

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL**

VINICIUS MASQUETTI DA CONCEIÇÃO

**AVALIAÇÃO DA DESFLUORETAÇÃO DE ÁGUAS COM COAGULANTE DE  
*Moringa oleifera* LAM E DO PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS**

DISSERTAÇÃO

CURITIBA

2012

VINICIUS MASQUETTI DA CONCEIÇÃO

**AVALIAÇÃO DA DESFLUORETAÇÃO DE ÁGUAS COM COAGULANTE DE  
*Moringa oleifera* LAM E DO PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental - Área de Concentração: Controle e Monitoramento Ambiental.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Rosângela Bergamasco

Co-orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Fátima de Jesus Bassetti

CURITIBA

2012

---

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

---

C744 Conceição, Vinicius Masquetti da  
Avaliação da desfluoretação de águas com coagulante de *Moringa oleifera* Lam e do processo de separação por membranas / Vinicius Masquetti da Conceição. — 2012. xi, 122 f. : il. ; 30 cm

Orientadora: Rosangela Bergamasco.

Coorientadora: Fátima de Jesus Bassetti.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Curitiba, 2012.

Bibliografia: f. 107-118.

1. Águas subterrâneas. 2. Água – Fluoretação. 3. Água – Purificação – Coagulação. 4. Água – Purificação – Flocculação. 5. Moringa oleifera. 6. Filtração por membranas. 7. Tecnologia ambiental – Dissertações. I. Bergamasco, Rosangela, orient. II. Bassetti, Fátima de Jesus, coorient. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental. IV. Título.

CDD (22. ed.) 363.7

---

Biblioteca Central da UTFPR, Campus Curitiba

## TERMO DE APROVAÇÃO

VINÍCIUS MASQUETTI DA CONCEIÇÃO

### **AVALIAÇÃO DA DESFLUORETAÇÃO DE ÁGUAS COM COAGULANTE DE MORINGA OLEIFERA LAM E DO PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS**

Dissertação aprovada como requisito para a obtenção do grau de mestre no programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, pela seguinte banca examinadora:

Orientadora:

---

Profa. Dra. Rosângela Bergamasco  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR

Membro:

---

Prof. Dr. Flávio Bentes Freire  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR

Membro:

---

Prof. Dr. Thomaz Aurélio Pagioro  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR

Curitiba, 04 de julho de 2012

*Aos meus pais Ana e Pedro e,  
aos meus irmãos Laisa e  
Alexandre, a quem eu amo  
tanto, e que sempre estiveram  
ao meu lado me apoiando e  
aconselhando nos momentos  
em que mais precisei.  
Agradeço e dedico.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a **Deus** pela minha vida e por toda força concedida nos momentos de dificuldades e atribulações, pois sempre esteve ao meu lado me apoiando.

Agradeço aos meus pais **Ana e Pedro**, os quais eu amo com todas as minhas forças, por terem me dado a vida, me ensinado a ser quem eu sou, e por todo apoio para chegar até aqui e continuar seguindo em frente.

Aos meus irmãos, **Laisa e Alexandre**, meus grandes e eternos amigos e a quem eu amo tanto.

A toda a minha família, pelo encorajamento, solidariedade e força no decorrer do mestrado.

A professora **Rosângela**, obrigado pelo apoio e confiança no decorrer do desenvolvimento do trabalho, muito obrigado por toda orientação e estímulo para a realização deste trabalho.

A professora **Fátima** minha co-orientadora, obrigado pela sua amizade, pelas dicas e informações valiosas prestadas no decorrer da pesquisa e por todo apoio concedido.

Aos alunos de iniciação científica **Jean, Jéssica, João e Lucas**, obrigado pela ajuda indispensável na realização dos ensaios experimentais do trabalho, pela amizade e por todos os momentos no LGCPA.

Ao professor **Flávio Bentes Freire** por toda amizade, apoio e confiança a mim repassada na construção da minha carreira acadêmica.

À **Gleicielle** e ao **Fernando**, obrigado pelas informações prestadas sobre a realização dos ensaios no módulo de filtração com membranas.

