



UFOP

Universidade Federal
de Ouro Preto

Mestrado em Recursos Hídricos

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental

DISSERTAÇÃO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Clarificação de Águas Pluviais Ricas em Óxidos de Ferro Acumuladas
em Cava de Mineração Através da Utilização de um Coagulante
Natural, a *Moringa Oleifera*

Renalda Monteiro Carvalho

Ouro Preto, dezembro de 2005.

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

RENALDA MONTEIRO CARVALHO

**CLARIFICAÇÃO DE ÁGUAS PLUVIAIS RICAS EM ÓXIDOS DE
FERRO ACUMULADAS EM CAVA DE MINERAÇÃO ATRAVÉS
DA UTILIZAÇÃO DE UM COAGULANTE NATURAL, A
*MORINGA OLEIFERA***

**OURO PRETO
DEZEMBRO/2005**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO
NÚCLEO DE PESQUISAS PRÓ-ÁGUA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
AMBIENTAL**

**CLARIFICAÇÃO DE ÁGUAS PLUVIAIS RICAS EM ÓXIDOS DE
FERRO ACUMULADAS EM CAVA DE MINERAÇÃO ATRAVÉS
DA UTILIZAÇÃO DE UM COAGULANTE NATURAL, A
*MORINGA OLEIFERA***

Renalda Monteiro Carvalho

ORIENTADOR: Prof. Dr. José Fernando de Paiva

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. Milton Hércules Guerra de Andrade

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental – Uso e Conservação dos Recursos Hídricos da Universidade Federal de Ouro Preto como requisito parcial à obtenção do Título de Mestre em Engenharia Ambiental, Área de Concentração: Recursos Hídricos.

**OURO PRETO
DEZEMBRO/2005**

C331c Carvalho, Renalda Monteiro.

Clarificação de águas pluviais ricas em óxidos de ferro acumuladas em cava de mineração através da utilização de um coagulante natural, a Moringa oleifera [manuscrito]. / Renalda Monteiro Carvalho. – 2005. x, 97f. : il. color., graf., tabs., mapas.

Orientador: Prof. Dr. José Fernando de Paiva; Prof. Dr. Milton Hércules Guerra de Andrade.

Área de concentração: Recursos Hídricos.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Ouro Preto. Instituto de Ciências Exatas e Biológicas. Programa de pós-graduação em Engenharia Ambiental.

1. Recursos Hídricos - Teses. 2. Água – Purificação – Coagulação - Teses. 3. Águas residuais – Purificação – Floculação - Teses. 4. Óxidos de ferro - Teses. I. Universidade Federal de Ouro Preto. Instituto de Ciências Exatas e Biológicas. Programa de pós-graduação em Engenharia Ambiental Núcleo de Pesquisa em Recursos Hídricos – Pró-Água.. II. Título.

CDU: 556.51(815.1)

Catálogo: sisbin@sisbin.ufop.br



UFOP
Universidade Federal
de Ouro Preto

Ministério da Educação
Universidade Federal de Ouro Preto
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental
ICEB - Campus – Morro do Cruzeiro
Ouro Preto – MG – CEP 35.400-000
Fone: (031)3559-1725
E-mail: proagua@iceb.ufop.br

***“Clarificação de Águas Pluviais Ricas em Óxidos de Ferro
Acumuladas em Cava de Mineração através da utilização de um
Coagulante Natural, a Moringa Oleífera”.***

Autora: Renalda Monteiro Carvalho

Dissertação defendida e aprovada, em 07 de dezembro de 2005, pela banca examinadora
constituída pelos professores:

Professor Dr. José Fernando de Paiva - Orientador
DEQUI/Universidade Federal de Ouro Preto

Professor Dr. Milton Hércules G. de Andrade - Co-Orientador
DECBI/Universidade Federal de Ouro Preto

Professor Dr. Fernando Barboza Egreja Filho
DEQ/Universidade Federal de Minas Gerais

Professora Drª Cláudia Dumans Guedes
DEQUI/Universidade Federal de Ouro Preto

***“O que farão com as velhas roupas?
Faremos lençóis com elas.
O que farão com os velhos lençóis?
Faremos fronhas.
O que farão com as velhas fronhas?
Faremos tapetes com elas.
O que farão com os velhos tapetes?
Usá-los-emos como toalhas de pés.
O que farão com as velhas toalhas de pés?
Usá-las-emos como panos de chão.
O que farão com os velhos panos de chão?
Sua alteza, nós os cortaremos em pedaços,
misturá-los-emos com o barro e usaremos
esta massa para rebocar as paredes das casas.
Devemos usar com cuidado e proveitosamente,
todo o artigo que a nós foi confiado, pois não é
“nosso” e nos foi confiado apenas temporariamente”.***

Siddhartha Gautama BUDA

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. José Fernando pela grande orientação, apoio e exemplo profissional durante o desenvolvimento e finalização deste trabalho. A Profa. Cláudia pela grande experiência com coagulação e Moringa, sempre me auxiliando.

Ao Prof. Milton Guerra e a todos os bolsistas de seu laboratório pela colaboração durante o trabalho de purificação com tantos métodos bioquímicos!

A SAMARCO representada por Sérgio Dias, Ronaldo e Igor Moreira pelo apoio técnico e operacional, fornecendo informações e auxílio durante as coletas.

A ONG Viveiro Pau-Brasília pelo fornecimento das sementes de *Moringa oleifera*.

Ao laboratório de Geoquímica Ambiental – LGQA, Janice e Adriana pelas análises de ICP-OES e também pelo material e equipamentos apropriados para as coletas no campo.

Ao Magela e a Valdirene pelas análises de Difração de RX e ao Magela pelo scanner.

A Juliana e Amanda, bolsistas que me ajudaram muito no desenvolvimento experimental da dissertação.

Ao Departamento de Química pela oportunidade de adquirir experiência profissional na área acadêmica, a todos os professores do departamento que confiaram na minha inexperiência, espero não ter decepcionado. Obrigada aos professores Cornélio e Maurício pelos laboratórios, reagentes, vidrarias e equipamentos utilizados. Ao Jorge Lena pelo reforço no inglês. Aos técnicos de laboratório pela ajuda em qualquer momento. E aos companheiros da classe dos professores substitutos!!!!!!

Aos meus pais Paulo e Esmeralda pelo amor, respeito, compreensão e exemplo de honestidade. A base para conseguir chegar até este momento da minha vida. Dedico a vocês este trabalho.

As minhas irmãs: Rafa, Quel, Nata e Íssa, obrigada por terem me apoiado nas decisões mais difíceis, desculpa pela grande ausência, amo muito vocês. Obrigada também aos cunhados!

A Margô, Thyela, Dani, Morgs, Ester, Camila, Fanny, Mi, Helô, amigas bem-queridas que me suportaram tanto tempo, agüentaram meu mau humor, compartilharam momentos inesquecíveis, aprendizado, tolerância e respeito, obrigada flores!!!

A querida Dri pela amizade e por ter me apresentado à Ouro Preto, o começo de tudo!!!! Ao clube da “luluzinha” pelas gargalhadas.....

Aos amigos do mestrado Flávia, Marco, Antônio e Wagner, valeram os esforços!

A todos os amigos que conquistei e que me conquistaram, os que se foram e os que ainda estão por perto, neste trabalho tem um pouquinho de cada um de vocês. Obrigada!

RESUMO

As águas pluviais que escoam pelos taludes de uma das cavas de lavra da Mina de Alegria – Mariana (MG) carregam partículas sólidas de dimensões diversas, acumulando-se no fundo desta. Estas águas adquirem características de elevada turbidez, coloração avermelhada e alta estabilidade das partículas em suspensão, basicamente constituídas de óxidos de ferro (hematita e goethita). Para continuidade das atividades de mineração no local é necessário retirar esta água, que é bombeada para o córrego João Manoel (afluente do rio Piracicaba), onde recebe a adição de um coagulante (SK 800[®]) e de um floculante (BG 100[®]), para eliminação da turbidez.

A caracterização físico-química das águas do córrego e do rio foi realizada. Em laboratório foi realizado um estudo de utilização de um coagulante alternativo - extratos de semente da planta *Moringa oleifera*. A purificação da proteína ativa a partir do extrato foi realizada com o intuito de aumentar a sua estabilidade ao longo do tempo e diminuir o aumento de matéria orgânica com o tratamento da água.

No córrego observou-se, além de alterações em outros parâmetros, o aumento na turbidez. A composição química da água foi determinada através de análises por ICP-OES. Foram observados aumentos nos teores de Na e Ca, gerados como resíduos dos reagentes de tratamento. Aumentos nos teores de Fe e Mn ocorreram devido a processos de dissolução atuantes sobre as partículas em suspensão. A água do rio, após receber o córrego como afluente, também sofreu alterações nestes mesmos parâmetros, ficando caracterizada a influência da atividade de mineração no sistema hídrico local.

Na clarificação utilizando extratos aquosos das sementes obteve-se reduções de 99,0% na turbidez inicial, e de 99,6% com o uso de extratos feitos em presença de NaCl 1,0 mol/L. A eficiência do extrato salino deve-se essencialmente à presença do sal, que aumenta a força iônica permitindo a coagulação das partículas por compressão da dupla camada. O aumento nos teores de sódio e de cloreto na água tratada deteriora a sua qualidade. Na água tratada não houve aumento detectável na DQO. A utilização da proteína purificada no processo de clarificação da água da Cava forneceu uma redução de 98,8% da turbidez inicial.

ABSTRACT

The surface waters, which run off over the slopes of a trench of the Mina de Alegria – Mariana (MG), carry solid particles of several dimensions, which settle in the bottom. These waters have high turbidity, red colour and high stability of the suspended particles, basically constituted by iron oxides (hematite e goethite). To allow the maintenance of the mining activity in the place it is necessary to pump out the water to stream nearby (João Manoel - tributary of the Piracicaba river), where coagulant (SK 800[®]) and flocculant (BG 100[®]) are added in order to eliminate the turbidity.

The physical chemical characterization of the waters of the stream and of the river has been carried out. In the laboratory the addition of an alternative coagulant (*Moringa oleifera* seed extract) was tested. The purification of the active protein was carried out aiming to increase its stability and to minimize the increase of organic matter, which comes out from the water treatment.

In the stream an increase in the turbidity of water was observed. Its chemical composition was determined by ICP-OES. An increase in the Na and Ca contents was observed, they are generated by products of the chemicals used in the treatment. Also the Fe and Mn contents increase due to the dissolution process acting on the suspended particles. The water of the river has also undergone alterations in its composition after receiving the stream, characterizing the influence of these procedures on the local hydrological system.

With the clarification process, which uses the aqueous extracts of the seeds, a reduction of 99.0% of the initial turbidity was achieved. With the use of solution of NaCl 1.0 mol/L a reduction of 99.6% was observed. The efficiency of the saline extract is due essentially to the presence of the salt, which increases the ionic strength leading to the coagulation of the particles by the compression of the double layer. The increase of the sodium and chloride contents in the treated water deteriorates its quality. Detectable increase of COD of water was not detected. The use of purified protein in the clarification process of the trench lead to a reduction of 98.8% of the original turbidity.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	III
RESUMO	IV
ABSTRACT	V
LISTA DE FIGURAS	IX
LISTA DE TABELAS	XI
CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO	01
1.1. Aspectos gerais.....	01
1.2. Processos de Coagulação/Floculação para eliminação da turbidez de águas	04
1.2.1. Coagulantes e floculantes comumente utilizados	07
1.2.2. <i>Moringa oleifera</i> - coagulante natural alternativo em relação aos convencionais	11
CAPÍTULO 2. ÁREA ESTUDADA, PROBLEMÁTICA E OBJETIVOS	20
2.1. Objeto de estudo.....	20
2.1.1. Procedimentos de tratamento das águas de alta turbidez ricas em partículas de óxidos de ferro na Mina de Alegria	26
2.1.2. Procedimentos alternativos de tratamento das águas de alta turbidez na Mina de Alegria	29
2.2. Objetivos	30
CAPÍTULO 3. METODOLOGIA	31
3.1. Introdução	31
3.2. Amostragem	31
3.2.1. Locais de coleta.....	31
3.2.2. Preparações e procedimentos de coleta.....	32
3.3. Caracterização das águas: princípios dos métodos e protocolos analíticos	36
3.3.1. Amostras de águas do córrego João Manoel e do rio Piracicaba.....	36
3.3.2. Amostras de águas pluviais acumuladas na Cava de mineração da mina de Alegria	45
3.4. Coagulantes e floculantes.....	48
3.4.1. <i>Moringa oleifera</i>	48

3.4.2. Coagulante SK 800 [®] e floculante BG 100 [®]	57
3.5. Ensaio de clarificação	58
3.5.1. Clarificação com <i>Moringa oleifera</i>	58
3.5.2. Clarificação com o coagulante SK 800 [®] e o floculante BG 100 [®]	60
CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	61
4.1. Caracterização das amostras de águas do córrego João Manoel e do rio Piracicaba	61
4.2. Caracterização da amostra de água pluvial acumulada no interior da Cava de Alegria	65
4.2.1. Fração líquida	65
4.2.2. Fração sólida	68
4.3. Ensaio de clarificação	71
4.3.1. Utilização do coagulante SK 800 [®] e do floculante BG 100 [®]	71
4.3.2. Utilização da <i>Moringa oleifera</i>	75
4.4. Purificação do extrato e identificação do agente ativo na clarificação	86
4.4.1. Obtenção do agente purificado pelo método da precipitação seletiva	86
4.4.2. Obtenção do agente purificado pelo método de delipidificação prévia	87
CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES	90
CAPÍTULO 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	92

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Diagrama de solubilidade para espécies de alumínio.....	08
Figura 1.2: Árvore da <i>Moringa oleifera</i>	12
Figura 1.3: Frutos da árvore da <i>Moringa oleifera</i>	12
Figura 1.4: Sementes de <i>Moringa oleifera</i>	13
Figura 1.5: Sementes de <i>Moringa oleifera</i> mostrando as asas.	14
Figura 2.1: Localização da região em estudo.	21
Figura 2.2: Taludes por onde escoam as águas da chuva na Cava de Alegria.....	23
Figura 2.3: Vista geral da Cava de Alegria – Mariana – SAMARCO Mineração.	24
Figura 2.4: Bombeamento da água acumulada no fundo da cava.	24
Figura 2.5: Córrego João Manoel, onde a água bombeada é descartada	25
Figura 2.6: Encontro das águas do córrego João Manoel com o rio Piracicaba	25
Figura 2.7: Valores de turbidez obtidos no período de seca, a jusante do ponto de encontro da água da Cava com o córrego João Manoel.....	27
Figura 2.8: Valores de turbidez obtidos no córrego João Manoel em período chuvoso	28
Figura 3.1: Mapa de localização da região com os pontos de amostragem.....	33
Figura 3.2: Local de coleta no ponto P1	34
Figura 3.3: Coleta realizada no ponto P2.....	35
Figura 3.4: Coleta realizada no ponto P5.....	35
Figura 3.5: Fluxograma simplificado do procedimento de purificação pelo método das precipitações seletivas	55
Figura 3.6: Fluxograma simplificado do procedimento de semi-purificação	57
Figura 4.1: Difratoograma de Raios-X da fração sólida da água da Cava de Alegria.....	69
Figura 4.2: Porcentagens dos óxidos principais presentes na fração sólida da água da Cava determinadas através de Espectrofotometria de ICP-OES.....	71
Figura 4.3: Redução da turbidez da água da Cava em função da quantidade do coagulante SK 800 [®]	72
Figura 4.4: Redução da turbidez da água da Cava diluída em função da quantidade do coagulante SK 800 [®]	73
Figura 4.5: Turbidez final versus dosagens de coagulante em Jar-test com a água da Cava de Alegria, utilizando extratos aquosos da semente de <i>Moringa oleifera</i>	76

Figura 4.6: Porcentagens de redução da turbidez obtidos no ensaio de Jar-test com o extrato de <i>Moringa oleifera</i> 0,5% m/v e utilizando água da Cava.....	77
Figura 4.7: Porcentagens de redução da turbidez obtidos no ensaio de Jar-test com o extrato de <i>Moringa oleifera</i> 0,5% m/v e utilizando água da Cava diluída	80
Figura 4.8: Redução da turbidez da água da Cava em função da concentração de extrato salino a 1,0% m/v e da adição de solução de NaCl.....	81
Figura 4.9: Redução da turbidez da água da Cava diluída em função da concentração de extrato salino a 1,0% m/v e da adição de solução de NaCl.....	82
Figura 4.10: Concentrações iniciais e finais de íons sódio nos sobrenadantes do ensaio de Jar-test com a água da Cava e a água da Cava diluída, utilizando o extrato salino a 1,0% m/v.	83
Figura 4.11: Concentrações iniciais e finais de íons cloreto nos sobrenadantes do ensaio de Jar-test com a água da Cava e a água da Cava diluída utilizando o extrato salino a 1,0% m/v.	84
Figura 4.12: Relação entre a DQO nos sobrenadantes do ensaio de Jar-test com a água da Cava e com a água da Cava diluída, tendo o extrato salino a 1,0% m/v como agente coagulante.	85
Figura 4.13: Perfil eletroforético em gel de poliacrilamida-SDS a 12,0%, da fração I obtida em duplicata após cromatografia de exclusão molecular em coluna Sephadex G-25®	87
Figura 4.14: Cromatograma obtido após troca iônica em S-Sepharose® e eluição com solução de acetato de amônio pH 7,0 em concentrações crescentes (0,7M; 0,8M; 0,9M; 1,0M).....	88
Figura 4.15: Porcentagem de redução da turbidez da água da Cava, após Jar-test com adições das frações dialisadas.	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1: Composição química do extrato aquoso de <i>Moringa oleifera</i>	15
Tabela 3.1: Concentrações características e amplitudes observadas para alguns metais em águas de rios	44
Tabela 4.1: Características físico-químicas das águas do córrego João Manoel e do rio Piracicaba, e os limites estabelecidos pelo CONAMA (2005)	61
Tabela 4.2: Resultados obtidos por análise de ICP-OES, para as amostras de água do córrego João Manoel e do rio Piracicaba, e os padrões estabelecidos pelo CONAMA (2005)	64
Tabela 4.3: Características físico-químicas da água coletada na Cava de Alegria (amostra P3), e os teores limites para lançamentos de efluentes em corpos d'água (COPAM 1986).....	66
Tabela 4.4: Resultados obtidos por análise de ICP-OES, para as amostras de água da Cava de Alegria, e os valores limites para lançamentos de efluentes em corpos d'água (COPAM 1986).....	67
Tabela 4.5: Resultados obtidos por análise de ICP-OES, para a fração sólida presente na água da Cava	70
Tabela 4.6: Valores dos parâmetros analisados nos sobrenadantes do Jar-test utilizando amostras de água da Cava diluída, e os aditivos SK 800 [®] e BG 100 [®]	74
Tabela 4.7: Resultados obtidos por análise de ICP-OES, para os sobrenadantes do Jar-test utilizando amostras de água da Cava diluída, e os aditivos SK 800 [®] e BG 100 [®]	75
Tabela 4.8: Parâmetros físico-químicos dos sobrenadantes do Jar-test utilizando extrato aquoso de <i>Moringa oleifera</i> a 0,5% m/v	78
Tabela 4.9: Resultados obtidos por análise de ICP-OES, para os sobrenadantes do ensaio de Jar-test utilizando o extrato aquoso da <i>Moringa oleifera</i> a 0,5% m/v	79

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 – Aspectos Gerais

A litosfera é constituída de aproximadamente 4,0% (em massa) de ferro, sendo seus principais minerais a hematita [α -Fe₂O₃], a goethita [α -FeO(OH)], a magnetita [Fe₃O₄] e a siderita [FeCO₃]. Trata-se do metal mais abundante na crosta terrestre após o alumínio, cuja abundância é de aproximadamente 8,0% (Reis 2004).

As maiores reservas de minério de ferro apresentam-se como itabiritos, rocha constituída predominantemente de hematita e sílica. Tais formações enriquecidas em minerais de ferro por processos geológicos permitiram a existência de minérios com teores de ferro relativamente elevados. Segundo o Sumário Mineral Brasileiro (DNPM 2004) as reservas mundiais de minério de ferro em 2003, eram da ordem de aproximadamente 330 bilhões de toneladas. Destas o Brasil possuem 6,8% (22 bilhões de toneladas) ocupando assim o quinto lugar entre os detentores das maiores reservas.

No Brasil, as principais reservas de minério de ferro estão localizadas em Minas Gerais (70,0%), no Mato Grosso do Sul (21,5%), no Pará (7,3%) e os restantes 1,2% encontram-se em outros estados. Em âmbito mundial, em 2003, o país ocupou o segundo lugar entre os maiores produtores, com aproximadamente 20,9% da produção global (DNPM 2004).

As empresas em atividade de exploração no Quadrilátero Ferrífero em Minas Gerais têm como principais minérios os de itabiritos. As jazidas apresentam teores que não satisfazem as especificações de mercado, portanto são adotados procedimentos de concentração. Estes tratamentos sejam físicos ou químicos, são compostos de várias etapas nas quais se utiliza grande quantidade de água. Normalmente, parte desta água é reutilizada, sendo o restante descartado e, em última instância, lançado nos cursos de águas naturais. Isto obviamente pode acarretar sérios problemas de desequilíbrio aos ecossistemas. Medidas preventivas são comumente adotadas no sentido de minimizar

esses efeitos, como por exemplo, a implementação de bacias de contenção de efluentes, que efetivamente têm se mostrado eficaz.

No estudo realizado por Costa (2001) onde se observou o comportamento físico-químico das águas e dos sedimentos ao longo do rio Gualaxo do Norte (MG), que recebe contribuições de efluentes das minas situadas na região, verificou-se que alguns dos parâmetros analisados ao longo do ano para as amostras de água estavam dentro dos limites estabelecidos pelos órgãos de controle. Este fato foi atribuído à presença de bacias de contenção de efluentes oriundos do processo de lavra e beneficiamento de minérios.

Por outro lado, a poluição hídrica pode também ter origem no transporte de partículas de áreas decapeadas (mina propriamente dita, pilhas de estéril, estradas de acessos, pátios, taludes, etc) por água pluvial, na solubilização do estéril pelo contato com o sistema ar/água, na deposição direta de estéril em cursos d'água, no lançamento de rejeitos nos cursos d'água, na deposição de resíduos sólidos não inertes que podem contaminar o lençol freático, no bombeamento de água com carga sólida ou solúvel para rebaixamento de lençol freático liberando locais para mineração, no turbilhonamento de aluviões em operações de dragagem e no lançamento de esgotos sanitários e óleos de oficinas (IBRAM 1992). O potencial poluidor hídrico direto evidentemente depende das características peculiares de cada empreendimento tais como a geologia do depósito mineral (mineralogia do minério, do estéril e das áreas decapeadas), da natureza dos solos sem cobertura vegetal e susceptível à erosão pluvial, do clima (intensidade e duração das chuvas) e da topografia da região (Guedes 2004). Particularmente os processos de erosão e lixiviação dos terrenos, intensificados nestes ambientes onde a permeabilidade do solo é fortemente diminuída, são responsáveis pelo transporte de grandes quantidades de material dos ecossistemas terrestres para os rios, e tem contribuído para aumentar a quantidade de material particulado e em suspensão nos cursos d'água. Este material promove a mobilização de elementos químicos como ferro, alumínio e silício na forma de compostos praticamente insolúveis em água. No caso específico dos minerais de ferro, estes são relativamente insolúveis em água. Portanto efetivamente a remoção deste elemento dos ecossistemas terrestres ocorre essencialmente pelo transporte de material particulado e de sedimentos suspensos (Schlesinger 1997).

No estudo desenvolvido por Guedes (2004) observou-se a presença de óxidos de ferro: hematita e magnetita, na região da bacia hidrográfica do rio Piracicaba denominado alto e médio rio Piracicaba. A presença destes óxidos é indicador potencial da degradação provocada pela atividade mineira nas cabeceiras do referido rio, e sugere que pode haver uma grande contribuição de minério de ferro proveniente das cavas e de minas situadas próximas ao rio Piracicaba.

Outro estudo contemplando a bacia do rio Piracicaba foi realizado pela FEAM (1996) com o objetivo de avaliar a qualidade das águas do referido rio, onde ficou comprovado que 67 trechos de um total de 78 apresentaram incompatibilidade com os parâmetros de qualidade pré-estabelecidos. Dos parâmetros responsáveis pela desclassificação dos trechos, os mais significativos em porcentagem dos trechos analisados foram: coliformes fecais (81%), DBO (42%), manganês (40%), ferro (26%) e turbidez (16%). Os índices de manganês, ferro e turbidez foram atribuídos a solos desestabilizados e ao controle ambiental inadequado das minerações. Níveis elevados de assoreamento dos cursos d'água também foram observados na região (Guerra 1999).

No estudo realizado por Costa (2001) na região da bacia do rio Gualaxo do Norte (MG) foram determinados valores anômalos de elementos químicos nas amostras de sedimentos analisadas ao longo do referido rio. No distrito de Bento Rodrigues foi detectado um teor de cobre 26 vezes acima do limite estabelecido pela legislação. Na localidade de Paracatu de Baixo também foram caracterizadas anomalias nos teores de Ni, Cr, Mo e Cd. No distrito de Antônio Pereira, nos rios Doutor e Manso, foram encontrados valores anômalos de As, Mn, Sb, Ba, Hg, Ca e Mg. Estas contaminações determinadas nos sedimentos foram atribuídas às atividades de mineração que são realizadas a montante dos pontos de amostragem.

Além da reconhecida intensificação dos processos de assoreamento, o transporte de sedimentos constituídos especificamente de minerais de efetivo potencial tóxico, e sua deposição nas planícies de sedimentação por ocasião de períodos chuvosos, favorecem eventualmente a biodisponibilização destes elementos uma vez que estas planícies sejam utilizadas para a agricultura. Fatores como a presença de matéria orgânica no meio favorece a mobilização do metal na forma iônica dissolvida. No caso de minerais de ferro, por exemplo, têm-se o Fe^{+3} que é a única forma estável em meios contendo oxigênio dissolvido. Em meios com características anaeróbicas, a espécie

predominante pode ser o Fe^{+2} . As substâncias orgânicas presentes podem também favorecer a solubilização do metal na forma de complexos de Fe^{+2} . (Ross e Bartlett 1996; Alvarez *et al.* 1992).

O restabelecimento da cobertura vegetal é o único recurso que pode efetivamente controlar a erosão e conseqüentemente a mobilização e sedimentação de minerais. Mas este restabelecimento é conseguido geralmente em longo prazo e a necessidade de controle dos efeitos gerados por estes processos requer também medidas imediatas para se evitar maiores alterações nas características dos cursos d'água. Igualmente nos casos de bombeamento de águas turvas para liberação de locais a serem minerados, o tratamento prévio destas águas é recomendado, antes de descarregá-las nos córregos e rios.

1.2 – Processos de Coagulação/Floculação para a eliminação da turbidez de águas

As águas, em geral, podem conter uma grande variedade de impurezas suspensas, destacando-se entre elas as partículas coloidais de substâncias orgânicas e inorgânicas e as substâncias húmicas. Estas impurezas, dependendo da sua natureza e das características físico-químicas da água, apresentam carga superficial de caráter predominantemente positivo ou negativo. Portanto, a repulsão eletrostática entre as mesmas impede que elas se aproximem, e faz com que permaneçam em suspensão e com velocidades de sedimentação baixíssimas. Assim, estas partículas dificilmente sofrem decantação natural, conferindo a água características de turbidez, cor e odor.

