

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS - REGIONAL CATALÃO
UNIDADE ACADÊMICA ESPECIAL DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Conjugação das técnicas de coagulação química (Moringa oleífera) e eletroquímica (DDB) no tratamento de efluente real de indústria de tintas

Andreia Daniane Barbosa

Bolsa CAPES

CATALÃO – GO

Fevereiro/2018

**TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR
VERSÕES ELETRÔNICAS DE TESES E DISSERTAÇÕES
NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG**

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou *download*, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

1. Identificação do material bibliográfico: Dissertação Tese

2. Identificação da Tese ou Dissertação:


Nome completo do autor: Andreia Daniane Barbosa

Título do trabalho: Conjugação das técnicas de coagulação química (Moringa oleífera) e eletroquímica (DDB) no tratamento de efluente real de indústria de tintas

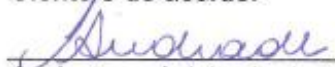
3. Informações de acesso ao documento:

Concorda com a liberação total do documento SIM NÃO¹

Havendo concordância com a disponibilização eletrônica, torna-se imprescindível o envio do(s) arquivo(s) em formato digital PDF da tese ou dissertação.


Assinatura do(a) autor(a)²

Ciente e de acordo:


Assinatura do(a) orientador(a)²

Data: 07 / 08 / 2019

¹ Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. A extensão deste prazo suscita justificativa junto à coordenação do curso. Os dados do documento não serão disponibilizados durante o período de embargo.

Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente;
- Submissão de artigo em revista científica;
- Publicação como capítulo de livro;
- Publicação da dissertação/tese em livro.

² A assinatura deve ser escaneada.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS – REGIONAL CATALÃO
UNIDADE ACADÊMICA ESPECIAL DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Conjugação das técnicas de coagulação química (Moringa oleífera) e eletroquímica (DDB) no tratamento de efluente real de indústria de tintas

Andreia Daniane Barbosa

Dissertação a ser apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Goiás, Regional Catalão como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Santos Andrade

CATALÃO – GO

Fevereiro/2018

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.

Barbosa, Andreia Daniane

Conjugação das técnicas de coagulação química (Moringa oleífera) e eletroquímica (DDB) no tratamento de efluente real de indústria de tintas [manuscrito] / Andreia Daniane Barbosa. - 2018.

VI, 66 f.

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Santos Andrade.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Unidade Acadêmica Especial de Física e Química, Catalão, Programa de Pós Graduação em Química, Catalão, 2018.

Bibliografia.

Inclui siglas, lista de figuras, lista de tabelas.

1. Moringa oleífera. 2. Reuso da água. 3. Coagulante Natural. 4. Tratamento Eletroquímico. 5. Eletrodo de Diamante. I. Santos Andrade, Leonardo, orient. II. Título.

CDU 544.6

Relatório de Defesa de Dissertação
Candidata: Andreia Daniane Barbosa

Aos 15/03/18 às 14:30 horas, realizou-se na Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão nas formas e termos do Regimento Interno do Programa de Pós-Graduação em Química a Defesa de Dissertação de Mestrado sob o título: **“Conjugação das técnicas de coagulação química (*Moringa oleifera*) e eletroquímica (DDB) no tratamento de efluente real de indústria de tintas”** apresentada pela candidata: **Andreia Daniane Barbosa**. Ao final dos trabalhos a banca examinadora reuniu-se em sessão reservada para o julgamento tendo chegado ao seguinte resultado:

Participantes da Banca:	Função	Instituição
Prof. Dr. Leonardo Santos Andrade	Presidente	UFG – Catalão
Prof. Dr. Antover Panazzolo Sarmiento	Titular	UFG – Catalão
Prof. Dr. Cristiano Morita Barrado	Titular	UFG – Catalão

Resultado Final: Aprovada.

Parecer da Comissão Julgadora:

Encerrada a sessão reservada, o presidente informou ao público presente o resultado. Nada mais havendo a tratar, a sessão foi encerrada e, para constar eu Jainer Diogo Vieira Matos, representante do Programa de Pós-Graduação em Química lavrei o presente relatório que será assinado por mim e pelos membros da banca examinadora.

Prof. Dr. Leonardo Santos Andrade

Prof. Dr. Antover Panazzolo Sarmiento

Prof. Dr. Cristiano Morita Barrado

Representante do PPG Jainer Diogo Vieira Matos
 Assistente em Administração

() Não houve alteração no título. () Houve. O novo título passa a ser:

**Dedico este trabalho aos meus pais, Edio e Janete, à minha irmã, Thaís,
e ao meus avós Argemira e Osório (in memória),
que sempre me apoiaram e deram força total
nesta realização profissional.**

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus e a Nossa Senhora de Fátima, por estar sempre ao meu lado guiando e iluminando meus passos com sua sabedoria divina.

Aos meus pais e as minhas irmãs Thaís e Rayssa, meu infinito agradecimento. Acreditando em minha capacidade e me mostraram sempre a fazer o melhor de mim, me deram forças, pelo amor incondicional e incentivos prestados.

Ao Prof. Dr. Leonardo Santos Andrade, pela orientação, apoio e ensinamentos prestados durante a realização desta pesquisa.

A minha amiga e parceira de trabalho Larissa, pela amizade, paciência e por sempre me ajudar durante a execução do trabalho que contribuiu para finalização deste estudo.

Ao meu amigo João Henrique que hoje é uma estrela no céu, por me ensinar que a vida é tão simples e o importante é aproveitar cada momento vivido sem medo.

Aos queridos amigos: Aurélio, Ádria, Heitor, Kássia, Leonardo, Gabriela, Paulo Sérgio, Yagly e aos meus amigos do Mukifo por serem meus companheiros e terem toda paciência, carinho e amizade, por só quererem o meu bem e me valorizarem tanto como pessoa. Obrigada pela amizade!

Ao Prof. Dr. Lincoln por todo auxílio e dedicação no desenvolvimento deste estudo e pelo incentivo e amizade.

Ao Prof. Dr. Geraldo que prontamente nos auxiliou na metodologia para os testes microbiológicos.

A todas as pessoas do Laboratório de Pesquisas Ambientais (LAPAM) da UFG-RC pelos bons momentos que tive o privilégio de ter convivido.

Às técnicas de laboratório da UA EQ, Márcia e Glenda, sempre presentes.

À Unidade Acadêmica Especial de Química (UA EQ) pela oportunidade de realizar este trabalho e pela infra-estrutura concedida.

Aos professores da UA EQ por me auxiliarem em todas as disciplinas e pela minha formação profissional e conhecimento que adquiri durante toda a minha graduação e pós-graduação.

À UFG - Regional Catalão, em especial ao Programa de Pós-Graduação em Química, e a todos os docentes ligados ao programa que de alguma forma contribuíram para minha formação.

A Capes pelo apoio financeiro.

Ninguém Vence Sozinho... Muito Obrigada!

*“Os desafios podem ser os degraus
numa escada ou pedras no caminho.
Depende de como você os encara”.*

(Frank A. Clark)

RESUMO

Neste trabalho foi investigado o tratamento de um resíduo real de indústria de tintas utilizando um coagulante químico natural a base de água extraído de sementes de Moringa oleífera (MO) associado com sais de Ca^{2+} (nitrato ou cloreto) com a finalidade de potencializar seu efeito coagulante. Este método de tratamento foi combinado com a técnica eletroquímica a partir do uso de um eletrodo de diamante dopado com boro em reator de fluxo. A finalidade principal dos tratamentos investigados foi a de avaliar a possibilidade de reutilização da água tratada na produção de uma nova tinta. O tratamento do resíduo foi avaliado em termos de turbidez, DFZ (cor), teor de sólidos totais, demanda química de oxigênio (DQO), biotoxicidade e testes microbiológicos. As melhores condições para coagulação foram obtidas em pH 6,5 e com dosagem do coagulante (50 g/L de MO) de 80 mL para cada 1,0 L de resíduo (80 mL/L). A concentração otimizada de Ca^{2+} incorporada ao coagulante foi de 0,125 mol/L. A possibilidade do tratamento, evidenciada a partir da reutilização da água tratada para a produção de uma nova tinta (feita pela empresa fornecedora do resíduo), mostrou-se de qualidade compatível com a água utilizada pela empresa (água da torneira) apenas quando o tratamento foi realizado utilizando extrato aquoso de MO em associação com sal de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Para o tratamento eletroquímico empregou-se a densidade de corrente limite de (35 mA/cm²) e um tempo de eletrólise de 90 min. Ensaios de biotoxicidade (*Artemia Salina*) mostraram que a mortalidade dos microcrustáceos foi reduzida de 100% (efluente bruto) para apenas 11% e que 85% da carga orgânica do efluente foi eliminada ao final do processo de eletrólise. Além disso, testes microbiológicos mostraram que a quantidade de mesófilos diminuiu em mais de seis ordens de grandeza e nenhuma colônia de coliformes termotolerantes foi formada.

Palavras chave: Moringa oleífera, Reuso de água, Coagulante natural, Tratamento Eletroquímico, Eletrodo de Diamante, Qualidade de água.

ABSTRACT

Treatment of a real paint industry wastewater using a natural chemical coagulant based on *Moringa oleifera* (MO) seeds associated with Ca^{2+} salts (nitrate or chloride) in order to potentiate its coagulating effect. This method of treatment was combined with the electrochemical technique from the use of a boron doped diamond electrode in a flow reactor. The main purpose of the treatments investigated was to evaluate the possibility of reuse of treated water in the production of a new paint. The treatment of the residue was evaluated by its turbidity, DFZ (color), total solids content, chemical oxygen demand (COD), biotoxicity and microbiological tests. The optimum conditions for coagulation were obtained at pH 6.5 and with coagulant dosage (50 g/L of MO) of 80 mL for each 1.0 L of residue (80 mL/L). The optimum concentration of Ca^{2+} incorporated into the coagulant was 0.125 mol/L. The viability of the treatment, evidenced by the reuse of the treated water for the production of a new paint (made by the company supplying the waste), showed compatible quality with the water used by the company (tap water) only when the treatment was carried out using MO aqueous extract in association with $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ salt. For the electrochemical treatment, the limit current density of (35 mA/cm²) and an electrolysis time of 90 min were used. Bio-toxicity assays (*A. Salina*) showed that the mortality of micro crustaceans was reduced from 100% (raw effluent) to only 11% and that 85% of the effluent organic load was eliminated at the end of the electrolysis process. In addition, microbiological assays showed that the amount of mesophiles decreased by more than six orders of magnitude and no thermotolerant coliform colony was formed.

Key words: *Moringa oleifera*, Water reuse, Natural coagulant, Electrochemical treatment, Diamond electrode, Water quality.

LISTAS DE TABELAS

Tabela 1. Composição elementar da semente triturada de MO utilizada neste trabalho.....	24
Tabela 2. Características do resíduo industrial de tintas.....	26
Tabela 3. Resultados obtidos dos parâmetros avaliados após a etapa de coagulação usando a EAMO/Ca ²⁺ (Cl ⁻ e NO ₃ ⁻) sob condição otimizada (pH 6,5 e 80 mL/L).....	41
Tabela 4. Comparação entre a qualidade das tintas produzidas com água da torneira (Tinta comercial) e a partir da água tratada (reuso) utilizando a EAMO/Ca(NO ₃) ₂ , na dosagem do coagulante de 80 mL/L e pH = 6,5.	42
Tabela 5. Quantidade de microrganismos presentes no resíduo bruto antes e após o processo de coagulação química (sob condição otimizada) utilizando o EAMO fortificado com Ca(NO ₃) ₂ e CaCl ₂ . Dosagem de coagulante = 80 mL/L e pH=6,5.....	43
Tabela 6. Identificação dos principais compostos intermediários voláteis presentes no efluente bruto, após a coagulação química (EAMO/Ca(NO ₃) ₂) e após o tratamento eletroquímico.....	49

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Moringa oleífera: (a) árvore, (b) fruto e (c) semente. (PRITCHARD et al., 2010). 11
- Figura 2.** Sequência de preparo do EAMO. (a) Vagem, (b) Sementes com casca, (c) sementes trituradas e sementes sem a casca, (d) agitação e preparação do EAMO, (e) filtração do EAMO e (f) EAMO após a filtração. 25
- Figura 3.** Jar test utilizado para a etapa de coagulação..... 26
- Figura 4.** Fotografias do sistema experimental e do reator utilizado nas eletrólises do efluente. 28
- Figura 5.** Representação esquemática de: A) da fibra de SPME, e B) de adsorção na fibra. (SANTOS, 2015)..... 30
- Figura 6.** Representação esquemática do mecanismo de coagulação com cátion bivalente o Ca^{2+} e MO. Adaptado de OKUDA et al., 2001..... 36
- Figura 7.** DFZ e turbidez versus dosagem do EAMO (50 g/L) em pH 4,5 (a e c) e pH 5,5 (b e d) para diferentes concentrações de Ca^{2+} incorporadas ao EAMO: (I) 0,125 mol/L, (II) 0,25 mol/L, (III) 0,50 mol/L, (IV) 0,75 mol/L, (V) 1,0 mol/L (sem MO) e (VI) sem Ca^{2+} (apenas EAMO)..... 37
- Figura 8.** DFZ e turbidez versus dosagem do EAMO (50 g/L) em pH 6,5 (a e c) e pH 7,5 (b e d) para diferentes concentrações de Ca^{2+} incorporadas ao EAMO: (I) 0,125 mol/L, (II) 0,25 mol/L, (III) 0,50 mol/L, (IV) 0,75 mol/L, (V) 1,0 mol/L (sem MO) e (VI) sem Ca^{2+} (apenas EAMO)..... 38
- Figura 9.** Fotografia do efluente tratado por coagulação química (a) e sob condição otimizada (dosagem do EAMO de 80 mL/L, $[\text{Ca}^{2+}] = 0,125 \text{ mol/L}$ e $\text{pH} = 6,5$) (a) e do resíduo bruto (b). 40
- Figura 10.** DQO normalizada em função do tempo para degradação eletroquímica ($i = 35 \text{ mA/cm}^2$ e $\text{pH} = 6,5$) do efluente realizado após tratamento de coagulação usando (●)EAMO/ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ e (■) EAMO/ CaCl_2 . $\text{pH} = 6,5$ e $[\text{DQO}]_0 = 915 \text{ mg / L}$ 44
- Figura 11.** Logaritmo natural da concentração normalizada da DQO x tempo para eletrólises realizadas após a coagulação química pelo uso de (■) EAMO/ CaCl_2 e (●) EAMO/ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. $i = 35 \text{ mA/cm}^2$ 45
- Figura 12.** Biotoxicidade versus tempo obtido durante as eletrólises ($i = 35 \text{ mA/cm}^2$, $t = 90 \text{ min}$ e $\text{pH} = 6,5$) realizados após processos de coagulação

EAMO/Ca²⁺ (a partir de Ca(NO₃)₂ ou CaCl₂, ambos a 0,125 mol/L e dosagem do coagulante de 80 mL/L)..... 46

Figura 13. Cromatogramas de CG-EM para a identificação de compostos voláteis nas águas residuais. (a) Resíduo bruto, (b) após a etapa de coagulação, (c) no tratamento eletroquímico no final de 90 min, (d) o branco da fibra. 48

Lista de Siglas

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio

DQO – Demanda Química de Oxigênio

TDS – Teor de sólidos dissolvidos

ST – Sólidos totais

COT – Carbono orgânico total

DDB – Diamante Dopado com Boro

MO – Moringa oleífera

CT – Coliformes Termotolerantes

POA – Processos oxidativos avançados

OH – Radical hidroxila

EAMO – Extrato aquoso de moringa oleífera

RDO – Reação de desprendimento do oxigênio

NMP – Número mais provável

Sumário

CAPÍTULO 1.....	1
1. INTRODUÇÃO.....	2
1.1. Indústria de produção de tintas	8
1.2. Coagulação química.....	9
1.3. Moringa oleífera	11
1.4. Tratamento Eletroquímico	13
1.5. Eletrodo de diamante dopado com boro (DDB).....	16
1.6. Justificativa	19
CAPÍTULO 2.....	21
2. OBJETIVOS.....	22
2.1. Objetivos gerais.....	22
2.2. Objetivos específicos.....	22
CAPÍTULO 3.....	23
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	24
3.1. Reagentes químicos e Moringa oleífera.....	24
3.2. Efluente Bruto e métodos de tratamento	25
3.3 Ensaio de toxicidade e microbiológicos.....	31
3.4. Análises de Qualidade das Tintas produzidas com água tratada.....	32
CAPÍTULO 4.....	34
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
4.1. Considerações Finais	50
CAPÍTULO 5	52
5. CONCLUSÕES	53
CAPÍTULO 6	54
6. REFERÊNCIAS	55

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

Os recursos hídricos nas últimas décadas têm despertado a atenção da comunidade mundial, devido ao comprometimento tanto com a quantidade da água que com o passar do tempo vem diminuindo devido ao crescimento populacional e a contaminação dos corpos d'águas, como com a qualidade de água. Assim, mais de um terço do planeta vem se encontrando em uma situação de escassez quantitativa e qualitativa de água, tornando necessária a implementação de ações visando a máxima preservação do meio ambiente (BRITO, 1999; ALI et al., 2011).

O Brasil é considerado um dos países que mais dispõe de água doce no mundo. Entretanto, os problemas de escassez da água vêm tornando-se presente em todas as regiões do país, principalmente em períodos de estiagem. De acordo com a Agência Nacional de Águas (ANA), existe um cenário preocupante de escassez de água na maioria dos estados brasileiros. Dependendo da região, os problemas envolvidos incluem o excesso do uso da água para irrigação, alto consumo e grande carga de esgoto, crescimento populacional e industrial e a seca causada pela falta da chuva.

O Centro-Oeste é um dos principais centros dispersores de água no território brasileiro e possui o cerrado como vegetação predominante. No sentido de evitar a falta de água para o abastecimento do município de Catalão-GO, no ano de 2016 a Superintendência Municipal de Água e Esgotos (SAE) do município propôs um rodízio de água em função do baixo nível de água que o ribeirão que abastece a cidade se encontrava. Dessa forma na tentativa de melhorar a qualidade da água, os órgãos fiscalizadores estabelecem normas e Leis Ambientais mais restritivas, principalmente para os despejos de efluentes industriais. A indústria, por exemplo, gasta uma enorme quantidade de água a qual não retorna para a população com qualidade de potabilidade e sim contaminada pelos seus despejos.

As indústrias de tintas, têxteis, de papel e plástico utilizam pigmentos ou corantes para tingir seus produtos. Devido a esse processo, um volume substancial de água é gasto, é gerando-se uma quantidade de água residual bastante colorida. Ainda que a presença desses despejos industriais seja pequena, a quantidade de cor é altamente visível e indesejável (CRINI, 2005).

