

DESFLUORETAÇÃO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS A PARTIR DO PROCESSO DE COAGULAÇÃO SEGUIDO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

^aGisele Cristina dos Santos Bazanella; ^bGrasiele Scaramal Madrona; ^cAngélica Marquetotti Salcedo
Vieira; ^dRosângela Bergamasco

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo verificar a eficiência de remoção do flúor em águas subterrâneas que apresentam problemas de excesso. A ocorrência de excesso de flúor em águas subterrâneas é preocupante e tem se tornado cada vez mais freqüente em diversos países. O processo estudado foi a coagulação, a partir do uso de extratos de semente de *Moringa oleifera* (MO) seguido de separação com membranas. Os ensaios consistiram em submeter as águas fluoradas em excesso (10 mg F/L) a um tratamento prévio com diferentes extratos de semente de MO, seguido de passagem no módulo de micro/ultrafiltração (0,005 µm; 0,45 µm; 4 KDa e 5 KDa; 1 e 2 bar). A melhor condição do processo foi utilizando a membrana de 5 KDa, na pressão de 2 bar e extrato filtrado de semente de MO. Nestas condições obteve-se o maior percentual de remoção de flúor, de 89,8 % e o menor percentual de entupimento da membrana, de 47,2 %, sendo a concentração final de flúor de 1,02 mg F/L. O tratamento combinado mostrou ser uma excelente alternativa ao tratamento de águas subterrâneas cuja concentração de flúor se encontra acima do permitido pela legislação, visto que com este processo é possível se obter água potável de excelente qualidade.

ABSTRACT

The objective of this work was to verify the efficiency of fluoride removal from groundwater that presented excess. The occurrence of excess fluoride in groundwater is concerning and has become more and more frequent in many countries. The coagulation was the process studied, coagulation with *Moringa oleifera* (MO) seed extract followed by membrane separation process. The combined treatment consisted of subjecting the water with excess fluoride (10 mg F/L) to a previous treatment with different Mo seed extracts in different concentration, followed by passage through the micro/ultrafiltration module using different membranes (0.005 µm; 0.45 µm; 4 KDa and 5 KDa) and different pressures (1 and 2 bar). At the end of each process the water was analyzed for

^{a,b,c,d} Universidade Estadual de Maringá, Avenida Colombo, 5790. CEP: 87020-900. Maringá – PR - Brasil.

^a fone: (44) 9116-1769, e-mail: gcsbazanella@yahoo.com.br.

^b fone: (44) 3011-3863, e-mail: grasiele@deq.uem.br.

^c fone: (44) 3011-3863, e-mail: amsvieira@uem.br.

^d fone: (44) 3011-4745, e-mail: rosangela@deq.uem.br

fluoride, color and turbidity. The best condition of the combined treatment was using the 5 kDa membrane at a pressure of 2 bar and filtered MO seed extract. Under these conditions we obtained the highest percentage removal of fluoride, 89.8 % and the lowest percentage of clogging of the membrane, 47.2 % and the final fluoride concentration of 1.02 mg F/L. The combined treatment was found to be an excellent alternative to water treatment when the fluoride concentration is above that permitted by law, as in this case it is possible to get potable water of excellent quality.

Palavras-chave: Águas subterrâneas, fluoreto, *Moringa oleifera*.

1 - INTRODUÇÃO

Em 1990, nos Estados Unidos, a água subterrânea forneceu 39% da água empregada para o abastecimento público e 96% daquela extraída por meio de sistemas domésticos individuais. Na Europa, a proporção de água potável pública extraída de aquíferos atinge quase 100%. Na Dinamarca, Áustria e Itália, chegando a cerca dos dois terços na Alemanha, Suíça e Países Baixos, e menos de um terço na Grã-Bretanha e Espanha. Cerca de um terço da população mundial vive em países que já apresentam alguma deficiência no suprimento de água doce; esta proporção atingirá provavelmente dois terços no ano de 2025, segundo relatório da Nações Unidas (BAIRD, 2002).