A remoção deste material particulado suspenso nas operações de tratamento de águas é de extrema importância, e a isto se deve o rigor dos padrões de turbidez exigidos para água de consumo humano. Para águas de classe 1 o máximo de turbidez aceitável é de 40NTU (Unidade Nefelométrica de Turbidez), e para águas de classe 2 este limite é de 100NTU, de acordo com a classificação de águas estabelecida pelo CONAMA (2005). É sabido que partículas suspensas em águas naturais constituem veículos de transporte de contaminantes orgânicos e inorgânicos, de compostos responsáveis pelo sabor, odor e coloração, e de agentes microbianos patogênicos (Raghuwanshi *et al.* 2002). A qualidade das águas de turbidez elevada é melhorada pelo aumento da velocidade de sedimentação das partículas em suspensão, num

procedimento denominado desestabilização da dispersão. Esta ação baseia-se na redução da carga superficial característica do sistema disperso água-partícula sólida, por adição de agentes denominados coagulantes e floculantes.

Em termos de características do processo, a coagulação pode ser considerada como a etapa inicial da desestabilização da dispersão, sendo o coagulante geralmente adicionado à água antes ou durante uma forte agitação do meio, efetuada com o intuito de proporcionar uma distribuição uniforme do coagulante na água contaminada e aumentar a energia cinética das partículas tornando-as aptas a superar a barreira energética de repulsão proposta pela DLVO. Por sua vez, a floculação normalmente é realizada por adição de um agente posteriormente à adição do coagulante, ocorrendo em um ambiente menos turbulento, para promover a formação de agregados (flocos) de dimensões tais que sejam eficientemente removidos por sedimentação (Oliveira e Luz 2001).

Na etapa de coagulação podem estar envolvidos dois fenômenos: um químico e outro físico. O químico consiste nas reações do coagulante com a água e na formação de espécies hidrolisadas carregadas. O físico consiste no transporte destas espécies hidrolisadas até a superfície das impurezas suspensas (Di Bernardo 1993). Na floculação ocorre a formação de pontes entre as unidades formadas por ligações superficiais entre coagulante e partícula.

Na realidade as diferenças existentes entre as etapas de coagulação e floculação nem sempre são muito claras, e os fenômenos envolvidos podem ser de naturezas diversas. Considera-se a coagulação como um processo que pode ocorrer através do resultado da ação dos seguintes mecanismos: compressão da camada difusa da dupla camada elétrica das partículas, adsorção de agente coagulante e neutralização de carga superficial, varredura das partículas suspensas, adsorção de agente coagulante e formação de pontes. Estes mecanismos serão descritos a seguir de forma sucinta.

a) Compressão da camada difusa da dupla camada elétrica das partículas

A introdução de um eletrólito indiferente (que não apresenta fenômenos de hidrólise ou de adsorção) num sistema coloidal irá causar um aumento na densidade de cargas na camada difusa e diminuir a esfera de influência das partículas. Ou seja, concentrações elevadas de íons positivos e negativos (força iônica elevada) na água,

acarretam um acréscimo do número de íons na camada difusa que, para que se mantenha a região da dupla camada eletricamente neutra, necessita ter um volume mais reduzido (diminuição da espessura), ocorrendo assim a sua compressão. Isto ocasiona a desestabilização do sistema coloidal, pois possibilita uma maior aproximação entre as partículas. Segundo Di Bernardo (1993), já em 1900, Schulze e Hardy, por meio das teorias de Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek - DLVO - mostraram que quanto maior a carga do íon, menor a quantidade requerida para a coagulação. Ao desestabilizar colóides negativos, por exemplo, as concentrações molares dos metais Na^+ , Ca^{+2} e Al^{+3} variam na proporção de $1:10^{-2}:10^{-3}$ respectivamente.

b) Adsorção de agente coagulante e neutralização de carga superficial

Algumas espécies químicas, tais quais os agentes coagulantes, são capazes de serem adsorvidas fisicamente na superfície das partículas coloidais (Mendes 1989). Ao adicionar-se o coagulante na dispersão coloidal ocorrem interações entre coagulante-colóide e, como o agente é de carga contrária à da superfície das partículas coloidais, ocorrerá a neutralização desta carga. Isto diminui as forças de repulsão e desestabiliza o sistema. Esta desestabilização exige dosagens de coagulante inferiores às do mecanismo da compressão da camada difusa.

c) Varredura das partículas suspensas

Neste mecanismo, conforme a quantidade de coagulante adicionado, do pH da mistura e da concentração de alguns tipos de íons presentes na água, poderá ocorrer a formação de precipitados como hidróxidos de alumínio, hidróxidos de ferro, ou outros, dependendo do coagulante utilizado. As partículas coloidais são envolvidas pelos precipitados sendo então carreadas. O mecanismo de varredura produz flocos de maior tamanho com velocidade de sedimentação mais alta do que no mecanismo de adsorção/neutralização (Di Bernardo 1993).

d) Adsorção de agente coagulante e formação de pontes

Este mecanismo é freqüentemente desenvolvido quando se utiliza compostos orgânicos - polímeros sintéticos ou naturais - como coagulantes, que apresentam sítios ionizáveis ao longo de suas cadeias. Estes polímeros adsorvem-se na superfície das

partículas coloidais por uma parte da molécula contendo grupos funcionais reativos, e o restante da mesma continua estendida na solução podendo reagir com sítios de adsorção livres de outra partícula coloidal, formando uma ponte entre as partículas (Mendes 1989). A adsorção do segmento do polímero na superfície da partícula pode ocorrer por diferentes interações físicas e químicas, dependendo das características do mesmo e da superfície. Quando o polímero e a superfície possuem cargas opostas, a atração eletrostática é, na maioria das vezes, a base da interação. Em alguns casos outras interações podem ser mais significativas que a atração eletrostática, são elas: pontes de hidrogênio e forças de Van der Waals (Brandão 2001).

1.2.1 - Coagulantes e floculantes comumente utilizados

Os coagulantes se dividem em duas classes: os inorgânicos e os orgânicos. Grande parte dos coagulantes inorgânicos é constituída de sais de alumínio ou de ferro. O $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (sulfato de alumínio) é o coagulante mais comum seguido do AlCl_3 (cloreto de alumínio), $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ (aluminato de sódio), WAC (clorosulfato de alumínio parcialmente hidrolisado) e o PCBA (policloreto básico de alumínio). O FeCl_3 (cloreto férrico) é o sal de ferro mais comumente empregado, seguido do $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (sulfato férrico). A dissolução destes sais ocorre muito facilmente liberando os ânions (Cl^- e SO_4^{2-}) e os íons metálicos passíveis de sofrerem às reações de hidrólise (Brandão 2001). Dependendo das espécies hidrolisadas de metal que efetivamente são atuantes na etapa, ajustes prévios do pH da água podem ser necessários antes de se adicionar o coagulante, a fim de se promover a disponibilização dessas espécies. Isto pode ser observado, por exemplo, através do diagrama de solubilidade para as espécies hidrolisadas do alumínio (figura 1.1).

Especificamente o alúmen, $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$, é provavelmente a substância química mais amplamente utilizada para coagulação dos suprimentos públicos de água, devido à sua facilidade de transporte e manuseio, e seu baixo custo. A sua faixa de pH de uso vai de 5,0 a 8,0 (Silva 1999). Em meio ácido, o íon Al^{+3} encontra-se cercado de seis moléculas de água na forma da espécie $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$. Em valores de pH menos ácidos a espécie sofre hidrólise e produz íons H^+ . Estas reações de hidrólise têm sido amplamente estudadas com o objetivo de se esclarecer os mecanismos que regem a

coagulação das águas pluviais contendo partículas argilosas de cargas superficiais negativas que escoam sobre solos agricultáveis (Di Bernardo 1993). Nestes estudos, considera-se a predominância de espécies poliméricas tais como $[Al_6(OH)_{15}]^{+3}$, $[Al_8(OH)_{20}]^{+4}$, $[Al_{54}(OH)_{144}]^{+18}$ e $AlO_4Al_{12}(H_2O)_{12}(OH)_{24}^{+7}$ sobre íons Al^{+3} (Bottero *et al* 1980 em Guedes 2004).

O emprego de compostos de alumínio no tratamento de água aumenta a concentração de alumínio dissolvido no produto final, gera grande volume de lodo (em relação aos demais coagulantes) e acentua acidez do meio tratado, em virtude dos processos de hidrólise envolvidos (Guedes *et al.* 2004). O alumínio dissolvido na água tratada pode produzir efeitos tóxicos em seres vivos. A sua relação com a incidência do mal de Alzheimer em seres humanos (Martyn *et al.* 1989), e outras enfermidades tais como demência, alterações na coordenação motora, mal de Parkinson e síndrome de Down (Freitas 1997), tem despertado a iniciativa de pesquisadores em busca de compostos alternativos de efeito coagulante satisfatório, e menos danosos à saúde humana e ao meio ambiente.

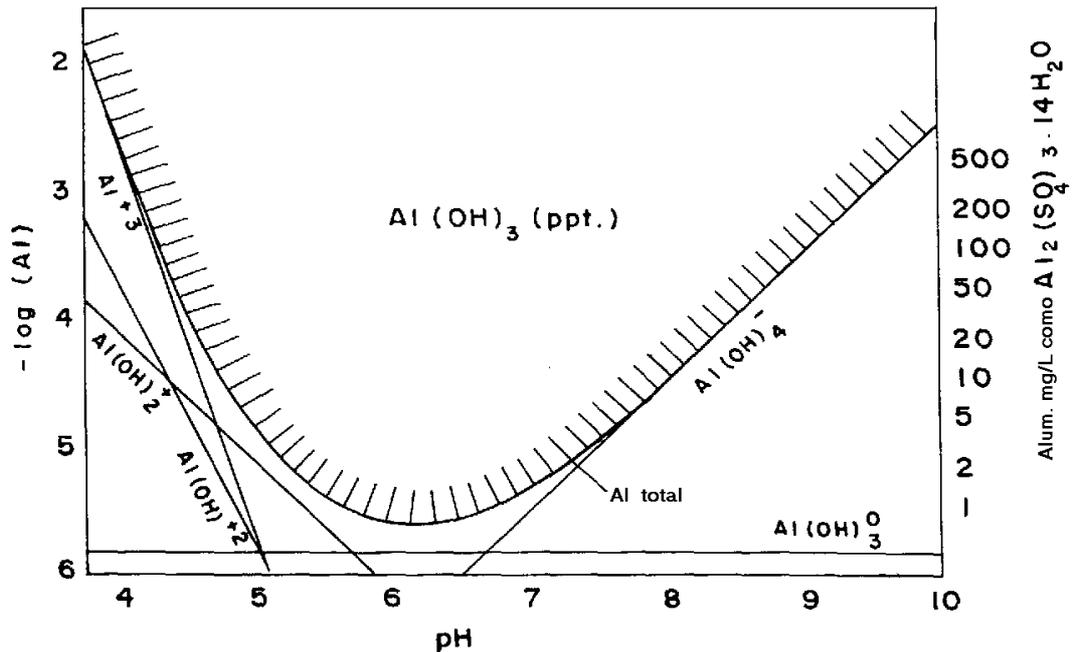


Figura 1.1: Diagrama de solubilidade para espécies de alumínio (Adaptado de: Dentel e Gossett 1988).

Dos sais de ferro, utiliza-se como coagulante o sulfato ferroso, o sulfato férrico e o cloreto férrico. O sulfato ferroso é muito útil para tratar águas que apresentem pH elevado, por exemplo, na faixa de 8,5 a 11,0 (Vianna 1997).

O sulfato férrico é especialmente conveniente para tratamento de águas altamente coloridas e águas ácidas. A faixa de pH em que é efetivo vai de 5,0 a 11,0. No uso do sulfato férrico, a formação dos flocos é muito rápida, e devido ao alto peso molecular os flocos são mais densos, e o tempo de sedimentação é reduzido quando comparado ao dos sais de alumínio. O lodo formado também é mais compacto.

A utilização de cloreto férrico produz bons flocos em amplo intervalo de pH (de 5,0 a 11,0). Além da diminuição drástica da turbidez, este sal abaixa fortemente a demanda bioquímica de oxigênio (DBO), e elimina fosfatos. Elimina também uma boa parte de metais pesados (mercúrio, chumbo) e/ou tóxicos (arsênio, selênio e bário), quando a coagulação é realizada em valores elevados de pH (Pavanelli 2001). Em comparação com os sulfatos, os cloretos férricos têm baixo consumo de alcalinidade, e conseqüentemente, menor redução do pH.

Não existem evidências conclusivas sobre os efeitos danosos da ingestão de água contendo ferro à saúde humana, embora existam estudos epidemiológicos que vêm correlacionando o acúmulo de ferro no organismo com patologias tais como o mal de Alzheimer e o mal de Parkinson, além de câncer e distúrbios cardiovasculares (Cardoso 2003).

Como coagulantes orgânicos têm-se os polímeros orgânicos sintéticos e os naturais, que são utilizados de forma alternativa aos coagulantes inorgânicos. Estes polímeros atuam como agentes de coagulação, e também de floculação por formação de pontes de ligação entre as partículas coloidais, levando à formação de aglomerados mais fáceis de decantar (Guedes 2004). Tratam-se de moléculas grandes, solúveis em água. O termo polieletrólito é usado para indicar um polímero que possui sítios ionizáveis, normalmente um ou mais que se repetem por unidade monomérica (Miki 1998). Os polímeros são classificados de acordo com a carga elétrica dos sítios ionizáveis presentes na sua cadeia. Os que possuem carga negativa são chamados aniônicos, os carregados positivamente são chamados de catiônicos, e os que não possuem carga elétrica são denominados não-iônicos (Letterman e Pero 1990). Os aniônicos e os não-iônicos são freqüentemente usados juntamente com coagulantes

metálicos para promoverem as ligações entre os colóides, a fim de desenvolver flocos maiores e mais resistentes. Tratam-se de auxiliares de coagulação, e sua dosagem requerida é, geralmente, da ordem de 0,1 a 1,0mg/L (Santos e Rita 2002).

Os polímeros sintéticos são substâncias químicas orgânicas de cadeia longa e de alta massa molar, e estão disponíveis sob uma variedade de nomes comerciais. Alguns exemplos de polímeros sintéticos que são utilizados para o tratamento de efluentes industriais e tratamento de água para consumo humano são: o óxido de polietileno, o álcool polivinílico, polietileno imina (Leu e Ghosh 1988; Letterman e Pero 1990).

Os polímeros naturais compreendem compostos orgânicos contendo sítios ionizáveis tais como o amido e seus derivados, compostos de celulose, gomas de polissacarídeos e proteínas, e apresentam efeitos importantes como auxiliares de coagulação. Também são denominados biocolóides (Guedes 2004). Alguns polieletrólitos naturais podem ser extraídos de algumas espécies vegetais e animais, este é o caso da espécie *Moringa oleifera* que foi estudada neste trabalho. Outro estudo envolvendo polieletrólitos naturais foi desenvolvido por Kawamura (1991) que comprovou a eficácia da chitosana e do alginato de sódio no tratamento da água para consumo humano, quando comparados aos polieletrólitos sintéticos. Os dois compostos naturais indicaram algumas vantagens como à biodegradabilidade, não toxicidade e produção de uma menor quantidade de lodo quando comparado com os compostos de alumínio.

Grande parte dos polímeros flocculantes são do tipo poliacrilamida e poliacrilamida/copolímero de ácido poliacrílico. O maior benefício obtido com estes polímeros flocculantes é um grande aumento no tamanho do floco, resultando uma sedimentação mais rápida e diminuição da dosagem de coagulante a ser utilizado (Brandão 2001). Alguns aspectos negativos da utilização de polímeros coagulantes/flocculantes no tratamento de água são citados no trabalho de Mallevialle *et al.* (1984): a contaminação da água com monômeros originários do seu processo de fabricação, reações com compostos químicos que são adicionados durante outras etapas do processo de tratamento (ozonização, cloração, etc) gerando produtos finais indesejáveis, e aumento da carga orgânica que pode não ser completamente removida antes que a água alcance os consumidores finais.

Como auxiliar de coagulação ainda podem ser utilizadas as argilas bentoníticas, sobretudo no tratamento de águas contendo alto teor de cor, baixa turbidez e baixo conteúdo mineral. Os flocos de ferro ou alumínio produzidos nessas condições, são em geral, demasiado leve para decantar rapidamente. A adição de argila resulta num aumento do peso do floco, melhorando a decantabilidade. As partículas de argila podem, também, adsorver compostos orgânicos, melhorando o tratamento. Outros agentes usados para aumentar o peso dos flocos são: a sílica em pó, calcário e carvão ativado, este último tem a vantagem adicional de possuir alta capacidade de adsorção (Santos e Rita 2002).

1.2.2 – *Moringa oleifera* – coagulante natural alternativo em relação aos convencionais

Em diferentes países dos continentes asiático, africano e sul-americano, várias plantas têm sido utilizadas como coagulante natural. O gênero *Moringa* da família Moringaceae, e particularmente as espécies *Moringa oleifera* e *Moringa stenopetala*, destacam-se como um dos mais promissores (Jahn *et al.*1986). A *Moringa oleifera* é uma árvore de origem indiana e já se tornou pantropical, ou seja, habita qualquer região dos trópicos. A *Moringa stenopetala* é originária da Etiópia (Gerdes 1996).

A figura 1.2 mostra uma árvore da espécie *Moringa oleifera* cultivada em Campinas-São Paulo onde também estão sendo realizados estudos para comprovar a sua eficiência na clarificação de águas túrbidas.

As árvores da *Moringa oleifera* possuem crescimento rápido, podendo alcançar 12,0m de altura. No primeiro ano, chegam a ter 4,0m, podendo até frutificar. A árvore pode se adaptar tanto ao clima árido como sub-úmido, em altitudes inferiores a 2000m. Não tolera baixas temperaturas, tendo um desenvolvimento ideal na faixa entre 24-30°C. A propagação da espécie pode ser feita através de sementes, mudas ou estacas, não apresentando exigências específicas para o tipo de solo onde será cultivada a não ser a impossibilidade de se desenvolver em solos encharcados (Gerdes 1996; Trier 1995). Em condições favoráveis, uma única planta pode produzir de 50 a 70kg de frutos/ano.



Figura 1.2: Árvore da *Moringa oleifera*.
(Fonte: www.agr.unicamp.br/moringa/texto_moringa.html)

A planta é conhecida por vários nomes comuns, de acordo com os diferentes usos. Para alguns, é conhecida como 'baqueta' em razão da forma dos seus frutos (figura 1.3) que é uma espécie de vagem.

O agente coagulante é encontrado nas sementes (figura 1.4) e estas são encontradas no interior dos frutos. As sementes possuem 3 asas (figura 1.5).



Figura 1.3: Frutos da árvore da *Moringa oleifera*.
(Fonte: www.jardimdeflores.com.br)

O tratamento de água turbida com as sementes da *Moringa oleifera* possui efeito físico e biológico. O físico consiste na diminuição da turbidez da água através da coagulação e sedimentação das partículas em suspensão. O efeito biológico permite a eliminação de microorganismos patogênicos por sedimentação, pois grande parte destes está ligada às partículas em suspensão. Utilizando uma dosagem adequada de sementes pode-se reduzir em 98,0% o número de coliformes fecais nas águas turbidas. Em locais com ocorrência de esquistossomose o tratamento com sementes da *Moringa oleifera* remove também grande parte das cercárias (larvas do verme), responsáveis pela infecção do ser humano (Olsen 1987).



Figura 1.4: Sementes de *Moringa oleifera*.

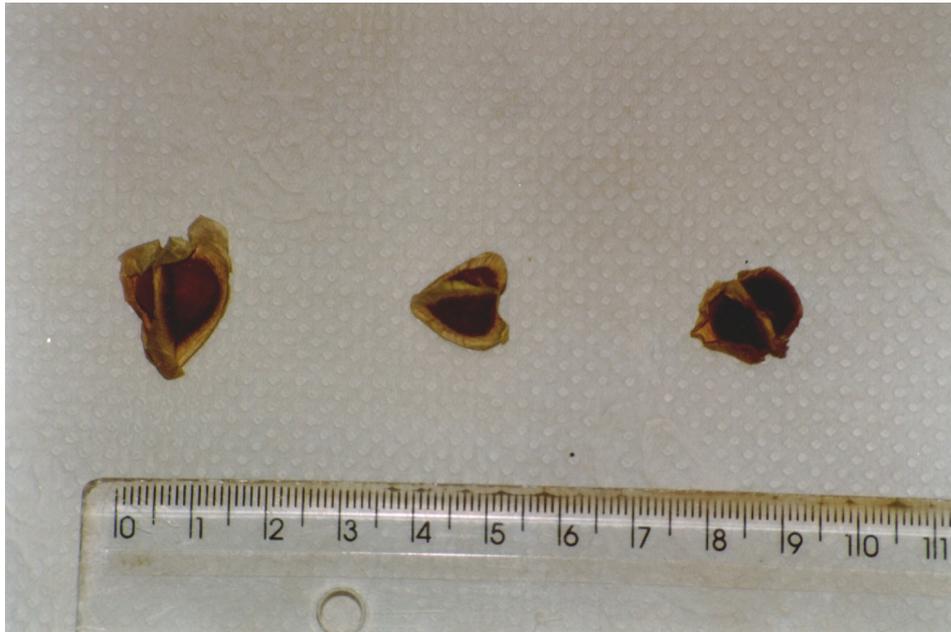


Figura 1.5: Sementes de *Moringa oleifera* mostrando as asas.

O extrato aquoso das sementes descascadas secas e trituradas constitui um coagulante ou auxiliar de coagulação que, no Sudão, é empregado em substituição ao alúmen no tratamento das águas de alta turbidez, 3000-8000NTU, do rio Nilo Azul (Jahn e Dirar 1979). Muitos experimentos foram realizados utilizando o extrato como coagulante de suspensões aquosas sintéticas de caulinita (Trier 1995; Gassenschmidt *et al.* 1995; Muyibi e Evison 1995; Ndabigengesere *et al.* 1995; Ndabigengesere e Narasiah 1998a; Okuda *et al.* 1999; McConnachie *et al.* 1999). Na realidade, extrações em água destilada, água contendo cloreto de sódio, éter de petróleo, acetona, clorofórmio e hexano também já foram estudados em tratamentos de suspensões argilosas, sendo os extratos aquosos os que melhor forneceram redução da turbidez. Para as águas com elevada turbidez o extrato em água destilada mostrou-se eficaz. O extrato em meio salino resultou mais eficaz no tratamento de águas que possuíam baixa turbidez inicial (da ordem de 50NTU). O mecanismo de coagulação proposto nestes casos consiste na adsorção do agente coagulante contido no extrato sobre as partículas da dispersão, e conseqüente neutralização das suas cargas superficiais. Embora existam contradições ainda não plenamente esclarecidas a cerca da natureza dos efetivos

agentes coagulantes, alguns dados conclusivos já foram apresentados. No extrato em água destilada parece tratar-se de proteínas diméricas catiônicas, com peso molecular em torno de 13kDa e de pH do ponto isoelétrico entre 10 e 11. No caso do extrato em meio salino o peso molecular do agente ativo é da ordem de 3kDa, não se tratando então de proteína e nem de polissacarídeo (Okuda *et al.* 2001a).

Ndabigengesere e Narasiah (1998a) realizaram a caracterização química do extrato aquoso das sementes de *Moringa oleifera*. As concentrações para alguns cátions e alguns ânions são apresentadas na tabela 1.1.

Tabela 1.1: Composição iônica do extrato aquoso de *Moringa oleifera*. (Adaptado de: Ndabigengesere e Narasiah 1998a)

Parâmetro	Concentração (mg/L)
Ca ⁺²	14,5
Mg ⁺²	47,9
Na ⁺	13,4
K ⁺	42,9
Fe ⁺³	3,0
Cl ⁻	19,0
SO ₄ ⁻²	9,0
NO ₃ ⁻	110,0
PO ₄ ⁻³	208,0

A utilização unicamente do extrato, sem a adição de qualquer outro coagulante auxiliar ou floculante implica na eliminação da turvação dentro de uma a duas horas, mantendo-se esta eficiência em ampla faixa de pH. Há de se lembrar que o sulfato de alumínio atua com eficiência em uma faixa restrita de pH (Guedes 2004). O volume do lodo gerado é cerca de cinco vezes menor do que o produzido por tratamentos empregando sulfato de alumínio, tendo ainda a vantagem de ser biodegradável (Ndabigengesere *et al.* 1995; Ndabigengesere e Narasiah 1998b).

Por outro lado, podem-se mencionar como possíveis problemas na utilização do extrato das sementes, a possibilidade de se aumentar o teor de carbono total da água tratada, devido à incorporação de material orgânico adicional proveniente do processo de extração das sementes e que acompanha o agente coagulante efetivo. Isto pode conferir odor e sabor à água tratada. Além disso, o extrato aquoso permanece ativo por

pouco tempo após ser preparado - 3 a 4 dias (Okuda *et al.* 2001b). Portanto a purificação das proteínas ativas mostra-se necessária.

Ndabigengesere *et al.* (1995) elaboraram um protocolo de purificação a partir do extrato aquoso da *Moringa oleifera* e utilizando técnicas usuais de purificação de proteínas, quais sejam, a precipitação química, a diálise, a cromatografia de troca iônica, a eletroforese e a liofilização. Estas técnicas são detalhadamente descritas por Scopes (1987). Uma visão geral é fornecida a seguir.

a) Precipitação química

As proteínas são muito sensíveis a variações no meio, como a de pH, força iônica, temperatura e características do solvente. Todas elas apresentam uma solubilidade mínima em um determinado pH, que coincide com o seu ponto isoelétrico, no qual as moléculas se agregam devido à diminuição da repulsão eletrostática (Lenhinger *et al.* 1995). A precipitação ocasionada pela alteração da força iônica afeta o grau de solvatação da molécula pela água em decorrência da redução da carga superficial por compressão da dupla camada elétrica. Em solução as proteínas interagem, através das cargas dos aminoácidos, com a água, o que torna possível a sua solubilização. Quando se adicionam sais [(NH₄)₂SO₄, NaCl, Na₂SO₃ ou MgCl₂] neste sistema, eles competem com a proteína pela interação com a água e podem promover a precipitação das mesmas, fenômeno este denominado *salting out*. A variação das concentrações de sais utilizados pode ocasionar também um efeito contrário ao descrito, ou seja, levar ao aumento na solubilidade das proteínas - *salting in* (Scopes 1987).

b) Diálise

A diálise é uma técnica que consiste no princípio básico da difusão das espécies através de membranas permeáveis. No caso em estudo, a solução contendo proteína e sal provenientes de etapas anteriores do processo de purificação, é colocada no interior de um “saco” de celulose fabricado utilizando-se uma membrana de poros de diâmetro tal que permita a passagem apenas dos íons do sal. Este “saco” é fechado e imerso em

soluções tampão diluídas, ou em água destilada (Lenhinger *et al.* 1995). São realizadas trocas periódicas das soluções exteriores à membrana até que haja a remoção do sal presente na amostra por difusão.

c) Cromatografia de troca iônica (IEX)

Esta técnica baseia-se nas interações eletrostáticas que podem ocorrer entre grupos ionizáveis imobilizados em resinas e cargas da proteína que se deseja isolar. Se esta possuir carga global positiva, sua solução deve passar por uma coluna contendo uma resina que possua carga negativa, para que haja retenção. Em seguida à passagem da solução pela coluna, faz-se a eluição utilizando uma solução de um sal, o qual compete com a proteína pela ligação aos grupos negativos da resina. Como os cátions do sal têm maior afinidade pela resina do que as proteínas, estes acabam deslocando as mesmas e liberando-as. Efetivamente trata-se mais uma vez de um processo *salting out*. Através de um gradiente salino - variação gradativa da concentração do sal na solução eluente - as proteínas são sucessivamente liberadas de acordo com a intensidade de suas interações com os grupos carregados negativamente da resina (Scopes 1987).

