



ISSN: 1984-3151

DESFLUORETAÇÃO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS A PARTIR DA COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO COM COAGULANTE NATURAL DE SEMENTE DE *MORINGA OLEIFERA* LAM

DEFLUORIDATION OF GROUNDWATER FROM THE COAGULATION/FLOCCULATION WITH NATURAL COAGULANT *MORINGA* *OLEIFERA* SEED LAM

Vinicius Masquetti da Conceição¹; Fátima de Jesus Bassetti²; Rosângela Bergamasco³

- 1 Doutorando em Engenharia Hidráulica e Saneamento SHS/USP. Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental - UTFPR. Escola de Engenharia de São Carlos - EESC/USP. São Carlos, SP. viniciusmasquetti@sc.usp.br
- 2 Doutora em Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas, 2002. Professora da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, PR. bassetti@utfpr.edu.br
- 3 Doutora em Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas, 1996. Professora da Universidade Estadual de Maringá. Maringá, PR. rosangela@deq.uem.br

Recebido em: 06/09/2013 - Aprovado em: 27/11/2013 - Disponibilizado em: 30/11/2013

RESUMO: O presente trabalho teve como objetivo avaliar a redução de flúor pelo processo de coagulação/floculação com coagulante natural de semente de *Moringa oleifera* Lam (MO). Os ensaios foram realizados em equipamento "jar test", sendo a MO nas concentrações de 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0 e 5,0 g/L. As amostras de água consistiam em água deionizada fluorada com NaF nas concentrações de 3,0 e 5,0 mg F/L e pH neutro, visando simular águas subterrâneas com problemas de excesso de flúor. O monitoramento do sistema de tratamento proposto foi verificado através das análises de flúor, pH, turbidez, cor aparente e condutividade. Os resultados demonstraram valores de eficiência de redução do flúor, sendo que, para as concentrações iniciais de 3 e 5 mg F/L, os residuais de fluoreto foram de 1,20 e 1,69 mg/L, 60 e 66 % de remoção respectivamente, para a concentração de 5,0 g/L de MO, valores estes dentro e próximos ao valor máximo estabelecido pela Portaria nº 2.914/2011 do MS (1,5 mg F/L) para as águas destinadas ao consumo humano. Os valores de pH final ficaram dentro da faixa de neutralidade, enquanto que, para os valores dos parâmetros de cor, turbidez e condutividade final, houve um aumento proporcional à concentração de MO utilizada. De modo geral, o processo de coagulação/floculação com extratos de MO demonstrou ser como uma boa alternativa para a redução de flúor em águas, tendo-se em vista a utilização de um coagulante natural, biodegradável e responsável pela produção de menor volume de lodo, diferentemente do que é observado com a utilização de coagulantes químicos.

PALAVRAS-CHAVE: Redução de flúor. Água subterrânea. *Moringa oleifera* Lam.

ABSTRACT: The present work had as objective to evaluate the reduction of fluoride contained in excess of water by the process of coagulation/flocculation with natural coagulant *Moringa oleifera* seed Lam (MO). The tests were performed on equipment "jar test", being the MO, used in the form of aqueous extract at concentrations of 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 4.0 and 5.0 g/L. Water samples consisted of deionized water with fluorine with NaF at concentrations of 3.0 and 5.0 mg F/L and pH neutral, aimed at simulating groundwater problems of excess fluoride. The monitoring system proposed treatment was verified through the analysis of fluoride, pH, turbidity, apparent color and conductivity. The results showed good values of fluoride reduction efficiency, and for the initial concentrations of 5 and 3 mg F/L, the residual fluoride were 1.20 and 1.69 mg/L, 60 and 66 % respectively, removal for the concentration of 5.0 g/L of MO, these values within and around the maximum value established by Ordinance N°. 2,914/VMS 2011 (1.5 mg F/L) for the waters intended for human consumption. The final pH values were within the range of neutrality, while for the values of the parameters of colour, turbidity and conductivity end, there has been an increase proportional to the concentration of MO used. Generally speaking, the process of coagulation/flocculation with extracts of MO, proved to be as a good alternative to the reduction of fluoride in water, having in

mind the use of a natural coagulant, biodegradable and responsible for producing lower volume of sludge, unlike what is observed with the use of chemical coagulants.