No Brasil, estima-se 111 trilhões 661 milhões de metros cúbicos de água subterrânea, que é considerada a maior reserva de água doce do planeta (ABAS, 2000; GRECCO, 1998 *apud* MACÊDO, 2004). Somente na região metropolitana de São Paulo, três milhões de habitantes são abastecidos por água de poços profundos. No Nordeste existem importantes plantações irrigadas com água de poços profundos como as culturas da uva e cítricos. (ABAS, 2000 *apud* MACÊDO 2004). No Paraná cerca de 46% do estado é abastecido por captação subterrânea. Estados que possuem extensas coberturas sedimentares como o Amazonas, Pará, Maranhão, Piauí, Tocantins, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Santa Catarina, Rio Grande do Sul e sul de Goiás têm na água subterrânea, a alternativa mais viável de abastecimento de suas comunidades (FUNDAÇÃO NACIONAL DA SAÚDE, 2000).

Este breve retrato sobre a utilização de águas subterrâneas como alternativa para suprir as populações comprova o quanto tais águas, a cada ano, estão sendo consideradas a melhor saída para fins de abastecimento público. Há, entretanto um destaque a fazer: existem registros de um número significativo de países, cujas águas subterrâneas apresentam problemas de excesso de flúor, impedindo que as mesmas sejam utilizadas para consumo humano sem tratamento prévio.

O uso de água com excesso de flúor pode resultar em fluorose dental ou esquelética, moléstia que promove mudanças nos ossos e/ou dentes, além de ossificação de tendões e ligamentos.

Neste sentido, a concentração máxima permitida de flúor na água varia de 0,6 a 1,4 mg F/L, dependendo do volume de água ingerida pelo indivíduo e das condições climáticas (ALVARINHO; MARTINELLI, 2000).

Daí a necessidade de buscar alternativas de tratamentos que visem retirar o excesso de flúor em águas subterrâneas, as quais há pouco tempo eram consideradas águas potáveis, sem precisar de tratamento prévio.

A *Moringa oleifera* (MO) é uma árvore nativa do norte da Índia, suas sementes possuem polissacarídeos com forte poder aglutinante (OKUDA, 2001), apresenta também uma proteína catiônica dimérica de alto peso molecular, que desestabiliza as partículas contidas na água (NDABIGENGESERE et al., 1995). Neste sentido, a semente de *Moringa oleifera* foi um dos objetivos de estudo.

Os processos de separação com membranas vem, cada vez mais, tornando-se importantes, como alternativa aos processos convencionais de separação nas indústrias (PETRUS, 1997). Tal processo possui vantagens como: economia de energia, seletividade, separação de compostos termolábeis, simplicidade de operação e escalonamento (HABERT; BORGES, NOBREGA, 2006). Além de obtenção de produtos finais de melhor qualidade. Neste sentido, o processo de separação com membranas também foi um dos objetivos de estudo.

Portanto, esta pesquisa teve como objetivo estudar o processo de coagulação, a partir do uso de extrato filtrado de semente de *Moringa oleifera*, seguido de processo de separação com membranas, a fim de retirar o excesso de flúor em águas subterrâneas.

2 - MATERIAIS E MÉTODOS

Á água utilizada nos ensaios foi obtida por meio de fluoretação de água de osmose reversa com fluossilicato de sódio (Na_2SiF_6). A partir das diluições apropriadas de uma solução estoque padrão de 1g F/L encontraram-se as concentrações de água fluorada de interesse, as quais simularam águas subterrâneas que apresentam problemas de excesso de flúor. As determinações de fluoreto foram realizadas de acordo com Standard Methods (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 1995).

Foram preparados extratos filtrados de semente de MO (Figura 1), sem casca, na concentração de 50 g/L. Foi utilizada água de osmose reversa para o preparo dos extratos. A solução com 50 g/L de MO foi submetida a agitação magnética por 30 min. Este procedimento serviu de base para a

obtenção de dois extratos. Um deles foi considerado como extrato bruto, sem qualquer tipo de tratamento, e outro considerado extrato filtrado, o qual foi submetido a uma filtração sob vácuo.



