tese de Doutorado) Universidade Estadual de Maringá, Maringá. 2010.

MENDES, C. G. N. **Estudo da coagulação e floculação de águas sintéticas e naturais com turbidez e cor variáveis.** (Tese de Doutorado) Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, São Paulo, 1989

MUYIBI, S.A.; EVISON, L.M. **Optimizing physical parameters affecting coagulation of turbid water with *Moringa oleífera* seeds.** Water Research, v. 29, n. 12, p. 2689-2695, 1995a.

MUYIBI, S.A. EVISON, L.M. ***Moringa oleífera* seeds for softening hardwater.** Water Research, v. 29, n. 4, p. 1099-1104, 1995b.

NADEEM, M.; SHABBIR, M.; ABDULLAH, M. A; SHAH, S. S.; MCKAY, G. **Sorption of cadmium from aqueous solution by surfactant-modified carbon adsorbents.** Chemical Engineering Journal, v. 148, n. 2-3, p. 365-370. 2009.

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

PATERNIANI, J. E. S; MANTOVANI, M. C.; SANT'ANNA, M. R. **Uso de sementes de *Moringa oleífera* na eficiência da filtração lenta direta e da sedimentação para tratamento de águas superficiais.** In: XX CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA, 2006, João Pessoa – PB.

PRITCHARD, M., CRAVEN, T., MKANDAWIRE, T., EDMONDSON, A. S., O'NEILL, J. G. **A comparison between *Moringa oleífera* and chemical coagulants in the purification of drinking water – An alternative sustainable solution for**



**developing countries.** Physics and Chemistry of the Earth, v. 35, n. 13-14, p. 798-805, 2010.

PROGRAMA DE PESQUISA EM SANEAMENTO BÁSICO (PROSAB). **Tratamento de águas de abastecimento por filtração em múltiplas etapas.** Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1999.

RAMOS BORBA, L. **Viabilidade do uso da *Moringa oleifera* Lam no tratamento simplificado do uso da água em pequenas comunidades.** Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2001.

REDDY, D.H.K.; SESHIAH, K; REDDY, A.V.R; RAO, M.M., WANG, M. C. **Biosorption of Pb<sup>2+</sup> from aqueous solutions by *Moringa oleifera* bark: Equilibrium and kinetic Studies.** Journal of Hazardous Materials, v. 174, n. 1 - 3, p. 831-838, 2010.

SAJIDU, S. M. I., HENRY, E. M. T., KWAMDERA, G.;MATAKA, L. **Removal of lead, iron and cadmium ions by means of polyelectrolytes of the *Moringa Oleifera* whole seed kernel.** Water Resources Management III. WIT Transactions on Ecology and the Environment, v. 80, p. 251-258. 2005.

SAJIDU, S. M. I., PERSSON, I., MASAMBA, W. R. L., HENRY, E. M. T. **Mechanisms for biosorption of chromium(III), copper(II) and mercury(II) using wáter extract of *Moringa oleifera* seed powder.** African Journal of Biotechnology, v. 97, n. 6, p. 800-804, 2008.

SHARMA, P.; KUMARI, P.; SRIVASTAVA, M.M.; SRIVASTAVA, S. **Removal of cadmium from aqueous system by shelled *Moringa oleifera* Lam. seed powder.** Bioresource Technology, v. 97, n. 2, p. 299-305, 2006.

SHARMA, P.; KUMARI, P.; SRIVASTAVA, M.M.; SRIVASTAVA, S. **Ternary biosorption studies of Cd(II), Cr(III) and Ni(II) on shelled *Moringa oleifera* seeds.** Bioresource Technology, v. 98, n. 2, p. 474–477, 2007a.

SHARMA, P., GOYAL, P., SRIVASTAVA, S. **Biosorption of trivalent and hexavalent chromium from aqueous systems using shelled *Moringa oleifera* seeds**. Chemical Speciation and Bioavailability, v. 19, n. 4, p. 175-181, 2007b.

STACCIARINI, R. **Análise do comportamento de filtração lenta com mantas sintéticas não tecidas**. 118p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Agrícola – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.

## 9 ANEXO 1.

### **MORINGA OLEIFERA COMO MATERIAL BIOSSORVENTE**

Esta análise tem como objetivo fundamental o estudo da adsorção dos metais pesados no pó das sementes de *Moringa oleifera*. Os experimentos desenvolvimentos são apresentados a seguir.

De forma resumida os ensaios foram realizados da seguinte maneira:

Num primeiro instante foram realizados ensaios de adsorção com  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$  e  $\text{Cr}^{+3}$ , em todos dos adsorventes disponíveis (Moringa com casca, sem casca, somente a casca, moringa com casca extraída a solução coagulante e moringa com casca extraído o óleo). Em cada ensaio foram empregados 0,25 g de cada adsorvente em 0,05 L de dissolução metálica a 25  $\text{mg.L}^{-1}$  em temperatura constante a 20°C.

Uma vez definido o adsorvente com maior eficiência de tratamento, foram realizados ensaios com diversos íons metálicos ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$ ). Esta etapa foi denominada *Screening de metais*, para avaliação do adsorvente com outros íons metálicos. Assim como nos ensaios anteriores a mesma massa de adsorvente e o mesmo volume de dissolução foram empregados nos ensaios. Entretanto, depois de certo de tempo de experimento os ensaios com  $\text{Cr}^{+3}$  apresentaram problemas de leitura, provavelmente devido à presença de matéria orgânica presente na amostra que durante o período de aquecimento gerava sólidos em suspensão. Por este motivo depois da etapa de Screening de metais não foram mais realizados ensaios com  $\text{Cr}^{+3}$  e introduziu-se o metal Zinco como um dos três importantes para análise. A escolha pelo  $\text{Zn}^{+2}$  ocorreu, pois, a eficiência de remoção deste estava na mesma faixa apresentada pelos demais íons previamente definidos.

Por último, realizou-se uma série de experimentos com o objetivo de estudar a cinética de adsorção, a variação de adsorção com base na alteração de temperatura e pH, assim como ensaios de equilíbrio de adsorção e aplicação do pó das sementes de Moringa em coluna na adsorção de  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$  e  $\text{Zn}^{+2}$

### **Biossorvente**

Para o estudo da capacidade adsorvente as sementes de *Moringa oleifera* foram empregadas e nomeadas do seguinte modo:

- a) Semente completa – com casca (CC)
- b) Sementes sem casca (SC)
- c) Casca das sementes (C)
- d) Extração do coagulante de sementes completas (EC)
- e) Extração do óleo de sementes completas (EA)

As sementes utilizadas eram provenientes da Faculdade de Engenharia Agrícola da Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, Brasil.