KEYWORDS: Reduction of fluorine. Groundwater. Moringa oleifera Lam

1 INTRODUÇÃO

A crescente degradação dos corpos d'águas superficiais, desencadeada pela intensificação das atividades antrópicas e pelos processos erosivos de carreamento de diversos compostos presentes no solo, tem ocasionado uma drástica redução na qualidade das águas superficiais nos últimos anos, elevando a captação de águas subterrâneas para o abastecimento. Em muitas regiões, as águas subterrâneas podem conter elevados níveis de substâncias naturais que limitam o seu uso como, por exemplo, quando a água do mar invade um aquífero (STRUCKMEIER; RUBIN; JONES, 2007).

Neste contexto, existem relatos de um número significativo de países e de diversos estados brasileiros, como o Paraná, São Paulo, Rio Grande do Sul, Minas Gerais, entre outros, que apresentam águas subterrâneas com excesso de flúor acima dos padrões estabelecidos pela Portaria nº 2.914/2011 do Ministério da Saúde (MS) (1,5 mg F/L) para a água destinada ao consumo humano, impedindo que essa seja utilizada sem tratamento prévio (PIRES, 2001).

A contaminação por flúor pode ocorrer por fatores naturais em águas subterrâneas e também pode ser gerada pela atividade humana nas indústrias de alumínio, no processo de eletrólise ígnea da alumina, nas indústrias metalúrgicas, de fertilizantes e cerâmicas, no setor nuclear, entre outros (ALVARINHO; MARTINELLI, 2000).

O consumo de águas com excesso de flúor pode resultar em diversos problemas de saúde pública, tais como fluorose dentária ou esquelética, moléstia que promove mudanças nos dentes e/ou ossos, além de ossificação de tendões e ligamentos.

Os processos de remoção de elevadas concentrações de fluoretos em águas são normalmente denominados desfluoretação, defluoretação, desfluoração ou, simplesmente, redução de fluoretos. Entre as tecnologias mais atuais empregadas na desfluoretação de águas, tem-se destacado a adsorção, através da utilização de diferentes materiais adsorventes (alumina ativada, bauxita, óxido de zircônio, hidróxido de titânio, cerâmica granulada, pérolas de quitosana, entre outros), a eletrocoagulação, eletroflotação e os processos de separação por membranas, por meio das configurações de osmose reversa, nanofiltração, diálise e eletro-diálise.

Essas tecnologias apresentam resultados satisfatórios na desfluoretação de águas destinadas ao consumo. No entanto, em muitos casos, não se aplicam a regiões pouco desenvolvidas em decorrência dos custos de investimento e/ou dificuldade de obtenção de matéria-prima barata (como os adsorventes), sendo necessária a adoção de alternativas simplificadas e econômicas (CONCEIÇÃO; FREIRE; CARVALHO, 2013).

O processo convencional de coagulação seguido por floculação é uma alternativa simplificada e de baixo custo, que apresenta boa eficiência na remoção de diversos compostos presentes nas águas de abastecimento. A finalidade da coagulação e floculação é transformar as impurezas que se encontram em suspensão fina, em estado coloidal ou em solução, bactérias, protozoários ou plâncton em partículas maiores (flocos) para que possam ser removidas por sedimentação e/ou filtração ou, em alguns casos, por flotação.

Entre os principais agentes coagulantes utilizados atualmente nas estações de tratamento de águas, tem-se o sulfato de alumínio, cloreto férrico, sulfato ferroso, sulfato férrico, policloreto de alumínio, polímeros catiônicos, entre outros. No entanto, tem-se verificado, nos últimos anos, a busca por coagulantes naturais com características próximas aos produtos químicos empregados no processo de coagulação/floculação para o tratamento de água e efluentes.

Os coagulantes naturais apresentam várias vantagens em relação aos coagulantes químicos, pois são biodegradáveis, não tóxicos e ainda produzem lodo em menor quantidade e com menores teores de metais quando comparados aos coagulantes químicos (MADRONA *et al.*, 2010).

Moringa oleifera Lam é uma árvore pertencente à família das *Moringaceae*, nativas da Índia e amplamente cultivadas nos trópicos (KARADI *et al.*, 2006). Possui capacidade de crescimento rápido, sendo capaz de sobreviver em solos pobres e em longos períodos de seca, requerendo o mínimo de atenção (MCCONACHIE *et al.*, 1999).