Para obter a retenção e a conseqüente separação de proteínas com cargas globais negativas, utiliza-se uma coluna com resina de carga positiva.

d) Eletroforese

A eletroforese é uma técnica de separação de moléculas que consiste na migração das mesmas numa solução, em função da aplicação de um campo elétrico. A velocidade de migração depende da intensidade do campo aplicado, mas também da carga, tamanho e forma das moléculas. Depende ainda da força iônica, da viscosidade e da temperatura do meio, onde estas se movem.

É uma técnica que pode ser usada para análise de misturas de proteínas. As proteínas são moléculas anfotéricas, cuja carga é determinada pelo pH do meio onde estão suspensas. Numa solução com pH acima do ponto isoelétrico, a proteína negativamente carregada migra para o ânodo do sistema elétrico. Em pH abaixo do ponto isoelétrico, a proteína é positivamente carregada e migra para o cátodo.

No caso de proteínas, utiliza-se normalmente a eletroforese em gel, o SDS-PAGE (*Sodium Dodecyl Sulfate Polycrylamide Gel Electrophoresis*), descrito por Laemmli (1970). O objetivo do SDS é desnaturar as proteínas, isto é, converter as conformações das mesmas em estruturas lineares (a forma nativa é geralmente globular). Isto confere às mesmas distribuições uniformes de carga, e assim elas podem ser separadas por eletroforese somente em função do tamanho (massa molecular). O SDS tem uma alta carga negativa e uma grande parte da sua estrutura com características hidrofóbicas (cauda hidrofóbica) que interage com as cadeias das proteínas (polipeptídeos). O número de moléculas de SDS que se ligam às proteínas é proporcional ao número de aminoácidos que constituem as mesmas, pois se ligam na razão de uma molécula por ligação peptídica (www.mcb.uct.ac.za/sdspage.html). As proteínas desnaturadas são colocadas em contato com um campo elétrico, e num ambiente que permita às proteínas de variados tamanhos se deslocarem a velocidades diferentes, sendo o meio adequado o gel de poliacrilamida (polímero de monômeros de acrilamida).

Com a aplicação de uma corrente elétrica em tal meio, as moléculas movem-se ao longo do gel (a todo este processo chama-se Eletroforese em Gel de Poliacrilamida), migrando mais rapidamente as de menores dimensões. Após as proteínas terem “corrido” é preciso fixá-las, para evitar que difundam após a finalização do processo. Em seguida procede-se à coloração do gel. Isto é tipicamente feito com azul de Coomassie.

e) Liofilização

A técnica de liofilização consiste na remoção da água de uma amostra previamente congelada através do processo de sublimação. A amostra sofre um congelamento brusco, utilizando nitrogênio líquido (-196°C), e em seguida, é levada ao equipamento onde sofrerá um aquecimento a baixas pressões. A água em forma de gelo será sublimada. Isto favorece a conservação do material que estava dissolvido, aumentando o seu tempo de armazenamento.

A purificação das proteínas ativas das sementes de *Moringa oleifera* a partir do seu extrato aquoso salino foi desenvolvida por Okuda *et al.* (1999, 2001a,b) onde a etapa de precipitação química foi substituída pela chamada delipidação. A delipidação consiste na extração prévia de grande parte dos componentes orgânicos por extração com um solvente não aquoso (geralmente etanol ou acetona). Recentemente Ghebremichael (2004) realizou a purificação a partir de extratos aquosos e aquosos-salinos utilizando somente etapas de delipidação com etanol, de troca iônica em coluna cromatográfica, e identificação através da eletroforese em gel.

Além da propriedade de coagulação de suspensões, contida nas sementes, a planta apresenta ainda outras aplicações já reconhecidas, quais sejam, medicinal, alimentar e melífera (Trier 1995). As sementes contêm de 27 a 40% de óleos de baixa volatilidade, o que permitiu o uso como lubrificante em mecanismos de precisão tais como os dos relógios, desde o século XIX. Foi usado também no Haiti como óleo de cozinha e como ingrediente na fabricação de sabão durante a primeira guerra mundial. Atualmente, sugere-se o seu uso também na indústria de cosméticos como fixador de substâncias.

As folhas possuem cerca de 27,0% de proteína, e são ricas em vitaminas A e C, cálcio, ferro e fósforo, o que as torna interessante para a alimentação humana e/ou animal. Outras partes da árvore são consumidas pelos homens como as vagens verdes e as flores.

CAPÍTULO 2

ÁREA ESTUDADA, PROBLEMÁTICA E OBJETIVOS

2.1 - Objeto de estudo

O Complexo de Alegria situa-se na zona metalúrgica do estado de Minas Gerais. Ocupa a parte SE do Quadrilátero Ferrífero, em áreas dos municípios de Mariana e Ouro Preto. Localiza-se no sopé da Serra do Caraça e apresenta clima quente e úmido, possuindo altitudes de até 2000m (figura 2.1). Estima-se que o complexo de Alegria possua reservas lavráveis da ordem de 160 milhões de toneladas de minério itabirítico (Matsumura 1999).

A mina de Alegria está ligada por estradas de rodagem às cidades mais próximas: Mariana – 32km, Santa Bárbara – 40km e Ouro Preto – 42km. Dista 142km de Belo Horizonte através da rodovia dos Inconfidentes (Peixoto 1997).

Na Mina está instalada a SAMARCO Mineração S.A. que é uma empresa de lavra, beneficiamento, pelletização e exportação de minério de ferro. Em 2002, foi a segunda maior exportadora de pelotas de minério de ferro no mercado transoceânico, comercializando seus produtos para mais de 15 países na Europa, Ásia, África/Oriente Médio e América.

A empresa mantém unidades industriais em dois estados brasileiros: Minas Gerais, nos municípios de Mariana e Ouro Preto, onde se localiza a Unidade de Germano que compreende o complexo de Alegria, responsável pela mineração e beneficiamento; e Espírito Santo, no município de Anchieta, onde está a Unidade de Ponta Ubu, que compreende o sistema de pelletização e o porto. O transporte do concentrado de minério de ferro entre Germano e Ponta Ubu é feito por um mineroduto de 396 km de extensão. O controle acionário da SAMARCO pertence à Companhia Vale do Rio Doce (maior exportadora de minério de ferro do mundo) e a BHPBilliton (terceira maior produtora mundial de minério de ferro), cada uma detendo 50% das ações (www.samarco.com/port/CONHECASAMARCO).

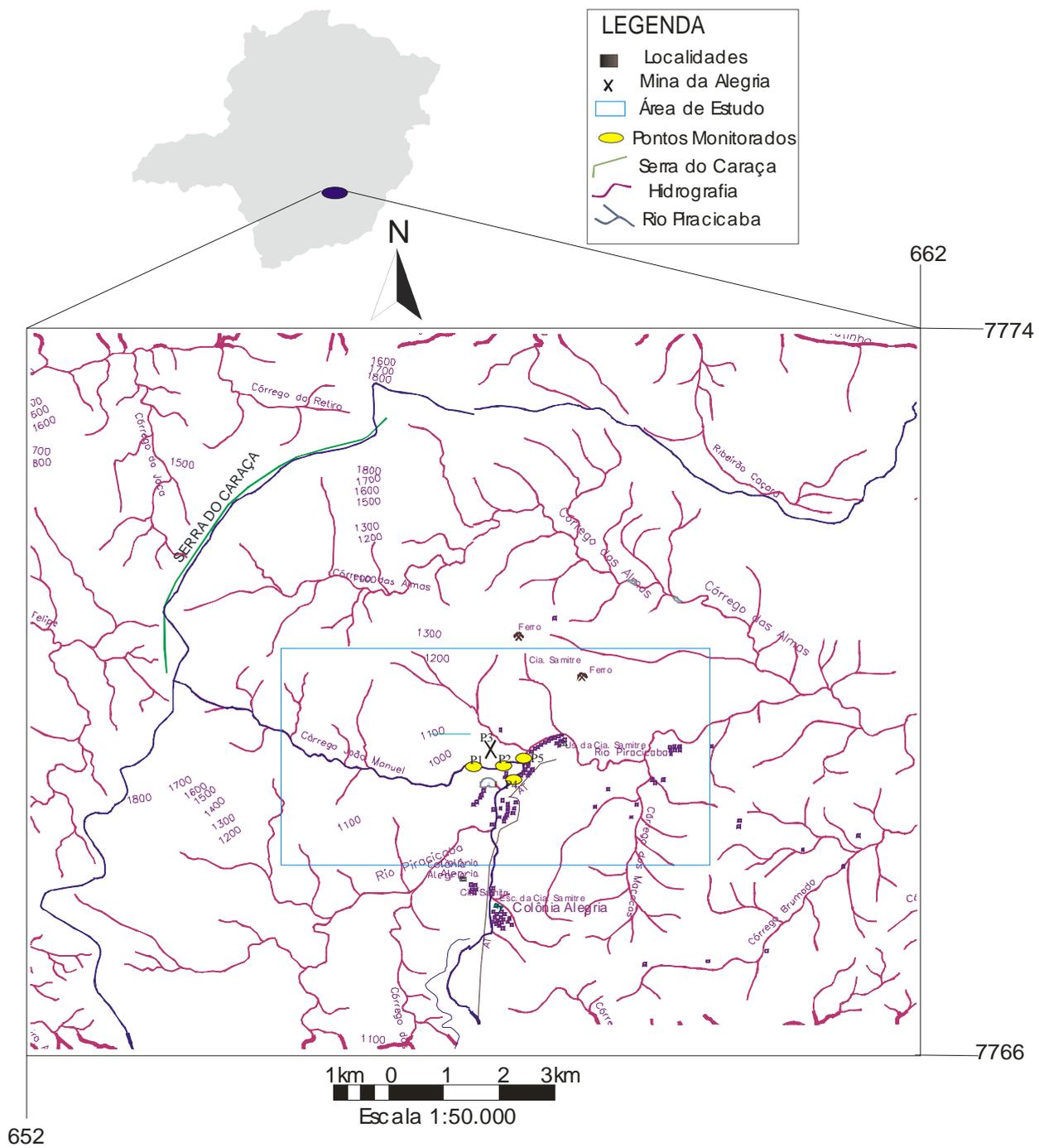


Figura 2.1: Localização da região em estudo.

A exploração mineral na região do complexo de Alegria acarreta sérios prejuízos ambientais como: processos de erosão e lixiviação dos terrenos, transporte de sedimentos e conseqüente assoreamento dos mananciais hídricos locais, contaminação gerada pela disseminação de compostos com potencial tóxico em águas e sedimentos, entre outros (IBRAM 1992). Com o intuito de se minimizar estes prejuízos foram adotadas algumas medidas de controle tais como a instalação de uma estação de tratamento das águas contaminadas com óleos provenientes das oficinas de manutenção de máquinas, pequenas bacias de contenção que acumulam águas pluviais que escoam pelas vias de acesso e pátios dentro da empresa.

Um problema existente e proveniente das operações de lavra é a necessidade de se fazer escavações no terreno no sentido de se ter acesso a veios ricos em minério. Com isso surgem as cavas de mineração, construídas de maneira que os seus entornos sejam constituídos de taludes (figura 2.2), para evitar desmoronamentos. Nos vários degraus entre os taludes consecutivos constroem-se espécies de canaletas horizontais naturais denominadas “bernas” que direcionam o fluxo de água pluvial para vertedouros específicos, evitando que a mesma desça através dos taludes, destruindo-os e sendo mais uma fonte de água altamente turva. O fato é que várias destas “bernas” acabam por serem rompidas, sobretudo em situações de alto índice pluviométrico, e a água da chuva que escorre pelos taludes, conjuntamente com aquelas de fontes diversas no entorno, acabam acumulando-se no fundo da Cava, e devem ser daí retiradas para que posteriormente se prossiga com a lavra. Trata-se de uma água de coloração avermelhada, de elevada turbidez e cujas partículas dispersas possuem características que conferem certa estabilidade à suspensão, a ponto de sua turbidez permanecer extremamente elevada, e não haver nenhum indício de sua diminuição ao longo do tempo de residência desta água na Cava. Este estudo utilizou como amostras as águas pluviais que se acumulam no fundo de uma das cavas de mineração de ferro do complexo de Alegria. Uma visão geral da Cava está apresentada na figura 2.3.



Figura 2.2: Taludes por onde escoam as águas da chuva na Cava de Alegria – Mariana.

A água pluvial acumulada no fundo da Cava é retirada por bombeamento (figura 2.4) e lançada em um córrego próximo (figura 2.5), o córrego João Manoel, que é um afluente do rio Piracicaba (figura 2.6).



Figura 2.3: Vista geral da Cava de Alegria – Mariana – SAMARCO Mineração.



Figura 2.4: Bombeamento da água acumulada no fundo da Cava.



Figura 2.5: Córrego João Manoel, onde a água bombeada é descartada.



Figura 2.6: Encontro das águas do córrego João Manoel com o rio Piracicaba.

2.1.1 – Procedimentos de tratamento das águas de alta turbidez ricas em partículas de óxidos de ferro na Mina de Alegria.

O tratamento de clarificação das águas pluviais acumuladas na Cava ocorre após as mesmas terem sido descarregadas na primeira bacia de decantação (denominada B1). Nesta bacia a água bombeada da Cava mistura-se com a do córrego João Manoel. O tratamento ocorre efetivamente no trecho entre a bacia B1 e uma segunda bacia (denominada B2), pela adição de um coagulante – denominado comercialmente como SK 800[®] - seguida da adição de um floculante – o Mafloc BG 100[®] .

O coagulante SK 800[®] é um líquido límpido levemente opalescente, cujo pH encontra-se em torno de 1,0. Trata-se de uma mistura de polímeros catiônicos inorgânicos (sais inorgânicos) e orgânicos. Ele incorpora cadeias poliméricas hidroxiladas em suas moléculas com elevado tamanho de cadeia e grande densidade de cargas elétricas, o que favorece o processo de neutralização de cargas. Estas características conferem a este produto uma série de vantagens: rápida velocidade de coagulação, alto rendimento em águas com grande carga de contaminante, menor volume de lama. É eficaz em uma ampla faixa de pH, sendo utilizado em tratamentos físico-químicos de despejos de águas industriais, urbanas e potáveis. Pode ser usado puro ou em solução, sendo altamente solúvel em água. As dosagens são determinadas previamente para cada tipo de água ou efluente a ser tratado (Sker Química 2004). No tratamento da água no córrego João Manoel o coagulante é diluído a 1,0% v/v em água. O coagulante é eficaz quando o pH desta água encontra-se entre 6,5 e 7,0. Eventualmente ocorre que o pH encontra-se abaixo de 6,5. Nestas ocasiões há a necessidade da sua correção prévia, o que é feito através da adição de óxido de cálcio (CaO) ou de hidróxido de sódio (NaOH).

O Mafloc BG100[®] é um floculante aniônico sólido granular de cor branca com alto peso molecular, possui em sua composição polímeros aniônicos e sal de sódio (*2-propenoic acid, sodium salt, polymer with 2-propenamido*). Este produto é recomendado como auxiliar nos processos de separação sólido/líquido, espessamento e tratamento de água potável (Master Química 2004). No tratamento da água no córrego

João Manoel, o floculante é solubilizado em água em uma concentração de 0,1% m/v antes de ser adicionado.

O período de seca no ano, ou seja, os meses de abril a julho, compreendem o período de exploração do minério da cava. Neste período a água da Cava é efetivamente bombeada e descarregada no córrego João Manoel, cuja vazão é de 150L/s. O tratamento adotado pela SAMARCO S.A. mostra-se muito eficiente na redução da turbidez durante este período. No ano de 2004, de acordo com dados fornecidos pela própria empresa, aproximadamente 70% das análises indicaram compatibilidade com os limites estabelecidos pelos órgãos de controle ambiental. Estas análises são realizadas diariamente em amostras do córrego, a montante e a jusante do local onde o mesmo recebe a contribuição da água da Cava. Os parâmetros utilizados como controles são: a condutividade, a cor, o pH e a turbidez. A figura 2.7 apresenta valores de turbidez medidos no córrego João Manoel após receber a contribuição da água da Cava e antes do tratamento de clarificação. Observa-se que grande parte dos valores encontra-se entre 50-100NTU e que em alguns dias esses valores podem chegar a 500NTU o que indica a necessidade do tratamento desta água.

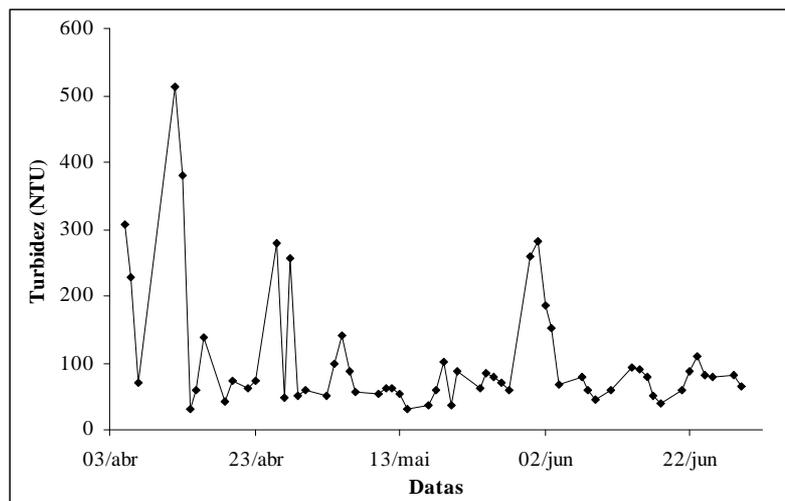


Figura 2.7: Valores de turbidez obtidos no período de seca, a jusante do ponto de encontro da água da Cava com o córrego João Manoel.

(Fonte: SAMARCO S.A.)

O sistema de tratamento adotado pela SAMARCO S.A. é bastante complexo, pois o controle das dosagens adicionadas é realizado de forma precária e baseado nos resultados de análises rápidas de Jar-test, onde se define a quantidade de coagulante e floculante necessários ao processo de clarificação. Estes testes são realizados utilizando-se amostras de água do córrego após receber a contribuição da água da Cava (na bacia B1), e dosagens variadas do coagulante. Mantém-se uma quantidade fixa do floculante para cada ensaio. Um monitoramento do pH também é realizado no local para verificar se ele se encontra na faixa ótima de atuação do coagulante, e a necessidade ou não de correções.

Nos períodos chuvosos, efetivamente o bombeamento não é realizado. A vazão do córrego João Manoel chega a ser dez vezes o valor da vazão no período de seca. O problema do aumento da turbidez das águas do córrego passa a ter origens generalizadas na área da Mina. Os elevados e variados fluxos dificultam os procedimentos de coagulação/floculação, diminuindo a sua eficiência. Observa-se na figura 2.8 que os valores de turbidez podem então atingir 3000 NTU, que é um valor extremamente elevado para um córrego afluente de um rio da importância do rio Piracicaba.

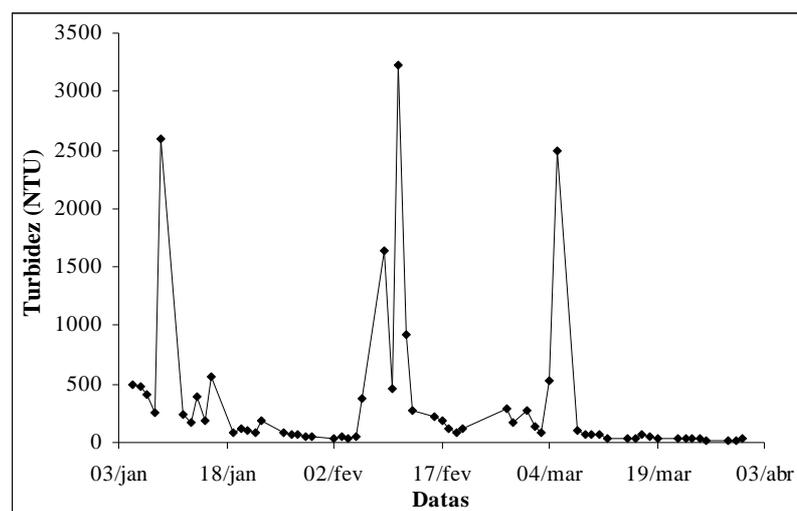


Figura 2.8: Valores de turbidez obtidos no córrego João Manoel em período chuvoso. (Fonte: SAMARCO S.A.)

2.1.2 - Procedimentos alternativos de tratamento das águas de alta turbidez na Mina de Alegria

Na busca de procedimentos de manipulação mais simples e diminuição de custos, algumas tentativas alternativas já foram feitas para se tratar à água antes de seu bombeamento para o córrego, trabalhando-se assim em condições mais constantes e definidas. Ensaio *in situ* com adição de cal foram feitos diretamente na Cava para verificar se, com a simples elevação do pH (que normalmente, antes de qualquer tratamento, está por volta de 5,3), poder-se-ia provocar a coagulação das partículas em suspensão. O ponto de carga nula (PCZ) do mineral de ferro predominante nesta água é de aproximadamente 5,6 (Guedes 2004). Ou seja, este é o pH do meio onde a carga superficial global das partículas anula-se, favorecendo uma maior aproximação entre as mesmas e a conseqüente coagulação. Por este motivo é que se tentou simplesmente elevar o pH da suspensão. Porém, a impossibilidade de uma homogeneização perfeita da mistura sólido-líquido e de um melhor controle das adições, a fim de se evitar a ocorrência acidental de valores muito elevados de pH (gerando o que se denomina processo de reversão de cargas acompanhado pela re-estabilização das partículas em suspensão), inviabilizou a aplicação de tal procedimento.

Outras tentativas foram também colocadas em prática com um coagulante polimérico, comercialmente denominado Tanfloc[®]. O Tanfloc[®] trata-se de um polieletrólito natural, basicamente o Tanato Quaternário de Amônio, sendo constituído de polímeros orgânicos catiônicos, de baixo peso molecular, obtidos através da lixiviação aquosa da casca da Acácia Negra. É um subproduto no processo de produção do ácido tânico (Venarusso 1997). A não eficácia deste produto, e a mudança da coloração da água tratada levaram à decisão de se descartar também esta possibilidade de tratamento.

Obviamente sempre existe um interesse em que se encontre uma solução de aplicação viável do ponto de vista prático, de custo relativamente baixo, e que resulte em menos danos adicionais às águas do córrego em questão.

2.2 – Objetivos

Este trabalho buscou avaliar o desempenho do extrato aquoso das sementes da *Moringa oleifera* na coagulação das partículas em suspensão das águas de elevada turbidez e ricas em minerais de ferro, acumuladas no fundo de uma das cavas da Mina de Alegria, pertencente à SAMARCO S.A. A simulação das condições de mistura com as águas do córrego, e o tratamento destas misturas também foi almejado. Buscou-se ainda a avaliação da qualidade das águas tratadas.

O desenvolvimento de uma metodologia para a purificação do coagulante presente no extrato aquoso bruto e a utilização deste agente na coagulação das águas de elevada turbidez também foram abordados.

A comparação entre os desempenhos do coagulante natural aqui utilizado, e o coagulante e floculante atualmente empregados efetivamente no córrego João Manoel, também foi um dos objetivos.

Além disso, este trabalho procurou também realizar a caracterização física e química das águas do córrego em alguns pontos ao longo de seu leito, até o seu encontro com o rio Piracicaba.

CAPÍTULO 3

METODOLOGIA

3.1 – Introdução

No desenvolvimento deste trabalho foram adotados procedimentos de coleta de amostras de água na região do córrego João Manoel e do rio Piracicaba que cruzam as instalações da SAMARCO S.A. e coleta de água pluvial acumulada no interior da Cava de Alegria. Estas águas foram caracterizadas através de parâmetros físico-químicos e por Espectrofotometria de Emissão Ótica com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES). Na água da Cava de Alegria o material em suspensão foi caracterizado através da determinação do teor de Ferro presente, por Espectrofotometria de Emissão Ótica com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) para caracterização da composição química e por Difração de Raios-X para caracterização dos componentes mineralógicos principais do material em suspensão.

Durante o estudo de clarificação da água da Cava de Alegria foram utilizados extratos aquosos e salinos das sementes da *Moringa oleifera*, bem como foi realizado o desenvolvimento da metodologia para a purificação da proteína ativa presente nas mesmas.

Na SAMARCO S.A. são utilizados o coagulante SK 800[®] da Sker Química e o floculante BG 100[®] da Master Química para os procedimentos de clarificação. Neste trabalho foram realizados ensaios com estes produtos fornecidos pela SAMARCO S.A., com fins de comparação de resultados.

3.2 – Amostragem

3.2.1 – Locais de coleta

As amostras coletadas tiveram basicamente duas origens: as águas pluviais acumuladas no interior da Cava de mineração e águas do córrego João Manoel e do rio Piracicaba. As coletas no córrego João Manoel e no rio Piracicaba foram realizadas em

quatro pontos, conforme mostra a figura 3.1. Na Cava a coleta foi realizada somente em um ponto (P3), também mostrado na figura 3.1.

Os pontos de amostragem foram definidos de forma que se pudesse avaliar a modificação nas características do córrego e do rio, proveniente do descarte da água da Cava neste sistema. Desta forma foi selecionado um ponto de amostragem (P1) no córrego antes deste receber a água da Cava, um segundo ponto (P2) neste córrego após receber a água da Cava, um terceiro ponto (P4) no rio antes deste receber as águas do córrego e um último ponto (P5) no rio após receber as águas do córrego. Os pontos P1 e P4 nos fornecem valores de referência para os parâmetros físico-químicos a serem analisados respectivamente no córrego e no rio.

3.2.2 – Preparações e procedimentos de coleta

Os procedimentos de amostragem, de tratamento de recipientes, coleta e preservação das amostras, seguiram a metodologia descrita por Agudo (1987) sendo esta também a utilizada nos procedimentos adotados pela CETESB - São Paulo.

Os recipientes de polietileno usados foram previamente lavados com água destilada e deionizada, e antes da operação de coleta cada recipiente era lavado com a própria água a ser coletada.

Seguindo ainda os procedimentos padronizados de coleta, alguns parâmetros foram medidos “in situ”, ou seja, no próprio local, sendo eles o pH, a condutividade elétrica, a temperatura e o Eh, utilizando-se para tal um aparelho medidor de multiparâmetros. Trata-se do Ultrameter 6P da marca MYRON L COMPANY, que em laboratório passou por um procedimento prévio de calibração.

Uma fração de aproximadamente 1,0L de cada amostra “in situ” foi filtrada a vácuo em membrana de celulose de 0,45 μ m de diâmetro de poro, e reservada para posterior determinação de cloreto, DQO, nitrito, sulfato. Para posterior análise por ICP-OES foram separadas alíquotas de 30,0mL de cada amostra filtrada, as quais foram acidificadas com gotas de ácido nítrico concentrado para assegurar a sua preservação. As amostras foram imediatamente armazenadas em refrigerador até o momento das análises.