### **Preparação do adsorvente**

As sementes de MO foram trituradas em triturador caseiro e peneiradas previamente a 0,5 mm, para obtenção de maior superfície de contato. O preparo das cascas como material adsorvente seguiu o mesmo procedimento: trituração e peneiramento a 0,5 mm.

#### *Extração do coagulante*

Para extração do coagulante foram empregados 5 gramas da semente completa, previamente triturada e peneirada. Ao pó das sementes foram adicionados 100 ml de dissolução aquosa de 1M de cloreto sódico a pH 7, e a suspensão foi mantida sob agitação magnética por 30 minutos. Em seguida a mistura foi filtrada com papel filtro e o sólido retido foi mantido em estufa a 60°C por 24 horas.

#### *Extração do óleo*

Para a extração do óleo, foram agitados 100mL de etanol para cada 5 gramas do pó da semente completa, previamente triturada e peneirada, durante 45 minutos. Em seguida foi realizada filtração em papel filtro e o sólido remanescente foi mantido em estufa à 60°C por 24 horas.

### **Técnica para análise dos íons metálicos**

A técnica é conhecida como Espectrofotometria de absorção molecular na região espectral ultravioleta visível. Deste modo o valor analítico é a absorbância

que se relaciona com a concentração do íon metálico segundo a Lei de Beer (BELTRÁN-HEREDIA & SÁNCHEZ-MARTÍN, 2008).

*Método analítico dos íons  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Mn^{2+}$ .*

Uma vez transcorrido o tempo necessário para que as amostras atingissem o equilíbrio, o ensaio e a agitação eram finalizados. Em seguida ocorria a centrifugação de 5 mL de amostra por quatro minutos a 3500 rpm, com o intuito de sedimentar algum adsorvente presente na dissolução.

Como as dissoluções preparadas não possuíam cor, foi necessário a formação de um complexo colorido mediante a adição do composto 4-(2-piridilazo)-resorcinol (PAR) para que as amostras apresentassem coloração avermelhada. A variação desse tom avermelhado está relacionada à concentração do íon metálico na amostra.

Para a análise dos metais foram adicionados: 1 mL de amostra (após centrifugação), 5 mL de solução tampão a pH 10, 2 mL da dissolução PAR e o restante de água destilada em um balão volumétrico de 25 mL. Depois de 20 minutos de reação ocorria a leitura da absorbância no comprimento de onda a 505 nm em cubeta de vidro de 1 cm de caminho óptico.

A solução tampão a pH 10 foi preparada pela homogeneização de dois volumes idênticos de carbonato de sódio e borato de sódio, ambas na concentração de 0,05 M e o ajuste de pH 10 com auxílio de pHmetro.

A dissolução Par foi preparada dissolvendo 0,1 g de 4-(2-piridilazo)-resorcinol (Aldrich) em um litro de água destilada que levava dissolvido 1 mL da dissolução de 1 M de hidróxido de sódio.

*Método analítico de  $Cr^{+3}$ .*

Para a análise de  $Cr^{+3}$  foram adicionados 1 mL de amostra (após centrifugação), 1 mL de solução tampão de pH 5, 3,5 mL de dissolução PAR e 10 mL de água destilada em um tubo de ensaio. O tubo era mantido a 115°C por duas horas. Transcorrido este tempo o volume do tubo de ensaio era transferido para um balão volumétrico de 25 mL e completado com água destilada. Em seguida, ocorria a leitura da absorbância a 530 nm.

**Influência dos diferentes bioissorventes derivados de *Moringa oleífera* sobre a remoção dos íons de  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$  e  $\text{Cr}^{+3}$ .**

Em frascos de 100 ml foram adicionados 0,25 g de cada um dos tipos de bioissorventes preparados antecipadamente e 50 mL das dissoluções de 25 mg.  $\text{L}^{-1}$  de  $\text{Cu}^{+2}$  ou  $\text{Cd}^{+2}$  ou  $\text{Cr}^{+3}$ . Após 1 hora de agitação magnética a 20°C eram coletados 5 mL de amostra de cada frasco e submetidos a centrifugação durante 4 minutos a 3500 rpm para posterior leitura de absorbância.

A tabela 19 apresenta os valores médios de eficiência de adsorção para  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$  e  $\text{Cr}^{+3}$ , pela aplicação de diferentes materiais adsorventes preparados a partir das sementes de *Moringa oleífera*.

**Tabela 19.** Valores médios da eficiência de adsorção (%) de  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$  e  $\text{Cr}^{+3}$  com aplicação de *Moringa oleífera* - CC, SC, C, EC, EA (0,25g de material adsorvente em 50 ml de dissolução de metal a 25 mg. $\text{L}^{-1}$ )

	<b><math>\text{Cd}^{+2}</math></b>	<b><math>\text{Cu}^{+2}</math></b>	<b><math>\text{Cr}^{+3}</math></b>
<b>CC</b>	36	55	<b>68</b>
<b>SC</b>	57	42	57
<b>C</b>	<b>80</b>	58	40
<b>EA</b>	40	<b>59</b>	33
<b>EC</b>	76	44	21

Para a continuação dos ensaios realizou-se análise estatística dos valores obtidos para determinação de qual material adsorvente apresentaria boa eficiência de remoção para os três metais empregados ( $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$  e  $\text{Cr}^{+3}$ ). O teste de Tukey é apresentado na tabela 20.

Como é possível observar, a primeira opção que traria maior eficiência de remoção dos metais seria o emprego da casca das sementes de *Moringa* (C). Entretanto devido a quantidade limitada deste material decidiu-se por empregar o segundo material que favorecesse maior adsorção de metais, neste caso as sementes com casca (CC) e sem casca (SC). Pela facilidade do preparo, o uso das sementes com casca foi definido para ser utilizado nos demais ensaios.

**Tabela 20.** Teste Tukey referente à eficiência de adsorção de distintos materiais adsorbentes preparados a partir das sementes de *Moringa oleifera* para os metais  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$  e  $\text{Cr}^{+3}$ .