A indústria têxtil é uma das maiores consumidoras de água do planeta. Para se ter uma ideia, este setor industrial gasta em torno de 120 L a 180 L por cada metro quadrado de tecido processado. Além disso, os efluentes contendo pigmentos possuem uma composição complexa, pois as tintas e corantes que estão presentes são hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos, provenientes dos solventes e corantes orgânicos. Além disso, também podem possuir íons de metais pesados de pigmentos inorgânicos, quais podem permanecer nos efluentes industriais além de apresentar características com toxicidade alta para o recurso hídrico (KÜLZER & RODRIGUES, 2016).

Durante os últimos anos, as tintas à base de solvente vêm sendo substituídas por tintas à base aquosa, devido à preocupação em reduzir a quantidade de emissões de compostos orgânicos voláteis. Essas tintas possuem nanopartículas acrílicas ou estireno-acrílicas, ou seja, contém pigmentos e outros aditivos e uma pequena quantidade de solvente para ajudar em sua viscosidade (GIOVANETI, 2012). A problemática maior dessa classe de resíduo industrial reside no fato de que, esses materiais descarregados juntamente com o esgoto doméstico em estações de tratamento de água. No entanto, os métodos convencionais para o tratamento desse tipo de efluente de tintas e também para indústria têxtil, tais como o método de tratamento biológico, são geralmente ineficazes para a degradação das nanopartículas e não influenciam significativamente a remoção de carbono e de compostos com nitrogênio (NOBRE, 2012).

Existem vários métodos propondo um tratamento para esses efluentes, tais como a, **nanofiltração** (DASGUPTA et al., 2015; HASSANZADEH et al., 2017), **processos oxidativos avançados** (CHAVACO et al., 2017; EBRAHIEM et al., 2017; GILPAVAS et al., 2017; RODRIGUES et al., 2014), **métodos eletroquímicos** (KÖRBAHTI et al., 2007; KÖRBAHTI & TANYOLAÇ, 2009; LABIADH et al., 2016; DA SILVA et al., 2016), **coagulação/eletrocoagulação** (AOUDJ et al., 2010; AKYOL, 2012; NAJE et al., 2016; MOUNTASSIR et al., 2015; MENKITI & EJIMOFOR, 2016; ABOULHASSAN et al., 2006; DA SILVA et al., 2016).

DASGUPTA et al. (2015), realizaram um estudo onde foi investigado um tratamento por coagulação juntamente com a nanofiltração para a remoção de

espécies tóxicas de Cr(VI) em influentes industriais, utilizando um pré-tratamento por coagulação com hexadecahidrato de sulfato de alumínio. Na etapa de nanofiltração utilizaram-se duas membranas (NF1 e NF3), as quais demonstram bons resultados com relação a diminuição dos valores de Demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), teor de sólidos dissolvidos (TDS) e sólidos totais (TS).

HASSANZADEH et al. (2017) utilizaram um coagulante químico (FeSO_4 pH - 6), juntamente com o processo de nanofiltração quimicamente assistida (NF), usando um filtro comercial nanofílico de poliamida (TFC) para reduzir os valores de DQO e turbidez de um efluente real têxtil. Os resultados mostraram melhores condições para o processo utilizando um pré-tratamento (coagulação) em pH - 8, e concentração de FeSO_4 - de 600 mg/L. Para o processo de (NF), a remoção de DQO reduziu cerca de 90%, mostrando assim que nas condições otimizadas obteve-se eficiência para o tratamento desse resíduo.

Os processos oxidativos avançados vêm sendo bastante estudados para o tratamento de resíduos industriais com um alto poder recalcitrante. Por exemplo, CHAVACO, ARCOS e PRATO-GARCIA (2017) avaliaram os processos Fenton e Foto-Fenton como uma alternativa para tratar águas residuais para degradação de corantes. Para o processo Fenton (com 15% de H_2O_2) as reduções da DQO e carbono orgânico total (COT), foram de 37% e 16% respectivamente. Utilizando-se o processo foto-Fenton por radiação solar o resultado mostrou descoloração de 97%.

EBRAHIEM et al. 2017 avaliaram a aplicação da técnica de processos oxidativos avançados utilizando reação de Fenton para remoção de compostos orgânicos presentes nas águas residuais. Sob condições otimizadas para a reação de Fenton, uma remoção de DQO de 95% foi atingida em 40 min de reação.

GILPAVAS et al. 2017 realizaram um estudo de tratamento para águas residuais utilizando a técnica química (coagulação-floculação), em conjugação com processos oxidativos avançados (Fenton e foto-Fenton). Na etapa de coagulação foi utilizado o $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ como coagulante o qual remove

cerca de 98% de turbidez e 48% da DQO. A combinação das técnicas permitiu a remoção de até 87% de DQO em 90 min.

RODRIGUES et al. (2014) estudaram as remoções de cor e matéria orgânica de águas residuais de tingimento de acrílico, algodão e poliéster por meio da oxidação biológica em um reator de lote sequencial e por integração da reação de Foto-Fenton. Ao final do processo a remoção de matéria orgânica (DQO) foi de 95%, e a da cor quase completa (>99%).

Os métodos eletroquímicos têm sido apontados como uma alternativa viável para o tratamento de resíduos de tintas à base de água. KÖRBAHTI et al. (2007) utilizando eletrodos de carbono encontraram que para a degradação de um resíduo industrial de tinta os valores de DQO, cor e turbidez puderam ser reduzidos em 65%, 98% e 96%, respectivamente.

KÖRBAHTI & TANYOLAÇ (2009) investigaram a degradação de uma tinta comercial diluída com água em um reator tubular contínuo construído a partir de um tubo de aço inoxidável com um ânodo de carbono cilíndrico a remoção de DQO, cor e turbidez foram de 44,3, 86,2 e 87,1%, respectivamente, após 6 h de reação a um pH de 7,33.

LABIADH et al. (2016) investigaram as propriedades eletrocatalíticas dos ânodos de óxido terciário (Ti/Ru/SnO₂ – DSA), dióxidos de chumbo (PbO₂) e o diamante dopado com boro (DDB), para a degradação do corante Methyl Orange. Os resultados mostraram que a carga orgânica da solução foi reduzida em 60, 79 e 96%, para os anodos de DSA[®], PbO₂ e DDB, respectivamente. Assim, a utilização dos eletrodos de DDB e PbO₂ pode ser considerada mais adequada para a degradação de resíduos de substâncias com um alto poder recalcitrante.

O processo de eletrocoagulação tem sido considerado um método eficiente para o tratamento de efluentes industriais principalmente de indústrias têxteis. Neste processo, o agente coagulante é formado a partir da oxidação de eletrodos (geralmente Fe ou Al) fazendo com as espécies metálicas oxidadas difundam para o seio da solução, onde são então formadas as espécies responsáveis pelo processo de coagulação. Por exemplo, AOUDJ et al. (2010) aplicaram a eletrocoagulação para remoção da cor em solução com corante Direct Red 81, avaliando o tempo de eletrólise, densidade de corrente, pH

inicial e distância entre eletrodos. Sob condições otimizadas, a remoção de cor foi de 98%.

AKYOL (2012) investigou o tratamento de águas residuais de fabricação de tintas por meio da eletrocoagulação, utilizando eletrodo (Al ou Fe). A remoção de DQO e COT foram de 93 e 88% para o Fe e 94 e 89% para o Al nas condições otimizadas de 35 A/m², 15 min e pH 6,95. O desempenho utilizando o eletrodo de Al foi melhor do que o eletrodo de Fe em termos de eficiência de remoção e custo operacional.

NAJE et al. (2016) investigaram o tratamento de águas residuais de indústrias têxteis em um reator de eletrocoagulação avaliando os parâmetros operacionais de velocidade de rotação, densidade de corrente, tempo de operação, pH, temperatura e distância entre os eletrodos, na eficiência de remoção dos poluentes. Sob condições otimizadas, a eficiência de remoção da DQO, DBO e TSS, turbidez e cor foram 97, 95, 98, 96 e 98%, respectivamente, em 10 min. Além disso, o fenol presente no resíduo foi praticamente removido (99,99%).

MOUNTASSIR et al. (2015) realizaram um estudo para o pré-tratamento de efluentes sintéticos (assim chamado pelos autores) com uma célula de eletrocoagulação com eletrodo de alumínio acoplada à técnica de adsorção usando partículas de argila. Os resultados mostraram que a técnica acoplada resultou em uma remoção de cor e DQO de 98,5, 52,6%, respectivamente a uma densidade de corrente 47 A/m², em um tempo de 6 min.

A coagulação também é bastante utilizada para o tratamento de efluentes de tintas. MENKITI & EJIMOFOR (2016) estudaram o processo de coagulação utilizando o extrato de casca de *Azatinioidea* como um pré-tratamento com o objetivo de remover as partículas que estão suspensas. Os resultados indicaram que a redução de sólidos suspenso foi de até 99% em pH 4, a uma dosagem de coagulante de 4 g/L, tempo de 30 min e temperatura de 45 °C. O processo mostrou que os efluentes de tinta podem ser submetidos a esse tratamento a partir do uso de um coagulante de origem natural como etapa de pré-tratamento.

ABOULHASSAN et al. (2006) investigaram o processo de coagulação química com o cloreto de ferro seguido da adição posterior de diversos floculantes para avaliar a eficiência do processo na remoção de compostos

orgânicos bem como da cor de resíduos de indústria de tintas. De acordo com o estudo, a adição sequencial do cloreto de ferro com o Polysep 3000 (floculante catiônico) e Praestol 2515 (floculante aniônico) configura-se como a combinação mais adequada para o tratamento das águas residuais da indústria de tintas. A adição sequencial dos aditivos aumentou a remoção de poluentes, resultando na remoção de 91% de DQO e de 99% da cor.

De acordo com os trabalhos descritos, muitos deles exploram e investigam métodos para o tratamento de efluentes, porém poucos estudam técnicas para o tratamento de resíduo de indústria de tintas. Além disso, ainda que os trabalhos investigados melhorem a qualidade final do efluente, ao final do processo, na maioria dos casos, eles não se encontram em condições de atender as normas para o descarte. Outro fato importante a ser mencionado é a falta de abordagem sobre propostas para reutilização da água residual tratada. Do ponto de vista ambiental, o reuso da água residual de indústria de tinta após tratada, por exemplo, na fabricação de uma nova tinta, reduz não somente o impacto ambiental causado por seu descarte inadequado, mas também os custos de produção.

Importante ressaltar também a ausência de propostas quanto à combinação de diferentes técnicas de tratamento com a finalidade de melhorar ainda mais a qualidade do efluente ao final dos processos, dada a natureza complexa dos resíduos industriais reais.

Recentemente, nosso grupo de pesquisa (DA SILVA et al., 2016) investigou o tratamento de águas residuais de indústria de tinta utilizando-se processo de coagulação química ($Al_2(SO_4)_3$) combinado como uma etapa de tratamento ao processo eletroquímico (eletrodo DDB). Sob condições otimizadas para ambos os processos (coagulação e eletroquímico) toda a carga orgânica foi mineralizada e os valores de alcalinidade, dureza e turbidez apresentaram-se dentro do limite de qualidade da água para a utilização urbana. Além disso, o odor foi totalmente eliminado e a toxicidade reduziu de 100% de mortalidade da *A. Salina* para apenas 15%. Ainda no referido trabalho, a proposta de reutilizar o efluente na produção de uma nova tinta também foi investigada após a etapa de coagulação química e após os processos combinados). Foi verificado que a tinta produzida com a água residual após o tratamento de coagulação apresenta-se com qualidade igual à

de uma tinta produzida pela água de abastecimento da empresa (água de torneira), mesmo após passar alguns meses fechada, não apresentando assim nenhum sinal de biodeterioração.

1.1. Indústria de produção de tintas

A tinta possui uma composição líquida com viscosidade, pigmentos dispersos no líquido, formando assim, uma película fina e aderente no substrato, com a finalidade de proteger e embelezar as superfícies. As tintas são produtos fundamentais para a pintura de diversos itens e também voltadas para a construção civil. Sua produção, no Brasil supera a marca de um bilhão de litros de tintas anualmente (ABRAFATI, 2016). Estima-se que cerca de 400 indústrias operam atualmente no país, e dentre elas, apenas os dez maiores fabricantes respondem por 75% do total de vendas (YAMANAKA et al., 2006; ABRAFATI, 2016).

No mercado existe uma grande variedade de tipos de tintas as quais são classificadas de acordo com a qualidade de pigmentos, resinas e formulações. O avanço tecnológico possibilitou a fabricação de produtos inovadores a partir de técnicas especiais capazes de aprimorar a qualidade das tintas em parâmetros tais como a redução da absorção de água, melhora em aspectos de higiene, resistência à abrasão, resistência ao crescimento de fungos, conforto térmico (CUNHA, 2011).

De acordo com a Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas (ABRAFATI, 2016), o Brasil é um dos seis maiores mercados mundiais no setor de tintas, com empresas nacionais detentoras de alta tecnologia com um faturamento líquido no ano de 2016 de R\$11,835 bilhões. Neste ano (2016), o volume produzido chegou a 1,506 bilhão de litros, e as exportações e importações renderam US\$ 133 milhões (excluindo tintas gráficas). Dessa forma, o setor industrial de fabricação de tintas destaca-se pela grande produção do produto e, por esse motivo, também é responsável pela geração de grandes volumes dessa classe de efluentes.

Produzir toda essa variedade de produtos pode gerar grandes impactos ambientais, devido ao fato das matérias primas terem propriedades tóxicas e corrosivas. Além disso, essas águas residuais de tintas apresentam elevada

toxicidade, turbidez, cor e odor forte. Nesse sentido, dada sua composição bastante complexa, os métodos convencionais de tratamento, de um modo geral, não tem demonstrado serem efetivos para obtenção de qualidade de água para descarte compatível com a legislação brasileira. O desafio, portanto, reside no fato de desenvolver um método de tratamento (ou um conjunto de métodos) que seja eficiente e ao mesmo tempo viável, visando não somente a qualidade necessária para o descarte da água tratada, mas, principalmente, uma proposta para seu reuso dada a realidade de escassez de água atual. A seguir, são descritas duas técnicas importantes e que têm satisfeito os pré-requisitos descritos anteriormente, a saber, coagulação química e processos eletrolíticos.

1.2. Coagulação química

A coagulação é um processo que acontece por meio de ações físicas e químicas, entre o coagulante com a água e suas impurezas formando partículas coloidais e suspensas por um mecanismo geral que envolve (i) formação de espécies hidrolisadas entre o agente coagulante e a água com suas impurezas, (ii) formação de partículas coloidais e suspensas desestabilizadas e dispersas e (iii) agregação dessas partículas formando os flocos (DOS SANTOS et al., 2007).

De acordo com LIBÂNIO (2010), DI BERNARDO & DANTAS (2006), a coagulação é dependente do pH do meio, sendo resultante de dois fenômenos. O primeiro, a ação química, que consiste nas reações do coagulante com água e na formação de espécies hidrolisadas com carga positiva. O segundo a ação física, consiste no transporte das espécies hidrolisadas em contato com as impurezas presentes na água. Este processo é muito rápido, e pode variar desde décimos de segundo a cerca de 100 segundos, dependendo das demais características que influenciam no tratamento: pH, temperatura, condutividade elétrica, concentração de impurezas.

Na estação de tratamento de águas acontece durante a etapa de mistura rápida. Na etapa de coagulação espera-se remover especialmente a turbidez, matéria orgânica coloidal, substâncias tóxicas de origem orgânica e inorgânica, dentre outros. O processo de coagulação pode ocorrer segundo

quatro mecanismos diferentes: compressão da dupla camada, adsorção-desestabilização, varredura e formação de pontes (LIBÂNIO 2010; DI BERNARDO & DANTAS, 2006). Na compressão da dupla camada: ocorre o aumento da força iônica, onde o sistema coloidal é desestabilizado pela adição de íons de carga contrária à das partículas coloidais. No mecanismo de adsorção-desestabilização, também conhecido adsorção e neutralização de carga, ocorre a desestabilização de uma dispersão coloidal resultante da interação entre coagulante-colóide, coagulante-solvente e colóide solvente. No mecanismo por varredura há a formação de um floco de maior peso o que leva a uma sedimentação mais efetiva. No mecanismo por formação de pontes químicas utilizam-se polímeros de grandes cadeias moleculares, que servem de ponte entre a superfície e suas partículas.

Independente do mecanismo de coagulação, as condições químicas são essenciais para que o processo ocorra. A otimização de parâmetros tais como dosagem do coagulante, e pH bem como a escolha do coagulante adequado são fundamentais para obtenção de redução de turbidez e cor. (SANTOS, 2004).

Os agentes coagulantes podem ser de origem química, como o sulfato de alumínio ou o cloreto férrico, ou de origem natural, como a Moringa oleífera, quitosana e tanino. A principal vantagem em se utilizar coagulante de origem natural em comparação à coagulantes químicos se dá pela menor ou nenhuma toxicidade do material. Por exemplo, coagulantes químicos a base de alumínio têm sido relacionados com a doença de mal de Alzheimer em concentrações superiores a 200 µg/L (FERRARI et al., 2016; BHATTI et al., 2009).

HAMEED et al. (2016) estudaram a composição química no processo de coagulação utilizando o tanino como coagulante natural. Esse coagulante de origem natural mostrou uma eficiência na remoção de turbidez de águas residuais poluídas de 90%, bem como da DBO e DQO (ambas 60%). Segundo os autores, o coagulante natural empregado apresentou desempenho similar ao de um coagulante químico.

STRÖHER et al. (2013) investigaram o tratamento de efluente de indústria têxtil e avaliaram o desempenho de coagulantes naturais tanino e moringa. Parâmetros tais como cor, turbidez e DQO foram avaliados. A

utilização do coagulante tanino, sob condição otimizada, resultou na remoção de cor, turbidez e DQO de 95,2, 98,4 e 60,5%, respectivamente. Os resultados obtidos pelo uso da moringa mostraram reduções de cor e turbidez de 73,5e 78,6%, respectivamente. Além disso, um aumento de 12,4% na carga orgânica do efluente foi detectado, em função da presença da semente de moringa.

MIKOLA & TANSKANEN (2017) investigaram a eficiência da coagulação no tratamento de efluentes altamente contaminados por efluentes industriais, utilizando formiato de alumínio, cloreto de polialumínio e sulfato de alumínio utilizando três métodos de sedimentação, filtração e centrifugação. Melhores resultados foram observados para o formiato de alumínio o qual foi tão eficaz quanto os coagulantes químicos comerciais, além de apresentar vantagens por ser menos prejudicial por possuir um ânion biodegradável.

1.3. Moringa oleífera

A Moringa oleífera (MO), Figura 1, é originária do nordeste indiano e está amplamente distribuída em regiões predominantemente secas. Ela faz parte da família Moringaceae e é uma espécie perene, ou seja, que vive durante muitos anos. No Brasil pode ser encontrada em lugares de climas secos e começou a ficar conhecida desde o início do século passado, tornando-se, assim, uma planta tradicional (PRITCHARD et al., 2010; ARANTES, 2010).