Figura 1. Sementes de *Moringa oleifera* com e sem casca

Os ensaios consistiram em submeter às águas fluoradas na concentração inicial de 10 mg F/L, a um tratamento prévio com diferentes extratos de semente de MO no reservatório do módulo de ultra/microfiltração (Figura 2), com a bomba de recirculação ligada por um tempo de 5 minutos, seguido de passagem no módulo, utilizando diferentes porosidades de membranas (0,005 μm ; 0,45 μm ; 4 KDa e 5 KDa) e condições do processo (pressões de 1 e 2 bar e temperatura de 25 $^{\circ}\text{C}$).



Figura 2. Unidade Experimental de Micro/ultrafiltração

Inicialmente foram realizados ensaios de filtração com água pura. Foram coletadas massas de permeado em tempos pré-determinados, por intervalos de tempos conhecidos, para as 2 pressões de operação, então os fluxos de permeado foram calculados a partir da Equação 1.

$$f_{\text{Permeado}} = \frac{m}{\rho \cdot \Delta t \cdot A_m} = \text{L.h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \quad (1)$$

Em que f_{permeado} é o fluxo permeado, m é a massa de água coletada, ρ é a densidade da água a 25 $^{\circ}\text{C}$, Δt é o intervalo de tempo em que a massa de água foi coletada e A_m , a área filtrante da membrana.

Posteriormente, foram realizados ensaios de filtração com água fluorada. As amostras de permeado foram coletadas em intervalos de tempo de 0,5 minutos, no início da filtração, sendo estes intervalos, aumentados gradativamente, até 180 minutos, para uma boa determinação da curva de fluxo de permeado em função do tempo.

Depois do término da filtração com a água fluorada, foram realizados dois enxágues rápidos da membrana e o fluxo de água de osmose reversa foi medido novamente (f_f), para comparação com o fluxo de água de osmose reversa da membrana limpa (f_i) e posterior cálculo do “*fouling*” ou entupimento percentual, o qual foi calculado de acordo com a Equação 2:

$$\text{Entupimento} = 1 - \left[\frac{f_f}{f_i} \right] \quad (2)$$

3 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

É comum observar uma queda contínua do fluxo permeado com o tempo, indicando possíveis alterações na membrana provocada pelas espécies presentes na solução processada. Tais alterações são conhecidas como incrustação ou *fouling* (HABERT; BORGES, NOBREGA, 2006). Tal fenômeno deve ser controlado durante o processo, a fim de minimizar o entupimento irreversível da membrana, prolongando, portanto, sua vida útil.

Neste sentido, fez-se necessário analisar os fluxos de permeado para as diferentes membranas e diferentes condições utilizadas no processo combinado, bem como o percentual de *fouling*, com intuito de verificar, a partir dos resultados, qual seria o processo mais indicado.

A Figura 3 representa o fluxo de permeado pelo tempo, para membrana de 0,45 μm ; nas pressões de 1 bar e 2 bar e extratos bruto e filtrado.

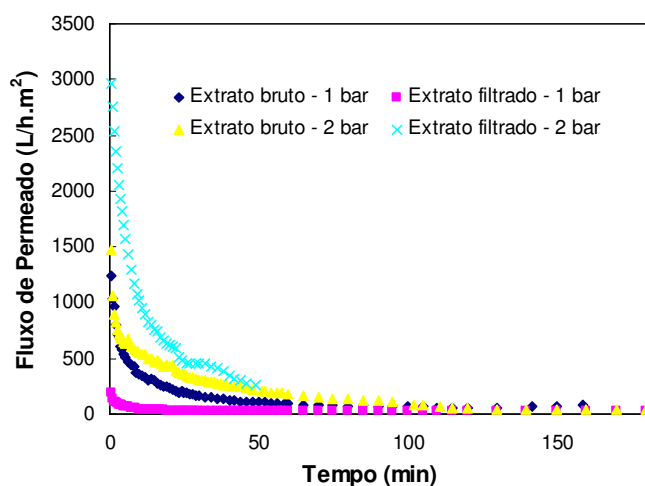


Figura 3. Fluxo de Permeado pelo tempo dos extratos bruto e filtrado, utilizando a membrana de 0,45 μm e pressões de 1 bar e 2 bar

O percentual de decréscimo do fluxo para extrato bruto na pressão de 1 bar foi de aproximadamente 92 % ao longo dos 170 minutos de processo. Em contrapartida, o percentual de decréscimo do fluxo para extrato filtrado na pressão de 1 bar foi de aproximadamente 99,5 % ao longo dos 170 minutos de processo. Inclusive, o fluxo inicial para o extrato filtrado foi bastante inferior ao extrato bruto, bem como o fluxo estabilizado. Neste sentido, pode-se afirmar que o extrato bruto, nestas condições de processo, foram mais eficientes.