DHS TUKEY <sup>a,b</sup>	SUBCONJUNTO		
	1	2	3
EA	44,3333		
EC	47,3333		
SC		52,3333	
CC		53,0000	
C			59,000

#### **Influência de diversos íons metálicos no processo de biossorção.**

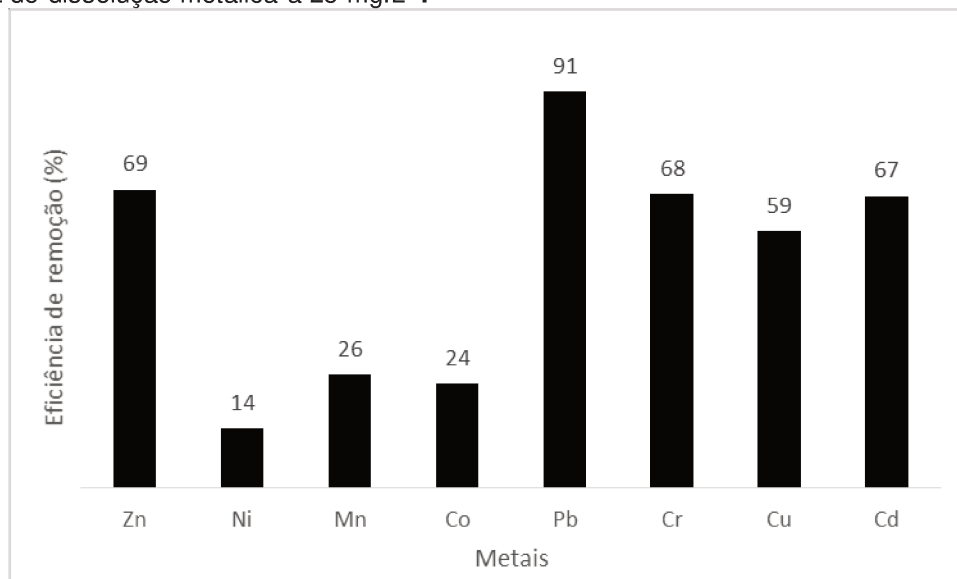
Após a definição do material adsorvente, deu-se início ao estudo da biossorção de diversos íons metálicos  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$ . Estes ensaios foram realizados de modo a observar quais os íons metálicos eram mais facilmente adsorvidos pela *Moringa*.

Assim como na etapa anterior, 0,25 g do material adsorvente foi pesado e adicionado a 50 mL das dissoluções metálicas de  $25 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  e mantidas sob agitação magnética por uma hora à  $20^\circ\text{C}$ .

Ao final do tempo de agitação 5 mL de amostra eram coletados de cada frasco e submetido a centrifugação durante 4 minutos a 3500 rpm. Após a centrifugação ocorria o preparo das amostras para leitura de absorbância.

A eficiência do uso do biossorvente (CC) é apresentado na figura 23, como todos os metais estudados. Pela figura é possível observar que a maior eficiência do tratamento é alcançada pela remoção do metal  $\text{Pb}^{+2}$ , seguido do  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Cr}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$  e  $\text{Ni}^{+2}$ , que apresentou a eficiência de remoção mais baixa.

**Figura 23.** Eficiência de remoção (%) pela aplicação de 0,25 g do pó das sementes com casca (CC) em 50 mL de dissolução metálica a 25 mg.L<sup>-1</sup>.



### Cinética de adsorção

O estudo da cinética de adsorção permite determinar a velocidade com a qual o adsorbato é retido pelo adsorvente, e sua concentração na dissolução em determinado tempo.

Neste projeto foram realizados estudos de cinética do processo de bioadsorção dos íons metálicos de Cu<sup>+2</sup>, Cd<sup>+2</sup> e Zn<sup>+2</sup> com o pó das sementes de *Moringa oleífera* com casca (CC). Deste modo, foram realizadas leituras da concentração de metal em diferentes tempos de bioadsorção (5, 10, 15, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210 e 240 minutos), com o objetivo de alcançar o tempo mínimo de equilíbrio.

Os ensaios foram realizados com 50 mL de dissolução de 25mg. L<sup>-1</sup> de Cu<sup>+2</sup>, Cd<sup>+2</sup> e Zn<sup>+2</sup> e 0,25 g do material bioadsorvente e o experimento foi conduzido à 20°C.

Na figura 24 é possível notar a velocidade que a eficiência de remoção diminui ao longo do tempo e que num primeiro trecho (nos primeiros quinze minutos) a cinética é bastante rápida com eficiência de adsorção elevada. Já o segundo trecho da cinética apresenta a diminuição da eficiência de adsorção que ao final apresenta velocidade de decrescimento constante.

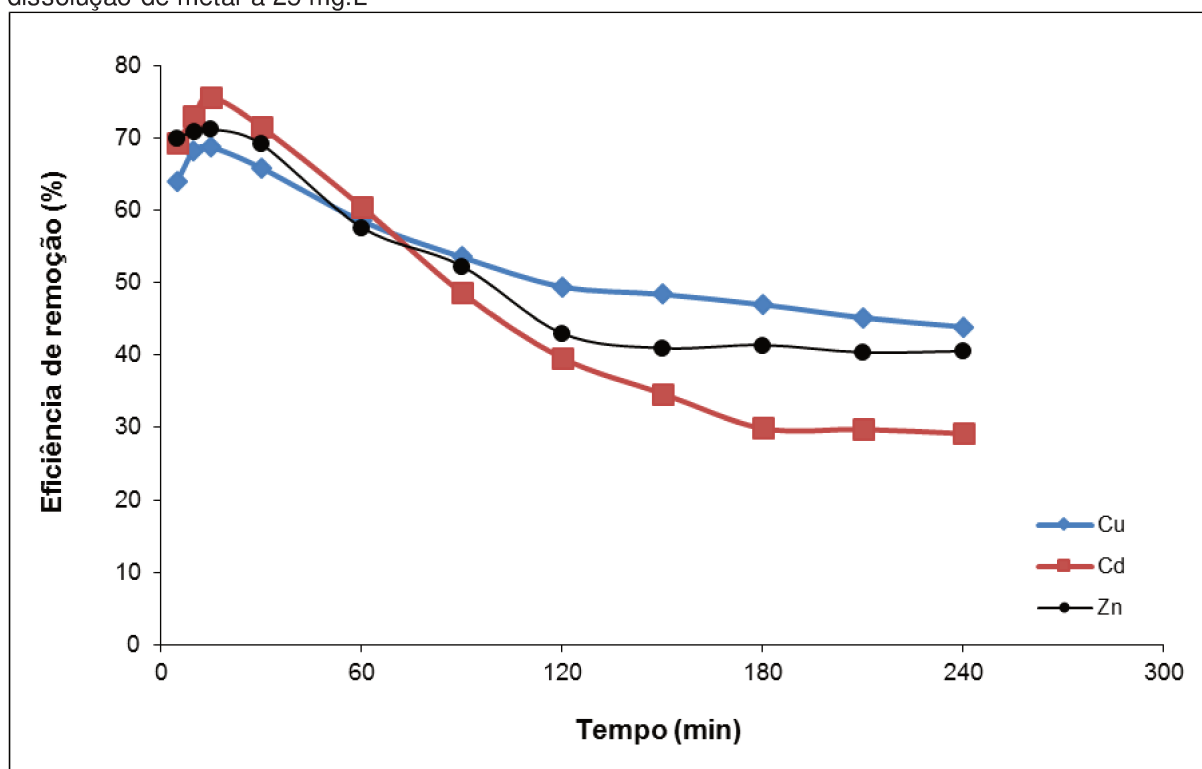
O esperado diante deste ensaio é que a concentração do íon metálico diminuísse ao longo do tempo e conseqüentemente a eficiência de adsorção