Figura 1. Moringa oleífera: (a) árvore, (b) fruto e (c) semente (PRITCHARD et al., 2010).

A semente da MO apresenta importante papel na ação coagulante para a redução de turbidez e microrganismos das águas residuais. Sua atividade coagulante tem sido atribuída à presença de proteínas diméricas catiônicas de moléculas com um peso de aproximadamente 13 kDa, com o ponto isoelétrico entre 10 e 11 (NDABIGENGESERE & NARASIAH, 1998).

A extração das proteínas da MO pode ser realizada a partir de diversos tipos de solventes tais como água, éter, acetona, clorofórmio, hexano e metanol. Entretanto, a extração pela água é a que vem apresentando melhor eficiência (OKUDA et al., 1999, NDABIGENGESERE et al., 1995; ARANTES, 2010; PRITCHARD et al., 2010).

Por ser um coagulante natural, a utilização do MO apresenta-se mais vantajosa em relação aos sais de alumínio ou férricos, comumente usados em processos de coagulação química. NDABIGENGESERE & NARASIAH (1998) investigaram a carga orgânica residual deixada por substâncias orgânicas presentes na semente de MO tais como proteínas, carboidratos e lipídeos. Os autores apontam que ao final do processo, caso a carga orgânica seja elevada, o tratamento pode ser inviabilizado para o tratamento de grandes volumes. Por outro lado, se a carga orgânica residual não for elevada o processo torna-se possível uma vez que o extrato da semente é considerado biodegradável (NDABIGENGESERE & NARASIAH, 1998; ARANTES, 2010; PRITCHARD et al., 2010).

A atividade coagulante da MO pode ser potencializada pelo aumento da força iônica da solução no preparo do seu extrato. Essa melhoria na eficiência de extração é atribuída a um mecanismo conhecido como salting-out. Neste mecanismo, o aumento da força iônica favorece a solubilidade dos componentes ativos que a semente possui e, conseqüentemente, a atividade coagulante do extrato é aumentada (NDABIGENGESERE & NARASIAH, 1998; OKUDA et al., 2001).

CAMACHO et al. (2017) estudaram a eficiência da semente triturada de MO extraída com etanol e com o sal de NaCl para o tratamento de água para remoção de cianobactérias. As remoções de turbidez foram de 85% para águas de alta turbidez (30 - 60 NTU) com 50 g/L de MO para todos os métodos de extração. Para as águas de baixa turbidez (5 - 10 NTU) a remoção de turbidez

foi de aproximadamente 60%. Além desses resultados, a MO extraída com NaCl demonstrou capacidade para remover cerca de 50% da matéria orgânica presente na água.

PRASAD (2009) investigou a utilização da MO para remoção de cor de resíduo de água de lavanderia, avaliando o efeito da dosagem, pH e a concentração de sais. Sob condições otimizadas, a redução da cor atingiu 56% e 67% utilizando sais de NaCl e KCl, respectivamente.

LO MONACO et al. (2010) investigaram a eficiência do extrato aquoso de sementes de MO como agente coagulante, para a remoção de turbidez e coliformes de esgotos doméstico, de suinocultura e na água para o abastecimento público. Para a água de abastecimento público, a concentração do extrato de moringa foi de 0,4 g/L e apresentou uma remoção de turbidez de 98%. Para o esgoto doméstico a remoção foi de 35,3% para uma concentração de 0,04 g/L do extrato de MO. Para este resíduo a remoção de coliformes totais e termotolerantes foram de 95,6 e 94,3%, respectivamente. No caso da água de suinocultura, remoções de coliformes totais e termotolerantes foram de 96,5 e 94,8% respectivamente, para uma concentração de 0,8 g/L de extrato de MO.

CARVALHO et al. (2016) investigaram a eficiência de dois extratos salinos de MO para a remoção de *Microcystis aeruginosa*. As amostras foram geradas e enriquecidas com ácido húmico e *M. aeruginosa* para se obter uma turbidez de 25 UNT. Os extratos salinos eram compostos por NaCl ou CaCl₂ com as dosagens variando de 25 a 200 mg/L. A utilização do cloreto de cálcio a uma concentração de 50 mg/L com a MO demonstrou maior eficiência para a remoção de bactérias (78,9%). A comparação com outras soluções salinas mostrou que a utilização do sal de cálcio apresentou melhores resultados por este possuir dupla valência e permitir a formação de estruturas de rede.

1.4. Tratamento Eletroquímico

A técnica eletroquímica configura-se como uma ferramenta bastante poderosa para a realização de tratamento de efluentes, sejam eles orgânicos ou inorgânicos. Esta técnica possui capacidade para oxidar compostos orgânicos e está baseada na formação de espécies altamente oxidantes, as

quais são geradas a partir da oxidação do solvente (FREIRE et al., 2000; ANDRADE et al., 2009; PEREIRA et al., 2012).

Em particular, é considerada como um processo oxidativo avançado (POA) por envolver a formação de radicais hidroxila e tem sido extensivamente investigada para o tratamento de poluentes orgânicos e inorgânicos presentes em todos os tipos de efluentes (COMNINELLIS, 1994; BOCK & MACDOUGALL, 2006; BERTAZZOLI & PELEGRINI, 2002; PALMAS et al., 2007; KAPALKA et al., 2008; CIRÍACO et al., 2011; SANTOS et al., 2013; SOUZA, 2012; ZANIN et al., 2013; PANIZZA & CERISOLA, 2005; MARTÍNEZ-HUITLE & BRILLAS, 2009; PANIZZA & CERISOLA, 2009).

A oxidação eletroquímica oferece vantagens para a prevenção e solução de problemas ambientais por se tratar de um processo limpo, pois o elétron é o reagente principal deste processo. Além disso, este processo permite trabalhar em temperatura ambiente e, na maioria dos casos, com a adição de pequenas quantidades de reagente, a qual tem como objetivo adequar/conferir a condutividade elétrica da solução ao processo. É uma técnica com um custo operacional relativamente baixo, e de fácil operação, pois os principais parâmetros a serem controlados são basicamente corrente (I) e potencial (E) (COMNINELLIS, 1994; SANTOS et al., 2008; ANGLADA et al., 2009; ANDRADE et al., 2009; PEREIRA et al., 2012).

A degradação de compostos em meio aquoso ocorre via geração de espécies intermediárias, tal como o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) que é formado a partir da oxidação eletroquímica da água. Dependendo do material de eletrodo utilizado, esta espécie pode ficar fracamente adsorvida na superfície do eletrodo, promovendo majoritariamente a mineralização de substâncias orgânicas. A matéria orgânica presente em solução difunde do seio da solução para a interface eletrodo-solução onde os radicais estão presentes e, nesta região, se transforma majoritariamente em CO_2 e H_2O (COMNINELLIS, 1991; SOUZA, 2012).

Os materiais de eletrodos são de extrema importância no processo eletroquímico, e são conhecidos pelas denominações de anodos ativos ou inativos. Os anodos ativos são os que apresentam um baixo sobrepotencial para a reação de desprendimento de oxigênio (RDO) e são bons

eletrocatalisadores para esta reação. Anodos ativos geralmente apresentam baixo desempenho para oxidação de substâncias orgânicas justamente por utilizar grande parte da energia elétrica imposta no sistema para oxidar a água (e gerar O_2). Em outras palavras, as reações de oxidação da água e de substâncias orgânicas competem entre si, fazendo com que estes eletrodos obedeçam a um mecanismo de oxidação seletiva de substâncias orgânicas. Exemplos de matérias de eletrodo que seguem este mecanismo são os de grafite e óxidos à base de platina (MARTÍNEZ-HUITLE & BRILLAS, 2009; MARTÍNEZ-HUITLE & ANDRADE, 2011; COMNELLIS, 1994). Por outro lado, os anodos inativos (ou não ativos) apresentam um sobrepotencial para a RDO elevado, o que confere a eles baixa eficiência para eletrogeração de oxigênio a partir da oxidação da água. Ou seja, a competição entre a RDO e a oxidação de substâncias orgânicas é minimizada e, portanto, maiores eficiências para degradação de orgânicos são esperadas para este tipo de material de eletrodo. Alguns materiais que podem ser considerados como inativos são o óxido de estanho dopado com antimônio (SnO_2/Sb), o dióxido de chumbo (PbO_2) e o DDB (GUINEA et al., 2009; GARCIA-SEGURA et al., 2015; MARTÍNEZ-HUITLE & ANDRADE, 2011).

Portanto, para os anodos que apresentam um alto sobrepotencial para a RDO tais como o SnO_2 , PbO_2 e DDB, a mineralização completa de substâncias orgânicas é favorecida e, dessa forma, são considerados eletrodos ideais para o tratamento de águas residuais que contém substâncias orgânicas tóxicas. No entanto, apesar de inativos, os eletrodos de SnO_2 e PbO_2 apresentam alguns inconvenientes para aplicações envolvendo tratamento de efluentes com substâncias recalcitrantes tais como baixa vida útil para o primeiro e presença de chumbo (um material tóxico) no segundo. Por outro lado eletrodos de DDB, não apresentam materiais tóxicos na sua composição e o tempo de vida útil deles tem sido considerado bastante elevado em diversos meios de exposição (GANDINI et al., 2000).

ARAVIND et al. (2018) estudaram a eficiência de uma oxidação eletroquímica em efluentes têxteis (água de lavagem e efluente de tintura). A oxidação eletroquímica foi realizada em meio ácido ($pH = 2$), com a concentração de cloreto 2 g/L e uma densidade de corrente de 10 mA/cm^2 em

um fluxo de 50 mL/min. As análises para a oxidação eletroquímica resultaram para o efluente de lavagem a DQO e o COT de 96 e 68%, respectivamente.

MARTÍNEZ-HUITLE et al. (2012) realizaram o tratamento eletroquímico utilizando o DDB para a remoção da demanda química de oxigênio e a cor. A eliminação parcial da DQO e da cor para o tratamento desse resíduo de ETE da UFRN, foi aplicado variando-se a densidade de corrente (20-60 mA/cm²). Quando foi adicionado Na₂SO₄ a eficiência do processo foi melhorada conseguindo obter melhores resultados na degradação eletroquímica. Para este tipo de efluente, o tratamento eletroquímico pode ser utilizado com uma etapa de pré-tratamento ou até mesmo como acoplado ao tratamento biológico podendo assim, diminuir o tempo do processo.

SOLANO (2011) estudou o tratamento eletroquímico no tratamento de efluentes sintéticos (vermelho de metila e azul de novacron) utilizando anodos de DDB e platina (Ti/Pt) para a eliminação completa dos corantes. A investigação para a remoção de cor e de DQO para esse efluente foi adequada, pois a eliminação da cor e a redução da DQO foram conseguidas. O consumo de energia durante a oxidação eletroquímica (40 mA/cm²) das soluções sintéticas do vermelho de metila foram de 42 kWh m⁻³ e 14 kWh m⁻³ para as temperaturas de 25 e 40 °C, respectivamente. Para o azul de novacron (40 mA/cm²) o consumo passou de 18 a 14 kWh m⁻³ para as temperaturas de 25 e 40 °C, respectivamente.

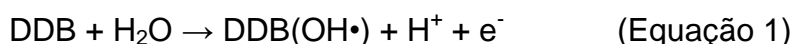
SALA & GUTIÉRREZ-BOUZAN (2014) analisaram a descoloração de efluentes de tingimentos que contêm corantes e sais por meio do processo eletroquímico, visando-se a descoloração e a reutilização desse efluente industrial. Os métodos que foram realizados para o tratamento eletroquímico consistiram de: i) acidificação e um passo de separação para remover os íons de carbonato, e ii) acidificação efetuada antes de iniciar o tratamento eletroquímico, gerando o CO₂. No processo otimizado a reutilização desse efluente de tingimento foi possível resultando na redução de 70% do consumo de água.

1.5. Eletrodo de diamante dopado com boro (DDB)

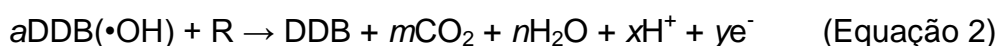
O Diamante Dopado com Boro (DDB) possui um filme de diamante sintético e modificado pela dopagem com diferentes tipos de dopantes sendo que o mais utilizado é o boro. Trata-se de um eletrodo inovador que surgiu durante a década de 1990 e é caracterizado pela sua reatividade para oxidação orgânica e o uso eficiente de energia, ou seja, um anodo que possui alto poder de oxidação (BARROS et al., 2005; CARVALHO, 2007).

Nos últimos anos o DDB tem demonstrado ser um excelente material de eletrodo tanto para determinações eletroanalíticas de, por exemplo, fármacos e edulcorantes (BATISTA et al., 2010) como para degradação de poluentes orgânicos aquosos (PANIZZA & CERISOLLA, 2009; GUINEA et al., 2009; GARCIA-SEGURA et al., 2015; MARTÍNEZ-HUITLE & ANDRADE, 2011; DE AMORIM et al., 2013; DE AMORIM et al., 2014; DA SILVA et al., 2016).

O bom desempenho observado para eletrodos de DDB para a oxidação/mineralização de poluentes orgânicos se dá, fundamentalmente, pelo alto sobrepotencial para a reação de desprendimento de oxigênio, tal como já citado anteriormente. A reação inicial corresponde à oxidação de moléculas de água que levam a formação do radical hidroxila, conforme a Equação 1 (FLOX et al., 2005; CÃNIZARES et al., 2004; MORÃO et al., 2004; CODOGNOTO et al., 2003):



Para eletrodos não ativos, tal como o DDB, a superfície do anodo interage tão fracamente com $\text{OH}\cdot$ que permite a reação direta dos compostos orgânicos, produzindo CO_2 e H_2O , ocorrendo a mineralização completa, tal como representado pela Equação 2.



onde R é um composto orgânico com m átomos de carbono e sem qualquer heteroátomo, o qual necessita de $a (= 2m + n)$ átomos de oxigênio para ser totalmente mineralizado à CO_2 .

Além disso, esse eletrodo também possui mais características como ampla janela de potencial em meio aquoso, extraordinária estabilidade

morfológica mesmo em altas temperaturas e fraca adsorção de moléculas polares (ANDRADE et al., 2009).

Diante de todas estas características, o DDB é um material bastante promissor para a degradação de poluentes orgânicos, pois promove a mineralização completa de substâncias orgânicas tóxicas por meio da geração de radicais hidroxila, tornando possível seu uso em aplicações ambientais que apresentem maior dificuldade de tratamento e, portanto, maior risco de contaminação ao ecossistema, alguns trabalhos são citados abaixo utilizando o DDB para a degradação de poluentes orgânicos.

COTILLAS et al. (2018) investigaram a remoção do corante Red MX-5B na oxidação eletroquímica utilizando o anodo DDB e analisando o efeito da densidade da corrente, o fluxo, o pH e o eletrólito suporte utilizado na degradação eletroquímica. Remoção completa do corante ocorreu em cerca de 240 min, devido à geração de $\bullet\text{OH}$ que reagem com a matéria orgânica presente na água residual.

SALAZAR et al. (2018) estudaram a eficiência da oxidação eletroquímica (DDB) do corante de indústria têxtil Yellow 3 (DY3) em soluções aquosas, aplicando diferentes densidades de corrente (40 e 60 mA/cm²) a 40 °C, utilizando dois tipos de eletrólito suporte (Na₂SO₄ e NaCl a 50 mmol/L), em diferentes pHs (2, 3, 7 e 10). Os resultados mostraram que a cinética do processo foi mais rápida utilizando o Na₂SO₄ como eletrólito suporte. Ao final do processo cerca de 90% do COT foi removido e toda a cor foi removida.

ZOU et al. (2017) analisaram a oxidação eletroquímica (DDB) de águas residuais de indústria têxtil, utilizando NaCl como eletrólito suporte e variando-se a densidade de corrente e o pH. Nesse estudo analisou-se a cinética da reação por meio da oxidação indireta promovida por oxidantes fortes eletrogerados. De acordo com os experimentos realizados, ao final de 3 h de eletrólise foi possível remover toda a carga orgânica desse efluente e o consumo específico de energia foi de 12 kWhm⁻³.

GUENFOU et al. (2014) estudaram a degradação eletroquímica do corante verde malaquita (MG) que é encontrado em todo o mundo principalmente em indústria de piscicultura como fungicida. Há suspeitas sobre este corante ser genotóxico e carcinogênico apresentando riscos aos consumidores de peixes. A oxidação eletroquímica foi estudada com o eletrodo

de DDB investigando a densidade de corrente, pH e o eletrólito suporte. As condições otimizadas foram: densidade de corrente de 32 mA/cm^2 , $\text{pH} = 3$ e Na_2SO_4 como eletrólito suporte. Nessas condições as remoções da cor e da DQO foram de 98% (após 60 min de eletrólise) e 91% (após 180 min de eletrólise), respectivamente.

TSANTAKI et al. (2012) realizaram a oxidação eletroquímica em solução sintética contendo dezessete corantes e outros compostos inorgânicos bem como com um efluente real de tingimento com um eletrodo de DDB. Após 180 min de eletrólise houve completa remoção de cor e 85% de mineralização. Melhor desempenho foi atingido quando utilizou-se uma concentração elevada do eletrólito suporte (HClO_4) em pH mais baixos.

1.6. Justificativa

De acordo com a literatura verificada e descrita nesta dissertação, vários autores investigaram e estudaram métodos para tratamento de águas residuais com corantes e também sobre efluentes têxteis e de indústrias de tintas, no sentido de reduzir o impacto ambiental causado por esses resíduos ao meio ambiente. Entretanto, a maioria destes trabalhos foca apenas na proposição de métodos visando minimizar a poluição causada pelos resíduos tratados sem levar em conta a possibilidade de reuso da água tratada para algum fim.

Um dos métodos que podem ser utilizados como pré-tratamento de efluentes que contém grande quantidade de sólidos em suspensão é a etapa de coagulação química. Conforme descrito em seção anterior, vários trabalhos têm mostrado capacidade em remover sólidos em suspensão presentes nos mais diversos efluentes pelo uso de coagulantes químicos, principalmente aqueles à base de alumínio e ferro. Entretanto, dependendo da dosagem do coagulante químico adicionada ao efluente, ao final do processo o resíduo pode apresentar quantidade de coagulante suficiente para causar doenças em indivíduos que consomem a água tratada. Por exemplo, apesar de controverso, a literatura pertinente tem apontado que o consumo de águas com concentrações de Al^{3+} maiores que $200 \mu\text{g/L}$ está associado à doença de Mal de Alzheimer (BHATTI et al., 2009). Por outro lado, o uso de coagulantes naturais, tal como aqueles à base de *Moringa oleífera*, não possuem toxicidade

e, dependendo das condições e do efluente tratado, possui capacidades coagulantes semelhantes à dos coagulantes químicos.