Segundo Ndabigengesere e Narasiah (1996), as sementes de *Moringa oleifera* Lam (MO) são uma alternativa viável de agente coagulante em substituição aos sais de alumínio, utilizados no tratamento de água. Comparadas com o alumínio, essas sementes não alteram significativamente o pH e a alcalinidade da água após o tratamento e não causam problemas de corrosão.

Nesse sentido, no presente trabalho, foi investigado o processo de coagulação/floculação utilizando extratos de sementes de *Moringa oleifera* Lam como agente coagulante natural na redução do excesso de flúor em águas, adequando-as aos padrões de potabilidade estabelecidos pela Portaria nº 2.914 de dezembro de 2011 do Ministério da Saúde.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras de águas utilizadas nos ensaios foram preparadas em laboratório com excesso de flúor, visando simular águas subterrâneas com tais problemas. O sal utilizado para fluorar a água proveniente de osmose reversa foi o NaF.

A Figura 1 apresenta o fluxograma da metodologia utilizada no trabalho para a redução de flúor em água sintética fluorada.

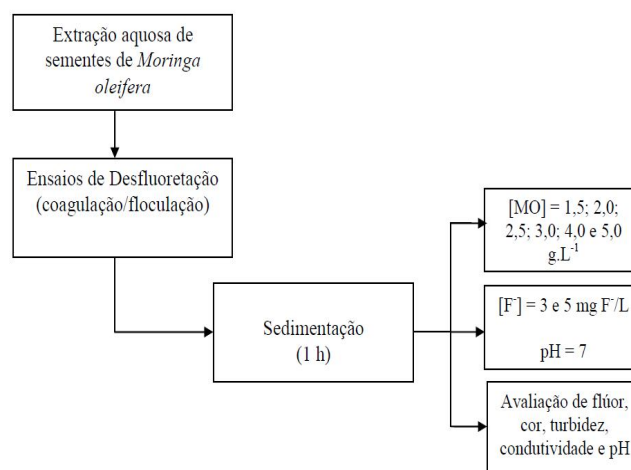


Figura 1 - Fluxograma da metodologia empregada no estudo para redução de flúor em águas.

Inicialmente foi preparada uma solução padrão de 1000 mg/L de fluoreto, pesando-se 2,210 g de NaF e diluindo para 1 L com água deionizada e, a partir desta, foram realizadas diluições para as concentrações iniciais desejadas. As concentrações iniciais de fluoreto investigadas foram de 3 e 5 mg/L.

A solução coagulante de MO foi preparada e utilizada no mesmo dia. Foram pesados 5 g de sementes descascadas provenientes do Campus da Universidade Federal de Sergipe, em Aracajú, que foram trituradas e adicionados a 0,1 L de água destilada, correspondendo a uma concentração de 50 g/L. Posteriormente, a solução foi agitada durante 60 minutos e filtrada a vácuo. A partir da solução

coagulante padrão de 50 g/L, foram pipetados volumes correspondentes às dosagens investigadas (1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0 e 5,0 g/L).

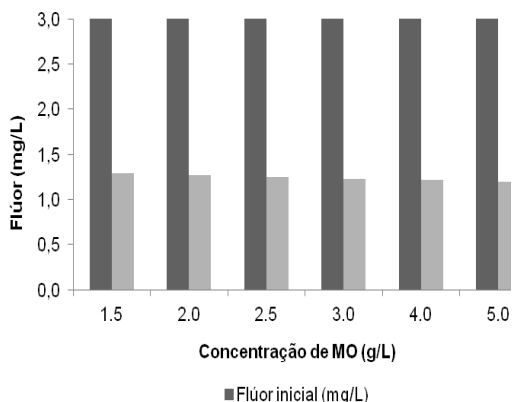
Os ensaios de coagulação/floculação foram realizados em equipamento *jar test* e consistiram em submeter 0,2 L de amostras de água fluorada em béqueres de 0,6 L para cada dosagem de coagulante de MO investigada. As condições operacionais do processo foram: gradiente de mistura rápida (GMR) de 120 s^{-1} , tempo de coagulação (TC) de 3 minutos, gradiente de mistura lenta (GML), 20 s^{-1} , tempo de floculação (TF) de 15 minutos e tempo de sedimentação (TS) de 60 minutos (MADRONA, 2010).