Aos meus grandes amigos **Luiz, Francielle, Martioli, Adelson e Maykon**, obrigado por sua amizade, por todos os momentos de risadas e tristezas que passamos juntos e, por toda força nos momentos de fraqueza.

Ao pessoal do DEQ/UEM em especial a **Franciele, Renata, Letícia, Flávia, Milene e Mariana**, obrigado pela amizade e pelo apoio.

A todos os meus amigos e professores do PPGCTA, pela grande amizade e por todo incentivo.

Ao meu amigo **Pedro** pelo fornecimento das amostras de água subterrânea.

A CAPES, pelo incentivo à pesquisa.

O Senhor é meu pastor; nada me faltará.  
Deitar-me em faz em pastos verdejantes;  
guia-me mensamente a águas tranquilas.

Refrigera a minha alma; guia-me nas  
veredas da justiça por amor do seu nome.

Ainda que eu ande pelo vale da sombra da  
morte, não temerei mal algum, porque tu  
estás comigo; a tua vara e o teu cajado me  
consolam.

Preparas uma mesa perante mim na  
presença dos meus inimigos; unges com  
óleo a minha cabeça, o meu cálice  
transborda.

Certamente que a bondade e a misericórdia  
me seguirão todos os dias da minha vida, e  
habitarei na casa do Senhor por longos  
dias.

(Salmo 23)

## RESUMO

CONCEIÇÃO, V.M. Avaliação da desfluoretação de águas com coagulante de *Moringa oleifera* Lam e do processo de separação por membranas. 2012. 133 f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2012.

O consumo de águas com alto teor de flúor pode resultar em fluorose dental ou esquelética, além de outros malefícios para a saúde pública. Neste sentido, o presente trabalho avaliou o processo de redução de flúor contido em excesso em água sintética e subterrânea fluorada a partir do processo de coagulação/floculação/sedimentação (C/F/S) com extrato aquoso de *Moringa oleifera* Lam e, do processo combinado com filtração por membranas. Os ensaios de C/F/S foram realizados em equipamento “jar test”, sendo a *Moringa*, utilizada na forma de extrato aquoso em diferentes concentrações. As amostras de água sintética e subterrânea foram fluoradas com fluoreto de sódio (NaF) nas concentrações de 3,0; 5,0; 7,5 e 10,0 mg F<sup>-</sup>/L e, variando-se o pH entre 3, 7 e 9. Os ensaios combinados com membranas de microfiltração e ultrafiltração, utilizando-se pressões de 1 e 2 bar, consistiram em submeter amostras de água sintética fluorada na concentração inicial de 5,0 mg F<sup>-</sup>/L, concentração de *Moringa* de 5 g/L e, pH7 ao processo de C/F/S, seguido da passagem pelo módulo de micro-ultrafiltração. O monitoramento do sistema de tratamento proposto, foi verificado por meio das análises de cor aparente, turbidez, pH, condutividade e flúor, antes e após os ensaios. Os resultados demonstraram bons valores de eficiência para o tratamento proposto de C/F/S, sendo que, para a concentração inicial de flúor de 3,0 mg F<sup>-</sup>/L todos os residuais de flúor tanto para a água sintética como para a água subterrânea fluorada, ficaram abaixo do valor máximo estabelecido pela Portaria nº 2.914/2011 do Ministério da Saúde que estabelece o limite de 1,5 mg F<sup>-</sup>/L. Os demais residuais provenientes das concentrações de 5,0; 7,5 e 10,0 mg F<sup>-</sup>/L, ficaram ligeiramente acima da legislação. Os valores de pH final ficaram dentro da faixa de neutralidade. Em relação aos parâmetros cor, turbidez e condutividade final, houve um ligeiro aumento dos valores, sendo indicado uma posterior etapa de pós-tratamento, como a adoção de filtração. Para o processo combinado, obteve-se bons resultados de redução de flúor, cor e turbidez da ordem de 83,0 %, 96,0 % e 98,0 %, respectivamente, para a membrana de 5 kDa utilizando pressão de 2 bar. De modo geral, os processos de tratamento propostos utilizando extrato de sementes de *Moringa oleifera* Lam, demonstraram-se como uma boa alternativa para a redução do excesso de flúor em águas, tendo-se em vista a utilização de um agente coagulante natural, biodegradável e responsável pela geração de um menor volume de lodo, diferentemente do que é observado com a utilização de coagulantes químicos.