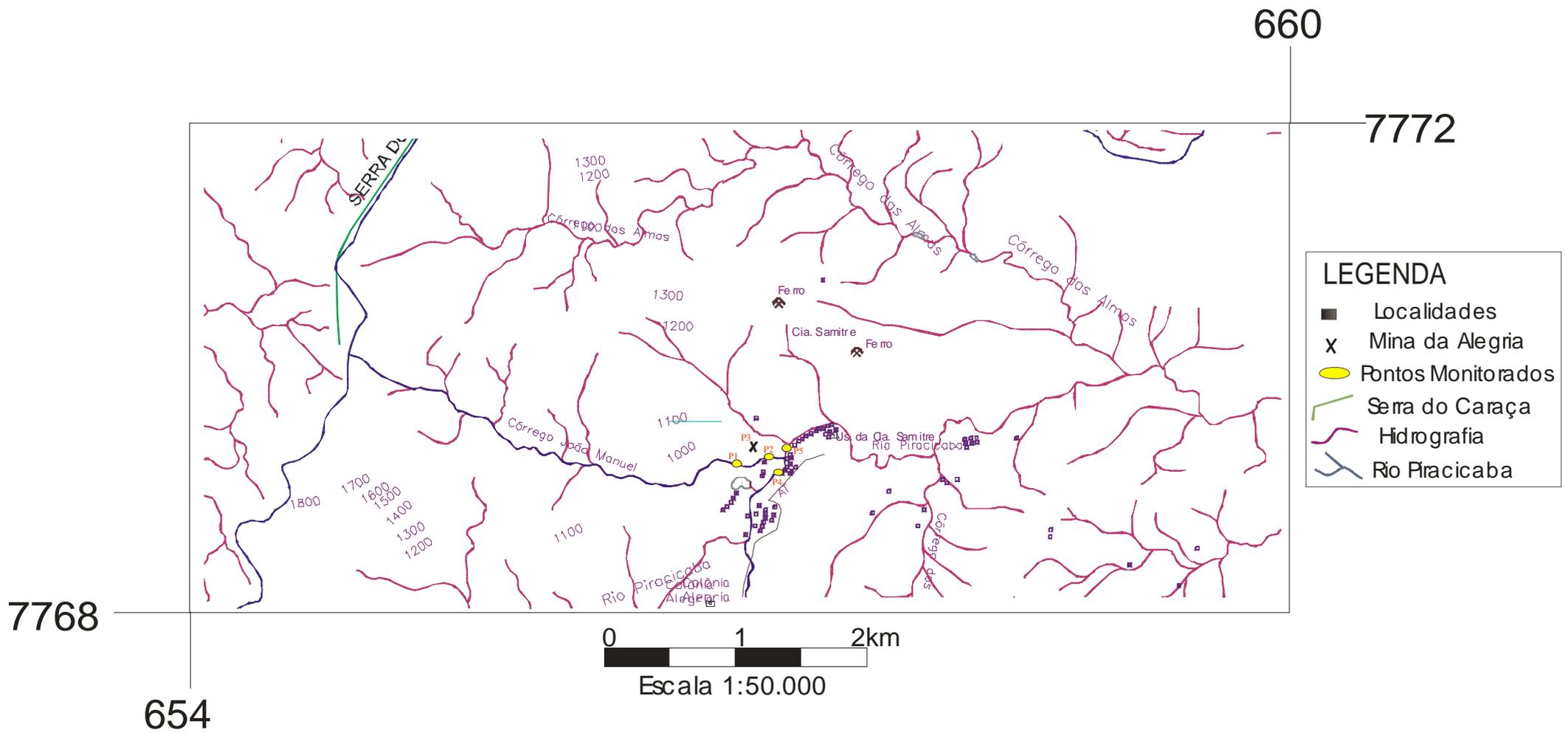


Figura 3.1: Mapa de localização da região com os pontos de amostragem

As coletas foram realizadas com a colaboração da SAMARCO S.A., que disponibilizou funcionários e veículos para deslocamentos até os pontos de amostragem.

A figura 3.2 apresenta o local onde foi coletada a amostra P1. As figuras 3.3 e 3.4 apresentam as imagens das operações de amostragem nos pontos P2 e P5 respectivamente.



Figura 3.2: Local de coleta no ponto P1.



Figura 3.3: Coleta realizada no ponto P2.



Figura 3.4: Coleta realizada no ponto P5.

3.3 – Caracterização das águas: princípios dos métodos e protocolos analíticos

3.3.1 – Amostras de águas do córrego João Manoel e do rio Piracicaba

Os procedimentos descritos a seguir foram conduzidos utilizando reagentes de pureza analítica.

Alcalinidade

A alcalinidade de uma água é a medida de sua capacidade de neutralizar ácidos, sendo uma consequência direta da presença e/ou ausência de carbonatos e bicarbonatos. Ela é causada principalmente por sais de sódio e cálcio. As diversas espécies de alcalinidade dependem do valor do pH, composição mineral, temperatura e força iônica (Batalha e Parlatore 1993). A alcalinidade pode ser determinada por titulação alcalimétrica ($\text{OH}^- + \text{CO}_3^{2-}$) e alcalimétrica completa ($\text{OH}^- + \text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-$). O resultado da medida é expresso em termos de mg/L de CaCO_3 ou $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ e apresenta a seguinte relação com o pH:

pH > 9,4: hidróxidos e carbonatos

pH entre 8,3 e 9,4: carbonatos e bicarbonatos.

pH entre 4,4 e 8,3: apenas bicarbonatos (Sperling 1996).

A medida da alcalinidade de águas cujo pH é inferior a 8,3 é feita em uma única etapa por titulação com solução de ácido sulfúrico de concentração conhecida, e indicador metilorange. O processo pode ser descrito pela equação abaixo.



Segundo Adad (1983) os limites de tolerância para águas de abastecimento público são de 120mg/L para íons carbonato (expresso em CaCO_3) e de 250mg/L para íons bicarbonato (expresso em CaCO_3).

Neste trabalho o procedimento consistiu em pipetar-se 100mL da amostra de água para um erlenmeyer juntamente com indicador metilorange. Este conjunto foi titulado com solução de ácido sulfúrico 0,01mol/L até mudança de coloração do meio

(Adad 1983). Água destilada e deionizada foi utilizada como amostra isenta de alcalinidade (branco), passando por todo o procedimento descrito anteriormente.

Cloretos

Os cloretos ocorrem em águas naturais em variadas concentrações e sua presença tem origem em várias fontes, como por exemplo, a solubilização de solos e formações rochosas pela água, ou o carreamento para o continente de diminutas partículas de origem marinha contendo sal (NaCl), pelo vento (Sawyer *et al.* 1994).

O aumento de salinidade nos solos causa elevação do seu potencial osmótico, prejudicando as plantas devido ao decréscimo da disponibilidade de água. O CONAMA (2005) estabelece 250mg/L de cloreto como o limite máximo permitido em águas de abastecimento público.

Para a análise de cloreto neste trabalho, transferiu-se 100mL de cada amostra para erlenmeyers juntamente com 1,0mL do indicador cromato de potássio 5,0% m/v. Este conjunto foi titulado com solução de nitrato de prata 0,0141mol/L até o aparecimento de coloração vermelho-tijolo (Adad 1983). Água destilada e deionizada foi utilizada como amostra isenta de cloreto (branco), passando por todo o procedimento descrito anteriormente. O resultado obtido é expresso em mg/L de cloreto.

Condutividade Elétrica

A condutividade elétrica é uma medida da capacidade que uma solução aquosa apresenta de transportar uma corrente elétrica. Esta capacidade depende da presença de íons, de sua concentração total, mobilidade e da temperatura. A avaliação deste valor fornece indicativos também da natureza das substâncias dissolvidas em um dado corpo de água. Altos valores de condutividade indicam elevadas quantidades de substâncias iônicas dissolvidas. A monitoração condutimétrica de rios e lagos é usada para controlar a poluição (Greenberg *et al.* 1992).

A condutividade da água varia de um mínimo de 0,05 μ S/cm para água ultrapura, até 225.000 μ S/cm para águas salgadas (soluções salinas concentradas). A condutividade da água da chuva encontra-se na faixa de 2 a 100 μ S/cm e a das águas superficiais entre

50 e 50.000 μ S/cm. Para as águas potáveis ela encontra-se entre 50 e 1500 μ S/cm (McCutcheon *et al.* 1992).

Nas medidas feitas em laboratório à condutividade foi determinada por um condutivímetro LEITFÄHIGKEIT modelo LF37.

Cor

A cor da água pode ser de origem mineral ou vegetal. Ela pode ser causada por substâncias metálicas como o ferro ou o manganês, por matérias húmicas, por taninos, por algas e por plantas aquáticas, ou ainda por resíduos orgânicos ou inorgânicos de indústrias - mineração, refinarias, explosivos, papel, químicas e outras (Brandão 2001).

Batalha e Parlatore (1993) mencionam que a cor em sistemas públicos de abastecimento de água é esteticamente indesejável para o consumidor e economicamente prejudicial para algumas indústrias. Os padrões internacionais da Organização Mundial de Saúde estabelecem como teores máximo desejável de 5 e permissível de 50Hazen (mg Pt-Co/L).

Para determinação de cor, utilizou-se um fotômetro MERCK, modelo SQ118 que já fornece o resultado final em unidades Hazen.

Água destilada e deionizada foi utilizada como amostra isenta de cor (branco).

Demanda Química de Oxigênio (DQO)

O teste de DQO mede a quantidade de oxigênio necessário para a oxidação de toda a matéria orgânica, presente em uma amostra de água, a dióxido de carbono e água (Hammer 1979). É baseada no fato de que todos os compostos orgânicos, com pouquíssimas exceções, podem ser oxidados pela ação de um forte agente oxidante em condições ácidas. O teste de DQO, entretanto, não diferencia a matéria orgânica biologicamente oxidável da matéria orgânica inerte.

De acordo com o COPAM (1986) o limite máximo permitido de DQO em efluentes despejados em corpos d'água é de 90,0mg/L.

O procedimento utilizado foi o do método do dicromato - refluxo fechado - que consistiu em colocar-se 3,0mL de cada amostra em cubetas cilíndricas de 10mm de

diâmetro e 16mm de altura, adicionando-se em cada uma 3,0mL de ácido sulfúrico concentrado contendo 10,12g/L de sulfato de prata. Em seguida, adicionou-se 1,5mL de solução de dicromato de potássio 0,0085mol/L (usual para valores esperados entre 5-50ppm de DQO) ou 1,5mL de solução de dicromato de potássio 0,030mol/L (usual para valores entre 100 e 1000ppm de DQO). Ou seja, a escolha da concentração de dicromato a ser utilizada vai depender da faixa de concentração de DQO esperada. Posteriormente os conteúdos dos tubos foram suavemente homogeneizados, antes destes serem colocados em um termorreator MERCK modelo TR300, que havia sido pré-aquecido por 10min a 148°C. As cubetas foram então mantidas nesta temperatura durante 120min, e após isto deixadas resfriar naturalmente sem agitação. Os tubos foram a seguir levados para leitura de absorvância em 585nm utilizando um fotômetro MERCK modelo SQ118. O valor de absorvância obtido está relacionado com a quantidade de matéria orgânica presente, que pode ser quantificada através de uma curva de calibração preparada previamente com soluções padrão de glicose em várias concentrações (Greenberg *et al.* 1992).

Água destilada e deionizada foi utilizada como amostra isenta de matéria orgânica (branco) passando por todo o procedimento descrito anteriormente sendo tratada como uma amostra comum.

Nitrito

A análise de nitritos é utilizada para determinar se uma água está poluída, a intensidade desta poluição e se tal poluição é contaminação recente ou não. Assim, quantidades superiores a 0,1ppm indicam contaminação biológica recente, e devem-se levantar sérias suspeitas sobre a água analisada (Adad 1983).

O método para determinação de nitrito empregado está descrito a seguir. Colocaram-se 50,0mL da amostra em um béquer, e a esta adicionou-se 1,0mL de solução aquosa de ácido sulfanílico a 0,8% m/v, contendo 25,0% v/v de ácido acético glacial, e manteve-se a mistura em repouso por 4min. Em seguida adicionou-se 1,0mL de solução aquosa de acetato de alfa-naftilamina a 0,5% m/v contendo 25,0% v/v de ácido acético glacial, e homogeneizou-se a mistura. Após mais um repouso de 15min, efetuou-se a leitura de absorvância em 543nm utilizando um fotômetro MERCK modelo

SQ118 (Adad 1983). O valor de absorvância obtido está relacionado com a quantidade de nitrito presente, e pode ser quantificada através de uma curva de calibração preparada previamente com soluções padrão de nitrito em várias concentrações.

Água destilada e deionizada foi utilizada como amostra isenta de nitrito (branco) passando por todo o procedimento descrito anteriormente sendo tratada como uma amostra comum.

Através desta metodologia podem-se detectar teores de nitrito em uma faixa de 10 a 100ppb em nitrogênio.

pH

O pH tem importante papel no que se refere aos usos de suprimentos de água, pois é um parâmetro determinante na coagulação, desinfecção e controle de corrosão.

A concentração de íons hidrogênio em águas naturais é geralmente muito baixa, se comparada a outros íons como cloreto e carbonato. Contudo, a quantificação deste íon é muito importante na avaliação da qualidade da água. Sua concentração controla vários outros elementos químicos, influencia a dissolução e a precipitação de compostos químicos e, na natureza, é fator limitante de suporte da vida aquática. A concentração de íons hidrogênio é dada em unidades de pH. Os valores de pH considerados normais para águas naturais encontram-se entre 4,5 a 8,5. Estas variações são devidas a fatores ambientais, como as características geoquímicas do meio, presença de matéria orgânica, presença de compostos químicos oriundos de atividade humana e atividade microbiana (McCutcheon *et al.* 1992).

O abaixamento de pH reduz drasticamente a diversidade da biota aquática, afetando gravemente a cadeia alimentar e alterando de forma negativa a ecologia aquática. Vários usos da água são também prejudicados, destacando-se o abastecimento, aquíicultura e geração de energia (Sperling 1997). O CONAMA estabelece na Resolução 357/2005 que os valores de pH para todas as classes de água devem estar entre 6,0 a 9,0.

O pH, nas medidas de laboratório, foi obtido através de um pH-metro SCHOTT GERATE modelo CG-818.

Potencial de oxi-redução (Eh)

Esta medida estabelece o potencial de oxi-redução global do sistema em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio. O Eh é o potencial elétrico resultante de todas as reações de oxi-redução em equilíbrio que se passam no meio. Para sua determinação, constitui-se uma pilha com um eletrodo de referência de Ag-AgCl/KCl (3,0mol/L), o eletrodo medidor de platina e uma ponte salina.

Garrels e Christ (1965) fazem menção aos valores esperados de Eh e pH para águas naturais, não contaminadas, utilizando diagramas que apresentam a região destes valores predominantes. O potencial de oxi-redução pode ter valores dos mais variados quando abordamos águas contaminadas, dependendo da natureza e concentração da contaminação presente (substâncias oxidantes ou redutoras).

No caso das medidas de Eh, estas foram realizadas apenas “in situ”, e como já mencionado anteriormente, através de um aparelho medidor multiparâmetros marca MYRON L COMPANY modelo Ultrameter 6P.

Sólidos totais, Sólidos em suspensão e Sólidos dissolvidos

A determinação de sólidos totais (ST) consistiu em medir um volume de 100mL da amostra e transferi-lo para uma cápsula de porcelana previamente pesada com precisão de 0,1mg. O material foi evaporado até secar em banho-maria. Em seguida a cápsula foi colocada em estufa a 105°C para secagem completa. Após resfriamento a cápsula foi pesada e os sólidos totais foram obtidos por diferença e expressos em mg/L.

Para a determinação de sólidos em suspensão (SS) pesou-se previamente uma membrana de 0,45µm de diâmetro de poro, e filtrou-se 50mL da amostra sob vácuo através da mesma. Em seguida a membrana foi colocada em estufa a 105°C para secagem completa. Após resfriamento a mesma foi pesada, e o teor de sólidos suspensos foi obtido por diferença entre o peso da membrana seca antes e depois da filtração, sendo expresso em mg/L (Greenberg *et al.* 1992).

Os sólidos dissolvidos (SD) correspondem à diferença entre os sólidos totais e os sólidos suspensos. O CONAMA (2005) estabelece 500mg/L de sólidos totais dissolvidos como o limite máximo permitido em águas de abastecimento público.

As massas foram determinadas em balança analítica METTLER TOLEDO, modelo AB204.

Sulfato

Os sulfatos encontram-se nas águas como resultado da lixiviação do gesso (gipsita) e outros minerais comuns. Também são produzidos como resultado final da oxidação dos sulfetos, dos sulfitos, dos tiosulfatos e da matéria orgânica no ciclo do enxofre, neste caso a matéria orgânica é fonte de energia para as sulfobactérias que transformam os sulfitos em sulfatos. Os sulfatos podem originar-se também de numerosas descargas industriais (Brandão 2001).

A determinação de sulfato neste trabalho foi feita através do método nefelométrico seguindo a metodologia descrita por Adad (1983). Neste, 50,0mL da amostra foram colocados em béquer contendo 0,05g de cloreto de bário dihidratado. Em seguida adicionou-se 2,5mL de solução condicionante, cuja composição será descrita mais adiante. Agitou-se vigorosamente por 1min e 30s, deixou-se em repouso por 3min, e em seguida levou-se ao aparelho HANNA modelo HI 93703, e procedeu-se a leitura de turbidez proveniente da formação de sulfato de bário. Esta turbidez está relacionada com a concentração de sulfato, e pode ser quantificada através de uma curva de calibração preparada previamente com soluções padrão de sulfato em várias concentrações.

Água destilada e deionizada foi utilizada como amostra isenta de sulfato (branco) passando por todo o procedimento descrito anteriormente, sendo tratada com uma amostra comum.

Através desta metodologia podem-se detectar teores de sulfato em uma faixa de 0 a 1000ppm de sulfato. O CONAMA (2005) estabelece 250mg/L de sulfato como o limite máximo permitido em águas de abastecimento público.

A solução condicionante foi preparada adicionando-se 3,0mL de ácido clorídrico concentrado a 50,0mL de água destilada, seguida da adição de 10,0mL de álcool etílico 95% v/v, e posterior agitação lenta. Acrescentaram-se ainda 7,5g de cloreto de sódio, agitando-se até a completa dissolução do sal. Em seguida foram adicionados 5,0mL de glicerina com agitação.

Teores totais de elementos químicos dissolvidos

A composição das águas do córrego João Manoel e do rio Piracicaba, em termos de elementos químicos dissolvidos foi estabelecida através da técnica da Espectrofotometria de Emissão Ótica com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP – OES).

A espectroscopia de plasma indutivamente acoplado com espectrometria ótica de emissão (ICP-OES) foi desenvolvida em meados de 1960 e representa um método rápido, sensível e conveniente para a determinação simultânea de muitos metais, principalmente quando as concentrações são muito baixas (Greenberg *et al.* 1992).

Esta técnica consiste na produção de um espectro pela introdução da amostra líquida previamente nebulizada, no interior de um plasma de argônio que é sustentado por um campo magnético gerado por uma bobina de radiofrequência. O plasma de argônio é formado no início da operação pela ionização do argônio a partir de uma centelha produzida pela aplicação de uma alta voltagem, que assim torna condutor o gás (Guedes 2004). Os átomos da amostra são excitados e a energia de excitação é transferida dos átomos de argônio. Nisto ocorre uma grande quantidade de colisões seguida de um rápido aumento da temperatura (até 10.000K). Devido à alta temperatura produzida na formação do plasma é necessário o seu resfriamento através da utilização de uma camisa de quartzo com um fluxo circular de argônio envolvendo a câmara que contém o plasma (Dutra 1984, Greenberg *et al.* 1992). O retorno dos átomos excitados ao estado fundamental provoca uma emissão de fótons na região do UV-visível que são captados por um detector. No processo de excitação, a população de átomos ionizados predomina sobre a de átomos neutros, o que proporciona baixos limites de detecção para muitos elementos.

Neste trabalho foi utilizado nas determinações um equipamento da marca SPECTRO modelo Ciro CCD, instalado no Departamento de Geologia - EM/UFOP.

A calibração do aparelho foi realizada previamente através de curvas analíticas elaboradas a partir de padrões certificados para cada elemento. Com o objetivo de validar os resultados obtidos nas análises foi realizado a leitura do padrão NIST 1640 (National Institute of Standards & Technology – USA) que possui concentrações

conhecidas dos elementos em estudo. Posteriormente foi realizada a comparação entre os valores obtidos e os valores fornecidos, para a verificação da concordância entre eles.

A tabela 3.1 apresenta alguns valores normalmente encontrados para os metais mais comuns em águas de rios. A tabela também apresenta a faixa de concentrações já observadas para estes elementos nas águas.

Tabela 3.1: Concentrações características e amplitudes observadas para alguns metais em águas de rios (McCutcheon *et al.* 1992).

Parâmetro de qualidade	Valor característico	Amplitude observada	Unidade
Cálcio (Ca ⁺²)	13-15	0 - 934	mg/L Ca ⁺²
Magnésio (Mg ⁺²)	4	0 - 379	mg/L Mg ⁺²
Sódio (Na ⁺)	5,1-6,3	0,7 - 1220	mg/L Na ⁺
Potássio (K ⁺)	1,3-2,3	0,02 - 189	mg/L K ⁺
Ferro (Fe)	0,04	0,01 - 2000	mg/L Fe
Manganês (Mn)	8,2	0,01 - 2200	µg/L Mn
Alumínio (Al)	50	7 - 4400	µg/L Al

Turbidez

A turbidez é uma medida da diminuição da claridade da água resultante da atenuação da luz pelo espalhamento Tyndall, ou seja, a diminuição da intensidade de um raio luminoso decorrente do espalhamento da luz promovido pelas partículas em suspensão (Reis *et al.* 2003).

A turbidez da água é atribuída principalmente às partículas sólidas em suspensão, que podem ser constituídas por plâncton, algas, detritos orgânicos e substâncias inorgânicas tais como minerais de zinco, ferro, manganês e silício, estes resultantes do processo natural de erosão ou adição de despejos domésticos e/ou industriais.

A turbidez é expressa em Unidade Nefelométrica de Turbidez (NTU), onde 1NTU corresponde à turbidez de uma suspensão contendo 1mg de sílica por litro de suspensão. O CONAMA (2005) estabelece como limite máximo permitido a turbidez de 40NTU para águas de classe 1 e de 100NTU para águas de classe 2.

Os valores de turbidez neste trabalho foram obtidos utilizando-se um fotômetro MERCK modelo SQ118.

3.3.2 – Amostras de águas pluviais acumuladas na Cava de mineração da mina de Alegria

Para caracterização da fração líquida das suspensões coletadas no interior da Cava da mina de Alegria foram determinados todos os parâmetros descritos anteriormente.

Na caracterização da fração sólida foram realizadas as análises descritas abaixo.

Caracterização Química

A caracterização química foi feita através da análise do teor de ferro no sólido em suspensão, como ferro total e também nas formas de Fe^{+2} e Fe^{+3} . O sólido também foi analisado por espectrofotometria de ICP-AES para determinação dos teores de elementos químicos presentes.

a) Determinação de ferro total e Fe^{+2} .

A determinação quantitativa de ferro total pode ser feita através de análise por via úmida de amostras líquidas (Adad 1983). A sua utilização no caso da fração sólida da suspensão da Cava foi feita colocando-se a amostra em estufa a 70°C para a completa evaporação da fração líquida, recolhendo-se finalmente o sólido remanescente. A análise de ferro neste sólido consistiu inicialmente na pesagem de 0,1g do mesmo, seguida de sua dispersão em 30,0mL de água destilada, aquecimento e adição de 10,0mL de ácido clorídrico concentrado. O ataque ácido com aquecimento ocorreu até que a suspensão turva tornou-se translúcida, com coloração alaranjada. Adicionaram-se então 5,0mL de solução de cloreto estanoso (preparada com excesso de estanho metálico dissolvido em ácido clorídrico concentrado) recém-preparada, o que provoca a mudança de coloração de alaranjada para amarela clara, indicando a conversão total de Fe^{+3} para Fe^{+2} . Deixou-se esfriar naturalmente a solução, adicionou-se 5,0mL de solução de cloreto mercurioso a 5,0% m/v e a seguir uma mistura ácida constituída por 5,0mL de ácido sulfúrico concentrado e 7,5mL de ácido fosfórico. O sistema foi então resfriado e titulado com solução padrão de dicromato de potássio 0,5g/L em Cr, na presença do indicador difenilamina. O ponto final da titulação ocorre quando a coloração passa para violácea, em consequência da reação química representada a seguir.



Desta forma o ferro total foi quantificado (Adad 1983).

A determinação do ferro apenas na forma de Fe^{+2} foi realizada sob atmosfera inerte (argônio), no interior de um sistema de vácuo fechado, e seguindo a seguinte metodologia. A amostra sólida foi pesada (0,2g), dispersa em 60,0mL de água destilada já aquecida, visando com isto já minimizar o volume de gás oxigênio dissolvido na suspensão. Em seguida acrescentou-se 40,0mL de ácido clorídrico concentrado para promover a dissolução do sedimento. O excesso de ácido foi eliminado por um aumento da pressão de injeção do gás inerte. A seguir adicionou-se uma mistura de ácido sulfúrico (10,0mL) e ácido fosfórico (25,0mL) concentrados até a mudança de coloração telha para amarela. Utilizando o mesmo sistema de vácuo/gás inerte foi preparada uma outra célula para a realização da titulação de uma alíquota de 25,0mL da mistura final, utilizando a solução de dicromato de potássio 0,5g/L em Cr, análoga à descrita anteriormente (Guedes 2004).

b) Análise por Espectrofotometria de ICP-OES.

Para realização da análise da fração sólida por espectrofotometria de ICP-OES (marca SPECTRO modelo Ciros CCD) foi necessário realizar a solubilização completa da amostra através do procedimento descrito a seguir:

- Pesou-se cerca de 250,0mg da amostra em um frasco de teflon do tipo Savillex (previamente pesado). Adicionou-se 3,0mL de solução de HCl 10,0mol/L seguido de 1,0mL de solução de HNO_3 10,0mol/L. Deixou-se o frasco aberto, levando-se até a secura sobre placa aquecedora a 100°C.
- Adicionou-se 2,0mL de HF concentrado, deixou-se o frasco aberto sobre placa aquecedora a 140°C até secura. Adicionou-se mais 2,0mL de HF concentrado, deixou-se o frasco fechado sobre placa aquecedora a 140°C por cerca de 30horas. Após este tempo retirou-se o frasco do aquecimento e deixou-se esfriar, abrindo-o após o resfriamento e levando-o novamente sobre placa aquecedora a 110°C até secura.

- Adicionou-se 2,0mL de solução de HNO_3 10,0mol/L, deixou-se o frasco aberto sobre placa aquecedora a 110°C até secura. Repetiu-se novamente este procedimento. Adicionou-se 2,0mL de solução de HCl 10,0mol/L, deixou-se o frasco aberto sobre placa aquecedora a 110°C até secura. Retirou-se o frasco da placa aquecedora, adicionou-se 25,0mL de solução de HCl 2,0mol/L, fechou-se o frasco, agitou-se e deixou-se por 2horas sobre a placa aquecedora a cerca de 100°C .
- Retirou-se o frasco da placa aquecedora e deixou-se esfriar ainda fechado. Pesou-se este conjunto. Transferiu-se o conteúdo para balão volumétrico de 100mL completando-se o volume e procedendo-se a leitura no equipamento.

Composição mineralógica.

A composição mineralógica da fração sólida foi determinada pela técnica da difração de Raios-X.

Os raios-X são radiações eletromagnéticas, podendo então ser polarizados, refratados e refletidos. Tais raios são produzidos a partir do bombardeio de um ânodo por elétrons de um cátodo, acelerados por alta voltagem. Aumentando-se a voltagem ocorre o deslocamento dos comprimentos de onda dos raios para valores mais baixos. Em média, o comprimento de onda utilizado em difratometria é de cerca de 1\AA (Formoso 1984).

A técnica de análise por difração de raios-X possui o seguinte princípio (Formoso 1984): quando um elétron de um átomo é influenciado pelos raios-X, esse é excitado pelo campo elétrico flutuante dos raios, tornando-se então uma fonte de ondas eletromagnéticas de mesma frequência e mesmo comprimento de onda que os raios-X incidentes (Lei de Bragg). Desta maneira o elétron dispersa o feixe incidente e as ondas dispersas pelos diversos elétrons do átomo combinam-se, dizendo-se então que o átomo difrata a radiação X.

O método do pó total é o mais utilizado na técnica da difratometria de raios-X, pois como o pó é constituído por um número infinito de cristais, quando exposto a uma radiação monocromática, a possibilidade de gerar reflexões de acordo com a relação de Bragg em diversas posições é muito maior do que se o material fosse um único cristal (Formoso 1984).