Antes e após os ensaios de coagulação/floculação, foram realizadas leituras de flúor, turbidez, cor, condutividade e pH. Para a leitura de flúor utilizou-se

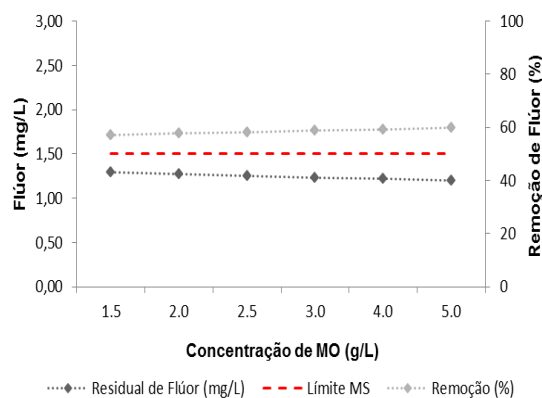
um eletrodo de íon seletivo (ISE). A turbidez foi determinada a partir de um turbidímetro da marca HACH, enquanto que, para a leitura de cor aparente, utilizou-se um espectrofotômetro HACH. A determinação da condutividade foi verificada por meio de um condutímetro Digimed, modelo DM-3.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

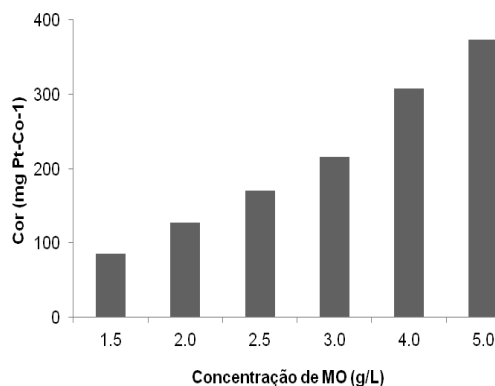
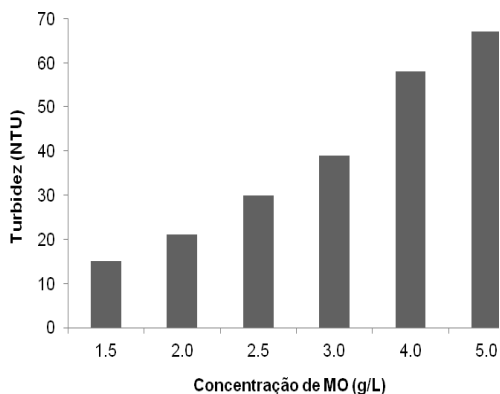
Os resultados encontrados para o residual de flúor, eficiência de remoção, turbidez, cor, condutividade e pH obtidos nos ensaios de coagulação/floculação/sedimentação com água sintética fluorada para a concentração inicial de 3 mg F/L e pH 7 estão apresentados na Figura 2.



(a)



(b)