aumentasse até atingir o equilíbrio, entretanto isto não ocorreu. É possível que a força de atração entre adsorvente e adsorvato tenham sido insuficientes para manter os íons metálicos retidos por muito tempo.

Assim os demais estudos foram mantidos como anteriormente, com uma hora de contato.

**Figura 24.** Cinética de adsorção dos íons  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$  e  $\text{Zn}^{+2}$  0,25 g de material adsorvente em 50 ml de dissolução de metal a  $25 \text{ mg.L}^{-1}$



### Isotermas de adsorção

Com o objetivo de conhecer o equilíbrio de adsorção dos íons metálicos  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$  e  $\text{Zn}^{+2}$  foram realizados ensaios para determinação das isotermas de adsorção. Os dados de equilíbrio são apresentados a seguir, nas figuras 25 a 27.

Neste estudo, os ensaios foram realizados a partir da variação da massa de adsorvente para uma mesma concentração inicial de dissolução metálica.

Normalmente, o equilíbrio de adsorção é representado através de isotermas de adsorção que expressam a quantidade de soluto adsorvido (mg) por unidade de massa do adsorvente (g) expresso através de “q”, os resultados foram analisados em função da concentração inicial do íon metálico à temperatura

constante de 20 °C. A equação 1 indica a maneira de como calcular a capacidade de adsorção a partir dos resultados experimentais.

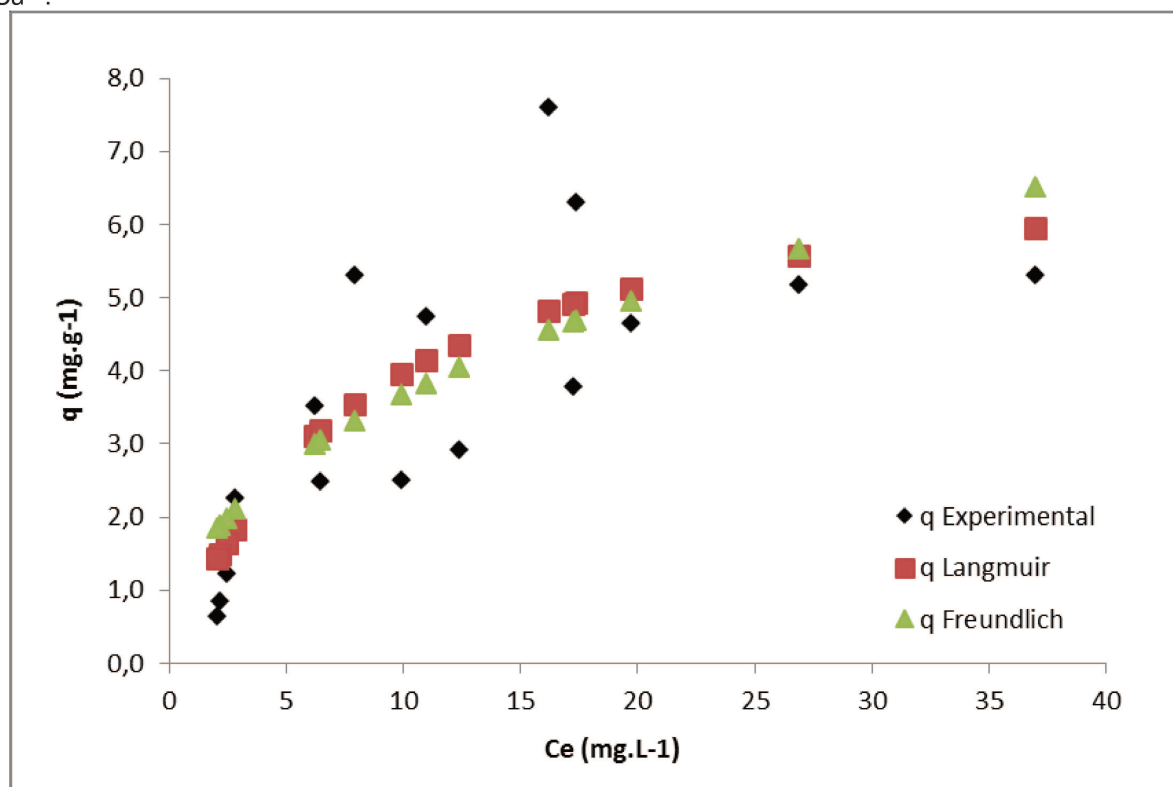
$$q = \frac{(\text{Concentração inicial} - \text{Concentração de equilíbrio}) \cdot V}{w}$$