O percentual de decréscimo do fluxo para extrato bruto na pressão de 2 bar foi de aproximadamente 93,3 % ao longo dos 180 minutos de processo. Por outro lado, o percentual de decréscimo do fluxo para extrato filtrado na pressão de 2 bar foi de aproximadamente 96,6 % ao longo dos 50 minutos de processo.

Vale ressaltar que o fluxo de permeado para o extrato filtrado foi tão intenso que não houve a possibilidade de conseguir o mesmo tempo de separação, para melhor comparação. Isto justifica o tempo de 50 minutos. Inclusive o fluxo inicial para o extrato filtrado foi bastante superior em relação ao extrato bruto. Pode-se afirmar, portanto, que o extrato bruto, nestas condições de processo, foi mais eficiente.

A Figura 4 representa o fluxo de permeado pelo tempo, para membrana de 4 KDa, na pressão de 1 bar, apenas para extrato bruto e na pressão de 2 bar para extratos bruto e filtrado, ambos em temperatura ambiente.

É válido destacar que os resultados do fluxo de permeado para o extrato filtrado na pressão de 1 bar não estão presentes, pois nestas condições a membrana apresentava sinais de entupimento durante o processo, bem como instabilidade de pressão e com isso a impossibilidade de encontrar o fluxo de permeado.

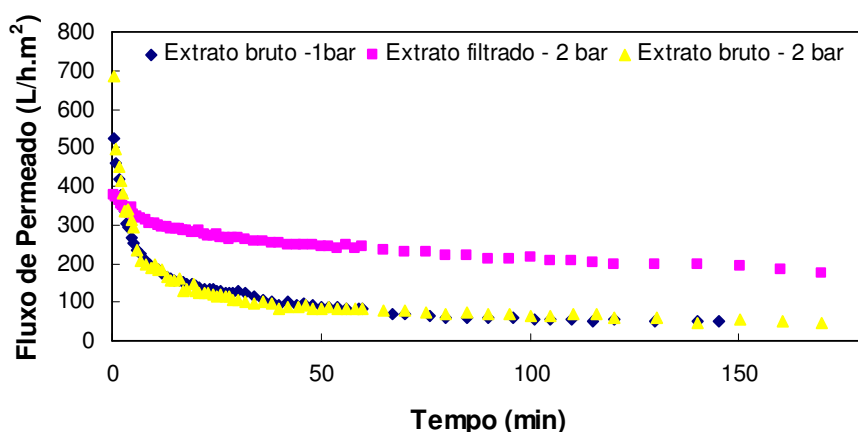


Figura 4. Fluxo de Permeado pelo tempo do extrato filtrado na pressão de 2 bar e bruto nas pressões de 1 bar e 2 bar, ambos utilizando membrana de 4 KDa

O percentual de decréscimo do fluxo para extrato bruto foi de aproximadamente 90,3 % ao longo dos 150 minutos de processo. Pode-se afirmar, desta forma, que o extrato bruto, nestas condições de processo, foi mais eficiente, já que para extrato filtrado houve um entupimento da membrana.

O percentual de decréscimo do fluxo para extrato bruto foi de aproximadamente 92,8 % ao longo dos 180 minutos de processo. Em contrapartida, o percentual de decréscimo do fluxo para extrato filtrado foi de aproximadamente 50 % ao longo dos 180 minutos de processo. Inclusive o fluxo inicial para o extrato filtrado foi bastante inferior em relação ao extrato bruto. Assim conclui-se que o extrato filtrado, nestas condições de processo, foi mais eficiente.