**Palavras-chave:** Águas subterrâneas. Desfluoretação. Coagulação/floculação/sedimentação. *Moringa oleifera* Lam. Separação por membranas.



## ABSTRACT

CONCEIÇÃO, V.M. Avaliação da desfluoretação de águas com coagulante de *Moringa oleifera* Lam e do processo de separação por membranas. 2012. 133 f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2012.

The consumption of water with high fluoride levels may result in dental or skeletal fluorosis, and other hazards to public health. In this sense, the present study evaluated the process of reducing excess fluoride contained in fluoridated synthetic water and groundwater from the coagulation/ flocculation/sedimentation (C/F/S) with aqueous extract of *Moringa oleifera* Lam, and the process combined with membrane filtration. Assays C/F/S were performed in "jar test", and *Moringa*, used in the aqueous extract at different concentrations. Water samples were fluorinated and ground synthetic sodium fluoride (NaF) at concentrations of 3.0, 5.0, 7.5 and 10.0 mg F<sup>-</sup>/L, varying the pH between 3, 7 and 9. Tests combined with microfiltration and ultrafiltration membranes, using pressures of 1 bar and 2, consisting in subjecting samples of fluorinated synthetic water initial concentration of 5.0 mg F<sup>-</sup>/L, *Moringa* concentration of 5 g/L and , pH7 to process C/F/S, followed by passage through micro-ultrafiltration module. The monitoring system proposed treatment was assessed through analyzes of apparent color, turbidity, pH, conductivity and fluoride before and after the tests. The results showed good efficiency values proposed for the treatment of C/F/S, and so the initial concentration of 3.0 mg/L of fluoride all residual to both the synthetic water as the water Fluorinated underground, were below the maximum established by Ordinance nº 2.914/2011 the Ministry of Health establishing the limit of 1.5 mg F<sup>-</sup>/L. The remaining residual concentration of from 5.0: 7.5 and 10.0 mg F<sup>-</sup>/L, were slightly above the law. The final pH values were within the range of neutrality. The parameters color, turbidity and conductivity end there was a slight increase in values, and a subsequent step indicated post-treatment such as the adoption of filtration. To the combined process, good results were obtained reduction fluorine, color and turbidity of the order of 83.0%, 96.0% and 98.0% respectively for the 5 kDa membrane using pressure of 2 bar. Generally, treatment processes proposed using seed extract *Moringa oleifera* Lam, proved to be a good alternative to the reduction of excess of fluorine in water, with a view to the use of a coagulating agent natural, biodegradable and the generation of smaller volumes of sludge, unlike what is observed with the use of chemical coagulants.

**Keywords:** Groundwater. Defluoridation. Coagulation/flocculation/sedimentation. *Moringa oleifera* Lam. Membrane separation.