Equação 1

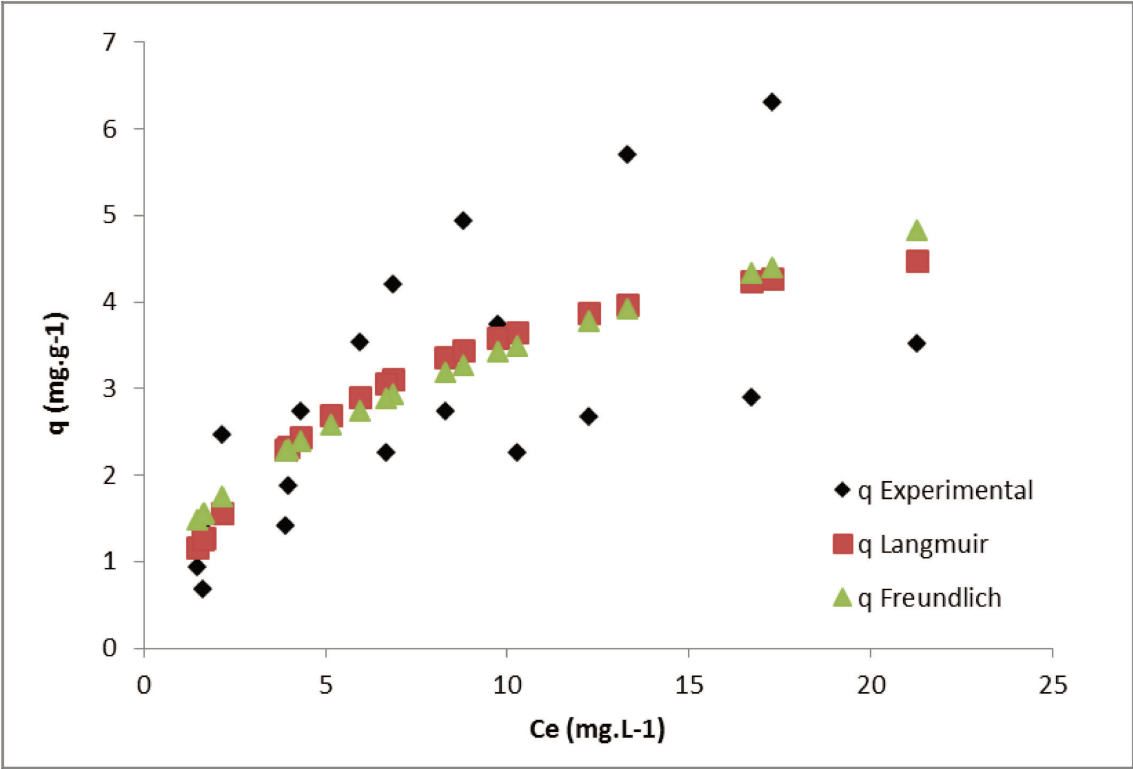
Onde V é o volume da dissolução, e W é a massa do material biossorvente.

Nas figuras 25 a 27 é possível observar os valores de capacidade de adsorção obtidos tanto experimentalmente quanto os calculados baseados nos modelos de Langmuir e Freundlich. Nestes casos foram empregados os valores dos parametros obtidos de forma individual em cada um dos modelos para identificação do melhor ajuste da curva de dados experimental à calculada.

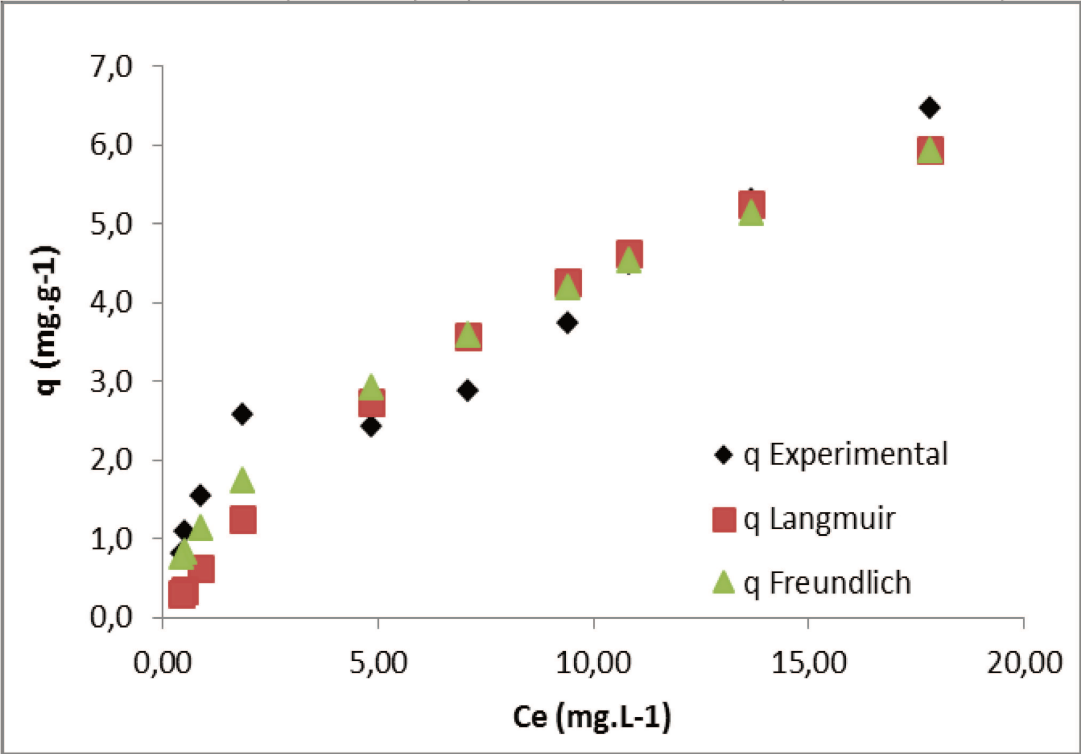
**Figura 25.** Isoterma de adsorção – Comparação entre os valores da capacidade de adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$ .



**Figura 26.** Isoterma de adsorção – Comparação entre os valores da capacidade de adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$ .



**Figura 27.** Isoterma de adsorção – Comparação entre os valores da capacidade de adsorção de  $\text{Zn}^{2+}$ .



É possível notar que a medida que se aumenta a concentração de equilíbrio, a capacidade de adsorção aumenta, sendo mais evidente na faixa de concentrações mais baixas. Este efeito era previsível por atender a própria definição de que a capacidade de adsorção é inversamente proporcional às doses de adsorvente.

Na hora de escolher o modelo matemático mais adequado não levou-se em consideração apenas o  $R^2$  de ajuste da curva (Tabela 21) por se tratar de um ajuste não linear. Alguns autores propõem que o modelo que apresente menor porcentagem de desvio padrão é o que melhor se adequa aos dados experimentais.

Os dados de desvio padrão de cada modelo são apresentados na Tabela 22.

A porcentagem do desvio padrão foi definida a partir da Equação 2, apresentada a seguir,

$$\%D = \left( \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N \left| \frac{q_{\text{exp}} - q_{\text{cal}}}{q_{\text{exp}}} \right| \right) \cdot 100 \quad \text{Equação 2}$$

onde:

N é o número de dados experimentais.

$q_{\text{exp}}$  é o valor da capacidade de adsorção determinado experimentalmente ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).