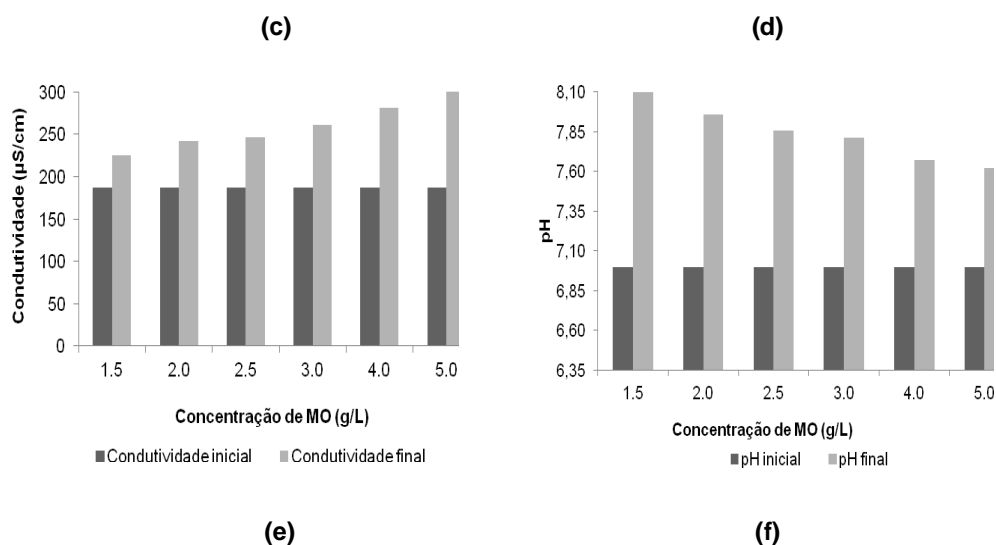


Figura 2 - Valores de residual de flúor (a), remoção de flúor (b), turbidez (c), cor aparente (d), condutividade (e) e pH (f) obtidos nos ensaios de coagulação/floculação/sedimentação com extrato filtrado de sementes de *Moringa oleifera* para a concentração inicial de 3 mg F/L e pH 7.

Analisando os dados constantes na Figura 2, observa-se que houve significativa redução do flúor após os ensaios de coagulação/floculação/sedimentação utilizando extrato aquoso de MO como agente coagulante. Os residuais de fluoreto (Figura 2a), obtidos para as concentrações de 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0 e 5,0 g/L de extratos de MO, a partir da concentração inicial de 3 mg F/L, foram da ordem de 1,29; 1,27; 1,25; 1,23; 1,22 e 1,20 mg/L, respectivamente, sendo que todos os valores encontram-se abaixo do limite máximo de 1,5 mg F/L, estabelecido pela Portaria 2.914/2011 do MS para águas destinadas ao consumo humano.

Os valores de porcentagem de remoção de flúor obtidos (Figura 2b) foram de 57, 58, 58, 59, 59 e 60 %, respectivamente, para as concentrações de 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0 e 5,0 g/L de MO, demonstrando valores praticamente iguais de remoção, então podendo-se dizer que a concentração de coagulante utilizada na redução de flúor neste caso não foi significativa.

De acordo com Alchera *et al.* (1989), que estudaram a utilização de alumina ativada na desfluoretação de

água, o processo de coagulação utilizando sulfato de alumínio apresentou um consumo de cerca de 350 mg/L do composto para se obter redução do teor de fluoreto de 3,5 mg/L para 1,0 mg/L.

Nesse sentido, verifica-se que são necessárias altas dosagens de produtos químicos na desfluoretação de águas para a produção de residuais de flúor de acordo com o limite estabelecido pelo MS. Além do grande consumo exigido, sendo em muitos casos a sua adoção inviável economicamente, os coagulantes químicos são responsáveis pela geração de grande volume de lodo químico.

Silva *et al.* (2006) obtiveram residuais de fluoreto superiores aos encontrados aqui, da ordem de 1,5; 1,5; 1,4 e 1,0 mg F/L para as concentrações iniciais de 1,25; 2,5; 6,25 e 12,5 g/L de extratos de MO, valores esses de solução coagulante também maiores.

Ainda conforme observado nas Figuras 2 (c) e 2 (d), houve aumento da turbidez e cor aparente finais após o processo de coagulação/floculação, proporcional ao aumento da concentração de MO. Os valores para turbidez final variaram de 15 a 67 NTU para as

concentrações de 1,5 e 5,0 g/L de MO, enquanto para a cor aparente os valores foram da ordem de 86 a 373 mg Pt-Co, respectivamente.

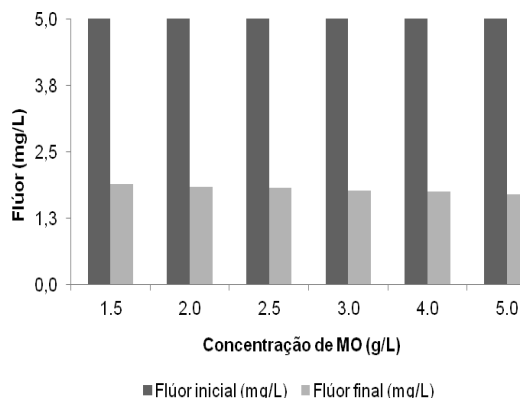
Pode-se deduzir que o incremento de cor e turbidez na água final após a utilização de extrato aquoso de MO deva-se ao aumento de matéria orgânica

dissolvida contida na polpa das sementes, necessitando-se, assim, de uma posterior etapa de filtração para remoção desses parâmetros.