A grande limitação da técnica é que ela fornece uma visão global e média da estrutura. Como os seus limites de detecção são relativamente elevados (5% em fração molar), só é possível à identificação das fases majoritárias presentes na amostra (Guedes 2004).

A determinação do difratograma da fração sólida neste trabalho foi feita em um difratômetro da SHIMADZU, modelo XRD 6000, com tubo de cobalto e filtro de ferro instalado no Departamento de Química - ICEB/UFOP.

3.4 – Coagulantes e floculantes

3.4.1 – Moringa oleifera

As sementes de *Moringa oleifera* foram adquiridas através de uma Organização não governamental, a ONG Viveiro-Pau Brasília, situada em Brasília – DF – Brasil, que cultiva a planta para distribuição junto à população carente, com a finalidade principal de divulgar a planta no Brasil através da doação de sementes destinadas ao tratamento de água para o consumo.

Extrato em meio aquoso

As sementes de *Moringa oleifera* foram descascadas imediatamente antes de serem utilizadas. Apenas os grãos descascados aparentemente perfeitos foram selecionados, triturados em almofariz, pesados e misturados com água destilada e deionizada para constituir extratos aquosos de concentrações 0,5%, 1,0%, e 10,0% m/v. Estes sistemas foram agitados durante 5min e em seguida deixados em repouso por 150min. Após o repouso, foram filtrados a vácuo em membrana de celulose com 0,45 μ m de diâmetro de poro. Os extratos foram utilizados em testes de coagulação dentro de um prazo máximo de três dias logo após a sua preparação, devido à possibilidade de perda da sua atividade ou da incorporação de odor e sabor à água após o tratamento (Okuda *et al.* 2001a).

O extrato aquoso a 1,0% m/v foi caracterizado quanto ao teor de proteínas totais presentes, através do método colorimétrico utilizando o reagente Folin-Ciocalteu (Lowry *et al.* 1951). O princípio do método baseia-se numa mistura contendo

molibdato, tungstato e ácido fosfórico (reagente Folin-Ciocalteu), que sofre redução quando reage com proteínas, na presença do catalisador cobre(II). Isto produz um composto que apresenta absorvância em 660nm (Zaia *et al.* 1998).

Os reagentes necessários para a dosagem foram preparados de acordo com os seguintes protocolos:

- Reagente A: 0,5g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e 1,0g de citrato de sódio foram dissolvidos em 100mL de água destilada.
- Reagente B: 20,0g de Na_2CO_3 e 4,0g de NaOH foram dissolvidos em 1,0L de água destilada.
- Reagente C: para cada 50,0mL de reagente B, adicionou-se 1,0mL de reagente A.
- Reagente D: para cada 10,0mL de reagente Folin-Ciocalteu adicionou-se a mesma quantidade de água destilada.

O método de dosagem foi modificado em relação ao tradicional para melhor adequação aos equipamentos disponíveis no laboratório. Assim, para 250 μL de amostra foram adicionados 1,25mL de reagente C. Transcorrido um intervalo de 5min foram adicionados 125 μL de reagente D à amostra. Após 30min de incubação à temperatura ambiente, mediu-se a absorvância da mistura reacional em 660nm. Com o valor da absorvância medido pode-se obter a concentração de proteínas através de uma curva analítica elaborada previamente com soluções de concentrações conhecidas de soroalbumina bovina (BSA) (Santana 2004).

Extrato em meio aquoso-salino

Os extratos aquosos-salinos foram preparados adotando o procedimento descrito anteriormente substituindo a água destilada e deionizada por uma solução de cloreto de sódio 1,0mol/L. Nos estudos desenvolvidos por Okuda *et al.* (1999, 2001b) utilizando a *Moringa oleifera* verificou-se uma maior capacidade de coagulação para o extrato preparado com solução de cloreto de sódio 1,0mol/L quando comparado ao extrato preparado em meio aquoso puro, quando se tratava de clarificação de suspensões de partículas de caulinita.

O extrato aquoso-salino a 1,0% m/v também foi caracterizado quanto ao teor de proteínas totais presentes através do método colorimétrico utilizando o reagente Folin-Ciocauteau, para comparação com o teor encontrado no extrato aquoso.

Purificação do agente coagulante

I) Método da Precipitação Seletiva

O procedimento de purificação da proteína ativa na coagulação foi realizado baseando-se no protocolo elaborado por Ndabigengesere *et al.* (1995) a partir do extrato aquoso da *Moringa oleifera*. As etapas realizadas neste procedimento foram: preparo de extrato aquoso com as sementes, precipitação seletiva utilizando sulfato de amônio, dessalinização por cromatografia de exclusão molecular, liofilização e eletroforese. Os procedimentos foram realizados no Laboratório de Enzimologia e Biofísica/NUPEB/UFOP e serão detalhadamente descritos a seguir. Foi realizada uma etapa prévia de determinação da faixa de saturação do sulfato de amônio que fornecia uma melhor clarificação da água da Cava através da precipitação seletiva do extrato aquoso a 10,0% m/v com sulfato de amônio nas faixas 0-20,0%; 20-60,0% e 60-80,0% variando-se as quantidades do sulfato de amônio para cada faixa de saturação conforme o procedimento descrito abaixo. Cada faixa foi testada em ensaio de Jar-test utilizando a água da Cava como amostra e 1,5mL do precipitado ressuspendido de cada faixa.

a) Preparação do extrato aquoso

As sementes de *Moringa oleifera* foram descascadas e trituradas, preparou-se 100,0mL de uma solução a 10,0% m/v de sementes em água destilada e deionizada. Esta solução foi agitada em agitador magnético (FISATOM modelo 752A) por 5min e deixada em repouso por 150min, obtendo-se assim o extrato aquoso da *Moringa oleifera*, em seguida o extrato foi filtrado a vácuo em membrana de celulose com 0,45µm de diâmetro de poro.

b) Precipitação seletiva

Iniciou-se o procedimento de precipitação seletiva do filtrado utilizando o sulfato de amônio na faixa de saturação de 20-60,0%. Para uma saturação de 20,0% adicionou-se lentamente e sob agitação (agitador magnético FISATOM modelo 752A) 11,3g de sulfato de amônio ao filtrado. Deixou-se em repouso por 60min, sendo então centrifugado (centrífuga SIGMA modelo 2K15) a 7000rpm por 20min.

Ao sobrenadante da centrifugação foi adicionado lentamente e sob agitação (agitador magnético FISATOM modelo 752A) 26,0g de sulfato de amônio para obtenção de uma saturação de 60,0%. Deixou-se em repouso por 60min, sendo em seguida centrifugado (centrífuga SIGMA modelo 2K15) a 7000rpm por 20min. Recolheu-se o precipitado que foi ressuspensionado em 30,0mL de solução tampão acetato de amônio 0,01mol/L (pH 7,4), e aplicado em coluna de dessalinização.

c) Dessalinização por exclusão molecular

O precipitado ressuspensionado referente a faixa de 20-60,0% de saturação em sulfato de amônio foi dessalinizado por exclusão molecular em coluna de Sephadex G25[®] (Pharmacia - faixa de fracionamento de 1 a 5kDa) equilibrada com solução tampão acetato de amônio 0,01mol/L (pH 7,4) e previamente calibrada com Dextrano Azul (MM>1000kDa). A limpeza da coluna foi realizada previamente com 100,0mL de solução de NaCl 1,0mol/L seguida de 1,0L de solução tampão acetato de amônio 0,01mol/L (pH 7,4).

A amostra foi aplicada na coluna e eluída com 200,0mL de solução tampão acetato de amônio 0,01mol/L (pH 7,4) sendo o fluxo ajustado para 1,0mL/min com o auxílio de uma bomba peristáltica (Perimax 12, SPETEC). De acordo com a calibração prévia, para um volume máximo da amostra de 30,0mL foi descartado o primeiro volume de 50,0mL, recolhendo-se 50,0mL subsequentes e mais três frações (I, II e III) de 10,0mL cada. As três frações de 10,0mL foram submetidas ao processo de secagem por liofilização. Os pós obtidos foram armazenados a -20,0°C, para posterior determinação da atividade coagulante e realização da eletroforese.

As frações liofilizadas foram ressuspensionadas em solução tampão acetato de amônio 0,01mol/L (pH 7,4) e testadas quanto a presença de atividade coagulante utilizando como amostra 15,0mL de água da Cava e como “coagulante” 150µL da

fração ressuspendida, este conjunto foi agitado por 5min e deixado em repouso por 40min. Em seguida foi recolhida uma pequena quantidade do sobrenadante para determinação da turbidez final.

d) Eletroforese em gel de Poliacrilamida

A fração liofilizada com atividade coagulante foi submetida a eletroforese em gel de Poliacrilamida a 12,0% em condições desnaturantes para caracterização da proteína ativa.

Preparação dos géis de Separação e Concentração

O suporte eletroforético utilizado foi um gel de poliacrilamida de separação a 12,0% e um de concentração a 5,0%, preparados em condições desnaturantes (com dodecilssulfato de sódio ou SDS), segundo o método descrito por Laemmli (1970).

Assim, para a confecção de 10,0mL de gel de separação a 12,0% (volume suficiente par dois géis), foram utilizados os seguintes reagentes:

- 2,5mL de solução tampão Tris-(hidroximetilamino)-metano a 1,5mol/L pH 8,8;
- 4,0mL de solução estoque de monômero (solução composta de Acrilamida 30,0% m/v + Bis-Acrilamida 0,8% m/v);
- 0,1mL de solução de SDS a 10,0% m/v;
- 50,0µL de solução de Perssulfato de Amônio a 10,0% (preparo recente);
- 5,0µL de N,N,N',N'- Tetrametil-etilenodiamina a 99,0%;
- Água destilada em volume suficiente para 10,0mL de gel a ser polimerizado.

Para o preparo de 5,0mL de gel de concentração a 5,0% (volume suficiente para dois géis), foram utilizados os seguintes reagentes:

- 1,25mL de solução tampão Tris-(hidroximetilamino)-metano a 0,5mol/L pH 6,8;
- 0,8mL de solução estoque de monômero (solução composta de Acrilamida 30,0% m/v + Bis-Acrilamida 0,8% m/v);
- 50,0µL de solução de SDS a 10,0% m/v;
- 25,0µL de solução de Perssulfato de Amônio a 10,0% (preparo recente);
- 2,5µL de N,N,N',N'- Tetrametil-etilenodiamina a 99,0%;
- Água destilada em volume suficiente para 5,0mL de gel a ser polimerizado.

Preparo da amostra para eletroforese

A fração proveniente da dessalinização e liofilização foi preparada em concentração final de 1,0mg/mL em tampão acetato de amônio 0,01mol/L (pH 7,4) e diluída no tampão da amostra 1:1, contendo tris-hidroximetilamino-metano 0,125mol/L pH 6,8; azul de bromofenol a 0,002% m/v; SDS 4,0% m/v e glicerol a 20,0% v/v. A amostra foi tratada em água fervente por 5min para aplicação no suporte eletroforético. Como tampão eletroforético utilizou-se uma solução de tris-hidroximetilamino-metano 0,025mol/L pH 8,2 contendo glicina a 0,192mol/L e SDS a 0,1% m/v. O procedimento eletroforético foi conduzido em corrente elétrica constante (20mA por placa) durante 90min.

A *Concanavalina A* foi utilizada como referência de massa molecular para as bandas determinadas.

Coloração pelo Nitrato de Prata e pelo Coomassie-Blue

Para visualização das bandas no gel foi necessário realizar a sua coloração e revelação segundo as seguintes etapas:

a) Fixação e lavagem do gel: o gel foi fixado em solução de metanol a 50,0% v/v contendo 0,1% v/v de formaldeído por 12horas. Após a fixação o gel foi lavado com água destilada por 15min sob agitação e novamente com solução de metanol a 50,0% v/v durante 15min. A solução metanólica foi descartada e o gel foi re-hidratado com água destilada por 20min.

b) Coloração pelo AgNO₃: a solução corante foi obtida a partir do preparo recente das soluções:

- Solução A: 0,80g de AgNO₃ foram dissolvidos em 4,0mL de água destilada.
- Solução B: 21,0mL de solução de hidróxido de sódio 0,36% m/v são adicionados a 1,4mL de hidróxido de amônio concentrado (14,8mol/L).

Adicionou-se gradualmente e sob agitação a solução A sobre a solução B em frasco protegido da luz. Após a mistura das soluções, o volume foi completado para 100,0mL com água destilada. O gel foi corado por 15min com essa solução em câmara escura.

c) Revelação do gel: a eletroforese foi revelada, tratando-se o gel corado com a solução reveladora contendo ácido cítrico a 0,005% m/v e formaldeído a 0,02% v/v (preparo recente), em tempo suficiente para o aparecimento das bandas. A reação de coloração foi interrompida pela remoção da solução reveladora e adição de solução de metanol a 45,0% v/v contendo ácido acético a 10,0% v/v sobre o gel.

d) Coloração pelo Coomassie-Blue: procedeu-se a coloração com solução de Coomassie-Blue R-250 a 0,025% em metanol a 40,0% v/v e ácido acético a 7,0% v/v por 3 horas. O gel foi descorado com solução de metanol a 40,0% v/v e ácido acético a 7,0% v/v por 30min.

Um fluxograma simplificado do procedimento de purificação pelo método das precipitações seletivas é apresentado na figura 3.5. Este método de purificação envolve várias etapas e também introduz reagentes que podem ser fatores de contaminação. Diante destes aspectos buscou-se uma metodologia mais simplificada e talvez de maior viabilidade de utilização que será descrita a seguir.

II) Método de Delipidificação Prévia

Este procedimento denominado de semi-purificação foi realizado baseando-se no recente estudo do Ghebremichael (2004), onde o método de delipidificação prévia das sementes trituradas foi realizada antes da extração aquosa com o objetivo de se eliminar, através de uma simples operação, componentes orgânicos indesejáveis no extrato aquoso. As etapas posteriores consistiram no preparo de extrato aquoso com as sementes delipidificadas, na cromatografia de troca iônica e na diálise. Os procedimentos foram realizados no Laboratório de Enzimologia e Biofísica/NUPEB/UFOP sendo detalhadamente descritos a seguir.

a) Delipidificação prévia das sementes

As sementes de *Moringa oleifera* foram descascadas e trituradas. Preparou-se uma solução a 10,0% m/v de sementes em etanol (95,0% v/v). Esta solução foi agitada

em agitador magnético (FISATOM modelo 752A) por 30min. A solução foi levada para centrifugação (Centrífuga Excelsa Baby II modelo 206-R, FANEM) em 4000rpm por 20min, separando-se assim o material sólido que foi deixado à temperatura ambiente para a secagem completa.

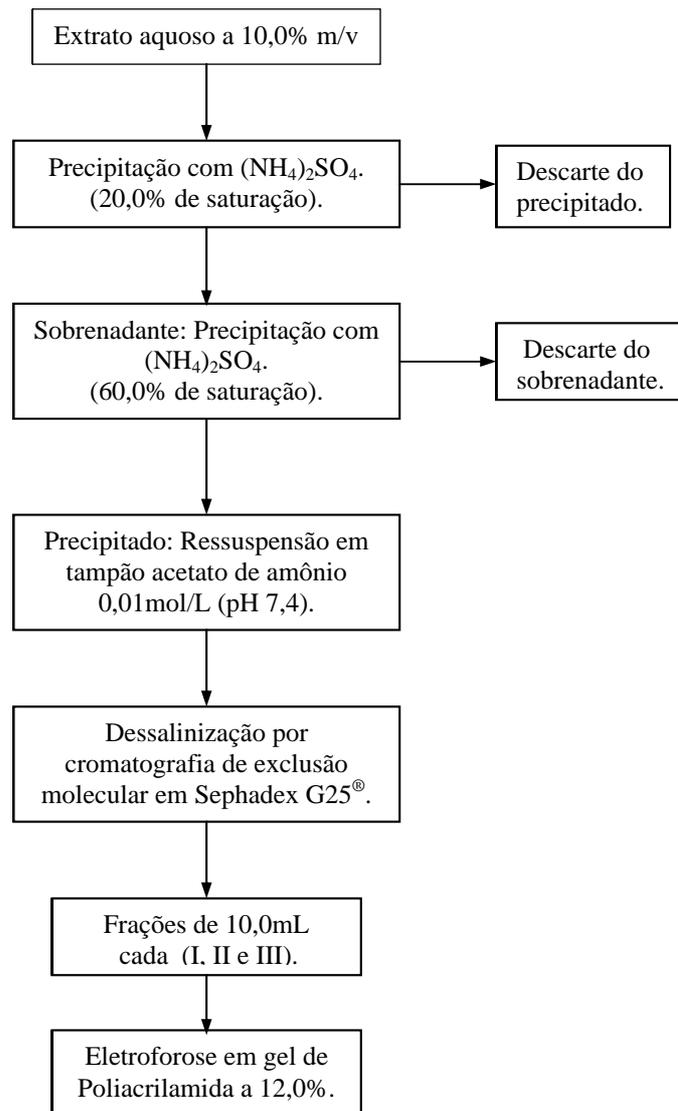


Figura 3.5: Fluxograma simplificado do procedimento de purificação pelo método das precipitações seletivas.

b) Preparação do extrato aquoso da *Moringa oleifera*

Foi preparado um extrato aquoso a 5,0% m/v utilizando o material sólido previamente seco. Para tal, a mistura semente-água foi agitada por 30min em agitador magnético (FISATOM modelo 752A), sendo posteriormente filtrada a vácuo utilizando membrana de celulose com 0,45µm de diâmetro de poro.

c) Cromatografia de troca iônica em S-Sepharose®

O filtrado foi aplicado em uma coluna cromatográfica preenchida com um volume de 10,0mL da resina trocadora de cátions (S - Sepharose® - Pharmacia LKB Biotechnology) e equilibrada em tampão acetato de amônio 0,05M, pH 7,0.

A limpeza da coluna foi realizada previamente com 5,0mL de solução de NaCl 2,0mol/L, 30,0mL de solução de NaOH 1,0mol/L, 40,0mL de solução de etanol 70,0% v/v e 20,0mL de solução de SDS 10,0% v/v nesta seqüência.

Após a aplicação do filtrado na coluna cromatográfica, procedeu-se a eluição da mesma utilizando soluções de acetato de amônio com concentrações crescentes (0,7M; 0,8M; 0,9M e 1,0M). O fluxo do eluente foi ajustado para 1,0mL/minuto com o auxílio de uma bomba peristáltica (Perimax 12, SPETEC), desde a aplicação da amostra até sua subsequente eluição. Coletou-se frações de 4,0mL. As frações coletadas foram monitoradas pela medida de absorbância a 230nm e a 280nm em espectrofotômetro UV-Visível (SHIMADZU, modelo UV- 1601).

d) Diálise

O cromatograma obtido foi analisado, definindo-se assim algumas frações para serem dialisadas em membrana, com ponto de corte de 10kDa, utilizando água destilada. Estas frações foram posteriormente utilizadas em ensaio de clarificação.

Um fluxograma simplificado do procedimento de semi-purificação é apresentado na figura 3.6.

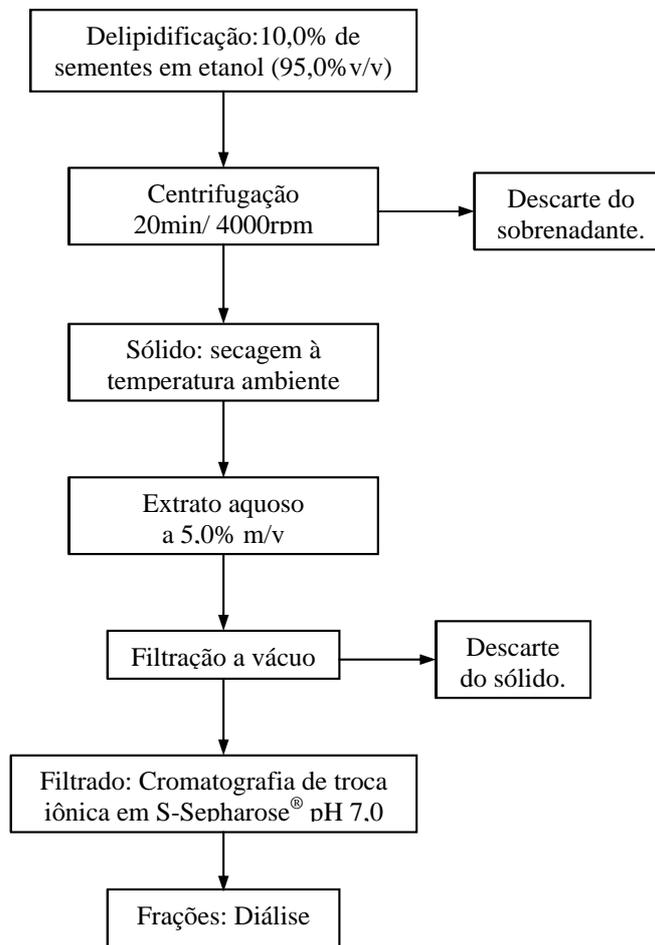


Figura 3.6: Fluxograma simplificado do procedimento de purificação pelo método da delipidificação prévia.

3.4.2 - Coagulante SK 800[®] e floculante BG 100[®]

O coagulante SK 800[®] foi preparado na forma de uma solução aquosa a 1,0% v/v, sendo diluído até 0,01% v/v para ser utilizado em alguns experimentos. O floculante BG 100[®] foi pesado e agitado por 40min com água destilada e deionizada para a formação de uma solução a 0,1% m/v. Este procedimento para o preparo das soluções e também as suas concentrações já foram previamente estabelecidos pela SAMARCO S.A. para a utilização no tratamento de clarificação da água do córrego João Manoel.

3.5 – Ensaio de clarificação

Os ensaios de clarificação utilizaram equipamento tradicional de Jar-test (Jar – test MILAN, modelo JT 101), com seis béqueres. Às amostras para a clarificação, foram adicionadas dosagens variadas de coagulante, foi realizada agitação rápida de 120rpm durante 3min para a homogeneização da mistura. Em seguida era realizada uma agitação lenta de 40rpm durante 30min para favorecer o crescimento dos flocos, e finalmente um repouso de 30min para possibilitar a decantação dos flocos.

Após a decantação, amostras do sobrenadante de cada béquer foram recolhidas para determinação da turbidez final, do pH, da condutividade, da DQO e de outros parâmetros para alguns ensaios. Antes dos ensaios de clarificação foram determinados a turbidez e o pH inicial das amostras.

As amostras utilizadas nos ensaios de clarificação foram:

- Água pluvial acumulada na Cava de mineração, sendo aqui tratada simplesmente como água da Cava.
- Água da Cava de mineração diluída com água destilada e deionizada, em laboratório, com o intuito de simular as condições de diluição e conseqüente diminuição dos valores de turbidez, que a água sofre ao ser bombeada para o córrego João Manoel, onde recebe o tratamento. Esta é tratada aqui como água da Cava diluída.

3.5.1 – Clarificação com *Moringa oleifera*

Extrato em meio aquoso

Para determinar a concentração de sementes no extrato aquoso que provoca a melhor diminuição da turbidez das amostras, foram realizados ensaios em Jar-test utilizando como amostra a água da Cava e extratos aquosos nas concentrações já mencionadas dos extratos.

Após a determinação da melhor concentração de semente foram realizados procedimentos de clarificação de amostras de água da Cava e água da Cava diluída, utilizando dosagens crescentes do extrato aquoso de melhor desempenho. Os

sobrenadantes foram recolhidos para medição de turbidez, condutividade e pH final. Alíquotas de cada sobrenadante foram filtradas a vácuo em membrana de celulose com 0,45µm de diâmetro de poro, e destinadas a determinações de DQO e de composição química por ICP-OES.

Extrato em meio aquoso-salino

Foram realizados ensaios de clarificação (Jar-test) conforme a descrição anterior, utilizando dosagens crescentes do extrato salino a 1,0% m/v de sementes da *Moringa oleifera*, tanto para as amostras de água da Cava como para as amostras de água da Cava diluída. Os sobrenadantes foram recolhidos para determinação da turbidez final, da DQO, análise titulométrica de cloreto e análise de sódio por fotometria de chama – Fotômetro de Chama MICRONAL modelo B462. Para as determinações de turbidez, de DQO e do teor de cloreto, foram utilizadas as metodologias descritas anteriormente no item 3.3.1. Para a determinação do teor de sódio, foi utilizado a técnica fotométrica com leituras de absorbâncias em 589nm, sendo previamente preparados padrões de sódio com concentrações conhecidas e estabelecidas curvas analíticas.

As análises de sódio e cloreto foram realizadas para se avaliar a participação ou não destes íons no processo de clarificação. As concentrações iniciais destes íons também foram determinadas, realizando-se um Jar-test com água destilada como amostra, e as mesmas quantidades de extrato salino a 1,0% m/v usadas nos ensaios com as amostras reais.

Para se verificar a existência de algum efeito do cloreto de sódio no processo de clarificação, foi realizado um ensaio de clarificação utilizando simplesmente uma solução de cloreto de sódio a 1,0mol/L como “coagulante”, nas mesmas quantidades utilizadas nos ensaios anteriores, medindo-se a turbidez final do sobrenadante.

Agente coagulante semipurificado

No procedimento de purificação, pelo método da delipidificação prévia, após a troca iônica foram obtidas frações que foram devidamente dialisadas. Realizou-se um ensaio de clarificação em tubo de ensaio utilizando 10,0mL da água da Cava como

amostra, e como coagulante 150 μ L destas frações. A adaptação no procedimento de clarificação foi necessária devido à pequena quantidade disponível das frações. Mediu-se a turbidez final dos sobrenadantes.

3.5.2 – Clarificação com o coagulante SK 800[®] e o floculante BG 100[®]

Os ensaios de clarificação utilizando a água da Cava e dosagens crescentes do coagulante SK 800[®] 0,01% v/v foram realizados de acordo com o procedimento em Jar-test descrito anteriormente com adição de um volume fixo de 0,10ml de floculante BG 100[®] 0,1% m/v em cada um dos béqueres logo após a adição do coagulante, seguida então da homogeneização por 3min. O sobrenadante de cada béquer foi recolhido para medição de turbidez e pH final.

Para as amostras de água da Cava diluída em laboratório, também foram realizados ensaios de clarificação de acordo com o procedimento descrito no parágrafo anterior. Foi recolhido o sobrenadante de cada béquer para medição de turbidez, de condutividade e de pH final. Alíquotas de cada sobrenadante foram filtradas a vácuo em membrana de celulose de 0,45 μ m de diâmetro de poro, e destinadas à determinação de DQO e composição química por ICP-OES.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 – Caracterização das amostras de águas do córrego João Manoel e do rio Piracicaba

As amostras de águas coletadas na região do córrego João Manoel e do rio Piracicaba que cruzam a área das instalações da SAMARCO S.A. foram caracterizadas através de parâmetros físico-químicos, e os resultados obtidos são apresentados na tabela 4.1. Na mesma apresentam-se também os padrões de qualidade para águas de duas classes segundo resolução do CONAMA (2005).

Tabela 4.1: Características físico-químicas das águas do córrego João Manoel e do rio Piracicaba, e os limites estabelecidos pelo CONAMA (2005).