A Figura 5 representa o fluxo de permeado pelo tempo, para membrana de 0,005 μm ; pressões de 1 bar e 2 bar; temperatura ambiente e extratos bruto e filtrado.

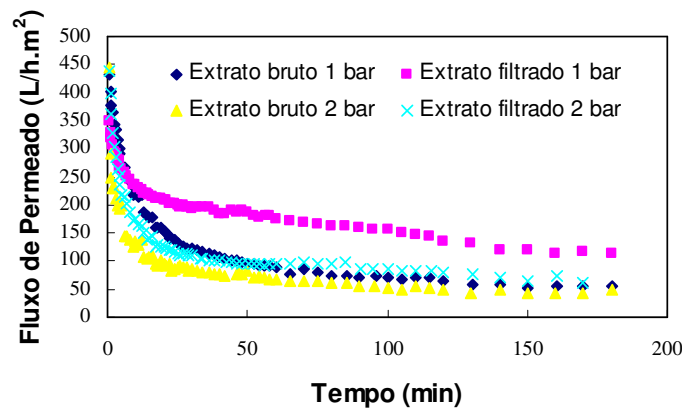


Figura 5. Fluxo de Permeado pelo tempo dos extratos bruto e filtrado, utilizando a membrana de 0,005 μm e pressões de 1 bar e 2 bar

O percentual de decréscimo do fluxo para extrato bruto foi de aproximadamente 88,9 % ao longo dos 180 minutos de processo. Em contrapartida, o percentual de decréscimo do fluxo para extrato filtrado foi de aproximadamente 71,4 % ao longo dos 180 minutos de processo. O fluxo inicial para o extrato filtrado foi, neste caso, inferior em relação ao extrato bruto. Pode-se afirmar, portanto, que o extrato filtrado, nestas condições de processo, foi mais eficiente.

O percentual de decréscimo do fluxo para extrato bruto e filtrado foram de aproximadamente 88,9 % ao longo dos 180 minutos de processo. O fluxo inicial foi o mesmo, bem como seu comportamento. Observa-se então que o extrato bruto, nestas condições de processo, foi mais eficiente.

A Figura 6 representa o fluxo de permeado pelo tempo, para membrana de 5 KDa, na pressão de 1 bar, apenas para o extrato bruto com polpa de semente e na pressão de 2 bar para extratos bruto com polpa de semente e filtrado, ambos em temperatura ambiente.

É importante ressaltar que os resultados do fluxo de permeado para o extrato filtrado na pressão de 1 bar não estão presentes, pois nestas condições a membrana apresentava sinais de entupimento durante o processo, bem como instabilidade de pressão e com isso a impossibilidade de encontrar o fluxo de permeado.

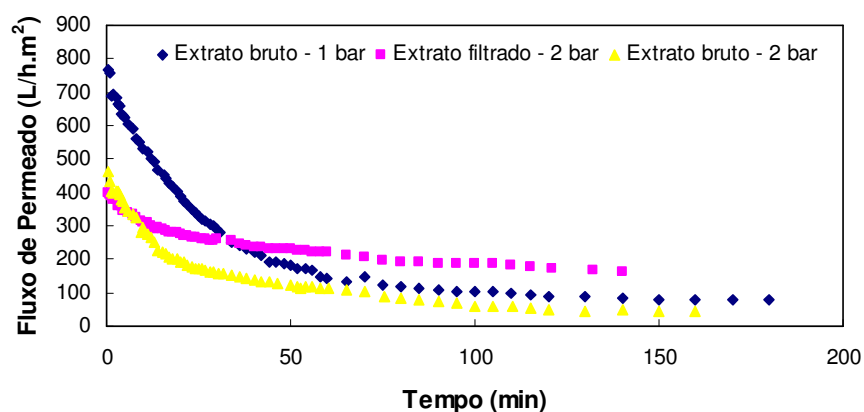


Figura 6. Fluxo de Permeado pelo tempo do extrato filtrado na pressão de 2 bar e bruto nas pressões de 1 bar e 2 bar, ambos utilizando membrana de 5 KDa

O percentual de decréscimo do fluxo para extrato bruto foi de aproximadamente 62,5 % ao longo dos 150 minutos de processo. Em contrapartida, o percentual de decréscimo do fluxo para extrato filtrado foi de aproximadamente 91,4 % ao longo dos 160 minutos de processo. Inclusive o fluxo inicial para o extrato filtrado foi um pouco inferior em relação ao extrato bruto. Pode-se afirmar, portanto, que o extrato filtrado, nestas condições de processo, foi mais eficiente.