A importância em se associar o método eletroquímico ao de coagulação se dá pela sua capacidade em degradar a matéria orgânica que está presente no efluente podendo tornar possível seu descarte em corpos receptores, tal como no esgoto doméstico.

Dessa forma, nesta dissertação estão descritos e discutidos os resultados obtidos a partir da investigação do tratamento de água residual usada na fabricação de tintas de uma indústria local utilizando o método de coagulação química (coagulação-floculação seguido por sedimentação) pelo uso de um coagulante natural (extrato aquoso de *Moringa oleífera* - EAMO), combinado com o método de degradação eletroquímica em sistema de fluxo utilizando um eletrodo de DDB. O objetivo central deste trabalho está baseado na obtenção de uma água tratada com qualidade suficiente para que possa ser reutilizada para a fabricação de uma nova tinta bem como para o descarte dessa água residual.

CAPÍTULO 2

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivos gerais

Realizar um estudo sistemático sobre o tratamento de efluente real de indústria de tintas pelo uso combinado da coagulação (empregando um coagulante natural - sementes de Moringa oleífera) e eletroquímico (eletrodo de DDB), avaliando a reutilização da água tratada na fabricação de uma nova tinta bem como seu descarte.

2.2. Objetivos específicos

- ✓ Otimização da faixa de pH de trabalho para o processo de coagulação química utilizando extrato aquoso de Moringa oleífera (EAMO);
- ✓ Otimização da dosagem do coagulante em associação com íons Ca^{2+} a partir dos sais de CaCl_2 e $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$;
- ✓ Análise e avaliação dos resultados obtidos em termos da qualidade da água (para reuso e/ou descarte) pelo uso do método de coagulação química, combinado ou não com o método eletroquímico.

CAPÍTULO 3

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes químicos e Moringa oleífera

Todos os produtos químicos, incluindo Na_2SO_4 (PA, Synth), $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (PA, ISO FAR), CaCl_2 (PA, Dinâmica) NaCl (PA, Synth) e NaOH (Synth), foram utilizados como recebidos.

As sementes Moringa oleífera MO, foram coletadas no verão de 2016 no município de Catalão-GO, e foram mantidas em suas vagens antes de serem usadas. Antes da preparação do extrato aquoso de moringa oleífera (EAMO), as sementes foram removidas das cascas e mantidas um forno a $60\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h, para eliminar quaisquer vestígios de água na sua composição. A Tabela 1 mostra a composição elementar da semente triturada MO usada neste trabalho, realizada pela técnica EDX (EDX – 7000, Shimadzu).

Tabela 1. Composição elementar da semente triturada de MO utilizada neste trabalho.

Elemento	%
Ca	72,3
Fe	15,1
Si	8,3
Ti	2,9
S	1,1
Outros	0,3

Em seguida, as sementes de MO foram trituradas usando um processador caseiro e 50 g da semente triturada foram adicionadas a 1,0 L de água deionizada (Milipore, Brasil). Esta solução foi agitada durante 30 min a 100 rpm e depois o EAMO foi filtrado por gravidade e armazenado a $4\text{ }^\circ\text{C}$. Durante 24 h antes da utilização. A Figura 2 mostra a sequência de preparo do EAMO descrita anteriormente em fotos.



Figura 2. Sequência de preparo do EAMO. (a) Vagem, (b) Sementes com casca, (c) sementes trituradas e sementes sem a casca, (d) agitação e preparação do EAMO, (e) filtração do EAMO e (f) EAMO após a filtração.

3.2 Efluente Bruto e métodos de tratamento

As águas residuais de fabricação de tintas foram coletadas diretamente do reservatório da indústria fabricante de tintas e utilizadas sem qualquer pré-tratamento. A fábrica de tintas (uma empresa de pequeno a médio porte) está localizada no município de Catalão-GO e produz cerca de 10 m^3 de efluente por mês. Para conservar suas características, o efluente coletado foi armazenado a $5 \text{ }^\circ\text{C}$. O resíduo apresentava uma forte cor vermelha e algumas das suas principais características estão descritas na Tabela 2.

Os testes de coagulação-floculação foram realizados em um equipamento Jarrest (Etik[®]) com seis cubas de 2 L (Figura 3). Uma velocidade de rotação de 100 rpm foi aplicada durante 1 min, seguido de mistura lenta durante 20 min a 40 rpm. No final dos ensaios, os flocos resultantes foram deixados em repouso durante 30 min para garantir a sedimentação. Diversos volumes do EAMO foram adicionados ao efluente bruto para obter a melhor dosagem (em mL/L) do coagulante. Para isso, análises dos parâmetros de turbidez (DLT-WV, marca Del Lab[®]), pH (GEHAKA[®], PG 1800), cor (coeficiente de absorção espectral DFZ, ISO 2011) e conteúdo total de sólidos dissolvidos (STD) foram realizadas. A análise de STD envolveu a liofilização criodessecagem de (Edwards) com 10 mL de amostras homogêneas, que

foram então pesadas e as massas resultantes foram convertidas em unidade de kg/m^3 .

Tabela 2. Características do resíduo industrial de tintas.

Parâmetros	Valores
Turbidez (NTU)	$>1200^a$
DFZ ^b (m^{-1})	$>300^a$
Cor aparente	Vermelho forte
DQO (mg/L)	1550
STD (kg/m^3)	56,7
Condutividade ($\mu\text{s/cm}$)	82
Odor	Muito forte
pH	7,5
Toxicidade (% Mortalidade Artemia Salina)	100
NMP ^c (por 100 mL)	-
-mesófilos	$\geq 1,0 \times 10^{10}$
-coliformes termotolerantes (CT)	$\geq 1,0 \times 10^6$

^aAcima do valor mensurável.

^bDFZ (A/l), onde A é a absorbância em 525 nm e l o caminho ótico da cubeta (em m^{-1}).

^cNúmero mais provável.

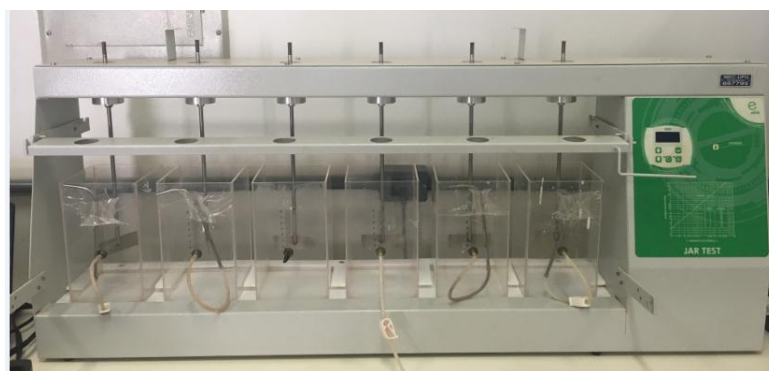


Figura 3. Jar test utilizado para a etapa de coagulação.

A fim de investigar o efeito da quantidade de Ca^{2+} adicionada ao EAMO no desempenho da coagulação, foram incorporadas diferentes concentrações de CaCl_2 no EAMO (50 g/L): i) 0,125 mol/L, ii) 0,25 mol/L, iii) 0,50 mol/L e iv) 0,75 mol/L e a variação do pH sendo: i) 4,5, ii) 5,5, iii) 6,5 e iv) 7,5, bem como

as dosagens utilizadas do EAMO/Ca²⁺(10, 20, 40, 60 e 80 mL/L). Neste caso, o termo “fortificado” deve ser adotado em função do cálcio já existir na composição da semente MO como elemento predominante, tal como especificado na Tabela 1. Então, diferentes volumes (10 mL, 20 mL, 40 mL, 60 mL e 80 mL) de cada extrato (i-iv) foram adicionados nas amostras de efluente (1,0 L) para obter a dosagem otimizada (em mL/L). Na condição otimizada, realizou-se um experimento usando Ca(NO₃)₂ para investigar o efeito do ânion sobre a qualidade da água tratada.

A legislação brasileira responsável pelo controle de lançamento de efluentes é o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Para o parâmetro da cor de efluentes, esta legislação emprega o método padrão de Pt-Co (escala Hazen), com o valor de 75 mg Pt/L. No entanto, este método apresenta algumas limitações pois a escala de cores varia desde um amarelo pálido até o marrom escuro, além de ser feita por comparação visual da amostra com uma solução de cloreto de cobalto e cloroplatinado de potássio. Assim, adotou-se nesse trabalho uma medição mais precisa tal como a que está presente na legislação ambiental da Alemanha (ISO 788/2011) para controle da cor de efluentes. Esta metodologia para a determinação de cor aparente é conhecido como parâmetro DFZ (*DurchsichtFarbZahl*). O valor do DFZ é obtido a partir do coeficiente de absorção espectral, sendo uma expressão da cor em termos de valor máximo de eliminação da cor em três comprimentos de onda do espectro da luz visível (436 nm, 525 nm e 620 nm). Cada um destes comprimentos de onda correspondem a uma concentração máxima de corante de 1,5 mg /L nas colorações de amarelo (436 nm), vermelho (525 nm) e azul (620 nm) (VISHNU, 2008; BELTRAME, 2006). Segundo a legislação alemã, os valores máximo permitidos para descarte segundo a cor são de 7 m⁻¹, 5 m⁻¹ e 3m⁻¹, para as cores amarelo, vermelho e azul, respectivamente. Para determinar o valor de DFZ utiliza-se a equação 3:

$$DFZ = \frac{A}{l} \quad (\text{Equação 3})$$

Onde A é a absorbância medida em $\lambda = 525$ nm (comprimento de onda estabelecido para a cor vermelha, segundo ISO 788/2011) e l é o caminho ótico da cubeta (em m). As alíquotas foram analisadas por um espectrofotômetro

(Varian) na região UV/Vis em cubetas de 10 mm de caminho ótico com o comprimento de onda de 525 nm, sendo esse comprimento empregado a tinta com a sua cor vermelha.

Após a determinação das melhores condições de coagulação para o tratamento, realizaram-se eletrólises ($V = 0,5$ L, fonte de alimentação Instrutherm[®] FA-3005) utilizando um reator eletroquímico do tipo filtro-prensa de único compartimento (Figura 4).

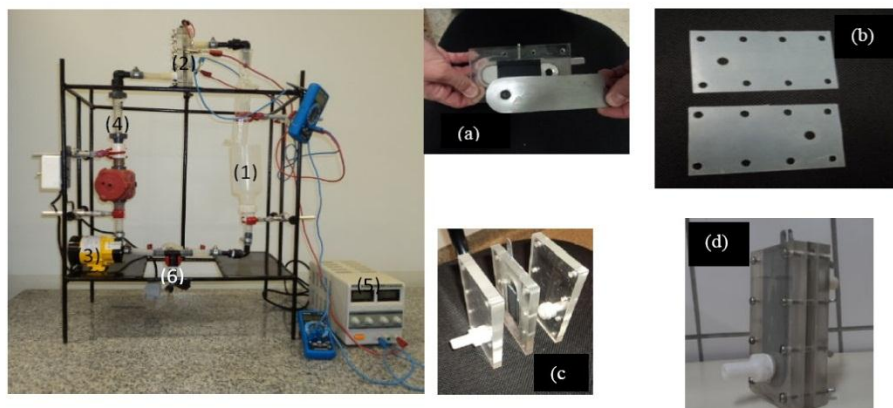


Figura 4. Fotografias do sistema experimental e do reator utilizado nas eletrólises do efluente.

De acordo com a Figura 4, o sistema é representando na seguinte forma: Reservatório do efluente (1), reator eletroquímico (2, a-d), bomba de arraste magnético (3), rotâmetro (4). A fonte de alimentação, Instrutherm[®] FA-3005 (5) fornecia corrente para o sistema. As alíquotas são retiradas pela torneira com o auxílio de um béquer (6). Além disso, o reator eletroquímico possui o eletrodo de trabalho em (a) que é o (Nb/DDB, $A = 36 \text{ cm}^2$) e possui dois catodos de aço inoxidável, em (b) são as mantas de silicone, colocadas em placas de acrílico do reator que evitam vazamentos, sendo que essas placas são justapostas (c), prensadas (d) utilizando porcas e parafusos. A distância entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo, medida com um paquímetro, era de 5,3 mm (DE AMORIM et al., 2014).

O sistema funciona sob um regime de fluxo contínuo e a vazão foi mantida em uma condição hidrodinâmica otimizada anteriormente (DE AMORIM et al., 2013) a 5,0 L/min. Foi adicionado sulfato de sódio ao efluente em quantidade suficiente para atingir concentração de 0,100 mol/L para melhorar a condutividade da solução. Um eletrodo de diamante dopado com

boro (Nb/DDB com um nível de dopagem de boro de 2000-4000 ppm) da Condias GmbH Conductive Diamond Products (Alemanha) foi usado como anodo (36 cm²). Este eletrodo foi produzido pela técnica de deposição química de vapor. Duas placas de aço inoxidável foram usadas como contra-eletrodos. A densidade de corrente aplicada nos tratamentos foi de 35 mA/cm², que é a densidade de corrente limite (i_{lim}) para este sistema a qual é determinada a partir da Equação 4 (DE AMORIM et al., 2013; DA SILVA et al., 2016). Sob esta condição, o processo eletroquímico é totalmente controlado por transporte de massa (difusão) e opera com velocidade máxima e menor custo energético.

$$I_{lim}(t) = nFAk_m C \quad (\text{Equação 4})$$

onde n é o número de elétrons envolvidos na reação, F a constante de Faraday (96485 C/mol), k_m o coeficiente de transporte de massa (3,1968x10⁵ m/s), A é a área do eletrodo (m²) e C a concentração de espécies eletroativas (mol/m³).

A importância de utilizar a corrente limite para os experimentos é que o processo mostra que sua velocidade de oxidação é limitada pelo transporte de massa da espécie que tendem a oxidar/reduzir na superfície do eletrodo. Para estas análises utilizou-se a densidade de corrente limite de 35 mA/cm², a qual foi determinada por meio da Demanda Química de Oxigênio (DQO) do efluente industrial após o tratamento por coagulação e de posse do coeficiente de transporte de massa (k_m) o qual foi obtido para o reator empregado neste estudo em trabalhos anteriores, com base na seguinte equação (DE AMORIM et al., 2013; CAÑIZARES et al., 2006; KAPALKA et al., 2008 e PEREIRA et al., 2012).

$$i_{lim}(t) = 4Fk_m DQO \quad (\text{Equação 5})$$

O consumo total de energia (CTE) necessária para remover 1 kg de DQO (kWH/kg (DQO)), foi calculado usando a equação:

$$CTE = \frac{t \times E \times I}{V \times \Delta DQO} \times 1000 \quad (\text{Equação 6})$$

Onde, t é o tempo de eletrólise (em h), E é o potencial de célula da eletrólise (em V), I a corrente aplicada durante a eletrólise (em A), V o volume do efluente (em L), e ΔDQO a variação de DQO (mg/L). Foi monitorada a cinética da reação pela quantidade de demanda química de oxigênio.

A cinética dos processos foi monitorada pela diminuição dos parâmetros de DQO onde utilizamos 2,5 mL de água destilada para a análise em branco, e 2,5 mL do efluente após a coagulação e o processo conjugados, sendo essas amostras transferidas para o forno digestor (Hach DR 2000) a 150°C por 2 h. Após, as medidas de absorvância foram feitas em um colorímetro portátil (Hach DR/890), no comprimento de onda de 600 nm.

Sob condições otimizadas dos processos de coagulação química e eletroquímica, o odor das águas residuais foi avaliado pela identificação de intermediários voláteis utilizando a técnica de espectroscopia de massa de cromatografia gasosa (GC-MS) (analisador Agilent GC-MS, 7820A GC System) após adsorção em uma fibra SPME de poliacrilato (Sigma -Aldrich, EUA) usando a técnica do headspace. Este método foi recentemente desenvolvido pelo nosso grupo de pesquisa e baseia-se na utilização de sílica fundida e recoberta com material poroso, onde os compostos voláteis ficam retidos nessa fibra tal como representado na Figura 5.

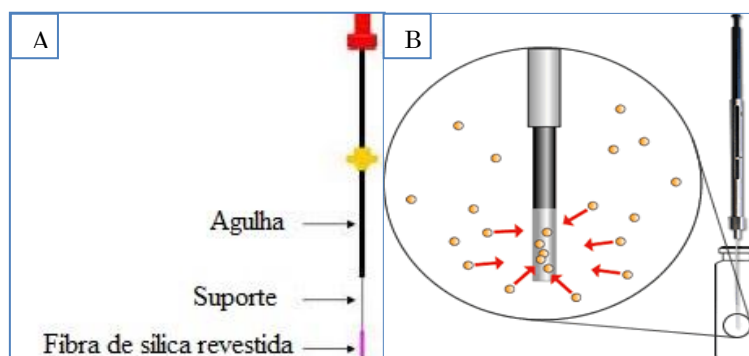


Figura 5. Representação esquemática de: A) da fibra de SPME, e B) de adsorção na fibra. (SANTOS, 2015).

Antes de cada análise, a fibra de SPME-White 24Ga e 3pK (Sigma-Adrich, EUA) passou por um pré condicionamento a 250 °C durante 30 min. Em seguida, a fibra foi inserida manualmente no espaço livre contendo alíquota de 100 mL de cada resíduo industrial (entre o líquido e a tampa do frasco) nas respectivas etapas de tratamento. Os frascos de vidro vedados contendo a fibra e a amostra de efluente foram deixados por 30 min a 60°C.

Após essa etapa a fibra de SPME foi inserida no injetor do GC-MS e os compostos foram separados em uma coluna capilar de sílica fundida (30 m x

0,25 mm x 0,25 µm). O programa de aquecimento compreendia uma temperatura inicial de 50 °C durante 2 min, seguido de um aumento de 5 °C/min até 150 °C e de 25 °C/min até 250 °C, onde foi mantido durante mais de 4 min. Foi utilizado como gás transportador o gás hélio a um fluxo de 1,0 mL/min. O injetor é operado de modo splitless e com a temperatura fixa de 250 °C, já o espectrômetro de massa de quadrupolo foi operado de modo eletrônico (IE) com a temperatura de 230 °C.

3.3 Ensaios de toxicidade e microbiológicos

A toxicidade dos efluentes bruto e tratados foi medida em solução salina de 30 g/L (sal marinho) usando *Artemia salina* eclodida em 48 h (LEWAN et al., 1992; DA SILVA et al., 2016). Os cistos de *A. salina* foram colocados em solução artificial de água do mar até a eclosão durante 48 h sob aeração e iluminação constante a uma temperatura de 28 °C (controle). Em seguida, os nauplios de *A. salina* foram expostos às amostras por 48 h antes (resíduo bruto), durante e após os tratamentos. Depois disso, as larvas vivas e mortas (sem movimento para 15 s) foram colocadas em placas de Petri e contadas com auxílio de uma lupa. Os resultados de toxicidade foram expressos como a taxa de mortalidade de *A. salina* (%M_{A.S}), que foi calculada usando a Equação 7.

$$\%M_{A.S} = 100 \times \left(\frac{\%M_{TW} - \%M_C}{100 - \%M_C} \right) \quad (\text{Equação 7})$$

Onde M_{TW}% são as taxas de mortalidade da *A. salina* obtida em tempos diferentes após a exposição ao efluente tratado e M_C% taxa de mortalidade do controle.