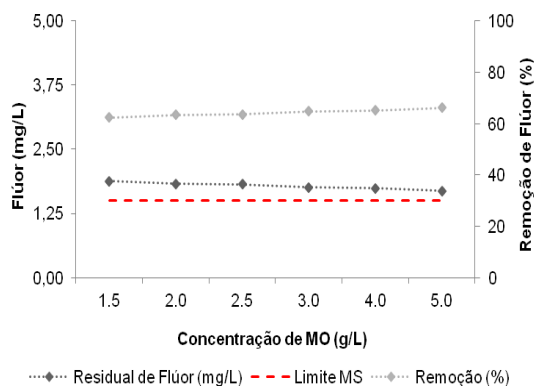
A condutividade média da água sintética bruta foi de 186,7 $\mu\text{S}/\text{cm}$, sofrendo ligeiro aumento após os ensaios de coagulação/floculação em decorrência do aumento de compostos iônicos presentes no extrato de sementes de MO, da ordem de 225 a 300 $\mu\text{S}/\text{cm}$ para a menor e maior concentração de MO (1,5 e 5,0 g/L), respectivamente, conforme observado na Figura 2 (e).

Os valores de pH final obtidos (Figura 2 f) variaram em torno de 8,11 para a concentração de 1,5 g/L de MO e 7,62 para a concentração de 5,0 g/L, demonstrando a boa capacidade tamponante dos extratos de MO na manutenção do pH dentro da faixa de neutralidade, não exigindo correção de pH após o tratamento.

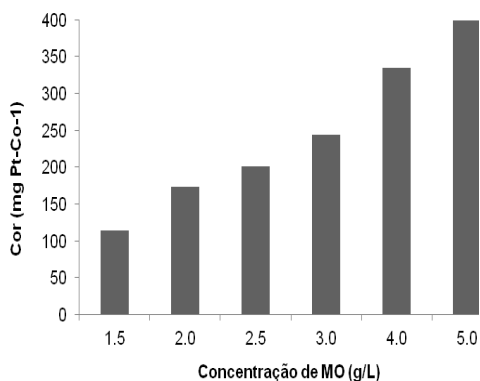
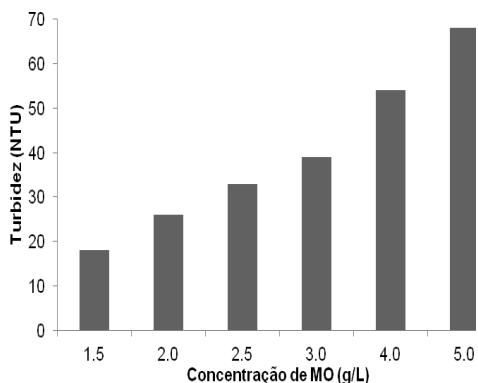
Na Figura 3 são apresentados os resultados obtidos para o residual de flúor, eficiência de remoção, turbidez, cor, condutividade e pH nos ensaios de coagulação/floculação/sedimentação com água sintética fluorada para a concentração inicial de 5 mg F/L e pH 7.



(a)



(b)