O percentual de decréscimo do fluxo para extrato bruto foi de aproximadamente 87,5 % ao longo dos 180 minutos de processo. Pode-se afirmar, portanto, que o extrato bruto, nestas condições de processo, foi mais eficiente, já que para extrato filtrado houve um entupimento da membrana.

A partir dos resultados de fluxo permeado foram calculadas as porcentagens de *fouling* das membranas.

As Tabelas 1 e 2 apresentam os resultados de fluxo estabilizado, porcentagem de *fouling* e porcentagem de remoção de flúor nas condições citadas acima.

Tabela 1. Fluxo estabilizado, *fouling* e porcentagem de remoção de flúor. Concentração inicial de fluoreto 10 mg F/L e pressão de 1 bar

Tipo de Extrato	Concentração final (mg F/L)	% remoção	Fluxo estabilizado (L/h.m²)	% <i>fouling</i>
Membrana de 0,005 µm				
Bruto	1,13	88,7	56	93,9
Filtrado	1,11	88,9	115	85,5
Membrana de 0,45 µm				
Bruto	1,21	87,9	59	95,7
Filtrado	1,39	86,1	23	96,9
Membrana de 4 KDa				
Bruto	1,72	82,8	52	91,6
Filtrado	1,19	88,1	Entupimento	-
Membrana de 5 KDa				
Bruto	1,41	85,9	80	86,6
Filtrado	1,18	88,2	Entupimento	-

Tabela 2. Fluxo estabilizado, *fouling* e porcentagem de remoção de flúor. Concentração inicial de fluoreto 10 mg F/L e pressão de 2 bar

Tipo de Extrato	Concentração	%	Fluxo	%
	final (mg F/L)	remoção	estabilizado (L/h.m ²)	<i>fouling</i>
Membrana de 0,005 µm				
Bruto	1,05	89,5	45	94,4
Filtrado	1,03	89,7	71	80,1
Membrana de 0,45 µm				
Bruto	1,12	88,8	43	97,3
Filtrado	1,71	82,9	279	85,6
Membrana de 4 KDa				
Bruto	1,58	84,2	46	96,1
Filtrado	1,03	89,7	189	70,7
Membrana de 5 KDa				
Bruto	1,36	86,4	46	86,8
Filtrado	1,02	89,8	164	47,2

Observam-se pelos resultados apresentados nas Tabelas 1 e 2 que após tratamento prévio com extrato de semente de MO, seguido de processo de separação com membranas, as porcentagens de remoção de flúor foram bastante satisfatórias, para os diferentes tipos de extrato nas diferentes pressões. Inclusive, houve pouca variação nas porcentagens de remoção de flúor para os diferentes extratos, diferentes membranas e diferentes pressões.

Zuo et al (2008) fizeram uma proposta de processo combinado. Os resultados experimentais mostraram que o processo combinado poderia remover o fluoreto de forma eficaz. O processo proposto foi a eletrocoagulação e eletroflotação combinada. O tempo de retenção hidráulica total exigido foi de 30 min. Após o tratamento, a concentração de flúor foi reduzida de 4,0 - 6,0 mg F/L inicial para menor que 1,0 mg F/L. Os autores constataram que a variação do pH pode ser uma variável muito importante que afeta na remoção do flúor significativamente. A faixa de pH ideal é 6,0 - 7,0 a qual não só pode efetivar a desfluoração e ser alcançada, mas também nenhum reajuste

de pH é necessário após o tratamento. Além disso, verificou-se que SO_4^{2-} teve efeito negativo; Ca^{2+} teve efeito positivo, enquanto o Cl^- teve pouco efeito sobre a remoção de flúor. Diante disto, é válido ressaltar que a faixa de pH trabalhada no presente trabalho foi a mesma citada como ideal (entre 6,0 e 7,0).