Parâmetros	Medidas nas várias amostras				CONAMA Res. 357/2005	
	P1	P2	P4	P5	Classe 1	Classe 2
Alcalinidade (mg/L)	3,9	11,8	5,9	6,7	---	---
Cloreto (mg/L)	2,0	3,2	2,5	3,0	250,0	250,0
Condutividade (µS/cm)	4,6	43,0	9,8	15,1	---	---
Cor (Hazen)	10	58	14	25	---	75
DQO (mg/L)	< 5	< 5	< 5	< 5	---	---
Eh (mV)	135	50	207	149	---	---
Nitrito (µg/L)	< 10	< 10	< 10	< 10	1000	1000
pH	5,6	5,8	5,9	6,6	6,0 a 9,0	6,0 a 9,0
Sólidos suspensos (mg/L)	2,0	22,0	4,0	8,0	---	---
Sólidos totais (mg/L)	3,1	30,7	6,3	9,8	500,0	500,0
Sulfato (mg/L)	0	0	0	0	250	250
Temperatura (°C)	15,7	17,5	18,2	19,5	---	---
Turbidez (NTU)	2	60	8	18	40	100

A amostra coletada no córrego João Manoel antes deste receber a contribuição da água da Cava pode ser considerada como o *background* do sistema hídrico em estudo. Os baixos valores para a alcalinidade, o cloreto e a condutividade podem ser atribuídos às características do solo e de rochas da região que entram em contato com a

água desde onde a mesma constitui o lençol freático até o ponto de amostragem P1. Ao se analisar os parâmetros físico-químicos frente aos padrões estabelecidos pelo CONAMA na resolução de número 357 de 2005, observa-se que suas águas possuem uma condição de qualidade da Classe 1 no que se refere aos parâmetros físico-químicos, ou seja, esta é própria para o consumo humano após tratamento simplificado. Sendo recomendada também para a recreação, a irrigação e a criação de espécies animais destinadas à alimentação humana.

A amostra P2 corresponde ao ponto de amostragem onde o córrego João Manoel já havia recebido a contribuição da água da Cava, e também já havia sofrido o tratamento de clarificação. Verifica-se que em relação à amostra P1, houve alterações na maioria dos parâmetros analisados. Ocorreram aumentos consideráveis na alcalinidade, na condutividade, na intensidade da cor, no teor de sólidos suspensos e totais, e na turbidez. Nestes quatro últimos parâmetros, os aumentos evidentemente estão relacionados com a contribuição da água da Cava. Quanto à alcalinidade e a condutividade, provavelmente os aumentos devem-se aos resíduos químicos provenientes dos agentes coagulante e floculante adicionados. Os ligeiros aumentos nos teores de cloreto e de sólidos dissolvidos (diferença entre sólidos totais e sólidos suspensos) devem-se provavelmente também aos resíduos dos aditivos de tratamento. Como a água da amostra P1 possui nesta ocasião pH abaixo de 6,5, e nestas condições o agente coagulante utilizado não possui efeito satisfatório conforme assinalado no Capítulo 2, adições de cal devem ter sido feitas, e isto explica o valor de pH ligeiramente mais elevado da amostra P2. Quanto aos valores de DQO observa-se que, mesmo com as adições de coagulante e floculante, não houve aumento detectável de carga orgânica na água. Certamente que a incorporação destes aditivos ao sólido decantado ao longo do leito do rio, além de efeitos de diluição, contribuiu para este resultado. Há de se observar ainda que houve uma diminuição considerável do valor do Eh da amostra P1 para a amostra P2, indicando um aumento no caráter redutor do meio.

Conforme observado no Capítulo 2, a turbidez da água do córrego a jusante do ponto de descarga da água da Cava, no período de seca e antes do tratamento de clarificação, fica em geral entre 50 e 100NTU. Na amostra P2, na ocasião da coleta, a turbidez encontrava-se em 60NTU. Ou seja, ao menos nesta ocasião o tratamento não estava sendo eficaz. Isto provavelmente deve-se ao fato de as correções de pH que

geralmente são feitas antes do tratamento de clarificação, não terem sido efetivas, uma vez que mesmo no ponto da amostra P2 ele ainda se encontra abaixo de 6,5, valor este que é o pH limite abaixo do qual o coagulante é ineficaz.

Frente aos limites estabelecidos pelo CONAMA verifica-se que no ponto P2 as águas são da Classe 2. Esta mudança de condição em relação à água original do córrego - ponto P1- foi devida exclusivamente ao parâmetro turbidez (que passou de 2 para 60NTU), mesmo tendo havido o tratamento de clarificação.

A amostra P4 corresponde a um ponto do rio Piracicaba justamente antes deste receber as águas do córrego João Manoel. Embora até este ponto o rio Piracicaba já tenha recebido descargas de esgotos em geral e de tributários, no que se refere aos parâmetros físico-químicos, a suas águas aqui ainda são de Classe 1, como as águas típicas não poluídas da região (amostra do ponto P1).

A amostra P5 corresponde a um ponto no rio Piracicaba imediatamente após o mesmo receber a contribuição do córrego João Manoel. São observados, em relação à amostra P4, aumentos nos parâmetros alcalinidade, condutividade, intensidade da cor, teor de sólidos suspensos e totais, e turbidez, tudo plenamente justificável pela descarga trazida pelo córrego João Manoel, cujas características podem ser observadas pelos dados da amostra P2. É importante observar que o aumento de mais de 100% na turbidez quando se compara a amostra P5 (18NTU) e a amostra P4 (8NTU), indica que os problemas de turbidez elevada no córrego João Manoel efetivamente afetam o rio Piracicaba. No entanto as águas do rio mesmo após receber a contribuição do córrego continuam sendo de Classe 1 segundo o CONAMA, no que se refere aos parâmetros físico-químicos. Com o tratamento de clarificação a turbidez no ponto P2 resultou no valor de 60NTU, o que a definiu como de Classe 2. Isto não chegou a afetar a classificação original das águas do rio Piracicaba, provavelmente não teria ocorrido caso não se realizasse o tratamento da água do córrego.

As águas da região foram também caracterizadas quimicamente por Espectrofotometria de Emissão Ótica com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES). Os resultados obtidos são apresentados na tabela 4.2.

Tabela 4.2: Resultados obtidos por análise de ICP-OES, para as amostras de água do córrego João Manoel e do rio Piracicaba, e os padrões estabelecidos pelo CONAMA (2005).

Elementos		L.Q. (µg/L)*	Medidas nas várias amostras				CONAMA RES. 357/2005	
			P1	P2	P4	P5	Clas. 1 e 2	Clas. 3
Metais Maiores	Cálcio	10,0	96,0	884,0	680,0	759,0	---	---
	Ferro	9,3	52,8	733,0	109,2	102,0	300,0	5000,0
	Magnésio	10,0	62,4	92,6	170,2	162,9	---	---
	Manganês	4,0	8,0	572,0	269,1	294,7	100,0	500,0
	Potássio	50,0	64,4	301,2	982,0	1456,0	---	---
	Sódio	150,0	< L.Q.	4033,0	515,0	982,0	---	---
Metais Traços Pesados	Arsênio	100,0	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	10,0	33,0
	Cádmio	4,0	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	1,0	10,0
	Chumbo	100,0	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	10,0	33,0
	Cobalto	5,0	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	50,0	200,0
	Cobre	2,0	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	9,0	13,0
	Cromo	7,0	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	50,0	50,0
	Estanho	70,0	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	---	---
	Molibdênio	3,9	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	---	---
	Níquel	15,0	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	25,0	25,0
	Vanádio	3,0	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	100,0	100,0
	Zinco	2,3	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	180,0	5000,0
Outros Traços	Alumínio	4,0	22,4	42,4	10,2	11,9	100,0	200,0
	Bário	0,2	2,1	22,5	20,3	10,9	700,0	1000,0
	Berílio	0,3	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	40,0	100,0
	Estrôncio	10,0	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	---	---
	Lítio	0,5	0,6	1,0	0,5	< L.Q.	2500,0	2500,0
	Titânio	8,0	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	---	---

*Limite de Quantificação

A metodologia analítica utilizada tem como limites de quantificação para o As, Cd e Pb, valores que são superiores aos máximos estabelecidos para as Classes 1 e 2. Para o As e o Pb, o limite de quantificação é superior até mesmo ao estabelecido para a Classe 3. Isto impede que se afirme definitivamente se a classe a que pertence a amostra P1 é realmente a Classe 1.

Em relação à amostra P2 e para os metais maiores verifica-se um grande aumento nos teores quando comparados aos da amostra P1. Estes aumentos, em geral, podem ser atribuídos às descargas de água da Cava e as adições de coagulante, floculante e corretores de pH, ao córrego João Manoel. Com efeito, o grande aumento no teor de cálcio mostrado na tabela 4.2 e a elevação de pH mostrada na tabela 4.1, são indícios da adição de cal. O extraordinário aumento no teor de sódio é uma

conseqüência da adição do floculante, que como visto no Capítulo 2, possui um sal de sódio na sua composição. No que se refere aos aumentos nas concentrações de ferro e de manganês, há de se observar que estes ocorrem com a diminuição simultânea do Eh do meio. A ocorrência de valores relativamente mais baixos de Eh favorece a formação de espécies metálicas em estados de oxidação mais baixos e predominantemente mais solúveis, conforme sugere os diagramas Eh-pH para o ferro e para o manganês (Pourbaix 1963).

Simplemente pelo elevado teor de manganês na amostra do ponto P2, esta se torna definida como de classe superior à da Classe 3.

A amostra P4, típica do rio Piracicaba imediatamente antes de receber as águas do córrego, apresenta teores consideráveis dos metais maiores resultantes certamente das descargas que recebeu antes do referido ponto. Simplesmente o teor elevado de manganês classifica definitivamente estas águas como de Classe 3.

Ao se observar a amostra P5, verifica-se aumentos nos teores de Ca e de Na em relação a P4, o que indica novamente um efeito da descarga do córrego João Manoel. Observa-se que tanto na amostra P4 quanto na P5, os teores de ferro e de manganês são mais baixos que na amostra P2, e para esta última o valor do Eh é mais baixo que para as duas primeiras. Isto indica novamente a influência do potencial de oxi-redução na solubilidade das espécies destes metais. Também neste ponto o teor elevado de manganês classifica definitivamente as águas como de Classe 3.

4.2 – Caracterização da amostra de água pluvial acumulada no interior da Cava de Alegria

4.2.1 – Fração líquida

As análises físico-químicas da fração líquida da água coletada no interior da Cava de Alegria forneceram os resultados apresentados na tabela 4.3. Vislumbrando a água da Cava como um efluente de atividade de mineração, os limites aqui utilizados como padrões para classificação foram os estabelecidos pelo COPAM (1986) para lançamentos de efluentes em coleções de águas.

Tabela 4.3: Características físico-químicas da água coletada na Cava de Alegria (amostra P3), e os teores limites para lançamentos de efluentes em corpos d'água (COPAM 1986).

Parâmetros	Medida	COPAM RES. 10/1986
Cloreto (mg/L)	1,7	---
Condutividade (µS/cm)	22,2	---
DQO (mg/L)	< 5	90
Eh (mV)	176	---
Nitrito (µg/L)	< 10	---
pH	5,6	6,0 a 9,0
Sólidos suspensos (mg/L)	1464,0	100,0
Sólidos totais (mg/L)	3024,0	---
Sulfato (mg/L)	0	---
Temperatura (°C)	19,4	< 40
Turbidez (NTU)	20800	---

Os parâmetros alcalinidade e cor não foram quantificados nesta água devido à grande presença de sólidos suspensos. As medidas que mais chamam a atenção por seus valores elevados é a de sólidos totais e de sólidos suspensos, além da conseqüente turbidez extremamente elevada. Os valores de condutividade e de sólidos dissolvidos são bem mais elevados que os da amostra P1, que é típica para o córrego, ficando evidente a contribuição da água da Cava para o aumento destes parâmetros conforme observado na amostra P2. Levando-se em conta que os valores de turbidez das águas do córrego após serem misturadas à água da Cava resultam na maior parte do tempo entre 50 e 100NTU (de acordo com o mencionado no Capítulo 2), verifica-se então que, na realidade, ocorre nesta operação uma grande diluição da água da Cava – cerca de pelo menos 200 vezes. Portanto não é de se esperar uma grande contribuição da água da Cava em termos de sólidos dissolvidos, para um eventual aumento destes na água do córrego após a descarga.

No que se refere ao valor do pH, quando se compara o da amostra P3 com o da amostra P1 verifica-se que neste aspecto a água que se acumula na Cava não é diferente da água típica do córrego. Em relação ao Eh, verifica-se que o valor para a água da Cava não difere muito dos valores para as amostras do rio Piracicaba (P4 e P5) e é um pouco mais elevado que para a amostra P1. Por tudo isto e levando-se em conta a

diluição que ocorre com a água da Cava ao ser descarregada no córrego, tanto o valor relativamente mais elevado de pH quanto o valor mais baixo do Eh que ocorrem na amostra P2, apenas podem ser explicados como devidos às adições de cal, coagulante e floculante no processo de clarificação.

Os resultados das análises por ICP-OES para a fração líquida da água da Cava são apresentados na tabela 4.4.

Tabela 4.4: Resultados obtidos por análise de ICP-OES, para as amostras de água da Cava de Alegria, e os valores limites para lançamentos de efluentes em corpos d'água (COPAM 1986).

	Elementos	L.Q. (µg/L)*	Medida	COPAM RES.10/1986
Metais Maiores	Cálcio	10,0	217,0	---
	Ferro	9,3	32,9	10000,0
	Magnésio	10,0	11,5	---
	Manganês	4,0	330,0	1000,0
	Potássio	50,0	167,1	---
	Sódio	150,0	622,0	---
Metais Traços Pesados	Arsênio	100,0	< L.Q.	---
	Cádmio	4,0	< L.Q.	100,0
	Chumbo	100,0	< L.Q.	100,0
	Cobalto	5,0	< L.Q.	---
	Cobre	2,0	< L.Q.	500,0
	Cromo	7,0	< L.Q.	1000,0
	Estanho	70,0	< L.Q.	4000,0
	Molibdênio	3,9	< L.Q.	---
	Níquel	15,0	< L.Q.	1000,0
	Vanádio	3,0	< L.Q.	---
	Zinco	2,3	7,8	5000,0
Outros Traços	Alumínio	4,0	< L.Q.	---
	Bário	0,2	22,8	5000,0
	Berílio	0,3	< L.Q.	---
	Estrôncio	10,0	< L.Q.	---
	Lítio	0,5	0,6	---
	Titânio	8,0	< L.Q.	---

* Limite de Quantificação

Tendo em vista que os teores dos metais maiores na amostra P3 são menores que os da amostra P2, e levando-se em conta que, além disso, ainda ocorre à diluição da água da Cava, não é razoável admitir que os teores da amostra P2 sejam devidos aos sólidos dissolvidos presentes na água da Cava. Novamente aqui, o aumento intenso nos

teores de metais maiores na amostra P2 em relação à amostra P1 indica que provavelmente houve algum processo de dissolução de minerais ao se passar de um ponto a outro no córrego. Conforme mencionado anteriormente, a diminuição simultânea no valor do Eh é coerente com estes aumentos de concentração.

No que se refere às exigências legais sobre lançamentos de efluentes em corpos de água, verifica-se que efetivamente a descarga livre da água da Cava no córrego João Manoel sem qualquer tratamento está impedida devido ao elevado teor de sólidos suspensos. Não há problemas quanto à composição química e quanto a outros parâmetros físico-químicos.

4.2.2 – Fração sólida

A figura 4.1 apresenta o difratograma de Raios-X para as partículas em suspensão na água da Cava. No difratograma pode-se observar picos em aproximadamente 14, 29, 41 e 42 graus atribuídos à Caulinita [$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$], picos em 25, 39, 43, 47, 48 e 63 graus da Goethita [$\text{FeO}(\text{OH})$] e picos em 39, 42, 58 e 64 graus atribuídos à Hematita (Fe_2O_3). Portanto a caracterização mineralógica dos componentes principais do material sólido indicou a presença predominante dos minerais Goethita, Hematita e Caulinita

A caracterização química em termos de minerais do elemento ferro foi feita por via úmida conforme mencionado no capítulo anterior, sendo que o teor de Fe total resultou igual a 52,42% m/m, e de Fe^{+2} igual a 0,45% m/m. Portanto ficou caracterizada uma predominância de minerais de ferro em estado de oxidação +3.

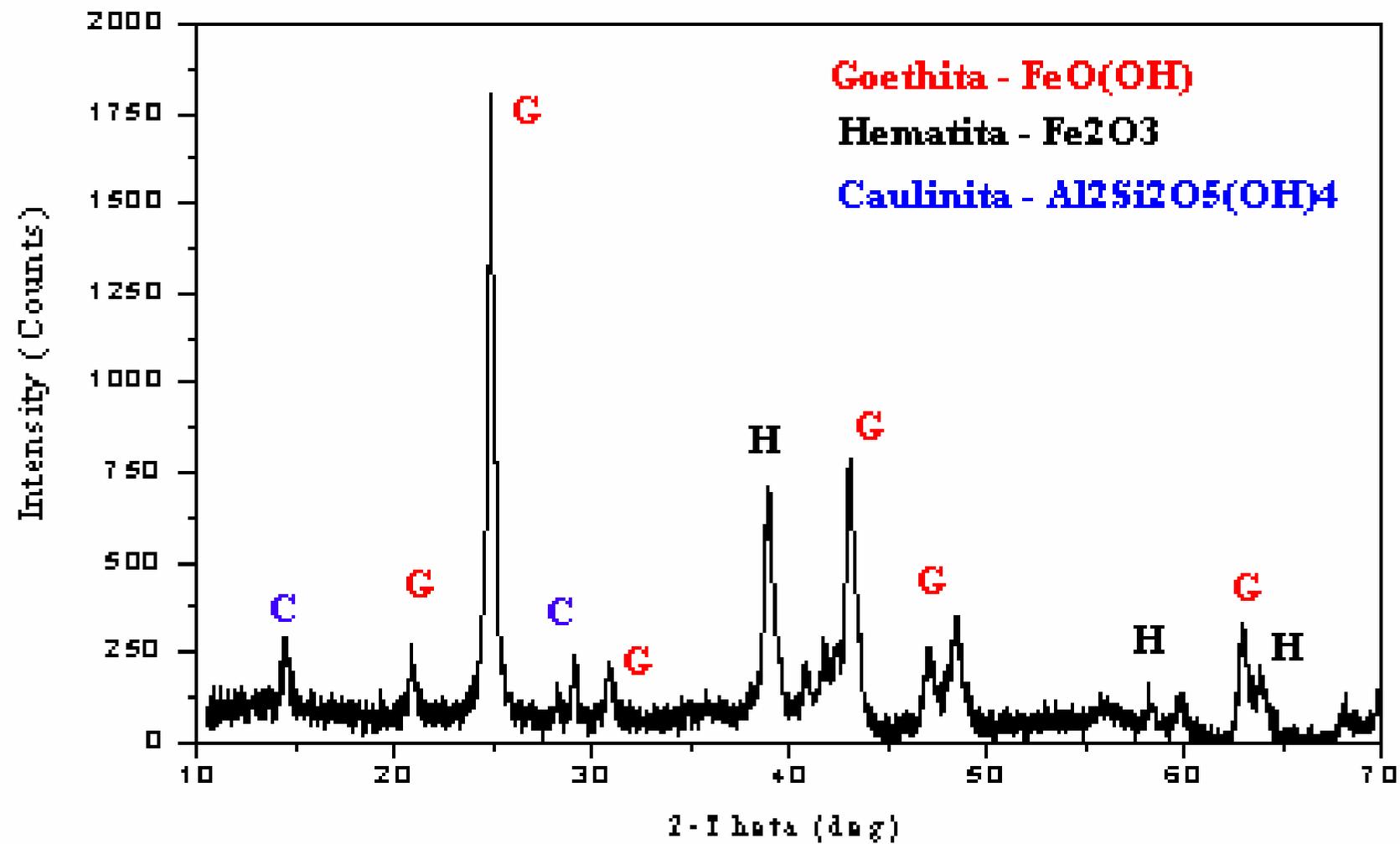


Figura 4.1: Difratograma de Raios-X da fração sólida da água da Cava de Alegria.

A análise da fração sólida por ICP-OES forneceu a concentração ($\mu\text{g/g}$) para alguns elementos (Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sc, Sr, Th, Ti, V, Y, Zn e Zr), sendo que os elementos As, Be e Mo não foram quantificados pois ficaram abaixo do seu respectivo limite de quantificação (tabela 4.5). Os elementos presentes em maiores quantidades foram apresentados na figura 4.2 e representados em porcentagens dos seus óxidos mais comuns. Verifica-se a presença principal do elemento ferro seguido do alumínio, comprovando a caracterização realizada por Difração de Raios-X.

Analisando a tabela 4.5 e a figura 4.2, verifica-se que a presença de cálcio, sódio e potássio, na água clarificada (amostra P2) apenas pode ser atribuída às adições de corretor de pH, coagulante e floculante, já que na composição mineralógica e química da fração sólida da água da Cava não foi detectada quantidades consideráveis destes elementos. Quanto ao ferro e ao manganês presentes em P2, estes efetivamente devem ter se originado da fração sólida da água da Cava.

Tabela 4.5: Resultados obtidos por análise de ICP-OES, para a fração sólida presente na água da Cava.

Elementos	L.Q. ($\mu\text{g/g}$)*	Medida	Elementos	L.Q. ($\mu\text{g/g}$)*	Medida
Alumínio	12,6	30.959,0	Fósforo	9,4	2.450,0
Arsênio	1,2	< L.Q.	Ítrio	0,3	21,8
Bário	0,1	38,1	Lítio	0,2	0,4
Berílio	0,1	< L.Q.	Magnésio	0,3	356,2
Bismuto	0,6	23,6	Manganês	0,1	1.745,0
Cádmio	0,5	47,2	Molibdênio	6,1	< L.Q.
Cálcio	3,3	77,6	Níquel	1,5	5,5
Chumbo	24,6	144,7	Potássio	6,9	93,2
Cobalto	0,4	10,3	Sódio	1,1	150,8
Cobre	1,0	9,5	Tório	0,9	18,8
Cromo	1,0	44,0	Titânio	0,7	3.463,0
Escândio	0,1	11,4	Vanádio	0,7	121,4
Estrôncio	0,1	13,6	Zinco	0,5	81,4
Ferro	80,3	552.418,0	Zircônio	2,1	141,4

* Limite de quantificação.

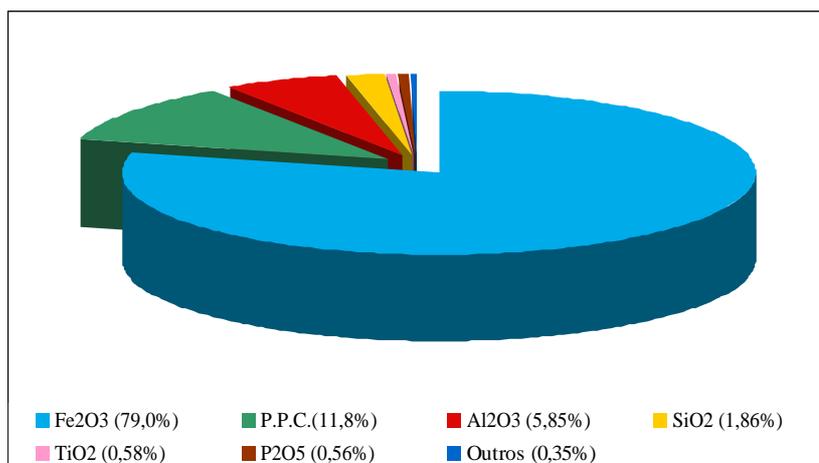


Figura 4.2: Porcentagens dos óxidos principais presentes na fração sólida da água da Cava determinadas através de Espectrofotometria de ICP-OES. (P.P.C.: perda de peso por calcinação).

4.3 – Ensaio de clarificação.

Os resultados dos ensaios de clarificação de bancada utilizando tanto os aditivos, que são empregados atualmente *in situ*, quanto a *Moringa oleifera* são apresentados a seguir.

4.3.1 – Utilização do coagulante SK 800[®] e do floculante BG 100[®]

O experimento de Jar-test realizado com amostras de água da Cava, e utilizando dosagens crescentes do coagulante SK 800[®] seguidas de um volume fixo do floculante BG 100[®], forneceu os valores de redução de turbidez inicial apresentados na figura 4.3.

A determinação do valor da redução de turbidez está baseada no valor da turbidez inicial da amostra. Neste experimento a água da Cava apresentava uma turbidez inicial de 19800NTU. Verifica-se uma redução máxima de 95,5% quando se utiliza uma concentração de 10ppm do coagulante SK 800[®] juntamente com 100ppm do floculante BG 100[®], ou seja, nestas condições a água da Cava atinge uma turbidez final

de 890NTU, que não é satisfatória em relação ao estabelecido (40-100NTU) pelo CONAMA (2005).

Pode-se observar que ocorre um aumento da turbidez final, quando se utiliza uma concentração de 20ppm do coagulante. Este aumento após a mesma já ter atingido um mínimo em concentrações mais baixas de coagulante, pode ser atribuído ao processo de reversão das cargas superficiais das partículas, que tem como consequência a re-estabilização das mesmas em suspensão, fato que é de ocorrência comum em ensaios de coagulação.

O coagulante e o floculante utilizados possuem, portanto uma ação efetiva mesmo em suspensões com turbidez extremamente elevada, condição diferente daquela presente no local de tratamento.

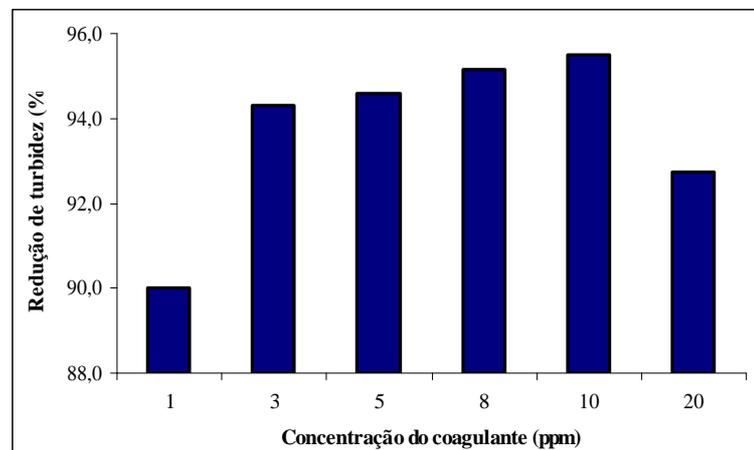


Figura 4.3: Redução da turbidez da água da Cava em função da quantidade do coagulante SK 800[®].

O procedimento de Jar-test realizado com amostras de água da Cava previamente diluídas em laboratório, utilizando dosagens crescentes do coagulante SK 800[®] seguidas de um volume fixo do floculante BG 100[®], forneceu os resultados mostrados na figura 4.4.

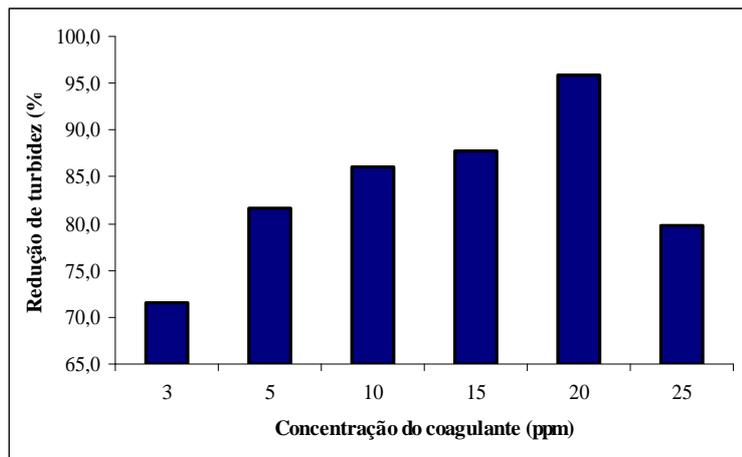


Figura 4.4: Redução da turbidez da água da Cava diluída em função da quantidade do coagulante SK 800®.

Verifica-se neste caso uma redução de 95,9% da turbidez inicial quando se utiliza uma concentração de 20ppm do coagulante SK 800® juntamente com 100ppm do floculante BG 100®.