A qualidade microbiológica da água tratada foi avaliada após cada etapa de tratamento a partir da identificação de microrganismos indicadores incluindo mesófilos e coliformes termotolerantes (*Escherichia Coli* - EC). Para isso, a avaliação do crescimento dos microrganismos foi feita a partir da técnica do número mais provável (NMP) também conhecido como método de tubos múltiplos.

Na primeira etapa, foi retirado 1 mL de cada amostra (resíduo bruto e após tratamentos por coagulação e pelo método conjugado) sendo cada uma delas submetidas a quatro diluições sucessivas (10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} e 10^{-4}). Cada uma das amostras diluídas foi feita em quadruplicata e homogêneas em vórtex por 10 s. Em seguida, alíquotas de 1 mL de cada amostra diluída foram transferidas e espalhadas com auxílio de uma alça de Drigalski para duas placas, cada uma delas contendo um meio de cultura diferente, a saber: (i) PCA - ágar padrão de contagem e (ii) ágar EC. Após um período de 15 min de secagem, as placas contendo as amostras foram incubadas para o crescimento dos microrganismos. As temperaturas para incubação nos meios de cultura PCA (Plate Count Ágar Standard Methods Agar, Himedia) e EC (EC Broth Micromad) foram de 37 e 44,5 °C, respectivamente, e o tempo de incubação foi de 24 h para ambos meios de cultura. Após o período de incubação, a contagem das unidades formadoras de colônias (UFC) foi realizada com auxílio de uma lupa. O cálculo do NMP, em unidade de UFC/100 mL, foi realizado de acordo com a Equação 8.

$$NMP = UFC \times \text{fator de diluição} \times 100 \quad (\text{Equação 8})$$

3.4. Análises de Qualidade das Tintas produzidas com água tratada

A análise de qualidade da tinta produzida pela mesma empresa fornecedora do efluente utilizando a água tratada neste trabalho foi feita por meio da avaliação dos parâmetros pH (Gehaka, PG 1800), densidade (picnômetro) e teor de sólidos totais da tinta, e comparando-se os resultados obtidos com os da tinta comercial produzida pela empresa. As tintas foram produzidas com água tratada pelo método de coagulação química e utilizando os EAMO fortificados com os sais de CaCl_2 e $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Para realização das medidas de teor de sólidos totais da tinta utilizou-se a norma da NBR 15315 (ABNT, 2005). Para isso, primeiramente secou-se o recipiente vazio (placas de petri) em uma estufa a 105 °C durante 5 min. Em seguida, resfriou-se o conjunto até a temperatura ambiente em um dessecador, pesou-se a placa de petri antes (M0) e depois da adição de 2,0 g da tinta (M1). Espalhou-se a

massa do efluente pela placa e, em seguida ela foi deixada em estufa a 105 °C durante 3 h.

Após este período, retirou-se a placa da estufa e colocou-a em um dessecador deixando-a por tempo até atingir a temperatura ambiente e, então, ela foi pesada (M2). Repetiu-se o procedimento anterior, mas deixando-a em estufa por 1 h e após resfriamento a placa foi pesada novamente (M3). O procedimento era finalizado assim que fosse constatado que M3 era igual a M2. Caso ainda fosse diferente, o procedimento era repetido novamente deixando a placa em estufa por mais 1 h. Este ensaio foi realizado em triplicada com a tinta da fábrica e com a tinta feita com a água tratada após a coagulação. Para calcular o teor de sólidos utilizou-se a Equação 9.

$$\%Sólidos = \frac{[M_3 - M_0]}{[M_1 - M_0]} \times 100 \quad (\text{Equação 9})$$

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nos primeiros ensaios realizados em épocas distintas do ano as sementes de MO apresentaram problemas de reprodutibilidade, que posteriormente foram atribuídos à mudança das estações do ano, pois as sementes de MO apresentaram diferentes quantidades de água/umidade. Este fato foi evidenciado em função da perda da eficiência de coagulação quando a mesma foi colhida em períodos chuvosos (maior umidade) causando imprecisão assim na real massa protéica da semente de MO.

Nesse sentido, o procedimento de secagem a 60 °C em um forno foi realizado até apresentar massa constante. Os resultados apontaram que o período de 24 h era suficiente para assegurar que a semente apresentava-se com sua quantidade mínima de água, independente da época do ano. Após realizados os ensaios de coagulação, pôde-se observar ainda que a temperatura de 60 °C empregada não apresentava influência na perda da proteína, uma vez que a reprodutibilidade em sua eficiência na coagulação era satisfatória.

A utilização Moringa oleífera tem sido resultado de diversas pesquisas nas quais avaliam-se sua capacidade coagulante em associação à outras substâncias químicas (OKUDA et al, 1999 e 2001; GHEBREMICHAEL et al., 2005 e 2009; BHATIA et al., 2007; NWAIWU & BELLO, 2011; MURALIMOHAN et al., 2014; DE PAULA et al., 2014 e 2016) ou não (ABDULSALAM et al., 2007; SÁNCHEZ-MARTÍN et al., 2010).

A associação da MO têm sido relatada na literatura promover um aumento na sua capacidade coagulante evidenciado pela melhora na eficiência na remoção de sólidos em suspensão. Segundo OKUDA et al. (2001), cátions bivalentes podem ser adsorvidos eletricamente sobre o componente ativo da MO, o qual está carregado negativamente no pH do processo de coagulação. Conseqüentemente, o componente ativo pode conectar-se com outros componentes por intermédio apenas por meio de um cátion bivalente, uma vez que a formação de dois componentes ativos seria impossibilitada para cátions monovalentes, dada sua valência unitária. Desta forma, forma-se uma estrutura de rede (um material insolúvel) que promove o arraste dos sólidos em

suspensão presente em solução por meio de um mecanismo conhecido como coagulação por varredura. Uma representação esquemática deste mecanismo é mostrada na Figura 6.

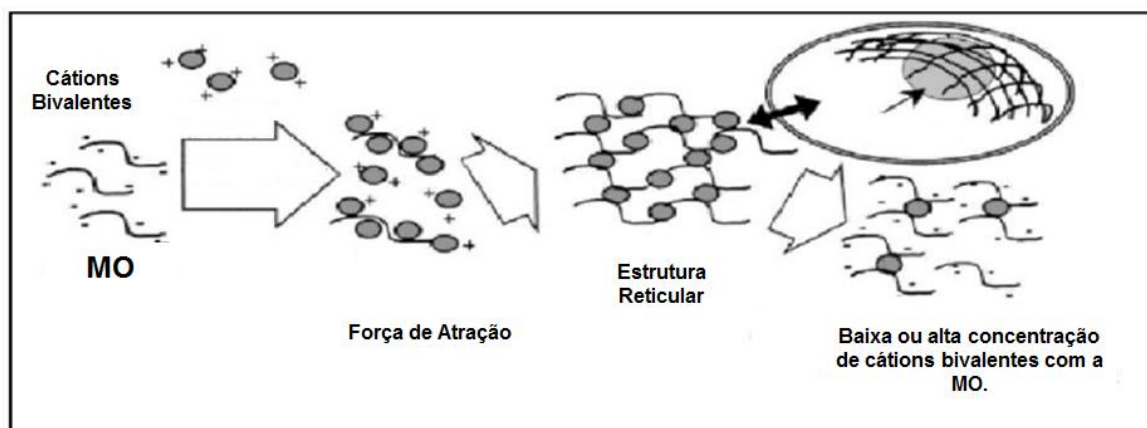


Figura 6. Representação esquemática do mecanismo de coagulação com cátion bivalente o Ca^{2+} e MO. Adaptado de OKUDA et al., 2001.

Neste trabalho, avaliou-se o efeito potencializador da capacidade coagulante do EAMO a partir da adição do cátion bivalente Ca^{2+} , na forma de CaCl_2 . Inicialmente foi investigada a influência de parâmetros tais como concentração de Ca^{2+} presente no EAMO (0,125 mol/L; 0,25 mol/L; 0,50 mol/L e 0,75 mol/L) e dosagem de EAMO (10 mL/L, 20 mL/L, 40 mL/L, 60 mL/L e 80 mL/L) sobre seus efeitos em relação a diminuição nos valores de turbidez e cor (DFZ) em uma faixa de pH de 4,5 a 7,5. As Figura 7 e 8 mostram os resultados dessa medida em pHs 4,5 e 5,5 e em pHs 6,5 e 7,5 (efluente bruto), respectivamente.

De acordo com os resultados mostrados na Figura 7, foi possível observar claramente que o pH tem grande influência no processo de coagulação. Inicialmente verificou-se que no pH de 4,5 e 5,5 antes mesmo da adição do coagulante houve uma precipitação pela adição de ácido sulfúrico, utilizado no ajuste do pH do resíduo. Provavelmente, o simples procedimento para o ajuste do pH do efluente, por si só, promove a desestabilização das cargas elétricas em solução nos pHs 4,5 e 5,5. Em outras palavras, o efeito da adição do agente coagulante (fortificado com Ca^{2+} ou não)

não parece ter o efeito esperado sob essas condições de pH. Portanto, nenhuma relação entre a dosagem do EAMO e a quantidade Ca^{2+} adicionada foi observada nestes valores de pH.

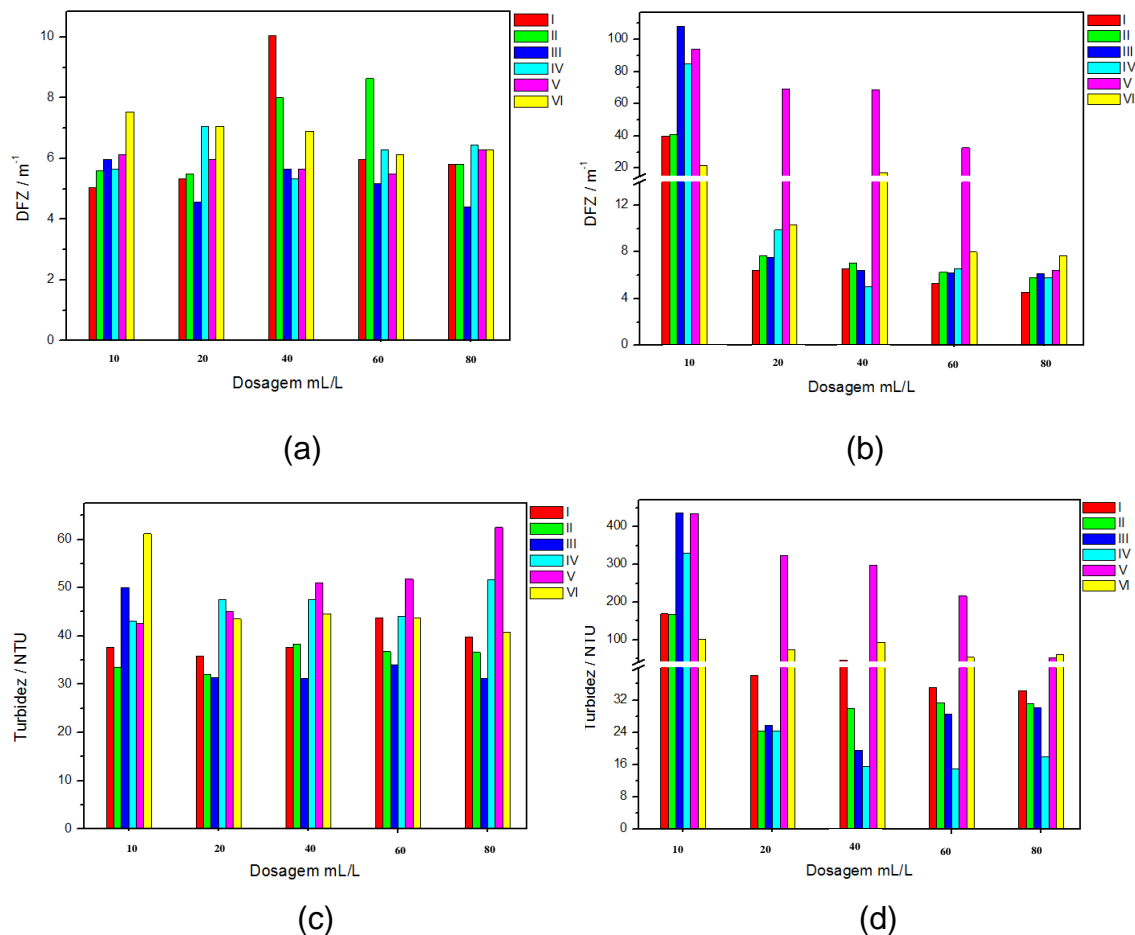


Figura 7. DFZ e turbidez versus dosagem do EAMO (50 g/L) em pH 4,5 (a e c) e pH 5,5 (b e d) para diferentes concentrações de Ca^{2+} incorporadas ao EAMO: (I) 0,125 mol/L, (II) 0,25 mol/L, (III) 0,50 mol/L, (IV) 0,75 mol/L, (V) 1,0 mol/L (sem MO) e (VI) sem Ca^{2+} (apenas EAMO).

Já os resultados obtidos para pH 6,5 (Figuras 8a e 8c) mostraram que as remoções de turbidez e DFZ foram significativamente maiores em comparação ao obtido em pH 7,5 (Figuras 8b e 8d) em todas as dosagens investigadas.

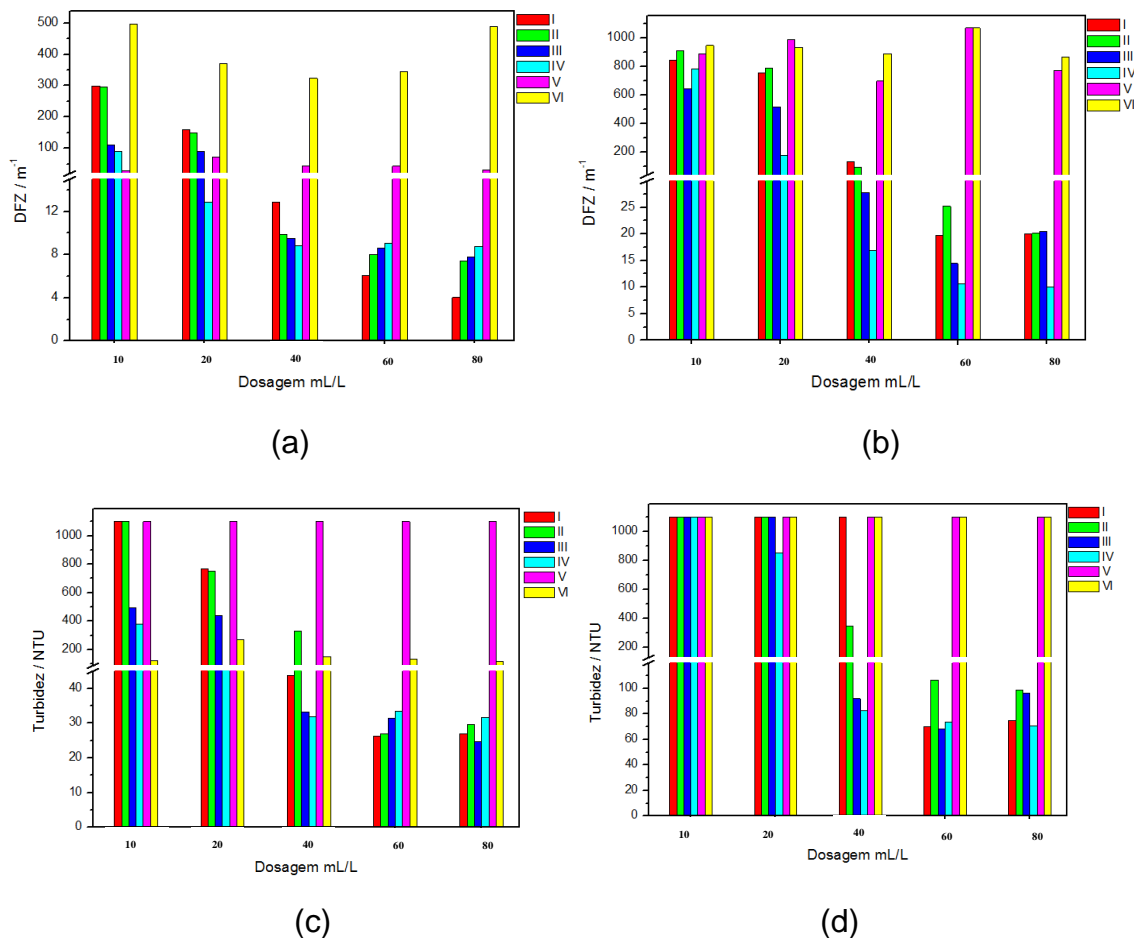


Figura 8. DFZ e turbidez versus dosagem do EAMO (50 g/L) em pH 6,5 (a e c) e pH 7,5 (b e d) para diferentes concentrações de Ca²⁺ incorporadas ao EAMO: (I) 0,125 mol/L, (II) 0,25 mol/L, (III) 0,50 mol/L, (IV) 0,75 mol/L, (V) 1,0 mol/L (sem MO) e (VI) sem Ca²⁺ (apenas EAMO).

A razão para o aumento da eficiência para remoção de sólidos e de cor a partir da redução do pH deve-se, muito provavelmente, ao fato de tornar a proteína da MO suficientemente mais catiônica resultando no aumento de sua atividade floculante, tal como evidenciado na Figura 8. De acordo com KWAAMBWA & MAIKOKERA (2007), o agente floculante pode melhorar o processo de remoção de turbidez, uma vez que ele comporta-se como polieletrólito protéico. Especificamente para a MO, sua composição química baseada em polipeptídeos contendo até seis aminoácidos, principalmente de ácido glutâmico, metionina e arginina (JAHN, 1986) faz dela

um polieletrólito catiônico natural. É interessante notar que os resultados obtidos usando o EAMO sem qualquer associação com Ca^{2+} (VI, Figura 8) ou apenas na presença de Ca^{2+} (V, Figura 8) apresentaram remoção de sólidos em suspensão e de cor muito abaixo do que quando associados, mesmo em dosagens mais altas. Portanto, o efeito potencializador causado pela fortificação do íon bivalente Ca^{2+} no EAMO (EAMO/ Ca^{2+}) pôde ser claramente evidenciado a partir dos resultados mostrados nas Figuras 7 e 8.