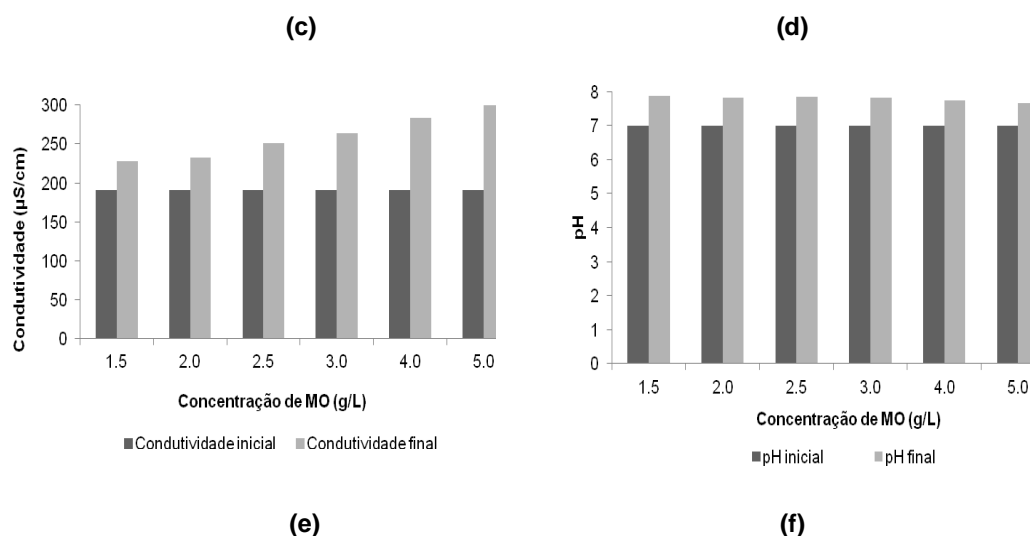


Figura 3 - Valores de residual de flúor (a), remoção de flúor (b), turbidez (c), cor aparente (d), condutividade (e) e pH (f) obtidos nos ensaios de coagulação/floculação/sedimentação com extrato filtrado de sementes de *Moringa oleifera* para a concentração inicial de 5 mg F/L e pH 7.

A partir dos dados constantes na Figura 3 (a), pode-se observar que houve também significativa redução do flúor para a concentração inicial de 5 mg F/L, sendo obtidos os residuais de fluoreto de 1,88; 1,83; 1,82; 1,76; 1,74; 1,69 mg/L para as concentrações de 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 4.0 e 5.0 g/L de extratos de semente de MO, respectivamente.

Verificou-se que os residuais de flúor obtidos para a concentração inicial de 5 mg F/L encontram-se próximos ao limite máximo estabelecido pela Portaria 2.914/2011 do MS, conforme observado na Figura 3 (b), necessitando, neste caso, de uma posterior etapa de pós-tratamento, ou mesmo uma prévia diluição dessas águas com excesso de flúor com águas provenientes de abastecimento.

Os valores de porcentagem de remoção de flúor obtidos foram maiores do que os encontrados para o ensaio de 3 mg F/L, sendo da ordem de 62, 63, 64, 65, 65 e 66 %, respectivamente, para as concentrações de 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0 e 5,0 g/L de MO, demonstrando também valores próximos de porcentagem de remoção.

No trabalho apresentado por Bazanella (2010), os residuais de flúor obtidos a partir da concentração inicial de 5 mg F/L foram de 1,55 e 1,02 mg F/L para as concentrações de 12,5 e 25,0 g/L de extratos de MO. Observa-se que a autora obteve resultados satisfatórios na redução de flúor, no entanto as dosagens iniciais de solução coagulante utilizadas são maiores e mais concentradas do que as adotadas neste trabalho.

Os valores de turbidez final obtidos para a concentração de inicial de 5 mg F/L (Figura 3 c) ficaram próximos aos encontrados para a concentração de 3 mg F/L, cerca de 18 e 68 NTU para as concentrações de 1,5 e 5,0 g/L de MO, respectivamente.

Para a cor aparente Figura 3 (d), houve significativo crescimento proporcional ao aumento da concentração de MO utilizada. Os valores de cor foram de 114, 174, 201, 244, 335 e 399 mg Pt-Co, para as concentrações de 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0 e 5,0 g/L⁻¹ de MO.

A condutividade média obtida para a água sintética bruta foi de 191,4 µS/cm, sofrendo ligeiro aumento

após os ensaios de coagulação/floculação/sedimentação da ordem de 228 a 301 $\mu\text{S}/\text{cm}$ para a menor e maior concentração de MO (1,5 e 5,0 g/L), respectivamente, conforme observado na Figura 3 (e), valores estes também próximos aos obtidos no ensaio com 3 mg F/L.

Quanto aos valores de pH final (Figura 3 f), não houve aumento ou redução significativa, ficando todos os valores dentro da faixa de neutralidade, variando em torno de 7,67 a 7,86 para as concentrações de 1,5 e 5,0 g/L de MO, respectivamente.

4 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos a partir dos ensaios de coagulação/floculação/sedimentação demonstraram bons valores de eficiência para o tratamento proposto, sendo que, para a concentração inicial de flúor de 3 mg F/L, os residuais de fluoreto foram da ordem 1,29; 1,27; 1,25; 1,23; 1,22 e 1,20 mg F/L, para as concentrações de 1,5, 2,0; 2,5; 3,0; 4,0 e 5,0 g/L de MO, verificando, no entanto, que todos os valores estão de acordo com o valor máximo estabelecido pela Portaria nº 2.914/2011 do Ministério da Saúde, que regulamenta o limite de 1,5 mg F/L.