A Tabela 3 apresenta os resultados de cor e turbidez, após tratamento com extrato de semente de *Moringa oleifera*, seguido de processo de separação por membranas.

Tabela 3. Cor e Turbidez após tratamento sequencial

Pressão (bar)	1		2	
Tipo de Extrato	Cor (units PtCO)	Turbidez (NTU)	Cor (units PtCO)	Turbidez (NTU)
Membrana de 0,005 μm				
Bruto	2	0,62	2	0,62
Filtrado	0	0,43	0	0,43
Membrana de 0,45 μm				
Bruto	1	0,1	1	0,14
Filtrado	0	0,33	0	0,38
Membrana de 4 KDa				
Bruto	1	0,13	1	0,28
Filtrado	0	0,20	0	0,30
Membrana de 5 KDa				
Bruto	1	0,43	2	0,72
Filtrado	0	0,27	0	0,27

A partir dos resultados apresentados na Tabela 3 há a confirmação de que utilizando o tratamento sequencial, além de se obter excelentes resultados de remoção de flúor na água, os parâmetros de cor e turbidez, permanecem dentro dos padrões permitidos pela legislação após o tratamento.

Vale lembrar que o fluxo de permeado é uma variável crítica na determinação da eficiência do processo de micro/ultrafiltração, o qual é desejável a máxima taxa de permeação, com o mínimo de consumo de energia e menor porcentagem de *fouling* possível.

Portanto, a partir dos resultados apresentados nas Tabelas 3 e 4, pode-se verificar que a melhor condição do processo combinado foi utilizando a membrana de 5 KDa, na pressão de 2 bar e extrato filtrado de semente de *Moringa oleifera*.

4 – CONCLUSÃO

Sabendo-se da constante necessidade do aprimoramento das técnicas existentes e desenvolvimento de novas técnicas, decidiu-se estudar o processo de coagulação e combiná-lo com o processo de ultra/microfiltração para a produção de água potável.

Os resultados obtidos demonstraram que o processo proposto produziu uma água fluorada próxima ao padrão de potabilidade, contudo obteve uma alta porcentagem de remoção. De maneira geral, se pode concluir que o processo combinado mostrou-se promissor para a desfluoretação de águas subterrâneas.

Destaca-se que além de contribuir no aspecto ambiental, contribui também no aspecto social, pois ter acesso à água potável está diretamente relacionado à qualidade de vida.

5 - REFERÊNCIAS

ALVARINHO, S. B.; MARTINELLI, J. R. The use of alumina to remove fluorine from water and effluents. *Cerâmica*, São Paulo, v. 46, no. 298, p.104-117, abr./jun. 2000.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard Methods for the Examination for Water and Wastewater**. 19th ed. Washington, D.C., 1995.

BAIRD Colin. *Química Ambiental*. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

FUNDAÇÃO NACIONAL DA SAÚDE. **Manual de construção de poços tubulares profundos**. Brasília, DF, 2000.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de separação com membranas**. Rio de Janeiro: E-papers, 2006.

MACÊDO, J. A. B. de. **Águas e águas**. 2. ed. Belo Horizonte: CRQ-MG, 2004.

NDABIGENGESERE, A. et al. Active agents and mechanism of coagulation of turbid waters using Moringa oleifera. *Water Res.*, New York, v. 29, no. 2, p. 703-710, 1995.

OKUDA, T. et al. Isolation and characterization of coagulant extracted from Moringa oleifera seed by salt solution. *Water Res.*, Oxford, v. 35, no. 2, p. 405-410, Feb. 2001.

PETRUS, J. C. C. **Preparação, modificação e caracterização de membranas assimétricas para clarificação de sucos de frutas**. 1997. Tese (Doutorado)-Unicamp, Campinas, SP, 1997.

ZUO, Q. et al. Combined electrocoagulation and electroflotation for removal of fluoride from drinking water. *Journal of Hazardous Materials*, v. 159, p. 452–457, 2008.