Os resultados apontam também que, independente do pH do efluente, maiores dosagens de EAMO/ Ca^{2+} aumentam a eficiência de remoção de turbidez e cor, tendendo a um patamar nas dosagens de 60 e 80 mL/L. Com relação à variação na quantidade de Ca^{2+} incorporada ao EAMO dentro de uma mesma dosagem (comparação I-IV, Figura 8), percebe-se que o efeito observado de redução de cor e turbidez passa a ser menos significativo em maiores dosagens (60 e 80 mL/L).

Nestas maiores faixas de dosagem as porcentagens de remoção de cor e turbidez já são maiores que 95% e diferenças no seu aspecto são imperceptíveis visualmente. Abaixo de dosagens de 60 mL/L (entre 10 mL/L e 40 mL/L), o aumento da quantidade de Ca^{2+} incorporada ao EAMO, de um modo geral, torna o processo mais eficiente, tal como esperado. Entretanto, neste intervalo de dosagem as condições finais obtidas tanto de cor como de turbidez ainda estão abaixo do ideal quando o objetivo é a obtenção de uma água tratada com qualidade suficiente para produção de uma nova tinta comercial.

Embora o resultado obtido na dosagem de 80 mL/L tenha mostrado uma porcentagem de redução de turbidez maior do que 95%, um pequeno traço de coloração ainda pode ser observado por inspeção visual. Portanto, a condição mais adequada para a aplicação do processo de coagulação química foi considerada ser em pH 6,5 e na dosagem do EAMO de 80 mL/L com a fortificação de Ca^{2+} na concentração mínima de 0,125 mol/L. Neste pH a água encontra-se em condição idêntica à da utilizada para a fabricação de tintas e o valor do DFZ foi menor do que 5 m^{-1} , o que está de acordo com valor limite para descarte de efluentes em corpos d'água, segundo norma alemã para cor vermelha (ISO, 2011). A Figura 9 mostra fotografias do estado do efluente antes e após o tratamento, sob condição otimizada.

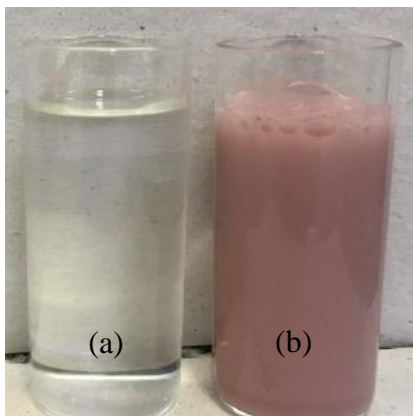


Figura 9. Fotografia do efluente tratado por coagulação química e sob condição otimizada (dosagem do EAMO de 80 mL/L, $[Ca^{2+}] = 0,125$ mol/L e pH= 6,5) (a) e do resíduo bruto (b).

No sentido de investigar o efeito do ânion sobre a qualidade da água tratada, um ensaio de coagulação foi realizado usando sal de $Ca(NO_3)_2$ sob condição otimizada com $CaCl_2$. O principal objetivo no uso de diferentes ânions está relacionado a fatores de qualidade da água tratada visando seu reuso para a fabricação de tinta e para o descarte.

A Tabela 3 mostra que o uso de sais de cálcio, seja na forma de cloreto ou de nitrato, não causa nenhum efeito sobre a eficiência de tratamento do efluente considerando-se os parâmetros investigados (turbidez, cor, carga orgânica e sólidos totais).

Entretanto, quando a água tratada pelo método de coagulação (sob condição otimizada) usando o EAMO/ Ca^{2+} (pela fortificação de $CaCl_2$) foi testada como possibilidade de reuso para a fabricação de uma amostra de tinta (verniz acrílico a base de água na cor vermelha), os resultados foram extremamente insatisfatórios.

Segundo informações da empresa parceira fabricante do produto, o pigmento adicionado durante o preparo da tinta apresentava dificuldades de dispersão. Além disso, após apenas dois dias de seu preparo a tinta apresentava um aspecto nítido de biodeterioração (mau odor e heterogeneidade), ocasionada pela ação de fungos e/ou bactérias.



Tabela 3. Resultados obtidos dos parâmetros avaliados após a etapa de coagulação usando a EAMO/Ca²⁺ (Cl⁻ e NO₃⁻) sob condição otimizada (pH 6,5 e 80 mL/L).

Parâmetros	EAMO + Ca ²⁺	
	Cl ⁻	NO ₃ ⁻
Remoção de turbidez	> 99%	> 99%
DFZ (m ⁻¹)	4,0	4,0
DQO (%)	41%	41%
STD (%)	95%	97%
%M _{As}	100	100

DEY et al. (2004) tem apontado que o uso de processos de fabricação de tintas a base de águas residuais recicladas é prejudicada pela atividade microbiana, o que diminui a qualidade da produto final, bem como a sua vida útil. Por outro lado, a mesma tinta produzida com a água tratada usando o EAMO/Ca²⁺ com adição de Ca(NO₃)₂ apresentou aspecto visual muito semelhante ao da tinta comercializada pela empresa (ver em Tabela 4) e não foi observado qualquer indicativo de biodeterioração, mesmo após um período de 5 meses de sua produção. Além disso, parâmetros básicos indicadores de qualidade de tinta tais como densidade (ρ), pH e teor de sólidos (ST) apresentam valores muito próximos para as tintas produzidas com os dois tipos de água, tal como evidenciado na Tabela 4.

Os resultados mostram, portanto, que o reuso da água tratada pelo método de coagulação química pelo uso do EAMO em associação a íons Ca²⁺ é uma possibilidade real, desde que a fonte do sal de cálcio esteja livre de cloretos.

Tabela 4. Comparação entre a qualidade das tintas produzidas com água da torneira (Tinta comercial) e a partir da água tratada (reuso) utilizando a EAMO/ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, na dosagem do coagulante de 80 mL/L e pH = 6,5.

Tinta produzida a partir da	ρ (g/cm ³)	pH	ST (%)
Água da torneira			
	1,04	7,16	16,5
Água tratada			
	1,04	7,24	15,8

Para melhor compreensão da influência do tipo de ânion na qualidade da água tratada para reuso para a fabricação de tinta, análises microbiológicas da água tratada foram realizadas após o processo de coagulação e sob condição otimizada (Tabela 5).

Os resultados mostraram que a quantidade de ambos microrganismos totais (mesófilos) e CT (coliformes termotolerantes) é aumentada para os tratamentos realizados com EAMO/ Ca^{2+} (Cl^- e NO_3^-) quando comparada à condição inicial (efluente bruto). O aumento de microrganismos pode ser de fato esperado, considerando-se que a MO possui em sua composição substâncias tais como carboidratos e lipídios (NDABIGENGESERE et al., 1995), as quais podem servir de fonte energética para o desenvolvimento de bactérias.

Entretanto, o aumento observado no número de mesófilos é muito mais pronunciado (cerca de 3 ordens de grandeza maior) quando o tratamento é realizado pela associação do EAMO com sal de CaCl_2 . Este resultado poderia, portanto, explicar a biodeterioração observada para a tinta produzida com efluente tratado com este coagulante (EAMO/ CaCl_2), uma vez que é muito mais susceptível ao crescimento de microrganismos.

Por outro lado, o número de mesófilos encontrados após o tratamento realizado utilizando o EAMO/ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ foi observado ser muito menos alterado. Claramente, o crescimento das bactérias responsáveis pela biodeterioração da tinta foi inibido pela presença de nitrato. HE et al. (2010) observaram um efeito inibitório significativamente maior no crescimento do microrganismo *Desulfovibrio vulgaris* (uma bactéria fermentativa) quando exposto à altas concentrações de nitrato (~ 0.1 mmol/L) em comparação à mesma exposição em meio contendo cloreto. Segundo os autores, o nitrito produzido pelas bactérias redutoras de nitrato pode agir como um agente inibidor de crescimento de bactérias redutoras de sulfato (HAVEMAN et al. 2005; VOORDOUW et al., 2011). Esta deve ser, portanto, a razão pela qual o número de mesófilos encontrados após o tratamento por coagulação química pelo uso de EAMO fortificado com $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ é muito menor do que o encontrado quando CaCl_2 é utilizado como agente potencializador do EAMO.

Tabela 5. Quantidade de microrganismos presentes no resíduo bruto antes e após o processo de coagulação química (sob condição otimizada) utilizando o EAMO fortificado com $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ e CaCl_2 . Dosagem de coagulante = 80 mL/L e pH = 6,5.

Parâmetros	Resíduo bruto	EAMO + Ca^{2+} a partir de	
		CaCl_2	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
Mesófilos (NMP/100 mL)	$\geq 1,0 \times 10^{10}$	$\geq 2,1 \times 10^{13}$	$\geq 5,0 \times 10^{10}$
Coliformes termotolerantes-CT (NMP/100 mL)	$\geq 1,0 \times 10^6$	$\geq 1,0 \times 10^{10}$	$\geq 1,5 \times 10^{10}$

Os resultados obtidos utilizando apenas o processo de coagulação química pelo uso de EAMO/ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ mostraram-se compatíveis com a finalidade de reuso da água tratada para fabricação de uma nova tinta.

Entretanto, a qualidade da água tratada após o processo de coagulação encontra-se ainda incompatível para fins mais exigentes, uma vez que possui

quantidade de carga orgânica residual e biotoxicidade elevadas (ver Tabela 3). Nesse sentido, o processo eletroquímico foi associado ao sistema de tratamento com a finalidade de degradar a matéria orgânica residual e melhorar a qualidade da água.

O método eletroquímico baseou-se na aplicação de uma densidade de corrente 35 mA/cm^2 (densidade de corrente limite), pois nesta condição o processo é controlado pelo transporte de massa.

Ao realizar a eletrólise monitorou-se a diminuição da matéria orgânica por meio de medidas de DQO. Os resultados dessa medida estão mostrados na Figura 10.

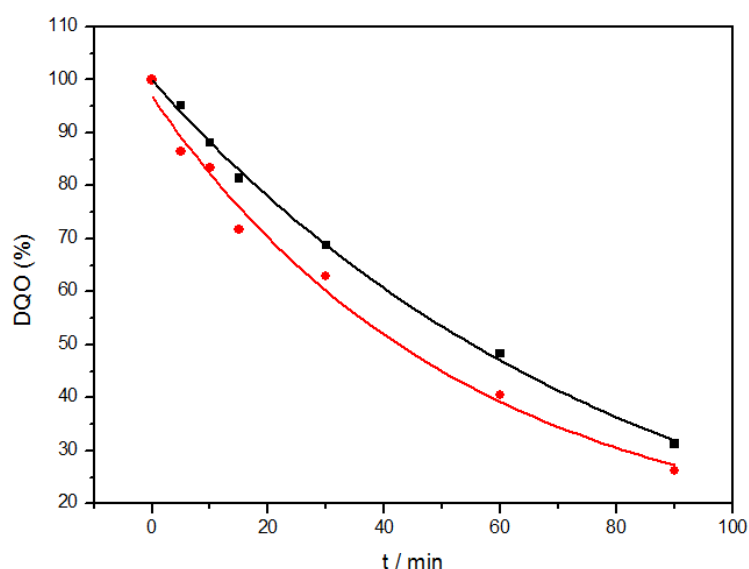


Figura 10. DQO normalizada em função do tempo para degradação eletroquímica ($i = 35 \text{ mA/cm}^2$ e $\text{pH} = 6,5$) do efluente realizado após tratamento de coagulação usando (●) EAMO/ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ e (■) EAMO/ CaCl_2 . $\text{pH} = 6,5$ e $[\text{DQO}]_0 = 915 \text{ mg/L}$.

As cinéticas de decaimento da carga orgânica foram bastante semelhantes e seguiram um perfil do tipo exponencial de primeira ordem, típico de processos controlados por transporte de massa. Tal comportamento é esperado dado que o sistema opera em regime de fluxo contínuo e em condições de densidade de corrente limite, ou seja, a difusão das espécies oxidáveis do seio da solução em direção à superfície do eletrodo é máxima durante todo o tempo de reação.

Ao final de 1,5 h de eletrólise, as porcentagens de DQO removidas foram de aproximadamente 75% e 70% para os efluentes tratados previamente com EAMO/ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ e EAMO/ CaCl_2 , respectivamente. As constantes de velocidade aparente obtida a partir da lei cinética para reações de 1ª ordem (Figura 11) foram de $1,3 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ (EAMO/ CaCl_2) e $1,4 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, (EAMO/ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$).

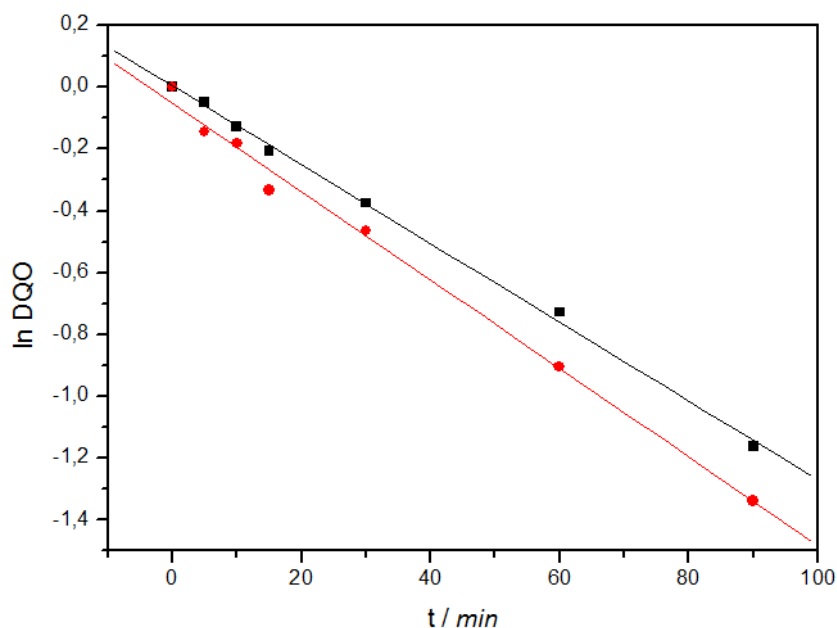


Figura 11. Logaritmo natural da concentração normalizada da DQO x tempo para eletrólises realizadas após a coagulação química pelo uso de (■) EAMO/ CaCl_2 , e (●) EAMO/ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. $i = 35 \text{ mA/cm}^2$.

Recentemente, nosso grupo de pesquisa relatou que a matéria orgânica presente no mesmo efluente investigado aqui (mas usando sulfato de alumínio como agente coagulante) foi praticamente toda removida em 1,5 h pelo processo de eletrólise (DA SILVA et al., 2016). Entretanto, a carga orgânica remanescente após o processo de coagulação era cerca de 4 vezes menor do que a apresentada aqui (225 mg/L contra 915 mg/L).

Nesse sentido, parece ser razoável afirmar que uma parcela significativa da carga orgânica restante do processo de eletrólise pode ser atribuída à presença de substâncias orgânicas biodegradáveis (e não tóxicas) pertencentes a MO, tais como proteínas, lipídios e carboidratos

(NDABIGENGESERE et al., 1995). Os resultados de biotoxicidade obtidos ao longo do processo de eletrólise (Figura 12) reforçam essa ideia.

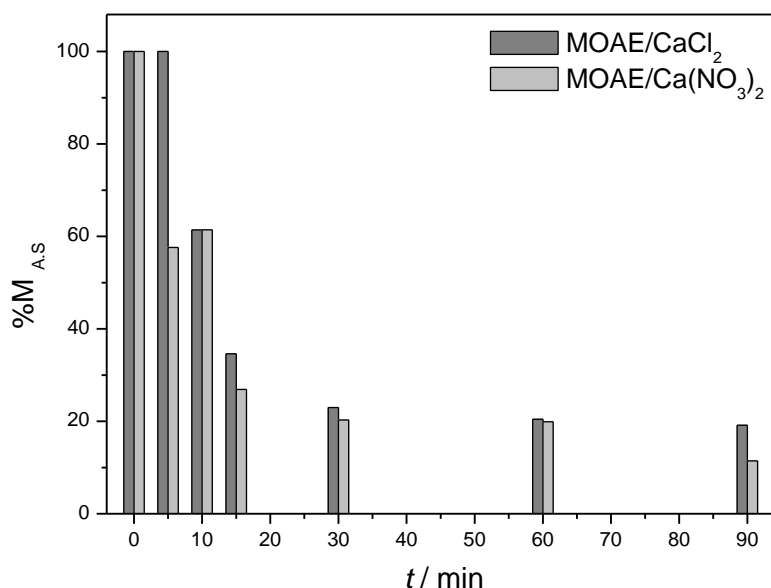


Figura 12. Biotoxicidade versus tempo obtido durante as eletrólises ($i = 35 \text{ mA/cm}^2$, $t = 90 \text{ min}$ e $\text{pH} = 6,5$) realizados após processos de coagulação EAMO/ Ca^{2+} (a partir de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ou CaCl_2 , ambos a $0,125 \text{ mol/L}$ e dosagem do coagulante de 80 mL/L).

Os ensaios de biotoxicidade apresentados na Figura 12 mostraram uma redução significativa na porcentagem de mortalidade *Artemia salina* (%M_{A.S}) para ambos efluentes tratados previamente com EAMO/ CaCl_2 e EAMO/ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

A mortalidade percentual da *Artemia salina* foi reduzida de 100% no início para 11 e 19% após 90 min, para as eletrólises realizadas na presença de nitrato e cloreto presentes no EAMO, respectivamente.

Os resultados apresentados na Figura 12 mostram, portanto, que a toxicidade do efluente foi significativamente reduzida, resultando em uma melhora substancial da qualidade da água tratada.

Entretanto, há que se considerar o fato de que o efluente final tratado pelo uso de EAMO/ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ possui em sua composição quantidades de nitrato. Do ponto de vista ambiental, a presença de nitratos em água pode ser um problema, dependendo da sua concentração no meio e na proposta de uso da água.

Estudos têm sugerido ligação entre concentrações elevadas de nitrato presentes em água para fins de potabilidade com problemas em seres humanos tais como defeitos em nascimentos, tumores, problemas de tireóide e a metahemoglobina (síndrome do bebê azul) (FAN & STEINBERG, 1996; WARD, 2009). O padrão definido pela Agência de Proteção Ambiental do EUA (U.S. EPA, 1977) para concentração de nitrato em água potável (na forma de $\text{NO}_3\text{-N}$) é de 10 mg/L (ou 45 mg/L como NO_3^-).

Nesse sentido, análises realizadas antes e após o processo de eletrólise para o efluente pré-tratado com EAMO/ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ mostraram que as concentrações de nitrato (como N-NO_3) medidas (EPA, 1997) foram de 44 mg/L e 40 mg/L, respectivamente. Provavelmente, o decréscimo nos valores de nitrato residual observado é devido a sua redução eletroquímica à subprodutos tais como NO_2^- e/ou N_2 e/ou NH_3 (Inam-UI-Haque & Tariq, 2010). Portanto, os resultados mostram que as concentrações de nitrato medidas antes e depois do processo de eletrólise são apenas quatro vezes maiores do que as permitidas para consumo humano (potabilidade). Nesse sentido, a proposta de descarte em esgoto do efluente tratado poderia apenas ser considerada pela associação entre o processo de coagulação/floculação e o método eletroquímico, dado o baixo valor de biotoxicidade apresentado ao final do processo. Além disso, a qualidade da água tratada pela associação com processo eletroquímico pode ser evidenciada pela diminuição significativa de microrganismos, principalmente para o efluente tratado na presença de nitrato.