$q_{\text{cal}}$  é o valor da capacidade de adsorção calculado a partir dos diferentes modelos matemáticos ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).

**Tabela 21.** Valores do parametro “ $R^2$ ” dos modelos matemáticos de equilíbrio de adsorção aplicados .

Modelo	Cu	Cd	Zn
Langmuir	<b>0,84</b>	<b>0,77</b>	0,94
Freundlich	0,80	0,75	<b>0,97</b>

**Tabela 22.** Valores de porcentagem do desvio padrão.

Modelo	Cu	Cd	Zn
Langmuir	<b>34,89</b>	<b>31,43</b>	30,45
Freundlich	42,3	35,44	<b>15,76</b>

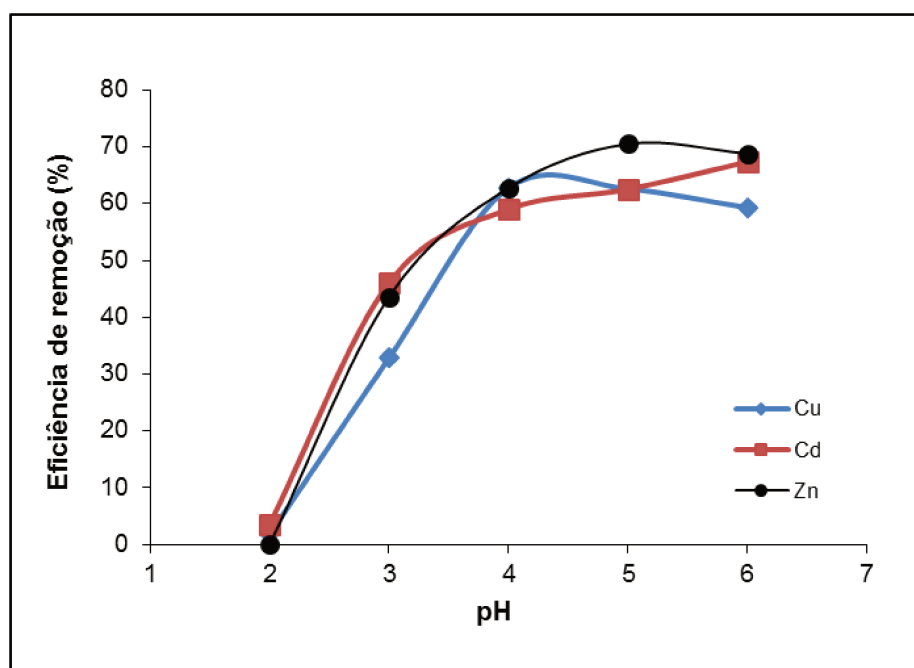
Pelos dados das figuras e tabelas é possível dizer que o processo de adsorção de  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$  se amolda de maneira mais adequada às premissas de Langmuir e de  $\text{Zn}^{+2}$  à Freundlich.

### Influência do pH

Foram utilizados 50 ml das dissoluções de  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$  e  $\text{Zn}^{+2}$  a  $25 \text{ mg.L}^{-1}$  com 0,25 gramas de *Moringa oleifera*. Os valores de pH das dissoluções foram ajustados previamente entre 2 e 5 pela adição de ácido clorídrico (0,1M) e os experimentos foram desenvolvidos em temperatura a  $20^\circ\text{C}$  durante uma hora de contato

É possível observar na figura 28 que o pH tem um efeito importante na eficiência de remoção dos íons de  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$  e  $\text{Zn}^{+2}$ , à medida que a dissolução está mais ácida menor é a eliminação destes íons, chegando inclusive a ser nula em pH 2.

**Figura 28.** Influência do pH sobre a eliminação dos íons de  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$  e  $\text{Zn}^{+2}$ .



### Influência da temperatura

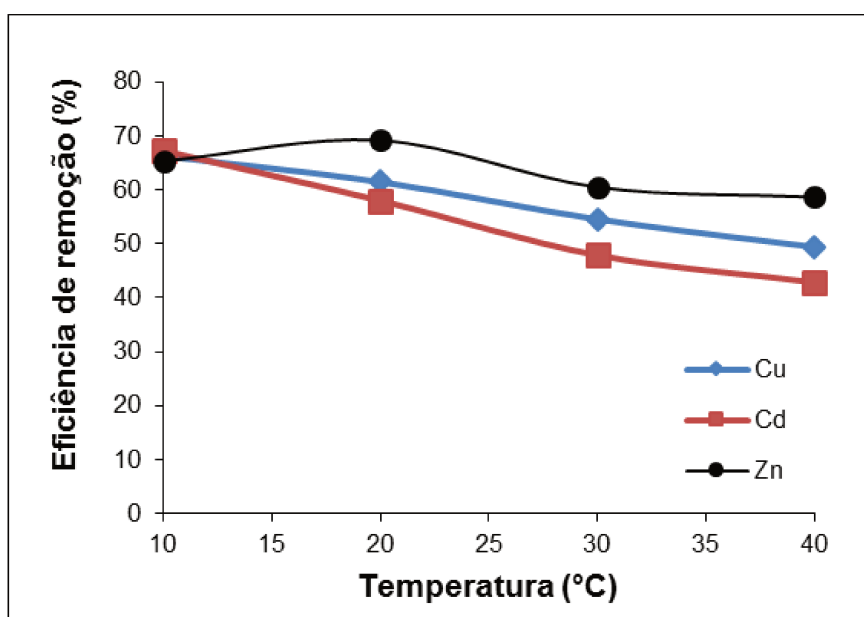
Para o estudo da influência da temperatura na remoção dos metais, a cada 50 mL de dissolução eram adicionados 0,25 g de *Moringa oleifera* e promoveu-se a variação de temperatura entre 10 e 40 °C. Os valores da capacidade de adsorção estão apresentados na tabela 23.

**Tabela 23.** Capacidade de adsorção dos íons de  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$  y  $\text{Zn}^{+2}$  em função da temperatura dos ensaios.

T (°C)	q, mg/g		
	$\text{Cu}^{+2}$	$\text{Cd}^{+2}$	$\text{Zn}^{+2}$
10	3.16	3.31	2.97
20	2.93	2.85	3.37
30	2.60	2.35	2.35
40	2.36	2.11	2.11

Na figura 29 é possível observar uma pequena variação de eficiência de remoção entre as temperaturas empregadas. Quanto maior a temperatura menor a eficiência de remoção.