## LISTA DE FIGURAS

<b>FIGURA 1</b> - Elementos de um sistema de águas subterrâneas.....	7
<b>FIGURA 2</b> - Tipos de poços para captação de águas subterrâneas.....	9
<b>FIGURA 3</b> - Poluição pontual e poluição difusa das águas.....	12
<b>FIGURA 4</b> - Processos comuns de poluição da água subterrânea .....	14
<b>FIGURA 5</b> - Casos de fluorose dentária leve e aguda .....	21
<b>FIGURA 6</b> - Menino Indiano apresentando sinais grave de fluorose esquelética	22
<b>FIGURA 7</b> - Países com fluorose endêmica devido ao excesso de flúor na água potável.....	23
<b>FIGURA 8</b> - Árvore, vagem, flores e sementes da <i>Moringa oleifera</i> Lam .....	31
<b>FIGURA 9</b> - Representação esquemática de duas fases separadas por uma membrana .....	36
<b>FIGURA 10</b> - Representação esquemática dos modos de filtração: filtração convencional e filtração tangencial .....	39
<b>FIGURA 11</b> - Fluxograma da metodologia empregada no estudo .....	48
<b>FIGURA 12</b> - Preparação da solução coagulante padrão de <i>Moringa oleifera</i> ....	50
<b>FIGURA 13</b> – Poço tubular profundo de captação da água subterrânea .....	51
<b>FIGURA 14</b> - Equipamento de Jar test utilizado nos ensaios de coagulação/floculação/sedimentação.....	52
<b>FIGURA 15</b> - Módulo experimental de micro-ultrafiltração utilizado no processo combinado .....	54
<b>FIGURA 16</b> - Eletrodo seletivo de íon fluoreto utilizado para leitura de flúor .....	58
<b>FIGURA 17</b> - Residual de flúor obtido nos ensaios de coagulação/floculação para a concentração inicial de 3,0 (a); 5,0 (b); 7,5 (c) e 10 (d) mg F <sup>-</sup> /L e os diferentes pH analisados (3, 7 e 9).....	60
<b>FIGURA 18</b> - Gráficos de Pareto para a variável resposta flúor para a água fluorada com pH 3 (a), pH 7 (b) e pH 9 (c) .....	70
<b>FIGURA 19</b> - Superfície de resposta para a variável remoção de flúor pH 3.....	72
<b>FIGURA 20</b> - Superfície de resposta para a variável remoção de flúor pH 7.....	72
<b>FIGURA 21</b> - Superfície de resposta para a variável remoção de flúor pH 9.....	73
<b>FIGURA 22</b> - Valores de turbidez, cor aparente, condutividade e pH obtidos após os ensaios de coagulação/floculação/sedimentação para cada concentração inicial de flúor e pH 3.....	76

<b>FIGURA 23</b> - Valores de turbidez, cor aparente, condutividade e pH obtidos após os ensaios de coagulação/floculação/sedimentação para cada concentração inicial de flúor e pH 7.....	79
<b>FIGURA 24</b> - Valores de turbidez, cor aparente, condutividade e pH obtidos após os ensaios de coagulação/floculação/sedimentação para cada concentração inicial de flúor e pH 9.....	82
<b>FIGURA 25</b> - Residual de flúor obtido nos ensaios de coagulação/floculação/sedimentação com água subterrânea fluorada para as concentrações iniciais de 3,0 (a); 5,0 (b); 7,5 (c) e 10 (d) mg F <sup>-</sup> /L..	86
<b>FIGURA 26</b> - Valores de cor aparente obtidos após os ensaios com água subterrânea fluorada .....	88
<b>FIGURA 27</b> - Valores de turbidez obtidos após os ensaios com água subterrânea fluorada .....	88
<b>FIGURA 28</b> - Valores de pH obtidos após os ensaios com água subterrânea fluorada .....	89
<b>FIGURA 29</b> - Residual e eficiência de remoção de flúor após tratamento combinado de coagulação/floculação/sedimentação/microfiltração com membrana de 0,45 µm e pressões de 1 e 2 bar .....	91
<b>FIGURA 30</b> - Fluxo de permeado em função do tempo de operação para membrana de 0,45 µm empregando a pressões de 1 e 2 bar e o <i>fouling</i> calculado.....	95
<b>FIGURA 31</b> - Residual e eficiência de remoção do flúor após tratamento combinado de coagulação/floculação/sedimentação/ultrafiltração com membrana de 5 kDa e pressões de 1 e 2 bar.....	97
<b>FIGURA 32</b> - Fluxo de permeado em função do tempo de operação para a membrana de 5 kDa empregando as pressões de 1 e 2 bar e o <i>fouling</i> calculado.....	101