Estes ensaios demonstram a boa versatilidade apresentada pelos aditivos, sendo bastante eficiente a clarificação de águas ricas em óxidos de ferro em ampla faixa de turbidez. No meio mais diluído foi necessário duplicar a concentração do coagulante para uma mesma redução de turbidez, o que é um indício de que a maior proximidade das partículas no caso das águas mais carregadas facilita a coagulação. Não é provável a ocorrência de um mecanismo de neutralização de cargas, já que o coagulante trata-se de uma mistura de polímeros catiônicos, e a carga superficial de partículas de goethita no pH em que se encontra a água da Cava diluída (4,8), tabela 4.6, também é positiva. O pH do ponto isoelétrico para a suspensão com partículas predominantemente de goethita encontra-se por volta de 5,6 (Guedes 2004).

Os valores dos demais parâmetros analisados nos sobrenadantes recolhidos dos recipientes após os ensaios de Jar-test estão apresentados na tabela 4.6.

Tabela 4.6: Valores dos parâmetros analisados nos sobrenadantes do Jar-test utilizando amostras de água da Cava diluída, e os aditivos SK 800[®] e BG 100[®].

Concentração do coagulante (ppm)	Turbidez (NTU)	pH	Condutividade (µS/cm)	DQO (ppm)
0	337	4,8	1,7	< 5
3	96	5,8	2,9	< 5
5	62	5,9	2,5	< 5
10	47	5,8	3,0	< 5
15	41	5,2	3,6	< 5
20	14	5,7	4,9	< 5
25	68	5,9	5,4	< 5

Pode-se verificar que houve um aumento na condutividade em função do aumento da quantidade de coagulante adicionado. Ocorre também um ligeiro aumento no pH do meio à medida que se acrescenta o coagulante e o floculante. Efetivamente a adição dos agentes de clarificação também contribui para as alterações na condutividade e no pH observados na amostra P2 em relação à P1, no tratamento realizado diretamente no córrego João Manoel. A DQO destes sobrenadantes não apresentou alteração em relação à amostra de água não clarificada, dentro do limite de quantificação do método utilizado. Isto também foi observado no tratamento *in situ*.

A análise por ICP-OES para alguns destes sobrenadantes está apresentada na tabela 4.7. Os resultados não evidenciaram os mesmos efeitos observados nas análises da amostra do ponto P2, ou seja, para as águas tratadas no córrego. Os valores aqui obtidos ficaram na sua maioria abaixo do limite de quantificação da metodologia usada. Isto pode ser atribuído às diferenças entre as condições de tratamento, em bancada e *in situ*.

Tabela 4.7: Resultados obtidos por análise de ICP-OES, para os sobrenadantes do Jar-test utilizando amostras de água da Cava diluída, e os aditivos SK 800[®] e BG 100[®].

Elementos	L.Q. (µg/L)	Água Cava diluída	Concentração do coagulante (ppm)					
			3	5	10	15	20	
Metals Maiores	Cálcio	10,0	< L.Q.	198,8	< L.Q.	< L.Q.	125,4	117,1
	Ferro	9,3	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.
	Magnésio	10,0	20,0	60,0	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.
	Manganês	4,0	5,7	5,3	6,0	5,9	8,4	6,3
	Potássio	50,0	176,0	219,0	224,0	177,0	181,0	170,0
	Sódio	150,0	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.
Metals Traços Pesados	Arsênio	100,0	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.
	Cádmio	4,0	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.
	Chumbo	100,0	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.
	Cobalto	5,0	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.
	Cobre	2,0	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.
	Cromo	7,0	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.
	Estanho	70,0	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.
	Molibdênio	3,9	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.
	Níquel	15,0	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.
	Vanádio	3,0	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.
	Zinco	2,3	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.
Outros Traços	Alumínio	4,0	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.
	Bário	0,2	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.
	Berílio	0,3	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.
	Estrôncio	10,0	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.
	Lítio	0,5	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.
	Titânio	8,0	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.

*Limite de Quantificação

4.3.2 – Utilização da *Moringa oleifera*

Conforme foi descrito no Capítulo 3, os extratos preparados com as sementes de *Moringa oleifera* o foram de duas maneiras, a saber, em meio aquoso simplesmente e em meio aquoso salino. Os resultados correspondentes são apresentados a seguir.

a) Extrato aquoso

Após a preparação do extrato, especificamente com o de 1,0% m/v, foi realizada a dosagem de proteínas totais resultando uma concentração de 1,05mg/mL.

A figura 4.5 mostra os resultados para a turbidez final de amostras de água da Cava, obtidos após séries de Jar-test, onde foram variadas as dosagens de coagulantes

utilizando extratos de sementes em três concentrações. As concentrações mostradas no eixo das abscissas são as resultantes das adições de volumes específicos dos extratos (0,5%; 1,0% e 10,0% m/v), de modo a constituir um volume total de 100mL em cada recipiente de tratamento de amostra. Tratam-se, portanto das concentrações em sementes em cada recipiente.

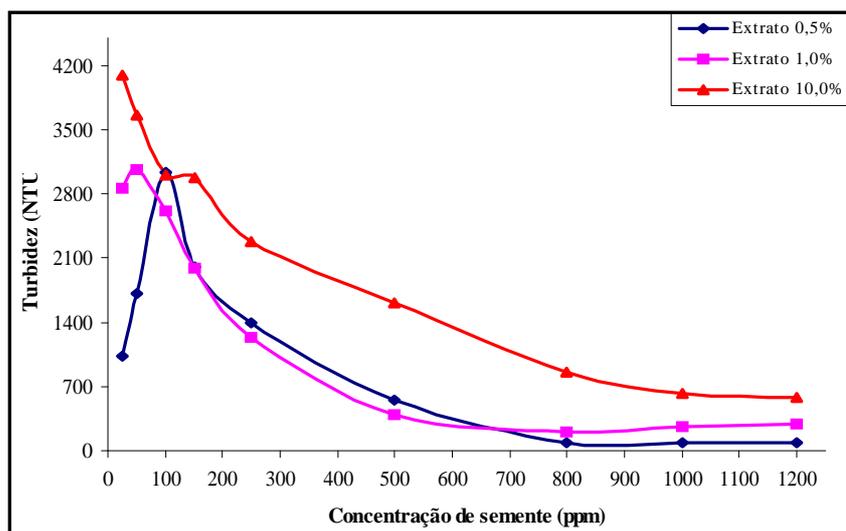


Figura 4.5: Turbidez final versus dosagens de coagulante em Jar-test com a água da Cava de Alegria, utilizando extratos aquosos da semente de *Moringa oleifera*.

Observa-se que efetivamente os extratos aquosos promovem a clarificação da água, mesmo sem a utilização de um agente floculante auxiliar. A partir de uma turbidez inicial de 20800NTU para a água da Cava pode-se chegar a valores de 83NTU, 208NTU e 852NTU utilizando-se nos ensaios de Jar-test 800ppm dos extratos a 0,5%, 1,0% e 10,0% m/v respectivamente. A água da Cava ao entrar em contato com o córrego João Manoel sofre uma grande diluição podendo assim reduzir ainda mais estes valores e não alterar significativamente as características do referido córrego. Mas a água da Cava, mesmo sem diluição, quando clarificada com o extrato aquoso a 0,5% m/v da *Moringa oleifera* adquire níveis de turbidez que já a definem como de Classe 2, segundo o CONAMA (2005), portanto a concentração de sementes do extrato aquoso que fornece a melhor diminuição da turbidez das amostras de água da Cava é o extrato a 0,5% m/v.

A figura 4.6 apresenta os valores de percentagem de redução da turbidez em função da dosagem de coagulante para um novo ensaio de clarificação relativo ao extrato aquoso a 0,5% m/v e utilizando a água da Cava como amostra.

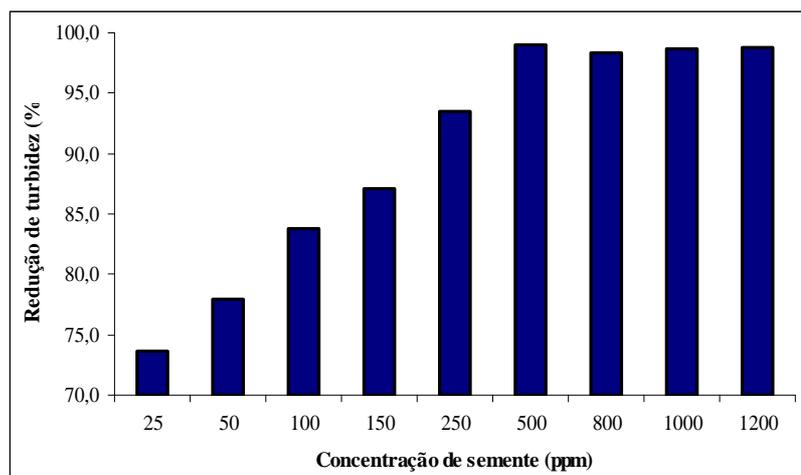


Figura 4.6: Percentagens de redução da turbidez obtidos no ensaio de Jar-test com o extrato de *Moringa oleifera* 0,5% m/v e utilizando água da Cava.

A maior redução de turbidez foi de 99,0%, valor este obtido para concentrações de semente acima de 500ppm. Esta concentração é muito elevada em comparação com as concentrações nos ensaios de Jar-test quando se utilizou os aditivos usados no tratamento no córrego João Manoel (10ppm de SK 800[®] e 100ppm de BG 100[®], para uma diminuição de turbidez de 95,5%). No entanto há de se observar que no caso aqui abordado utiliza-se exclusivamente o extrato das sementes, ou seja, um único agente de clarificação.

Os resultados das análises físico-químicas realizadas nos sobrenadantes das amostras de águas clarificadas estão apresentados na tabela 4.8. Para as concentrações acima de 500ppm há uma diminuição de turbidez de até 100 vezes em relação à turbidez inicial. A condutividade da água aumenta à medida que se acrescenta gradativamente mais extrato, indicando um aumento de concentração de eletrólitos no meio. Para este valor de concentração de semente, a DQO mantém-se em um teor abaixo do limite de quantificação do método. Para volumes de adições de extrato mais elevada a DQO passa a ser detectável indicando um efetivo aumento no teor de matéria

orgânica no meio, mas mesmo nestas condições os valores encontram-se ainda abaixo do máximo recomendado pela legislação. A resolução COPAM nº 10 (1986) determina um teor máximo de DQO de 90,0 mg/L para despejos em corpos d'água.

Tabela 4.8: Parâmetros físico-químicos dos sobrenadantes do Jar-test utilizando extrato aquoso de *Moringa oleifera* a 0,5% m/v.

Concentração de semente (ppm)	Turbidez (NTU)	pH	Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	DQO (ppm)
0	20900	5,6	12,2	< 5
25	5500	6,0	14,4	< 5
50	4600	6,0	14,5	< 5
100	3400	5,9	17,8	< 5
150	2700	5,7	20,2	< 5
250	1350	5,7	25,9	< 5
500	215	5,6	38,2	< 5
800	354	6,3	53,9	< 5
1000	266	6,0	60,1	8,8
1200	249	6,0	67,7	14,7

Os resultados das análises químicas feitas por ICP-OES nos mesmos sobrenadantes para o extrato aquoso a 0,5% m/v estão apresentados na tabela 4.9.

No que se referem aos metais maiores, alguns dados sobre a composição química de extratos das sementes foram observados por Ndabigengesere e Narasiah (1998a) e apresentados no Capítulo 1. Estes dados podem explicar algumas variações observadas nos resultados da tabela 4.9. Levando-se em conta os teores destes metais na água da Cava que já foram mencionados anteriormente através dos dados da amostra P3, verifica-se pelos dados da tabela que já para a concentração de 25ppm de semente ocorrem aumentos consideráveis nos teores de potássio e de magnésio na água clarificada. Com efeito, estes metais são os que apresentam os maiores teores no extrato aquoso, teores estes da ordem de dezenas de mg/L, segundo o trabalho citado. Quanto aos teores de sódio e de cálcio, estes apresentam apenas ligeiros aumentos na água da Cava tratada em relação à água bruta – amostra P3. Isto pode ser atribuído ao fato de que estes metais estão presentes na composição química do extrato, porém em teores bem menores que os de potássio e os de magnésio. Apesar destas elevações em concentrações, isto não causaria impacto na qualidade das águas do córrego, pois ao ser

ali descarregada a água da Cava sofre uma grande diluição (de até 200 vezes), conforme já mencionado anteriormente no item 4.2.1.

Tabela 4.9: Resultados obtidos por análise de ICP-OES, para os sobrenadantes do ensaio de Jar-test utilizando o extrato aquoso da *Moringa oleifera* a 0,5% m/v.

Elementos		L.Q. (µg/L)	Concentração (ppm)								
			25	50	100	150	250	500	800	1000	1200
Metais Maiores	Cálcio	10,0	220,1	248,4	224,8	345,7	288,9	264,9	758,0	771,0	728,0
	Ferro	9,3	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.
	Magnésio	10,0	80,0	90,0	150,0	290,0	350,0	630,0	1110,0	1230,0	1390,0
	Manganês	4,0	195,6	207,7	202,8	205,0	198,6	182,4	160,3	149,2	135,4
	Potássio	50,0	1236,0	1757,0	1435,0	2186,0	3264,0	4972,0	8640,0	8860,0	10070,0
	Sódio	150,0	980,0	970,0	940,0	1010,0	930,0	910,0	1280,0	1250,0	1070,0
Metais Traços Pesados	Arsênio	100,0	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.
	Cádmio	4,0	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.
	Chumbo	100,0	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.
	Cobalto	5,0	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.
	Cobre	2,0	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.
	Cromo	7,0	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.
	Estanho	70,0	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.
	Molibdênio	3,9	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.
	Níquel	15,0	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.
	Vanádio	3,0	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.
	Zinco	2,3	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.
Outros Traços	Alumínio	4,0	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	39,7	26,1	16,5
	Bário	0,2	14,3	16,0	15,8	16,9	17,2	18,2	30,1	29,4	24,5
	Berílio	0,3	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.
	Estrôncio	10,0	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.
	Lítio	0,5	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.
	Titânio	8,0	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.

*Limite de Quantificação

O extrato aquoso das sementes de *Moringa oleifera* não se mostrou eficiente na diminuição da turbidez da água da Cava previamente diluída conforme apresentado pela figura 4.7 onde a redução máxima obtida foi de 23,0%, ficando evidente a melhor atuação do extrato aquoso para águas que possuem alta turbidez.

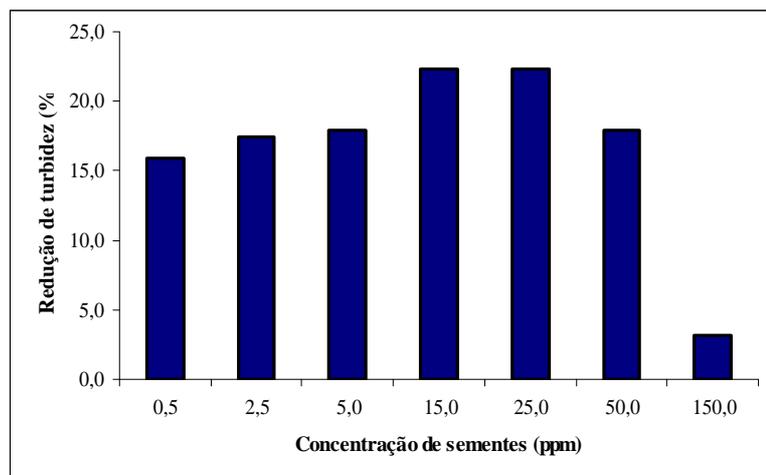


Figura 4.7: Porcentagens de redução da turbidez obtidos no ensaio de Jar-test com o extrato de *Moringa oleifera* 0,5% m/v e utilizando água da Cava diluída.

b) Extrato aquoso salino

Após a preparação do extrato, especificamente com o de 1,0% m/v, foi realizada a dosagem de proteínas totais presentes, resultando uma concentração de 2,72mg/mL. Para uma mesma concentração de sementes, a quantidade de proteína total obtida é bem mais elevada para o caso do extrato salino do que para o extrato aquoso. O aumento da força iônica do meio extrator causou um aumento na eficiência de extração.

Os resultados dos experimentos de Jar-test realizados com amostras de água da Cava utilizando dosagens crescentes do extrato salino a 1,0% m/v são mostrados na figura 4.8, através dos valores das porcentagens de redução da turbidez inicial. Na mesma figura apresentam-se os resultados obtidos em experimentos análogos utilizando volumes de adição idênticos, porém apenas de soluções de cloreto de sódio 1,0mol/L – concentração que foi também empregada no processo de obtenção do extrato salino. Objetivou-se nesta segunda série de experimentos, verificar se haveria alguma ação clarificante simplesmente por parte do sal. Para cada conjunto de duas barras nesta figura, o valor de abscissa à esquerda refere-se à concentração de semente no recipiente de tratamento para o extrato salino a 1,0% m/v. Como o extrato contém também 1,0mol/L de NaCl, este sal também é adicionado simultaneamente no recipiente. O

valor da abscissa à direita em cada conjunto refere-se à concentração de cloreto de sódio utilizada em ensaio de Jar-test realizado com a água da Cava, e adicionando como coagulante simplesmente uma solução de NaCl. Esta concentração é igual à concentração de NaCl no recipiente onde foi utilizado o extrato salino.

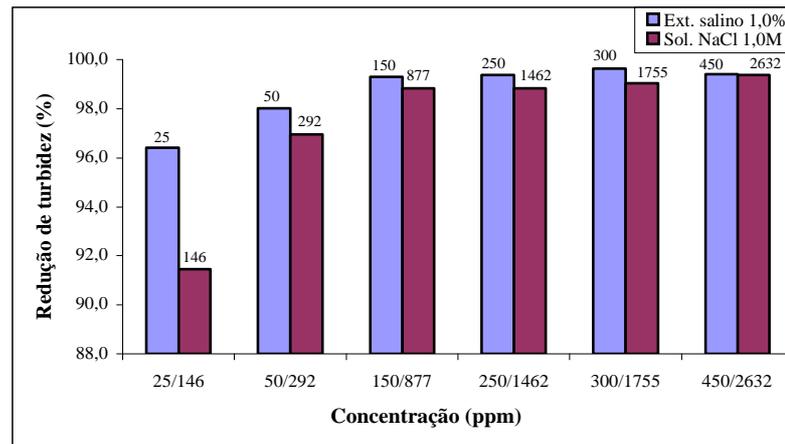


Figura 4.8: Redução da turbidez da água da Cava em função da concentração de extrato salino a 1,0% m/v e da adição de solução de NaCl.

A redução máxima de turbidez - cerca de 99,5% - ocorre para concentrações de extrato salino acima de 300ppm, nesta concentração a água da Cava (28200NTU) possui uma turbidez final de 100NTU. Como se pode observar adições com concentrações similares de NaCl puro acarretam a mesma diminuição de turbidez, efetivamente o sal possui por si só um efeito de clarificação. Para concentrações mais baixas, como por exemplo, para 25ppm, o extrato salino possui uma atividade coagulante - cerca de 96,5% - mais intensa que a solução de sal puro - cerca de 91,5%, portanto o agente proveniente da semente também está atuando no processo. Como se pode observar no item anterior, para o extrato aquoso a 1,0% m/v e utilizando a mesma concentração em semente (25ppm), a redução de turbidez é da ordem de 86,0%, conforme sugere a figura 4.5. O extrato na mesma concentração de sementes, quando produzido em meio salino possui atividade mais elevada que o extrato aquoso simples na mesma concentração. A redução de turbidez do extrato salino deve-se à presença do sal no mesmo, pois este quando usado separadamente na mesma concentração que no extrato salino (ou seja, 146ppm) apresenta uma diminuição de turbidez de 91,5%, como mostra a figura acima. Por outro lado, conforme mencionado anteriormente, a

concentração de proteínas no extrato salino a 1,0% m/v é bem maior que no extrato aquoso simples. Então em uma adição de 25ppm de extrato salino a quantidade de proteínas coagulantes é certamente maior que em uma adição de 25ppm de extrato aquoso, e este também pode ser outro fator de atividade mais intensa para o extrato salino.

No que se refere à atividade da solução de NaCl, o que ocorreu é que a simples elevação da força iônica do meio já desencadeou o processo de coagulação na água de elevada turbidez da Cava de Alegria. Provavelmente o fenômeno de compressão da dupla camada elétrica contribuiu para este efeito, na medida em que isto possibilita a maior aproximação das partículas em suspensão.

Os resultados de experimentos de Jar-test realizados com amostras de água da Cava diluída em laboratório, e utilizando dosagens crescentes do extrato salino a 1,0% m/v, são apresentados na figura 4.9, sob a forma de redução percentual da turbidez inicial. O gráfico foi construído da mesma forma que o anterior, de maneira a poder-se avaliar a influência do cloreto de sódio no processo de clarificação da água da Cava diluída.

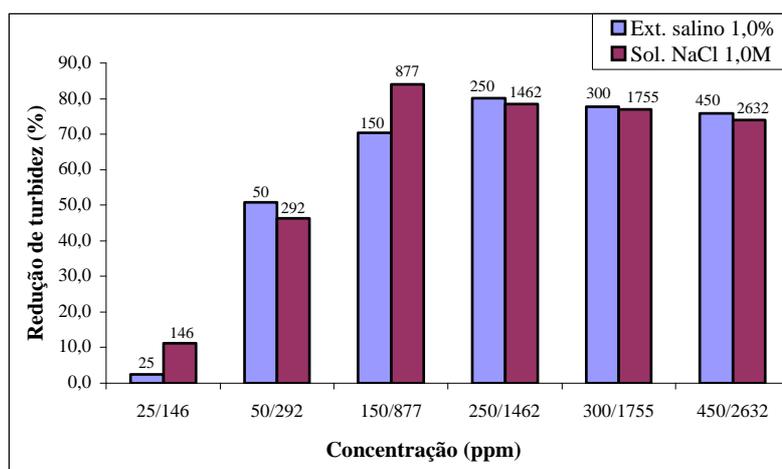


Figura 4.9: Redução da turbidez da água da Cava diluída em função da concentração de extrato salino 1,0% m/v e da adição de solução de NaCl.

A redução máxima da turbidez da água da Cava diluída - da ordem de 80,0% - ocorreu em dosagens acima de 250ppm de semente, ou seja, o extrato salino não possui uma atividade satisfatória no caso de águas de baixa turbidez. No entanto quando

comparado à clarificação produzida pelo extrato aquoso na água da Cava diluída (figura 4.7) a sua maior eficiência mostra-se evidente. A clarificação da água da Cava diluída, usando-se o extrato salino, pode ser atribuída essencialmente ao sal, pois as reduções de turbidez que produz são da mesma ordem (80,0%) das reduções produzidas pela solução de NaCl.

Nos sobrenadantes do ensaio de Jar-test realizado para amostras de água da Cava e água da Cava diluída, com dosagens crescentes do extrato salino a 1,0% m/v, ainda foram determinados os teores de íons sódio e cloreto, presentes ao final do processo, através da técnica fotométrica e titulométrica respectivamente, avaliando-se o consumo destes no processo de clarificação. As figuras 4.10 e 4.11 apresentam as concentrações iniciais e finais destes íons em cada sobrenadante. As concentrações finais foram determinadas por análise dos sobrenadantes obtidos após Jar-test, e as iniciais foram obtidas por análise de água destilada à qual se adicionou as mesmas quantidades de extrato salino a 1,0% m/v usadas nos ensaios com as amostras.

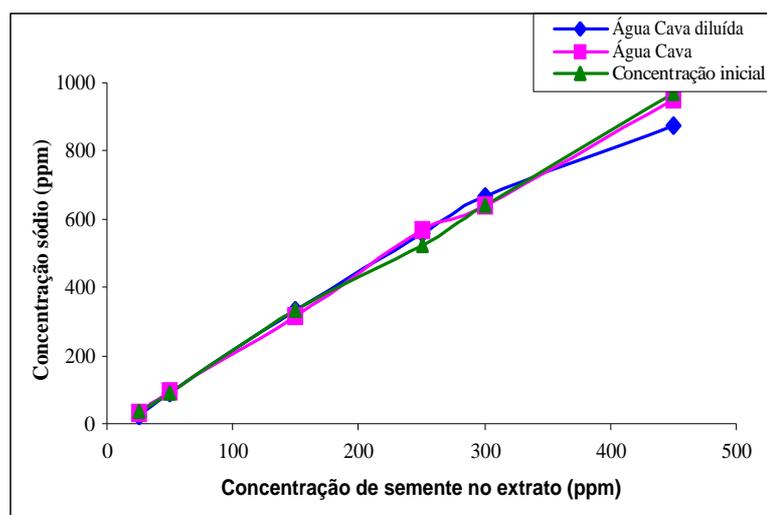


Figura 4.10: Concentrações iniciais e finais de íons sódio nos sobrenadantes do ensaio de Jar-test com a água da Cava e a água da Cava diluída, utilizando o extrato salino a 1,0% m/v.

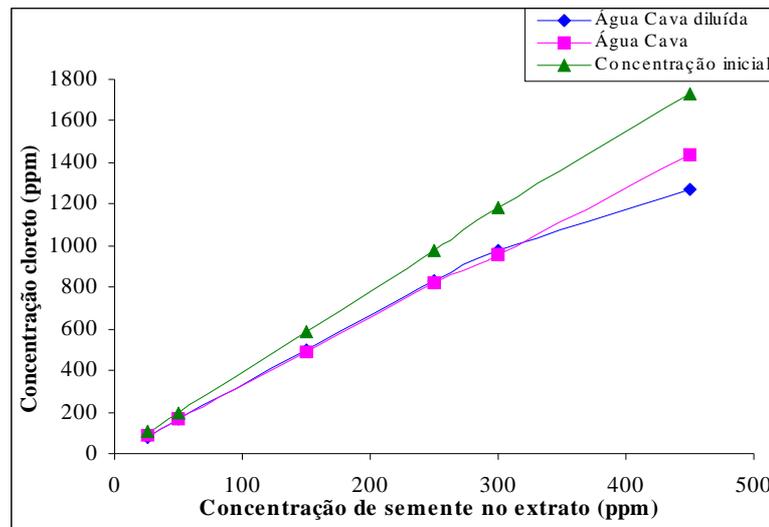


Figura 4.11: Concentrações iniciais e finais de íons cloreto nos sobrenadantes do ensaio de Jar-test com a água da Cava e a água da Cava diluída utilizando o extrato salino a 1,0% m/v.

À medida que se acrescenta o extrato salino ao meio, ocorre a clarificação, mas as concentrações de sódio e de cloreto aumentam proporcionalmente. Para os íons sódio não se observou variação na concentração do início para o final do processo de clarificação, ou seja, o sódio introduzido permanece em solução após a operação. Em relação aos íons cloreto houve uma pequena diminuição na concentração em relação ao introduzido inicialmente. A manutenção aproximada das concentrações iniciais dos íons sódio adicionados, sugere a não ligação dos mesmos às superfícies das partículas. A ligeira diminuição na concentração de íons cloreto indica uma participação mais específica destes íons no processo de clarificação. Esta diminuição não é muito importante. Tudo isto reforça a idéia de que o mecanismo de clarificação pelo sal consiste na compressão da dupla camada das partículas devido ao aumento da força iônica.

Para os ensaios onde se obtiveram clarificações mais efetivas, ou seja, em concentrações de semente acima de 300ppm, os sobrenadantes apresentaram concentrações finais de cloreto acima de 900ppm que são consideradas elevadas quando comparadas ao estabelecido pelo CONAMA (2005) como limite máximo permissível (250ppm). Para a água da Cava diluída a concentração final de cloreto ainda é maior

(800ppm) quando se utiliza uma dosagem de 250ppm de concentração de semente, sendo, portanto ainda menos recomendável a utilização do extrato.

A incorporação de carga orgânica através das adições de extratos, tanto nos ensaios com a água da Cava como para a água da Cava diluída, é avaliada através dos resultados de medidas da DQO mostrados na figura 4.12.