**Figura 29.** Eficiência de remoção (%) dos íons de  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$  e  $\text{Zn}^{+2}$  a  $25 \text{ mg.L}^{-1}$  e 0,25 g de bioissorvente extraído de *Moringa oleifera* com variação de temperatura.



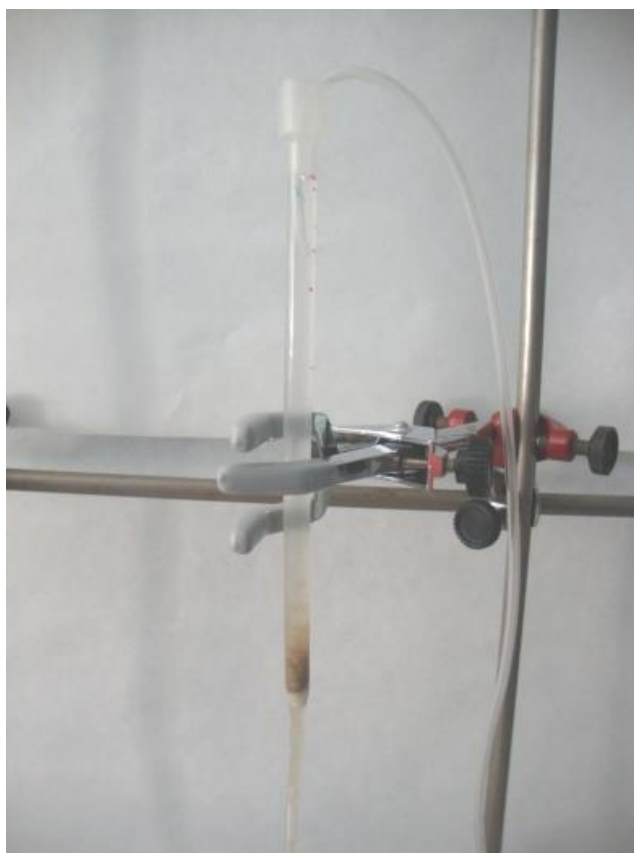
### Colunas de adsorção – Regeneração do material bioissorvente

Foram preparadas três colunas, fazendo uso de pipetas de 10mL como suporte, como é demonstrado na figura 30. Cada coluna era composta de 0,1g de fibra de vidro como camada suporte, 0,5 g de material bioissorvente. Foram empregados 50 mL da dissolução de 25 ppm dos íons  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$  e  $\text{Zn}^{+2}$ .

Com a ajuda de uma bomba peristáltica, a dissolução metálica recirculava pela coluna por 24 horas, de modo que passasse pelo material bioissorvente por três vezes. Em seguida ocorria a lavagem do material bioissorvente pela passagem de 25ml de reativo regenerante  $\text{HNO}_3$  (0,1 M) que demonstrou eficiência de 99% na recuperação do metal adsorvido pela *Moringa*.

A passagem de dissolução metálica e reativo regenerante pelo material bioissorvente deu-se o nome de ciclo. Foram testados três ciclos em cada coluna.

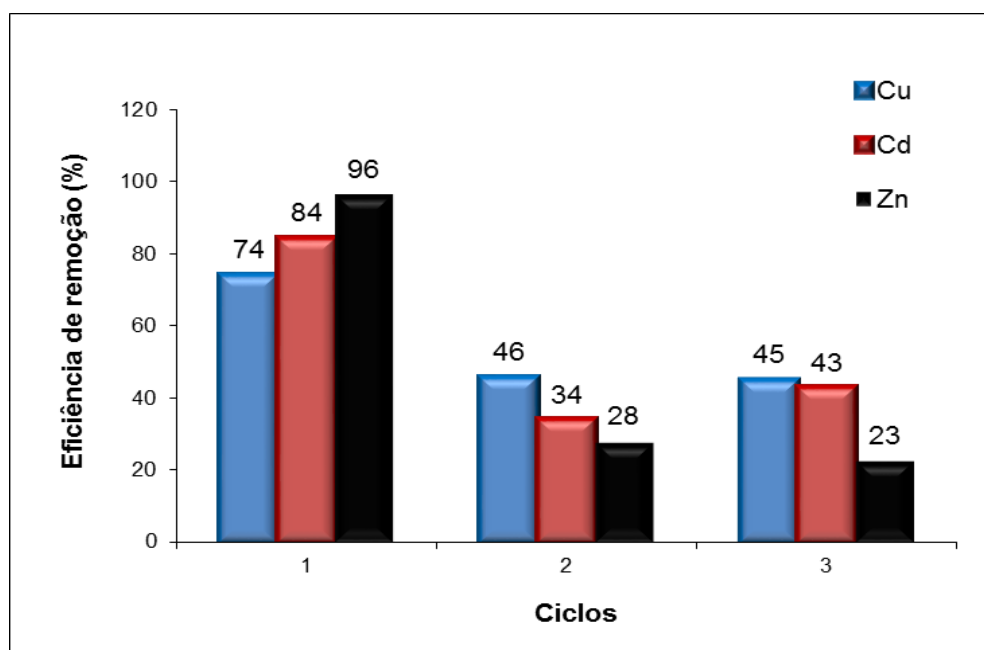
**Figura 30.** Coluna de adsorção com 0,25g de *Moringa oleifera*.