Para este processo, ao final da eletrólise a quantidade de mesófilos diminuiu mais de seis ordens de grandeza (de $5.0 \times 10^{13}/100$ mL para $1.0 \times 10^4/100$ mL) e nenhuma colônia de CT foi formada. Para a eletrólise realizada na presença de cloreto (EAMO/ CaCl_2) a quantidade de microrganismos também foi reduzida, porém de forma menos efetiva.

Comparando-se com a quantidade presente inicialmente no efluente bruto, o número de mesófilos diminuiu para o mesmo valor ($1,0 \times 10^{10}/100$ mL) enquanto que a de CT reduziu em duas ordens de grandeza (de $1,0 \times 10^6/100$ mL para $2,0 \times 10^4/100$ mL). Portanto, o uso do EAMO em associação com Ca^{2+} a partir do sal de nitrato mostra-se vantajoso em relação ao uso do sal de cloreto.

Com relação ao consumo energético via eletrólise (após 90 min), os valores correspondentes foram de 34,5 kWh/kg_{DQO} e 28,15 kWh/kg_{DQO}, para as eletrólises realizadas após tratamento por coagulação química utilizando EAMO/CaCl₂ e EAMO/Ca(NO₃)₂, respectivamente. A diferença nos valores obtidos se dá em função da maior quantidade de carga orgânica eliminada para a eletrólise realizada após o processo de coagulação química utilizando o EAMO/Ca(NO₃)₂, dado que os potenciais de célula médio monitorados eram praticamente iguais nos dois casos para o EAMO/CaCl₂ o potencial médio é de 5,0 V e para o EAMO/Ca(NO₃)₂ o potencial médio é de 5,5 V.

Outro parâmetro importante a ser considerado para a qualidade final da água tratada é o da eliminação do forte odor presente no efluente bruto. O odor do efluente de tinta tratado era muito característico da presença de terebintina.

A terebintina é um líquido viscoso com um forte odor característico, consistindo tipicamente de solventes aromáticos tais como xilenos, naftalenos, benzenos. Todas estas substâncias voláteis (além de outras 30 substâncias) foram identificadas no efluente bruto a partir dos picos de GC-EM mostrados na Figura 13.

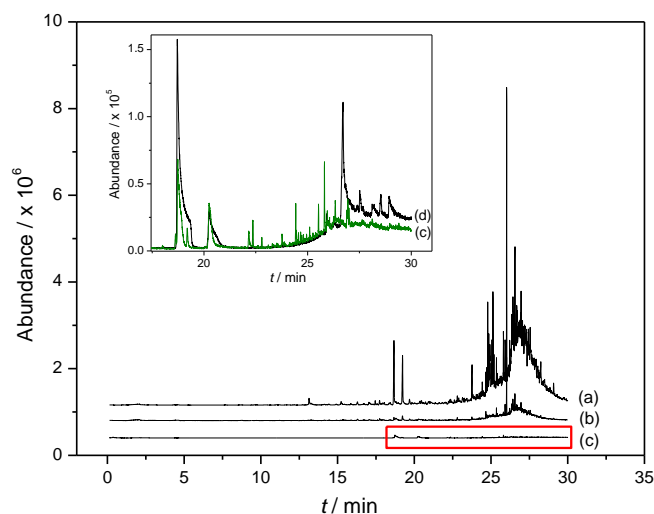


Figura 13. Cromatogramas de GC-EM para a identificação de compostos voláteis nas águas residuais. (a) Resíduo bruto, (b) após a etapa de coagulação, (c) no tratamento eletroquímico no final de 90 min, (d) o branco da fibra.

Conforme pode ser observado na Figura 13, os picos são numerosos e possuem alta intensidade, o que é consistente com a situação real de odor em que o efluente se apresentava.

Na medida em que os tratamentos vão sendo aplicados, o odor do efluente é perceptivelmente diminuído. As medições realizadas após o processo de coagulação a partir do uso de EAMO/ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ e após o processo de eletrólise (Figuras 13b e 13c, respectivamente) comprovam a percepção da redução do odor sentido em diferentes níveis.

O tratamento por coagulação química levou a uma diminuição significativa na quantidade e intensidade dos picos identificados (Figura 13b), mas um pequeno odor residual era ainda perceptível. Por outro lado, o cromatograma do efluente tratado após o processo de eletrólise (Figura 13c) indicou que a maior parte dos compostos voláteis no efluente foi degradada, deixando apenas alguns poucos traços de substâncias.

Ao final do processo nenhum odor era perceptível, o que é consistente com a medida realizada. Na Tabela 6 estão descritas as principais substâncias identificadas nesta medida.

Tabela 6. Identificação dos principais compostos intermediários voláteis presentes no efluente bruto, após a coagulação química (EAMO/ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) e após o tratamento eletroquímico.

Tempo de Retenção (min)	Resíduo Bruto	Coagulação EAMO/ Ca^{2+}	Eletroquímico EAMO/ Ca^{2+}
2,146	Propano	Pequenos traços	-
11,004	Piridina	Pequenos traços	-
13,403	Naftaleno	Naftaleno	-
17,946	1,3-dimetil benzeno	1,3-dimetil benzeno	Pequenos traços
20,314	Tetradecano	Tetradecano	-
22,380	1,3 dimetil naftaleno	1, 3 dimetil naftaleno	-
22,602	Fenol	Fenol	-
22,801	Naftaleno	Pequenos traços	-

23,510	Octadecano	Pequenos traços	-
24, 784	Fenol	Pequenos traços	-
24, 936	Fenol 2-metil	Pequenos traços	Pequenos traços
26, 010	Benzeno	Pequenos traços	-
26,550	Benzeno	Pequenos traços	-

Verifica-se na Tabela 6 a presença de alguns solventes derivados do benzeno e naftaleno, além de hidrocarbonetos alifáticos como o octadecano e o propano.

Após aplicação do processo eletroquímico verificou-se pequenos traços de um composto derivado de benzeno. Além de outros referentes ao fenol, a partir do tempo de 25 min, os compostos identificados foram o benzeno, os demais picos que surgem no cromatograma são compostos relativos da fibra como: o hexasiloxano, octasiloxano, que surgem em todas as etapas do tratamento até no eletroquímico consegue visualizar esses pequenos traços, e alguns podem ser referido da coluna do equipamento.

4.1. Considerações Finais

As sementes de MO apresentam variações conforme as estações do ano, tendo no período chuvoso apresentado uma maior quantidade de água/umidade em suas sementes comprometendo assim reprodutibilidade dos experimentos. Dessa forma, acrescentou-se uma etapa de secagem (60 °C e 24 h) no processo para assegurar sua eficiência e reprodutibilidade em qualquer período do ano.

O uso do extrato aquoso da semente de Moringa oleífera mostrou-se uma importante alternativa na etapa de coagulação de efluentes industriais, desde que esteja associado a um cátion bivalente. Desse modo, conclui-se que o extrato de MO, de forma isolada, não consegue atingir com excelência o seu papel na coagulação deste resíduo industrial em específico.

Nesse estudo, a semente da MO foi associada com sais de cálcio (cloreto e nitrato) no sentido de potencializar o efeito de coagulação e, assim conseguir obter um resultado satisfatório. A MO, mesmo após a etapa do processo eletroquímico, ainda deixa alguma carga orgânica residual, e isso se

deve a semente possuir substâncias orgânicas biodegradáveis em sua composição, e que pode servir de uma fonte energética de proliferação de bactérias, tal como foi evidenciado a partir dos resultados microbiológicos.

Ao se reutilizar a água tratada para a fabricação de uma nova tinta, o efluente tratado com EAMO/ CaCl_2 apresentou problemas de biodeterioração da tinta produzida causada pela ação das bactérias, as quais muito provavelmente são estimuladas crescerem pela presença de substâncias orgânicas presentes na semente de MO e dissolvidas no EAMO. Portanto, a proposta de reuso da água tratada com este extrato pode ser descartada.

Por outro lado, o reuso da água tratada com EAMO/ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ mostrou que a qualidade da tinta fabricada foi compatível com a fabricada com a água utilizada pela empresa (água de torneira), não apresentando quaisquer sinais de proliferação de bactérias, mesmo após 5 meses de fabricada. Claramente, o efeito do nitrato pôde ser evidenciado no que diz respeito à inibição de crescimento dos microrganismos responsáveis pela biodeterioração da tinta.

A associação do processo de tratamento a partir da aplicação do processo de eletrólise em um reator de fluxo utilizando um eletrodo de DDB mostrou-se muito eficaz na remoção de matéria orgânica, toxicidade e odor. Além disso, uma melhoria significativa na qualidade da água tratada pode ser evidenciada a partir dos testes microbiológicos. No final do processo de eletrólise, o número de mesófilos diminuiu em mais de seis ordens de magnitude e nenhuma colônia TC foi formada.

Desta forma, a qualidade final do efluente tratado pela associação dos métodos pode ser considerada compatível para fins de descarte em rede de esgoto. Portanto, o método desenvolvido para o tratamento do efluente atende com sucesso ambas propostas de descarte e, mais importante, da reutilização da água tratada.

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSÕES

Considerando-se o tratamento de efluentes por coagulação, muito tem sido debatido sobre o uso de coagulantes naturais e de toda a problemática relacionada ao uso dos coagulantes químicos. Nesse sentido, o uso de um coagulante natural tal como o extrato aquoso de Moringa oleífera (EAMO) torna-se uma alternativa bastante interessante do ponto de vista ambiental, principalmente em regiões onde a planta é bem adaptável.

No presente trabalho foi possível concluir que a proposta de reuso do resíduo real de indústria de tintas após o tratamento para a produção de uma nova tinta, a partir do processo de coagulação pelo uso do extrato aquoso de Moringa oleífera satisfaz os critérios para obtenção de uma tinta com qualidade. Entretanto, isso somente é possível desde que o extrato seja associado a íons Ca^{2+} a partir de um sal de nitrato e livre de cloretos. O cálcio, portanto, potencializa o efeito coagulante da proteína existente na Moringa oleífera melhorando, assim, a eficiência do processo coagulação.

A associação do processo de tratamento a partir da aplicação do processo de eletrólise em reator de fluxo usando eletrodo de DDB mostrou-se bastante eficaz na remoção da matéria orgânica, toxicidade e odor. Além disso, uma melhora significativa da qualidade da água tratada pôde ser evidenciada a partir dos testes microbiológicos, tornando o efluente em condições para descarte em rede de esgoto. Ao final do processo de eletrólise a quantidade de mesófilos diminuiu mais de seis ordens de grandeza e nenhuma colônia de CT foi formada.

CAPÍTULO 6

6. REFERÊNCIAS

ARAVIND, P.; SELVARAJ, H.; FERRO, S.; NEELAVANNAN, M.G. & SUNDARAM, M. "A one-pot approach: Oxychloride radicals enhanced electrochemical oxidation for the treatment of textile dye wastewater trailed by mixed salts recycling". J. Cleaner. Produc., 2018.

ABDULSALAM, S., GITAL, A.A., MISAU, I.M. & SULEIMAN, M.S. "Water clarification using Moringa oleifera seed coagulante: Maiduguri rawwater as a case study". J.Agric.Food.Chem., 5 (1): 302-306, 2007.

ABOULHASSAN, M.A.; SOUABI, S.; YAACOUBI, A. & BAUDU, M. "Improvement of paint effluents coagulation using natural and synthetic coagulante aids". J. Hazard. Mater., 138: 40-45, 2006.

ABRAFATI, 2016. Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas, ABRAFATI. Indicadores de mercado: número do setor. Acesso em setembro 2017. <http://www.abrafati.com.br/indicadores-do-mercado/numeros-do-setor/>

AKYOL, A. "Treatment of paint manufacturing wastewater by electrocoagulation". Desalination., 285: 91-99, 2012.

ALI, M.T.; FATH, H.E.S. & ARMSTRONG, P.R. "A comprehensive technological review of indirect solar desalination". Renew. Sust. Energ. Rew., 15: 4187-4199, 2011.

ANDRADE, L. S.; MORAES, M. C.; ROCHA-FILHO, R. C.; FATIBELLO-FILHO, O. & CASS, Q. B. "A multidimensional high performance liquid chromatography method coupled with amperometric detection using a boron-doped diamond electrode for the simultaneous determination of sulfamethoxazole and trimethoprim in bovine milk". Anal. Chim. Acta., 654: 127-132, 2009.

ANGLANDA, A.; URTIAGA, A. & ORTIZ, I. "Contributions of electrochemical oxidation to waste-water treatment: fundamentals and review of applications". J. Chem. Technol. Biotechnol., 84: 1747-1755, 2009.

AOUDJ, S.; KHELIFA, A.; DROUCHE, N.; HECINI, M. & HAMITOUCHE, H. "Electrocoagulation process applied to wastewater containing dyes from textile industry". Chem. Eng. Process., 49: 1176-1182, 2010.

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 15315: **Informação e Documentação- Referências-Elaboração**. Rio de Janeiro, 2005, 2p.

BARROS, D.M.C.D.R.; RIBEIRO, C.M.; AN-SUMODJO, T.P.; JULIÃO, S.D.S.M. & SERRANO, P. H. "Filmes de diamante CVD Dopado com Boro. Parte 1. Histórico, Produção e Caracterização". Quim. Nova., 28 (2): 317 – 325, 2005.

BATISTA, E.F.; SARTORI, E.R.; MEDEIROS, R.A.; ROCHA-FILHO, R.C.& FATIBELLO-FILHO, O. "Differential pulse voltammetric determination of sildenafil citrate (Viagra) in pharmaceutical formulations using a boron-doped Diamond electrode". Anal. Lett., 43 (6): 1046-1054, 2010.

BERTAZZOLI, R.; PELEGRINI, R. "Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico". Química Nova, 9 (3): 655-661, 2002.

BELTRAME, L.T.C. Sistemas Microembulsionados Aplicados à Remoção de Cor de Efluentes Têxteis. Natal, Universidade do Rio Grande do Norte – UFRN,. Tese de Doutorado em Engenharia Química, 179 f, 2006.

BHATTI, Z.A.; MAAHMOOD, Q. & RAJA, I.A. "Sewage water pollutants removal efficiency correlates to the concentration gradient of amendments". J. Chem. Soc. Pak., 41: 665-673, 2009.

BHATIA, S.; OTHMAN, Z. & AHMAD, A.L. "Pretreatment of palm oil mill effluent (POME) using Moringa oleifera seeds as natural coagulant". J. Hazard. Mater., 145: 120-126, 2007.

BOCK, C.; MACDOUGALL, B. "The influence of metal oxide properties on the oxidation of organics". J. Electroanal. Chem., 491: 48-54, 2000.

BRITO, L.P. Reutilização de água residuária tratada. **PPGES/CT/UFRN**. Natal-RN, 01: 215, 1999.

CAMACHO, P.F.; SOUSA, S.V.; BERGAMASCO, R. & TEIXEIRA, R.M. "The use of Moringa oleifera as a natural coagulant in surface water treatment". Chem. Eng. J., 313: 226-237, 2017.

CAÑIZARES, P.; GARCÍA-GOMES, J.; DE MARCOS, I.F.; RODRIGO, M..A. & LOBATO, J. "Measurement of mass-transfer coefficients by an electrochemical technique". J. Chem. Educ., 83: 1204-1207, 2006.

CAÑIZARES, P.; SÁEZ, C.; LOBATO, J. & RODRIGO, A.M. "Electrochemical treatment of 2,4-dinitrophenol aqueous wastes using boron-doped diamond anodes". Electrochim. Acta., 49 (26): 4641-4650, 2004.

CARVALHO, M.E.; ALVES, R.R.B.; SILVA, F.M.; BERGAMASCO, R.; CORAL, A.L. & BASSETTI, J.F. "CaCl₂ applied to the extraction of Moringa oleifera seeds and the use for Microcystis aeruginosa removal". Chem. Eng. J., 304: 469-475, 2016.

CARVALHO, A.E. Caracterização Eletroquímica de Eletrodos de Diamante Dopado com Boro em Função de seu Pré-Tratamento. São Carlos, Departamento de Química – UFSCar, **Tese de Doutorado**, 149 p, 2007.

CHAVACO, L.C.; ARCOS, C.A. & PRATO-GARCIA, D. "Decolorization of reactive dyes in solar pond reactors: Perspectives and challenges for the textile industry". J. Environ. Manag., 198: 203-212, 2017.

CIRÍACO, L.; SANTOS, D.; PACHECO, J.M. & LOPES, A. "Anodic oxidation of organic pollutants on a Ti, SnO₂-Sb₂O₄ anodo". J. Appl. Electrochem., 41: 577-587, 2011.

CODOGNATO, L.; MACHADO, S.A.S. & AVACA, A.L. "Selective oxidation of pentachlorophenol on diamond electrodes". J. Appl. Electrochem., 33 (10): 951-957, 2003

COMNINELLIS, CH.; PULGARIN, C. "Anodic oxidation of phenol for waste water treatment". J. Appl. Electrochem., 21: 703-708, 1991.

COMNINELLIS, C. "Eletrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste-water treatment". Electrochim Acta., 39 (11-12): 1857-1862, 1994.

COTILLAS, S.; LIANOS, J.; CAÑIZARES, P.; CLEMATIS, D.; CERISOLA, G.; RODRIGO, A. M. & PANIZZA, M. Removal of Procion Red MX-5B dye from wastewater by conductive-diamond electrochemical oxidation. Electrochim. Acta., 263: 1-7, 2018.

CRINI, G. "Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A Review". Bioresour.Technol., 97 (9): 1061-1085, 2005.

CUNHA, A.O. O estudo da tinta/textura como revestimento externo em substrato de argamassa. 2011. 129f. **Monografia (Monografia do Curso de Especialização em Construção Civil)**, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

DASGUPTA, J.; MONDAL, D.; CHAKRABORTY, S.; SIKDER, J.; CURCIO, S. & ARAFAT, A.H. "Nanofiltration based water reclamation from tannery effluent following coagulation pretreatment". Ecotoxicol. Environ. Saf., 121: 22-30, 2015.

DA SILVA, L.F.; BARBOSA, A.D.; DE PAULA, H.M.; ROMUALDO, L.L. & ANDRADE, L.S. "Treatment of paint manufacturing wastewater bycoagulation/electrochemical methods: Proposals for disposal and/or reuse of treated water". Water Res., 101: 467-475, 2016.

DE AMORIM, K.P.; ROMUALDO, L.L. & ANDRADE, L.S. "Electrochemical degradation of sulfamethoxazole and trimethoprim at boron-doped diamond electrode: Performance, kinetics and reaction pathway". Sep. Purif. Technol., 120: 319-327, 2013.