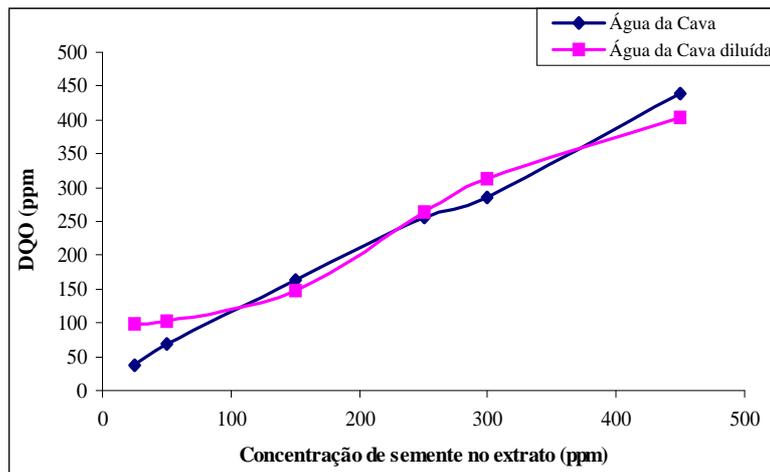


Figura 4.12: Relação entre a DQO nos sobrenadantes do ensaio de Jar-test com a água da Cava e com a água da Cava diluída, tendo o extrato salino a 1,0% m/v como agente coagulante.

Como se pode observar, os valores da DQO são bastante elevados em relação àqueles dos tratamentos com o extrato aquoso vistos no item 4.3.2a, onde os valores estavam em geral abaixo de 5ppm, e são considerados elevados também em relação às exigências da legislação ambiental. A resolução número 10 do COPAM (1986) estabelece como limite máximo permitido em efluentes o valor de 90mg/L. Tanto para a água da Cava diluída quanto para a água da Cava, quando tratadas com o extrato salino, os componentes orgânicos do extrato não parecem incorporar-se ao sólido coagulado, ou seja, os componentes da semente não parecem participar efetivamente do processo e permanecem no sobrenadante após os ensaios. Como já mencionado, a clarificação ocorre provavelmente pela ação do NaCl. Porém é interessante observar que para a menor das adições de extrato - 25ppm - no caso da água da Cava, obteve-se uma redução de mais de 96,0% da turbidez, havendo participação efetiva dos componentes da semente - conforme discutido anteriormente - e aqui se mostra que a DQO resultou

abaixo de 50ppm. Este valor é bem menor que aquele para a água da Cava diluída e tratada na mesma condição, para a qual não houve praticamente atividade coagulante, e a DQO final foi cerca de 100ppm. Estas observações e os resultados de baixas DQO para os ensaios com o extrato aquoso mostram que quando ocorre ação efetiva dos componentes da semente, o teor de orgânicos na água tratada resulta muito baixo.

4.4 – Purificação do extrato e identificação do agente ativo na clarificação

4.4.1 – Obtenção do agente purificado pelo método da precipitação seletiva.

O procedimento de purificação da proteína ativa na coagulação pelo método da precipitação seletiva demonstrou uma eficiência satisfatória na obtenção do agente ativo na clarificação da água da Cava. Na identificação inicial da faixa de saturação com sulfato de amônio que fornecia uma melhor clarificação da água da Cava (20800NTU) avaliaram-se as faixas de 0-20,0%; 20-60,0% e 60-80,0% através de Jar-test obtendo-se valores de turbidez final iguais a 54, 27 e 104NTU respectivamente. A partir destes valores selecionou-se a faixa de saturação de 20-60,0% para a realização do procedimento completo de purificação através deste método.

Após a precipitação seletiva com sulfato de amônio na faixa de saturação de 20-60% e a dessalinização, foram obtidas as frações I, II e III, mencionadas no Capítulo 3. Estas frações após serem testadas quanto à atividade coagulante utilizando a água da Cava como amostra forneceram respectivamente 98,8%, 98,5% e 98,4% de redução da turbidez inicial. Portanto a atividade coagulante está presente em todas as três frações. A fração I foi a amostra definida para utilização na eletroforese. A figura 4.13 mostra o perfil eletroforético obtido em duplicata para esta amostra juntamente com o padrão de massa molecular utilizado - *Concanavalina A* - (ConA).

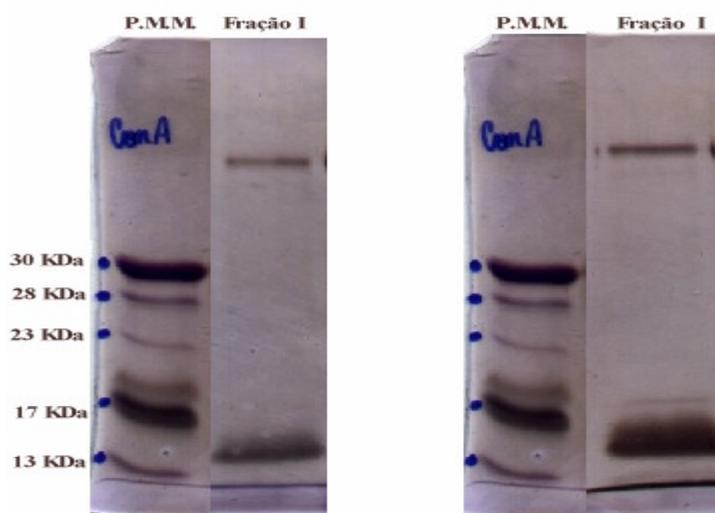


Figura 4.13: Perfil eletroforético em gel de poliacrilamida-SDS a 12,0%, da fração I obtida em duplicata após cromatografia de exclusão molecular em coluna Sephadex G-25[®].

Observou-se a presença marcante de uma banda entre 14-15kDa. Ndabigengesere *et al.* (1995) e Gassenschmidt *et al.* (1995) já haviam determinado que a proteína coagulante da semente de *Moringa oleifera* possui massa molar entre 13 e 16kDa. Outra banda menos intensa correspondente a um alto peso molecular (60kDa) também foi identificada, provavelmente devido à presença de algum outro componente da semente.

4.4.2 – Obtenção do agente purificado pelo método de delipidação prévia

Neste procedimento, conforme descrição realizada no Capítulo 3, após o processo de delipidação prévia das sementes, secagem e extração, o extrato aquoso foi submetido à cromatografia de troca iônica obtendo-se o cromatograma mostrado na figura 4.14.

Normalmente para determinação de proteínas realizam-se as medidas de absorvâncias em 280nm e 230nm. Em 280nm ocorre maior absorvidade para resíduos de grupamentos aromáticos presentes na maioria das proteínas. Em 230nm a maior absorvidade ocorre para o grupamento carbonila também presente. De acordo com Gassenschmidt *et al.*(1995) e Guedes (2004) a proteína da *Moringa oleifera* responsável

pela sua atividade coagulante quase não possui resíduos de grupamentos aromáticos, o que explica as diferenças de absorbâncias entre 230nm e 280nm no cromatograma da figura 4.14.

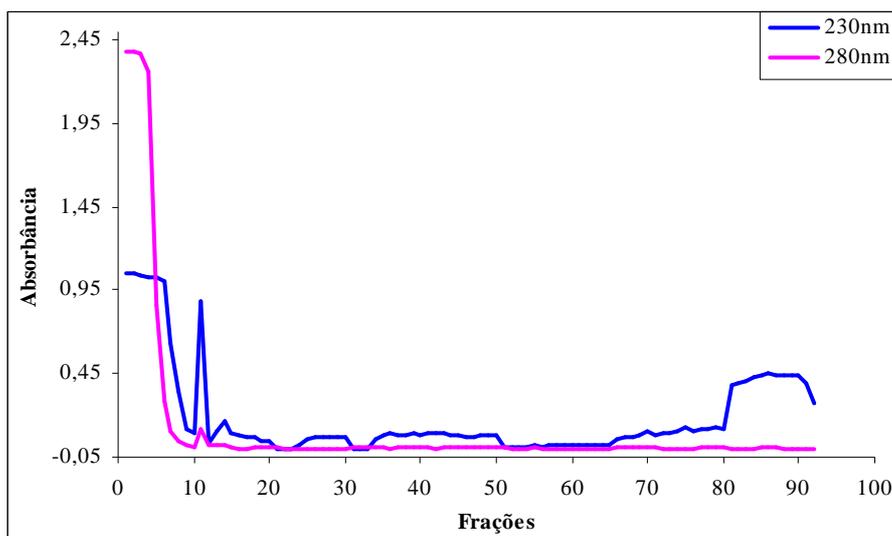


Figura 4.14: Cromatograma obtido após troca iônica em S-Sepharose® e eluição com solução de acetato de amônio pH 7,0 em concentrações crescentes (0,7M; 0,8M; 0,9M; 1,0M).

Baseando-se nos valores de absorbâncias a 230nm verificam-se valores elevados até aproximadamente a décima fração. Estas correspondem a componentes com fraca retenção, provavelmente não se tratando da proteína coagulante. Nas frações subsequentes a absorbância diminui intensamente, voltando a aumentar a partir da fração de número 80, indicando que a partir daí ocorre a eluição de um componente fortemente retido. Foram assim selecionadas as frações 80, 85, 90 e 92, e com estas foram realizados ensaios de Jar-test utilizando amostras de água da Cava de Alegria. Os valores de redução da turbidez obtidos com estas frações são apresentados na figura 4.15.

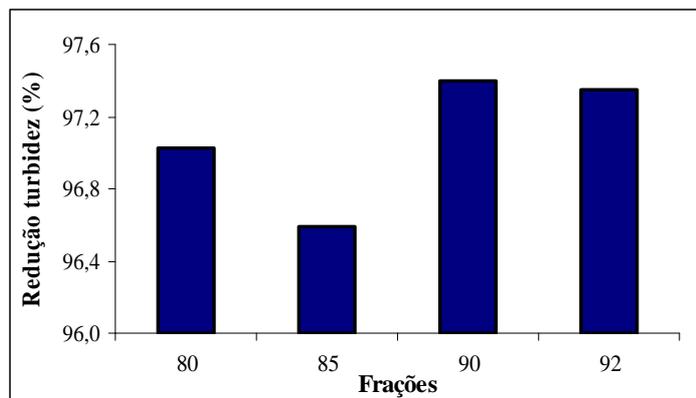


Figura 4.15: Porcentagens de redução da turbidez da água da Cava, após Jar-test com adições das frações dialisadas.

Como se pode observar foi possível com estas frações reduzir de 96,6 a 97,4% a turbidez inicial (28000NTU) da água da Cava. Esta redução é da mesma ordem das reduções obtidas com o extrato aquoso da semente não submetido aos procedimentos de purificação, apesar de poder ter ocorrido certa diluição do agente coagulante durante os procedimentos de cromatografia e de diálise.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Na caracterização das águas do córrego João Manoel e do rio Piracicaba verificou-se a real interferência do descarte da água da cava neste sistema, através de alterações significativas nos parâmetros de intensidade de cor, sólidos totais, turbidez e elevações nas concentrações de Fe e Mn provenientes da fração sólida em suspensão na água da cava. O tratamento que é realizado para eliminar a turbidez do córrego após este ter recebido a água da cava, acarreta alterações nos valores dos parâmetros físico-químicos e na composição química da mesma. Os agentes clarificantes contribuem com aumentos na condutividade, no teor de cálcio e no teor de sódio.

Na clarificação da água da cava, a melhor redução de turbidez (99,0%) foi obtida utilizando-se unicamente o extrato aquoso das sementes da *Moringa oleifera*, e em dosagens de sementes maiores que 500ppm. Uma redução de 95,5% foi obtida utilizando-se 10ppm do coagulante SK 800[®] e 100ppm do floculante BG 100[®], ou seja, neste caso é necessária a presença de um auxiliar de coagulação para a obtenção de resultados satisfatórios. O extrato salino das sementes de *Moringa oleifera* também se mostrou eficiente na clarificação da água da cava, fornecendo reduções de 99,5% quando se utiliza dosagens de 300ppm de sementes; porém, grande parte desta atividade deve-se ao sal (NaCl) utilizado no processo de extração.

O extrato aquoso das sementes de *Moringa oleifera* não se mostrou eficiente na clarificação da água da cava previamente diluída, obtendo-se reduções máximas de 23,0% na turbidez. Já o extrato salino apresentou uma redução de turbidez de 80,0% em dosagens acima de 250ppm de semente.

A avaliação da qualidade das águas clarificadas com os extratos das sementes da *Moringa oleifera* demonstrou o aumento da DQO e da condutividade em função do aumento da dosagem de extrato aquoso. Apesar deste aumento na DQO, a mesma continua abaixo do limite estabelecido pela legislação, ocorrendo o mesmo para o tratamento que é utilizado no local. Ocorreram também elevações nas concentrações finais de íons cálcio, magnésio, sódio e potássio que foram determinadas por ICP-OES.

Elevações nas concentrações finais de íon cloreto em função do aumento da dosagem de extrato salino utilizado também foram detectadas.

Nos procedimentos de purificação para a obtenção do agente ativo existente nas sementes de *Moringa oleifera*, e responsável pela clarificação das águas turbidas, foram aplicadas duas metodologias que se mostraram eficazes: a da precipitação por utilização de sulfato de amônio, e a da delipidificação por utilização de etanol. No método da precipitação seletiva o agente coagulante foi identificado por eletroforese em gel de poliacrilamida-SDS, e comprovações por ensaios de clarificação. No método de delipidificação o agente coagulante teve sua presença detectada por ensaios de clarificação.

CAPÍTULO 6

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Adad, J.M.T. (1983). Controle químico de qualidade. LTC Livros Técnicos e Científicos Editora. Rio de Janeiro. 204p.

Agudo, E.G. (1987). Guia de coleta e preservação de amostras de água. CETESB. São Paulo. 150p.

Alvarez, E.; Martinez, A.; Calvo, R. (1992). Geochemical aspects of aluminum in forest soils in Galicia. *Biogeochemistry* 16: 167-180.

Batalha, B.L.; Parlatore, A.C. (1993). Controle de qualidade da água para consumo humano – bases conceituais e operacionais. CETESB. São Paulo/SP. 198p.

Bottero, J.Y.; Cases, J.M.; Fiessinger, F.; Poirier, J.E. (1980). Studies of hydrolyzed aluminum chloride solutions. *J. Phys. Chem.* 84: 2933-2939.

Brandão, L.A.M.P. (2001). Melhoria da qualidade da água em bacia de decantação de uma mina de ferro – S.A. Mineração da Trindade - SAMITRI. Dissertação de mestrado. DEGEO/EM/UFOP. Ouro Preto/MG. 112p.

Cardoso, L.M. (2003). Reflexos cardíacos em ratos acordados e submetidos a uma suplementação parenteral com ferro. Dissertação de mestrado. NUPEB/UFOP. Ouro Preto/MG. 89p.

CONAMA. (2005). Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Brasil. Disponível em: www.mma.gov.br/conama

COPAM. (1986). Resolução COPAM nº 10. Despejos de efluentes em corpos d'água. FEAM. Disponível em: www.ief.mg.gov.br

Costa, A.T. (2001). Geoquímica das águas e dos sedimentos da bacia do rio Gualaxo do Norte: Estudo de uma área afetada por atividade de extração mineral. Dissertação de Mestrado. DEGEO/EM/UFOP. Ouro Preto/MG. 141p.

Dentel, S.K.; Gossett, J.M. (1988). Mechanisms of coagulation with aluminum salts. *J. Am. Water Works Assoc.* 80 (4):187-198.

Di Bernardo, L. (1993). Métodos e técnicas de tratamento de água. Volume 1. ABES. Rio de Janeiro/RJ. 496p.

DNPM. (2004). Sumário Mineral Brasileiro. Departamento Nacional de Produção Mineral. Ministério de Minas e Energia. Brasília/DF. p.70-71.

Dutra, C.V. (1984). Espectrografia óptica de emissão. In: Gomes, C.B. Técnicas analíticas instrumentais aplicadas à geologia. Ed. Edgard Blucher. São Paulo/SP. p.121-158.

FEAM. (1996). Enquadramento dos cursos d'água da bacia do rio Piracicaba – Fase II: Avaliação da qualidade das águas. Belo Horizonte/ MG. 52p.

Formoso, M.L.L. (1984). Difractometria de Raios-X. In: Gomes, C.B. Técnicas analíticas instrumentais aplicadas à geologia. Ed. Edgard Blucher. São Paulo/SP. p.1-43.

Freitas, M.B. (1997). Avaliação da qualidade da água consumida no Parque Fluminense - Duque de Caxias - enfoque para a presença de metais (Fe, Mn, Zn, Cu, Cr, Ni, Cd e Al). Dissertação de Mestrado. Escola Nacional de Saúde Pública/FIOCRUZ. Rio de Janeiro/RJ. 66p.

Garrels, R.M.; Christ, C.L. (1965). Solutions, minerals and equilibria. Harper & Row Publishers. New York. 450p.

Gassenschmidt, U.; Jany, K.D.; Tauscher, B.; Niebergall, H. (1995). Isolation and characterization of flocculating protein from *Moringa oleifera* lam. *Biochimica et Biophysica Acta* 1243: 477-481.

Gerdes, G. (1996). O uso das sementes de *Moringa* para o tratamento de água bruta. Esplar - Centro de Pesquisa e Assessoria. Fortaleza/CE. 12p.

Ghebremichael, K.A. (2004). *Moringa* seed and pumice as alternative natural materials for drinking water treatment. Tese de Doutorado. Department of Land and Water Resources Engineering. Suécia. 56p.

Greenberg, A.E.; Clesceri, L.S.; Eaton, A.D. (1992). Standard methods for the examination of water and wastewater. 18.ed. Washington: American Public Health Association. 2134p.

Guedes, C.D. (2004). Coagulação/Floculação de águas superficiais de minerações de ferro com turbidez elevada. Tese de Doutorado. DEGEO/EM/UFOP. Ouro Preto/MG.159p.

Guedes, C.D.; Pereira, J.G.; Lena, J.C.; Paiva, J.F. (2004). Coagulação/Floculação de suspensões ricas em óxidos de ferro por sulfato de alumínio. *Química Nova* 27 (5): 715-719.

Guerra, C.B. (1999). Expedição Piracicaba 300 anos depois. Relatório Final. Escritório da bacia do rio Doce - Projeto SRH/MMA. Ipatinga/MG. 82p.

Hammer, M.J. (1979). Sistemas de abastecimento de águas e esgotos. Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. Rio de Janeiro/RJ. 563p.

IBRAM. (1992). Mineração e meio ambiente. Edição da Comissão Técnica de Meio Ambiente. Brasília/DF. 111p.

Jahn, S.A.A.; Dirar, H. (1979). Studies on natural coagulants in the Sudan, with special reference to *Moringa oleifera* seeds. *Water SA* 5 (2): 90-97.

Jahn, S.A.A.; Musnad, H.A.; Burgstaller, H. (1986). The tree that purifies water-cultivating multipurpose Moringaceae in the Sudan. *Unasylva* 152 (38): 23-28.

Kawamura, S. (1991). Effectiveness of natural polyelectrolytes in water treatment. *J. Amer. Water Works Assoc.* 83 (10): 88-91.

Laemmli, U.K. (1970). Cleavage of structural proteins during the assembly of the head of bacteriophage T4. *Nature* 227: 680-685.

Lehninger, A.L.; Nelson, D.L.; Cox, M.M. (1995). Princípios de bioquímica. Ed. Sarvier. São Paulo/SP. 1264p.

Letterman, R.D.; Pero R.W. (1990). Contaminants in polyelectrolytes used in water treatment. *J. Amer. Water Works Assoc.* 82 (11): 87-97.

Leu, R-J.; Ghosh, M.M. (1988). Polyelectrolyte characteristics and flocculation. *J. Amer. Water Works Assoc.* 80 (4): 159-167.

Lowry, O.H.; Rosenbrough, N.J.; Farr, A.L.; Randall, R.J. (1951). Protein measurement with the Folin Phenol reagent. *J. Biol. Chem.* 193: 265-275.

Mallevalle, J.; Bruchet, A.; Fiessinger, F. (1984). How safe are organic polymers in water treatment. *J. Amer. Water Works Assoc.* 76 (6): 87-93.

Martyn, C.N.; Barker, D.P.H.; Osmond, C.; Harris, E.C.; Edwardson, J.L.; Lacey, R.F. (1989). Geographical relation between Alzheimer's disease and aluminum in drinking water. *Lancet* 1(8629): 59-62.

Matsumura, M.S. (1999). Avaliação e estudo da emissão de metais pesados pela barragem de Santarém (SAMARCO Mineração S.A.) no sistema hídrico da região de Ouro Preto e Mariana. Um estudo de qualidade de águas. Dissertação de Mestrado. DEGEO/EM/UFOP. Ouro Preto/MG. 117p.

Master Química Ltda. (2004). Boletim técnico informativo sobre o floculante Mafloc BG 100[®]. Belo Horizonte/MG. 6p.

- McConnachie, G.L.; Folkard, G.K.; Mtawali, M.A.; Sutherland, J.P. (1999). Field trials of appropriate hydraulic flocculation processes. *Wat. Res.* 33 (6): 1425-1434.
- McCutcheon, S.C.; Martin, J.L.; Barnwell, T.O. (1992). Water Quality. In: Maidment, D.R.(ed), Handbook of Hydrology. Austin. McGraw Hill. Part 2, cap11. 11.1 – 11.73.
- Mendes, C.G.N. (1989). Estudo da coagulação e floculação de águas sintéticas e naturais com turbidez e cor variável. Tese de Doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. São Carlos/SP. 144p.
- Miki, M.K. (1998). Utilização de polímeros para condicionamento de lodo de ETE para desidratação em filtro prensa de placas. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica-Universidade de São Paulo. São Paulo/SP. 405p.
- Muyibi, S.A.; Evison, L.M. (1995). Optimizing physical parameters affecting coagulation of turbid water with *Moringa oleifera* seeds. *Wat. Res.* 29 (12): 2689-2695.
- Ndabigengesere, A.; Narasiah, K.S.; Talbot, B.G. (1995). Active agents and mechanism of coagulation of turbid waters using *Moringa oleifera*. *Wat. Res.* 29 (2): 703-710.
- Ndabigengesere, A.; Narasiah, K.S. (1998a). Quality of water treated by coagulation using *Moringa oleifera* seeds. *Wat. Res.* 32 (3): 781-791.
- Ndabigengesere, A.; Narasiah, K.S. (1998b). Use of *Moringa oleifera* seeds as a primary coagulant in wastewater treatment. *Environmental Technology* 19 (8): 789-800.
- Okuda, T.; Baes, A.U.; Nishijima, W.; Okada, M. (1999). Improvement of extraction method of coagulation active components from *Moringa oleifera* seed. *Wat. Res.* 33 (15): 3373-3378.
- Okuda, T.; Baes, A.U.; Nishijima, W.; Okada, M. (2001a). Coagulation mechanism of salt solution extracted active component in *Moringa oleifera* seeds. *Wat. Res.* 35 (3): 830-834.
- Okuda, T.; Baes, A.U.; Nishijima, W.; Okada, M. (2001b). Isolation and characterization of coagulant extracted from *Moringa oleifera* seed by salt solution. *Wat. Res.* 35 (2): 405-410.
- Oliveira, A.P.; Luz, A.B. (2001). Recursos hídricos e tratamento de águas na mineração. Série Tecnologia Ambiental-24. CETEM/MCT. Rio de Janeiro/RJ. 36p.
- Olsen, A. (1987). Low technology water purification by Bentonite Clay and *Moringa oleifera* seed flocculation as performed in Sudanese villages: Effects on *Schistosoma mansoni* cercariae. *Wat. Res.* 21 (5): 517-522.

Pavanelli, G. (2001). Eficiência de diferentes tipos de coagulantes na coagulação, floculação e sedimentação de água com cor ou turbidez elevada. Dissertação de mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. São Paulo/SP. 216p.

Peixoto, A.L.G. (1997). Planejamento de Lavra, Mina de Alegria - Relatório de estágio supervisionado. DEGEO/EM/UFOP. Ouro Preto/MG. 30p.

Pourbaix, M. (1963). Atlas d'équilibres électrochimiques. Vol.1. Gauthier-Villars & C^{le} Éditeur. Paris/France. 644p.

Raghuwanshi, P.K.; Mandloi, M.; Sharma, A.J.; Malviya, H.S.; Chaudhari, S. (2002). Improving filtrate quality using agrobased materials as coagulant aid. *Wat. Qual. Res. J. Canada* 37 (4): 745-756.

Reis, E.; Lena, J.C.; Guedes, C.D. (2003). Medição da turbidez de suspensões de partículas escuras (Goethita e Hematita). *Anais da Associação Brasileira de Química* 52 (3).

Reis, O.B. (2004). Estudo preliminar sobre reciclagem das aminas utilizadas em flotação de minério de ferro. Dissertação de mestrado. Recursos Hídricos/PRÓ-ÁGUA/UFOP. Ouro Preto/MG. 63p.

Ross, D.S.; Bartlett, R.J. (1996). Field-Extracted spodosol solutions and soils: aluminum, organic carbon and pH interrelationships. *Soil Science Society of America Journal* 60 (2): 589-595.

Santana, M.A. (2004). Isolamento, propriedades bioquímicas e estudos biológicos da lectina de Sementes da *Macrotyloma axillare* (E. Meyer). Dissertação de mestrado. NUPEB/UFOP. Ouro Preto/MG. 100p.

Santos Filho, J.D.; Rita, E.S.S. (2002). Gerenciamento do resíduo gerado na clarificação de água da RLAM. Monografia. Departamento de Hidráulica e Saneamento. Universidade Federal da Bahia. Salvador/BA. 54p.

Sawyer, C.N.; McCarty, P.L.; Parkin, G.N. (1994). Chemistry for environmental engineering. New York. 658p.

Schlesinger, W.H. (1997). Biogeochemistry an analysis of global change. 2ed. Academic Press. San Diego. 588p.

Scopes, R.K. (1987). Protein purification – principles and practice. 2ed. Springer-Verlag. New York. 329p.

Silva, T.S.S. (1999). Estudo de tratabilidade físico-química com uso de taninos vegetais em água de abastecimento e de esgoto. Dissertação de mestrado. FIOCRUZ. Rio de Janeiro/RJ. 85p.

Sker Química. (2004). Boletim técnico informativo sobre o coagulante SK 800®. Ibirité/MG. 5p.

Sperling, E.V. (1997). Qualidade da água. In: Silva, D.D., Pruski, F.F. Recursos hídricos e desenvolvimento sustentável da agricultura. M.M.A. ABEAS-UFV. Brasília/DF. 252p.

Sperling, M.V. (1996). Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. SEGRAC. 2ed. Belo Horizonte/MG. 243p.

Trier, R. (1995). Uso da semente do gênero Moringa: Uma proposta alternativa para a clarificação das águas brutas no nordeste. AS-PTA, Assessoria e serviços a projetos em agricultura alternativa. Recife/PE. 17p.

Venarusso, C.E. (1997). Tanfloc. Dois Córregos/SP. Disponível em: www.tratamentodeagua.com.br

Vianna, M.R. (1997). Hidráulica aplicada às estações de tratamento de água. 3ed. Imprimatur Artes Ltda. Belo Horizonte/MG. 576p.

Zaia, D.A.M.; Zaia, C.T.B.V.; Lichtig, J. (1998). Determinação de proteínas totais via espectrofotometria: vantagens e desvantagens dos métodos existentes. *Química Nova* 21 (6): 787-793.

Referências da Web:

www.agr.unicamp.br/moringa/texto_moringa.html

www.jardimdeflores.com.br/floresefolhas/A10moringa.htm

www.mcb.uct.ac.za/sdspage.html

www.samarco.com/port/CONHECASAMARCO/perfil_institucional.asp

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)