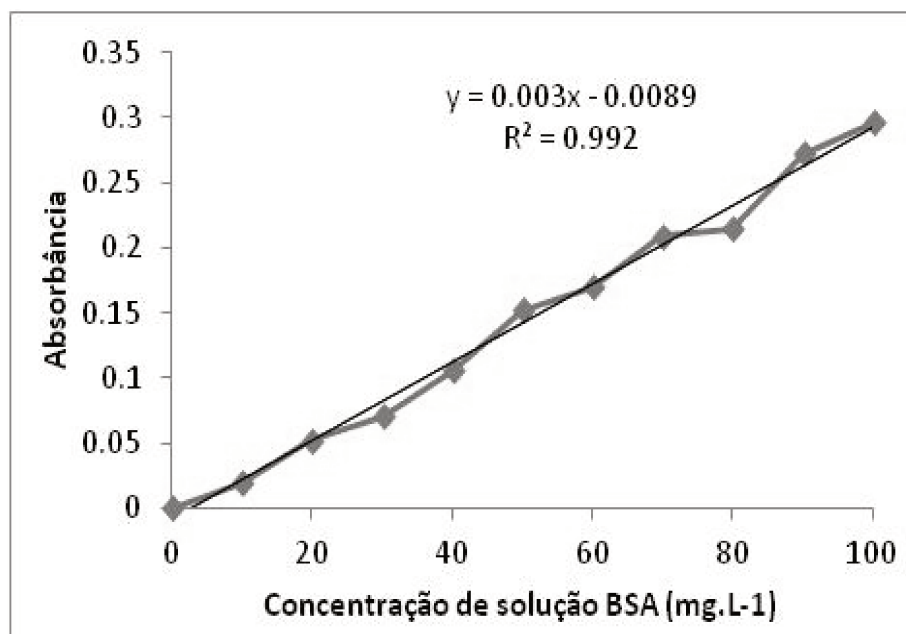
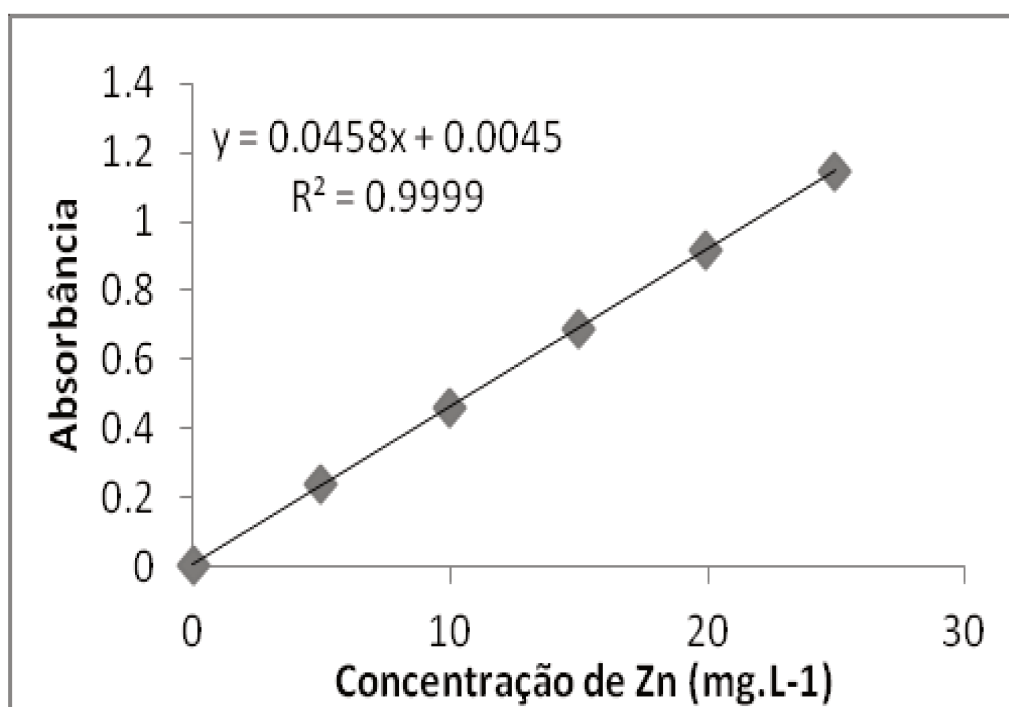
Na figura 31 é possível observar que a eficiência de adsorção dos íons metálicos diminui do primeiro para os demais ciclos. Entretanto, quando se compara o método de remoção dos metais pelo método de coluna com o método de agitação, apresentado na figura 23, é possível notar que o método de remoção pela coluna é mais eficiente. A eficiência de remoção ocorre entre 59 e 69% quando ocorreu a agitação enquanto pelo método de coluna a eficiência variou entre 74 e 96% no primeiro ciclo de tratamento.

Nota-se também que o segundo e terceiro ciclo tem baixa variação de eficiência de remoção, possivelmente devido a estabilização do pó das sementes de *Moringa oleifera* na coluna e pela diminuição da influência do reativo regenerante no carreamento de sólidos provenientes da *Moringa oleifera*.

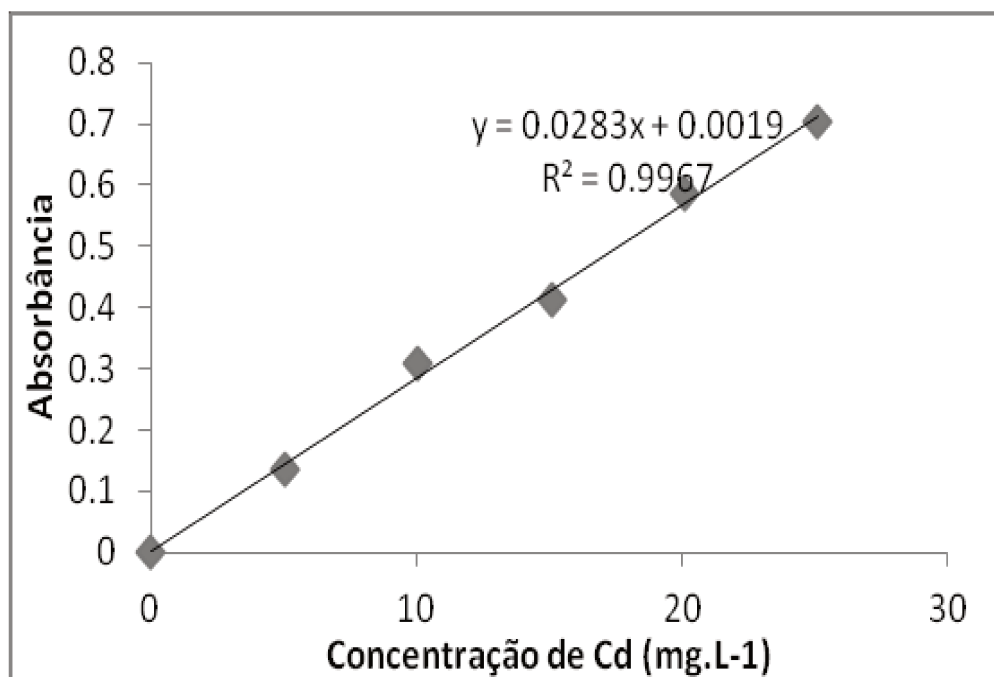
**Figura 31.** Eficiência de remoção de metais (%) nos ciclos de adsorção em coluna de biossorvente extraído de *Moringa oleifera*





**Anexo 2****Figura 32.** Curva padrão obtida para determinação de proteína,**Figura 33.** Curva padrão obtida para determinação de zinco,

**Figura 34.** Curva padrão obtida para determinação de Cd.



**Figura 35.** Curva padrão obtida para determinação de Cu<sup>+2</sup>