DE AMORIM, K.P.; ROMUALDO, L.L. & ANDRADE, L.S. "Performance and Kinetic-Mechanistic Aspects in the Electrochemical Degradation of Sulfadiazine on Boron-Doped Diamond Electrode". J. Braz. Chem. Soc., 25: 1484-1492, 2014.

DE PAULA, M.H.; ILHA, D.O.S.M. & ANDRADE, S.L. Concrete plant wastewater treatment process by coagulation combining aluminum sulfate and Moringa oleífera powder. J.Cleaner. Produc., 76: 125-130, 2014.

DE PAULA, M.H.; ILHA, D.O.S.M. & ANDRADE, S.L. Chemical coagulants and Moringa oleífera seed extract for treating concrete wastewater. Acta Sci., 38 (1): 57-64, 2016.

DEY, B. K.; HASHIM, M. A.; HASAN, S. & GUPTA, B. S. "Microfiltration of water-based paint effluents". Adv. Environ. Res., 8: 455-466, 2004.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, D.B.A. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. 2º edição – São Carlos: RiMa, 2005, 792 p.

DOS SANTOS, C.C.P.E.; TEIXEIRA, R.A.; ALMEIDA, P.C.; LIBÂNIO, M. & DE PÁDUA, L.V. "Estudo da coagulação aplicada à filtração direta descendente". Eng. Sanit. Ambient., 12 (4): 361-370, 2007.

EBRAHIEM, E.E.; MOHAMMEDNOOR, N. AL-M. & MOBARKI, R.A. "Removal of organic pollutants from industrial wastewater by applying photo-Fenton oxidation technology". Arabian. J. Chem., 10: 1674-1679, 2017.

EPA. Method 300.1: Determination of Inorganic Anions in Drinking Water by Ion Chromatography, **Revision** 1.0. 1997.

FAN A.M.; STEINBERG V.E. "Health implications of nitrate and nitrite in drinking water: an update on methemoglobinemia occurrence and reproductive and developmental toxicity". Regul. Toxicol. Pharm., 23: 35-43, 1996.

FERRARI, R.D.R.T.C.; GENENA, K.A. & LENHARD, C.D. "Use of natural coagulants in the treatment of food industry effluent replacing ferric chloride: a review". Cien., Jabot., 44 (3): 310-317, 2016.

FLOX, C.; GARRIDO, A.J.; RODRÍGUEZ, M.R.; CENTELLAS, F.; CABOT, L.P.; ARIAS, C. & BRILLA, E. "Degradation of 4,6-dinitro-o-cresol from water by anodic oxidation with a boron-doped Diamond electrode". Electrochim Acta., 50 (18): 3685-3692, 2005.

FREIRE, R.S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L.T. & DURAN, N. "Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organoclorados". Quim Nova., 23 (4): 504-511, 2000.

GANDINI, D.; MAHÉ, E.; MICHAUD, P.A.; HAENNI, W.; PERRET, A & COMNINELLIS, CH. "Oxidation of carboxylic acid at boron doped diamond electrodes for wastewater treatment." J. Appl. Electrochem., 30 (12): 1345-1350, 2000.

GHEBREMICHAEL, A.K.; GUNARATNA, R.K.; HENRIKSSON, H.; BRUMER, H. & DALHAMMAR, G. "A simple purification and activity assay of the coagulant protein from Moringa oleífera seed". Water Res., 39: 2338-2344, 2005.

GILPAVAS, E.; DOBROSZ-GÓMEZ, I. & GÓMEZ-GARCÍA, A.M.A "Coagulation-flocculation sequential with Fenton or Photo-Fenton processes as alternative for the industrial textile wastewater treatment". J. Environ. Manage., 191: 189-197, 2017.

GIOVANETI, L.A. Redução de compostos orgânicos voláteis de tintas acrílicas base água e sua influência na resistência à abrasão úmida. Lorena, 2012, 34 p. **Trabalho de conclusão de curso (Engenharia Química)**, Escola de Engenharia de Lorena – Universidade de São Paulo, Lorena, 2012.

GUENFOUD, F.; MOKHTARI, M. & AKROUT, H. Electrochemical degradation of malachite green with BDD electrodes: Effect of electrochemical parameters. *Diamond and Related Materials.*, 46: 8-14, 2014,

GUINEA, E.; CENTELLAS, F.; BRILLAS, E.; CÁNIZARES, P.; SÁEZ, C. & RODRIGO, A.M. "Electrocatalytic properties of Diamond in the oxidation of a persistent pollutant". *Appl. Catal., B.*, 89 (3-4): 645-650, 2009.

GARCIA-SEGURA, S.; DOS SANTOS, V.E. & MARÍNEZ-HUITLE, A.C. "Role of sp³/sp² ratio on the electrocatalytic properties of boron-doped diamond electrodes: A mini review". *Electrochem. Commun.*, 59: 52-55, 2015.

GREBREMICHAEL, K.A., PUTEH, M.H. "Pre-treatment of palm oil mill effluent (POME) a comparison study using chitosan and alum". *Malay. J. Civ. Eng.*, 19: 128-141, 2007.

HAMEED, T.Y.; IDRIS, A.; HUSSAIN, A.S. & ABDULLAH, N. "A tannin-based agent for coagulation and flocculation of municipal wastewater: Chemical composition performance assessment compared to Polyaluminum chloride, and application in a pilot plant". *J. Environ. Manage.*, 184: 494-503, 2016.

HASSANZADEH, E.; FARHADIAN, M.; RAZMJOU, A. & ASKARI, N. "An efficient wastewater treatment approach for a real woolen textile industry using a chemical assisted NF membrane process". *Environ. Nanot. Monit. & Manage.*, 8: 92-96, 2017.

HAVEMAN, S.A.; GREENE, E.A. & VOORDOW, G. "Gene expression analysis of the mechanism of inhibition of *Desulfovibrio vulgaris* hildenborough by nitrate-reducing, sulfide oxidizing bacteria". *Environ. Microb.*, 9 (7): 1461-1465, 2005.

INAM-UL-HAQUE; TARIQ, M. "Electrochemical Reduction of Nitrate: A Review." *J. Chem. Soc. Paq.*, 32, 396-418, 2010.

ISO – International Standards Organization, ISO 7887: Water quality – Examination and Determination of Colour, 3rd ed., ISO, Geneve, 2011.

JAHN, A.A.S.; MUSNAD, A.H. & BURGSTALLE, H. The tree that purifies water: Cultivating multipurpose Moringaceae in the Sudan. *Unasylsa.*, 152: 1-6, 1986.

KAPALKA, A.; FOTI, G. & COMNINELLIS, C. “Kinetic modeling of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment”. *J. Appl. Electrochem.*, 38: 7-16, 2008.

KÖRBAHTI, K.B.; AKTAŞ, N. & TANYOLAÇ, A. “Optimization of electrochemical treatment of industrial paint wastewater with response surface methodology”. *J. Hazard. Mater.*, 148: 83-90, 2007.

KÖRBAHTI, K.B.; TANYOLAÇ, A. “Electrochemical treatment of simulated industrial paint wastewater in a continuous tubular reactor”. *Chem. Eng. J.*, 148: 444-451, 2009.

KÜLZER, N.B.; RODRIGUES, O.C. “Geração e processos físico-químicos de tratamento de efluentes líquidos contendo pigmentos”. *Holos Environ.*, 16 (1): 58, 2016.

KWAMBWA, H.; MAIKOTORA, R. “Infrared and circular dichroism spectroscopic characterisation of secondary structure componentes of a water tratment coagulante protein extracted from Moringa Oleífera seeds”. *Colloids Surf., B.*, 64: 118-125, 2008.

LABIADH, L.; BARBUCCI, A.; CARPANESE, P.M.; GADRI, A.; AMMAR, S. & PANIZZA, M. “Comparative depollution of Methyl Orange aqueous solutions by electrochemical incineration using Ti/Ru/SnO₂, BDD and PbO₂ as high oxidation power anodes”. *J. Electroanal. Chem.*, 766: 94-99, 2016.

LEWAN L.; ANDERSSON, M. & MORALESGOMEZ, P. “The use of Artemia salina in toxicity testing”. *Atla: Altern. Lab. Anim.*, 20: 297-301, 1992.

LIBÂNIO, M. **Fundamentos de Qualidade e tratamento de água**. Campinas, SP: Editora Átomo, 3º Edição, 2010, 494 p.

LO MONACO, V.A.P.; MATOS, T.A.; PEREIRA, S.D.M.; JÚNIOR, E.V.; BATISTA, S.D.P.A. & BAKER, A.A.S. "Efeito da adição de diferentes substâncias químicas no extrato de sementes de moringa utilizado como coagulante no tratamento de esgoto sanitário". Eng. Agric. Jabot., 34 (5): 1038-1048, 2013.

MARTÍNEZ-HUITLE, C.A.; BRILLAS, E. "Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: a general review". Appl Cataly., 87: 105-145, 2009.

MARTÍNEZ-HUITLE, A.C.; DOS SANTOS, V.E.; DE ARAÚJO, M.D. & PANIZZA, M. "Applicability of diamond electrode/anode to the electrochemical treatment of a real textile effluent". J. Electroanal. Chem., 674: 103-107, 2012.

MARTÍNEZ-HUITLE, A.C.; ANDRADE, S.L. Electrocatalysis in Wastewater Treatment: Recent Mechanism Advances. Quim. Nova., 34 (5): 850-858, 2011.

MENKITI, C.M.; EJIMOFOR, I.M. "Experimental and artificial neural network application on the optimization of paint effluent (PE) coagulation using novel Achatinoidea shell extract (ASE)". J. Water. Process. Eng., 10: 172-187, 2016.

MIKOLA, M.; TANSKANEN, J. "Performance of aluminium formate in removal of colloidal látex particles from industrial wastewater". J. Water. Process. Eng., 16: 290-295, 2017.

MORÃO, A.; LOPES, A.; DE AMORIM, P.T.M. & GONÇALVES, C.I. "Degradation of mixtures of phenols using boron doped diamond electrodes for wastewater treatment". Acta Electrochim., 49 (9-10): 1587-1595, 2004.

MOUNTASSIR, Y.; BENYAICH, A.; BERÇOT, P. & REZRAZI, M. "Potential use of clay in electrocoagulation process of textile wastewater: Treatment performance and floc characterization". J. Environ. Chem. Eng., 3: 2900-2908, 2015.

MURALIMOHAM, N.; PALANISAMY, T. & VIMALADEVI, N.M. Experimental Study on Removal Efficiency of Blended coagulants in Textile wastewater treatment. J. Resear. Eng.Tech., 212: 15-20, 2014.

NAJE, S.A.; CHELLIAPAN, S.; ZAKARIA, Z. & ABBAS, A.S. "Electrocoagulation using a rotated anode: A novel reactor design for textile wastewater treatment". J. Environ. Manage., 176: 34-44, 2016.

NDABIGENGESERE, A.; NARASIAH, K.S. & TALBOT, B.G. "Active agents and mechanism of coagulation of turbid waters using Moringa oleífera". Water Res., 29 (2): 703-710, 1995.

NDABIGENGESERE, A.; NARASIAH, S.K. "Quality of Water Treated by Coagulation using Moringa Oleifera seeds". Water Res., 32 (3): 781-791, 1998.

NOBRE, A., DE MELO, J.B.H.G.M.A., GONÇALVES, P.S.C.S. Efeitos da Presença de Nanopartículas Poliméricas, Existentes em Tintas Aquosas, num Tratamento por Lamas Ativadas. 2012, 112 p. **Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental)**- Instituto Politécnico de Setúbal, Escola Superior de Tecnologia de Setúbal, Portugal, Setúbal, 2012.

NWAIWU, E.N.; BELLO, A.A. Effect of Moringa oleífera – alum Ration on surface water treatment in North east Nigeria. J. Appl. Sci., 505-512, 2011.

OKUDA, T.; BAES, A.U.; NISHIJIMA, W. & OKADA, M. "Coagulation mechanism of salt solution-extracted active component in moringa oleifera seeds". Water Res., 35 (3): 830-834, 2001.

OKUDA, T.; BAES, A.U.; NISHIJIMA, W. & OKADA, M. "Improvement of extraction method of coagulation active componentes from moringa oleífera seed". Water Res., 33 (15): 3373-3378, 1999.

PALMAS, S.; POLCARO, A.M.; VACCA, A.; MASCIA, M. & FERRARA, F. "Influence of the operating conditions on the electrochemical disinfection

processo of natural waster at BDD electrodes”. J. Appl. Electrochem., 51: 191-199, 2004.

PANIZZA, M.; CERISOLLA, G. “Application of Diamond electrodes to electrochemical processes”. Electrochim Acta., 51: 191-199, 2005.

PANIZZA, M.; CERISOLLA, G. “Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants”. Chem Rev., 109: 6541-6569, 2009.

PEREIRA, G.F.; ROCHA-FILHO, R.C.; BOCCHI, N. & BIAGGIO, S.R. “Electrochemical degradation of bisphenol A using a flow reactor with a boron-doped Diamond anode”. Chem. Eng. J., 198-199: 282-288, 2012.

PRASAD, K.R. “Color removal from distillery spent wash through coagulation using Moringa oleífera seeds: Use of optimum response surface methodology”. J. Hazarda Mater., 165: 804-811, 2009.

PRITCHARD, M.; CRAVEN, T.; MKANDAWIRE, T.; EDMONDSON, A. S.; J.G. & O’NEILL, J. G. “A study of the parameters affecting the effectiveness of Moringa oleifera in drinking water purification”. Phys. Chem. Earth., 35: 791–797, 2010.

RODRIGUES, D.S.C.; MADEIRA, M.L. & BOAVENTURA, R.A.R. “Synthetic textile dyeing wastewater treatment by integration of advanced oxidation and biological processes – Performance analysis with costs reduction”. J. Environ. Chem. Eng., 2: 1027-1029, 2014.

SALAZAR, R.; ZANÁRTU-URETA, S.M.; GONZÁLEZ-VARGAS, C.; BRITO, N.C. & MARTÍNEZ-HUITLE, A.C. Electrochemical degradation of industrial textile dye disperse yellow 3: Role of electrocatalytic material and experimental conditions on the catalytic production of oxidants and oxidation pathway. Chemosphere., 198: 21-29, 2018.

SANTOS, E.P.C.C. Coagulação da água da represa vargem das flores visando tratamento por filtração direta. 2004, 146 p. **Dissertação (Mestrado em Saneamento)** - Universidade Federal de Minas Gerais – UFBH, Minas Gerais, Belo Horizonte, 2004.

SANTOS, V.; MORÃO, A.; PACHECO, M.; CIRÍACO, L. & LOPES, A. "Electrochemical degradation of azo dyes on BDD: Effect of chemical structure and operating condition on the combustion efficiency". J. Environ. Manage., 18: 193-204, 2008.

SANTOS, D.; PACHECO, J.M.; GOMES, A.; LOPES, A. & CIRÍACO, L. "Preparation of Ti/Pt/SnO₂-Sb₂O₄ electrodes for anodic oxidation of pharmaceutical drugs". J. Appl. Electrochem., 43: 407-416, 2013.

SANTOS, S.R. Estudo da composição de material particulado e compostos orgânicos voláteis no ar em Catalão-GO. 2015, 109 p. **Dissertação (Mestrado em Química)** - Universidade Federal de Goiás - Regional Catalão, Goiás, Catalão, 2015.

SÁNCHEZ-MARTÍN, J.; CRAVEN, T.; MKANKAWIRE, T.; EDMONDSON, A.S. & O'NEILL, J.G.A. "Comparison of single-step and two step purified coagulants from Moringa oleifera seed for turbidity and DOC removal". Bioresour. Technol., 101: 6259-6261, 2010.

SOUZA, D.A.B.R. Degradação eletroquímica de compostos fenólicos usando eletrodo de diamante dopado com Boro, 2012, 84 p.. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)** - Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, São Carlos, 2012.

SALA, M.; GUTIÉRREZ-BOUZAN, C.M. "Electrochemical treatment of industrial wastewater and effluent reuse at laboratory and semi industrial scale". J. Cleaner Produc., 65: 458-464, 2014.

STRÖHER, P.A.; DE MENEZES, L.M.; PEREIRA, C.N. & BARGAMASCO, R. "Utilização de coagulantes naturais no tratamento de efluente proveniente de lavagem de jeans". Engevista., 15 (3): 255-260, 2013.

SOLANO, S.M.A. Aplicação da tecnologia eletroquímica como alternativa para a remoção de corantes têxteis em efluentes sintéticos e reais utilizando anodos de platina e diamante, 2011, 89 p. **Dissertação de Mestrado em Química.**

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, Natal, Rio Grande do Norte, 2011.

TSANTAKI, E.; VELEGRAKI, T.; KATSAOUNIS, A. & MANTZAVINOS, D. Anodic oxidation of textile dyehouse effluents on boron-doped Diamond electrode. *J. Hazard. Mater.*, 207-208: 91-96, 2012.

U.S. EPA, National Interim Primary Drinking Water Regulations, EPA-570/9-76-003, U.S. **Environmental Protection Agency**, Washington, DC. p.81, 1977.

VOORDOUW, G. Production related petroleum microbiology: progressan prospects. *Environ biotechn.*, 22: 401-405, 2011.

VISHNY, G.; PALANISAMY, K.J. "Assessment of fieldscale zero liquid discharge treatment systems for recovery of water and salt from textile effluents". *J. Cleaner Produc.*, 16: 1081-1089, 2008.

WARD, M. H. "Too Much of a Good thing? Nitrate from Nitrogen Fertilizers and Cancer: President's Cancer Panel". October 21, 2008. In *Reviews of Environmental Health.*, 24 (4): 357-363, 2009.

YAMANAKA, H.T.; BARBOSA, S.F.; BETTIOL, S.L.N.; TAMDJIAN, M.M.R.; FAZENDA, J.; BONFIM, G.; FURLANETI, F.; SILVA, P.E.L.; MARTINS, J.; SICOLIN, A. & BEGER, R. *Guia Técnico Ambiental Tintas e Vernizes – Série P+L*. São Paulo: FIESP/SESI/SENAI/RS, 2006, 70 p.

ZANIN, H.; TEÓFILO, F.R.; PETERLEVITS, C.A.; OLIVEIRA, U.; PAIVA, D.C.I.; CERAGIOLI, J.H.; REIS, L.E. & BARANAUSKAS, V. "Diamond cylindrical anodes for electrochemical treatment of persistente compounds in aqueous solution". *J. Appl. Electrochem.*, 43: 323-330, 2013.

ZOU, J.; PENG, X.; LI, M.; XIONG, Y.; WANG, B.; DONG, F. & WANG, B. "Electrochemical oxidation of COD from real textile wastewaters: Kinetic study and energy consumption". *Chemosphere.*, 171: 332-338, 2017.