## LISTA DE TABELAS

<b>TABELA 1</b> - Classificação dos problemas de qualidade da água subterrânea....	14
<b>TABELA 2</b> - Membranas utilizadas para o tratamento de água e esgoto .....	37
<b>TABELA 3</b> - Condições operacionais utilizado nos ensaios de coagulação/floculação/sedimentação .....	52
<b>TABELA 4</b> - Características das membranas utilizadas no processo combinado.....	55
<b>TABELA 5</b> - Parâmetros técnicos para leitura em EAA e cromatógrafo de íons...58	
<b>TABELA 6</b> - Características operacionais do eletrodo seletivo de íon fluoreto....	59
<b>TABELA 7</b> - Comparação entre a remoção de flúor empregando MO Lam e outros processos de tratamento encontrados na literatura.....	66
<b>TABELA 8</b> - Matriz com resultados das porcentagens de remoção de flúor para água fluorada de pH 3, a partir da análise das variáveis independentes concentração inicial de flúor e extratos de MO. ....	67
<b>TABELA 9</b> - Matriz com resultados das porcentagens de remoção de flúor para água fluorada de pH 7, a partir da análise das variáveis independentes concentração inicial de flúor e extratos de MO.....	68
<b>TABELA 10</b> - Matriz com resultados das porcentagens de remoção de flúor para água fluorada de pH 9, a partir da análise das variáveis independentes concentração inicial de flúor e extratos de MO.....	69
<b>TABELA 11</b> - Valores de p para as variáveis analisadas na remoção de flúor para os pH 3, 7 e 9.....	71
<b>TABELA 12</b> - Valores de cor, turbidez, pH e condutividade obtidos após os ensaios de coagulação/floculação com extrato de MO para pH 3.....	75
<b>TABELA 13</b> - Valores de cor, turbidez, pH e condutividade obtidos após os ensaios de coagulação/floculação com extrato de MO para pH 7.....	78
<b>TABELA 14</b> - Valores de cor, turbidez, pH e condutividade obtidos após os ensaios de coagulação/floculação com extrato de MO para pH 9.....	81
<b>TABELA 15</b> - Caracterização físico-química da água bruta subterrânea utilizada	

nos ensaios de coagulação/floculação/sedimentação.....	84
<b>TABELA 16</b> - Valores de cor, turbidez, condutividade e suas respectivas remoções obtidas após tratamento combinado com membrana de 0,45 $\mu\text{m}$ .....	93
<b>TABELA 17</b> - Valores de cor, turbidez, condutividade e suas respectivas remoções obtidas após tratamento combinado com membrana de 5 kDa .....	100
<b>TABELA 18</b> - Resumo dos resultados obtidos nos ensaios combinados de coagulação/floculação/sedimentação/membranas .....	103

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	3
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	6
2.1 Objetivo geral .....	6
2.2 Objetivos específicos .....	6
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	7
3.1 Águas subterrâneas .....	7
3.2 Poluição das águas superficiais e subterrâneas .....	11
3.3 O flúor.....	15
3.4 Poluição dos mananciais subterrâneos por fluoretos .....	16
3.5 Problemas ocasionados pela ingestão excessiva de flúor .....	19
3.6 Tecnologias de tratamento da água .....	24
3.6.1 Coagulação/floculação .....	24
3.6.1.1 Mecanismos de coagulação .....	26
3.6.2 Coagulantes .....	28
3.6.2.1 Coagulantes químicos .....	28
3.6.2.2 Coagulantes naturais.....	30
3.6.2.2.1 <i>Moringa oleifera</i> Lam.....	31
3.6.3 Sedimentação .....	34
3.6.4 Filtração.....	34
3.6.5 Processos de separação por membranas .....	36
3.7 Tecnologias adotadas para a desfluoretação das águas .....	41
3.8 Determinação de fluoretos em águas.....	46
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	49
4.1 Preparação e caracterização dos extratos de <i>Moringa oleifera</i> Lam.....	50
4.2 Amostras de água .....	51
4.2.1 Água fluorada sintética .....	51
4.2.2 Água bruta subterrânea fluorada.....	51
4.3 Ensaios de coagulação/floculação/sedimentação .....	52
4.4 Planejamento experimental .....	54
4.5 Processo combinado: coagulação/floculação/sedimentação seguido de filtração por membranas .....	55
4.6 Limpeza das Membranas de MF e UF .....	57