Observou-se também que, para os ensaios utilizando a concentração inicial de fluoreto de 5 mg/L, os residuais obtidos para todas as concentrações de MO ficaram próximos ao padrão de potabilidade, oscilando

entre 1,69 a 1,88 mg F/L, necessitando, neste caso, de uma posterior etapa de pós-tratamento, ou mesmo uma prévia diluição dessas águas com excesso de flúor com águas provenientes de abastecimento.

Houve um aumento significativo da cor aparente e turbidez da água para ambas as concentrações de flúor investigadas após os ensaios, demonstrando a necessidade da adoção de uma etapa de pós-tratamento para remoção desses parâmetros.

Os valores de condutividade final da água sintética fluorada sofreram ligeiro aumento proporcional à concentração de coagulante, após os ensaios de coagulação/floculação, em decorrência do aumento de compostos iônicos presentes no extrato de sementes de MO.

O pH final das amostras ficou dentro da faixa de neutralidade, demonstrando a boa capacidade tamponante dos extratos de MO na manutenção do pH, não exigindo, neste caso, uma posterior etapa de correção após o tratamento.

De modo geral, o processo de coagulação/floculação com extratos de MO apresentou-se como uma boa alternativa para a redução do excesso de flúor em águas, tendo-se em vista a utilização de um coagulante natural, biodegradável e responsável pela produção de menor volume de lodo, diferentemente do que é observado com a utilização de coagulantes químicos.

REFERÊNCIAS

ALCHERA, J. R. *et al.* Alumina ativada para a desfluoretação das águas. **Revista DAE**, São Paulo, v. 47, n. 148, p. 59-70, 1987.

ALVARINHO, S. B.; MARTINELLI, J. R. Utilização de alumina para a remoção de fluoretos em águas e efluentes. **Cerâmica**, vol.46 – nº 298, São Paulo, 2000.

BAZANELLA, G. C. S. **Processo de desfluoretação de águas subterrâneas a partir do uso de**

coagulantes naturais e do processo de separação por membranas. 82 f. (Dissertação Mestrado) Programa de Pós-graduação em engenharia química, Universidade Estadual de Maringá - UEM. Maringá, 2010.

BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE: Portaria nº 2.914, de 14 de dezembro de 2011. **Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade.** Brasília, 2011.

- CONCEIÇÃO, V.; FREIRE, F. B.; CARVALHO, K. Q. Treatment of textile effluent containing indigo blue dye by a UASB reactor coupled with pottery clay adsorption. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 35, n. 1, p. 53-58, 2013.
- KARADI, R. V. *et al.* (2006) Effect of *Moringa oleifera* Lam. root-wood on ethylene glycol induced urolithiasis in rats. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 105, p. 306-311.
- MADRONA, G. S. *et al.* Study of the effect of saline solution on the extraction of the *Moringa oleifera* seed's active component for water treatment. **Water, Air and Soil Pollution**. 211:409–415. 2010
- MCCONACHIE, G. L. *et al.* Field trials of appropriate hydraulic flocculation processes. **Water Research**, v. 33, n. 6, p. 1425-1434. (1999)
- NDABIGENGESERE A., NARASIAH, S. K., Influence of Operating Parameters on Turbidity Removal by Coagulation with *Moringa oleifera* Seeds, **Environmental Technology**. 17:1103-1112. 1996
- PIRES, M. B. O. Fluorose dentária endêmica: revisão de literatura. **Unimontes Científica**. Montes Claros, v.2, n.2, set/2001.
- SILVA, G. F. *et al.* **Potencialidades da Moringa Oleifera Lam.** 1. ed. Sergipe, CE. São Cristóvão: Polyart, 2011. v. 1. 422 p. ISBN 8578221559.
- SILVA, C. A. *et al.* Uso da *Moringa oleifera* para remoção de flúor em águas. **Revista Analytica**, São Paulo, n. 21, p. 72-75, fev./mar. 2006.
- STRUCKMEIER, W.; RUBIN, Y.; JONES, J. A. A. **Água subterrânea - reservatório para um planeta com sede?** Comissão Nacional da UNESCO, 2007. Disponível em: www.yearofplanetearth.org, acessado em: 10 mar. 2010.