4.7 Métodos analíticos.....	58
4.7.1 Cor aparente .....	58
4.7.2 Condutividade .....	58
4.7.3 Turbidez .....	58
4.7.4 pH.....	59
4.7.5 Metais.....	59
4.7.6 Flúor .....	59
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>61</b>
5.1 Ensaio de coagulação/floculação/sedimentação com água fluorada sintética .....	61
5.2 Otimização experimental do processo de coagulação/floculação/ sedimentação .....	68
5.3 Turbidez, cor, condutividade e pH.....	75
5.4 Ensaio com água subterrânea fluorada.....	85
5.5 Processo combinado: coagulação/floculação/sedimentação seguido de filtração com membranas .....	91
5.5.1 Processo combinado de coagulação/floculação/sedimentação/ microfiltração.....	92
5.5.2 Processo combinado de coagulação/floculação/sedimentação/ ultrafiltração .....	98
<b>6. CONCLUSÃO .....</b>	<b>106</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>108</b>
<b>ANEXO I.....</b>	<b>120</b>
<b>ANEXO II.....</b>	<b>122</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A crescente degradação dos corpos d'água 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 demanda por águas subterrâneas para o abastecimento.

As águas subterrâneas, em geral, são mais bem protegidas, porém podem estar sujeitas a fontes de poluição/contaminação naturais, decorrentes das características do solo, tais como ferro, manganês, arsênio e fluoretos (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2006).

Neste contexto, existem relatos de um número significativo de estados brasileiros que apresentam águas subterrâneas com excesso de flúor, acima dos padrões estabelecido pela Portaria nº 2.914/2011 do Ministério da Saúde, 1,5 mg/L F<sup>-</sup> para água destinada ao abastecimento público, impedindo que as mesmas sejam utilizadas sem tratamento prévio (BERENHAUSER, 2001; PIRES, 2001; ANDREAZZINI et al. 2006; MARIMON, 2006; TAGAWA, 2008).

Especificamente no estado do Paraná, diversos estudos têm relatado a ocorrência de elevadas concentrações de fluoretos presentes nas águas subterrâneas de alguns municípios, como por exemplo, Irati, Uraí, Cornélio Procopio, Assai, Siqueira Campos, Jandaia do Sul, Tijucas do Sul, entre outros (ALVARINHO e MARTINELLI, 2000).

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 de fertilizantes, metalúrgicas e cerâmicas e, no setor nuclear, onde todo o ciclo de enriquecimento de urânio é efetuado através do uso de compostos fluorados (ALVARINHO e MARTINELLI, 2000).

O consumo de águas 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 (ORTIZ RUIZ, 1997; UNICEF, 2003).

A fluorose é endêmica ao menos em 25 países no mundo. Somente na China, mais de 100 milhões de pessoas sofrem de fluorose, dentre elas 40 milhões



afetadas por fluorose dentária e 2 a 3 milhões, de fluorose esquelética (UNICEF, 2003).

Sendo assim, a busca por alternativas de tratamentos que visem remover e/ou reduzir o excesso de flúor em águas subterrâneas, adequando-as de acordo com os padrões de potabilidade, torna-se de fundamental importância entre as pesquisas relacionadas ao tratamento de águas para o abastecimento público.

Entre as tecnologias mais atuais empregadas na remoção de fluoretos de águas, têm-se destacado a adsorção, através da utilização de diferentes materiais adsorventes (alumina ativada, bauxita, óxido de zircônio, entre outros), a eletrocoagulação, a eletroflotação e os processos de separação por membranas (CHEN et al., 2011; DENG et al., 2011; BEHBAHANI et al., 2011).

O processo convencional de coagulação/floculação seguido por sedimentação é uma alternativa que apresenta boa eficiência na remoção de diversos compostos presentes nas águas de abastecimento (BAZANELLA, 2010). Entre os coagulantes mais utilizados atualmente estão o sulfato de alumínio, cloreto férrico, sulfato ferroso, sulfato férrico, policloreto de alumínio e os polímeros catiônicos.

Entretanto, tem-se verificado uma busca na biodiversidade dos recursos naturais de um coagulante natural, biodegradável, que apresente baixa toxicidade e seja de uso simples, barato, e de fácil obtenção e aplicação, e que reduza a geração do lodo químico, decorrente da utilização de produtos químicos na etapa de coagulação nas estações de tratamento de água. Tal fato explica o motivo de vários países estarem pesquisando a utilização de inúmeras plantas como coagulantes naturais (BAZANELLA, 2010).

Neste contexto, observa-se um grande número de estudos na literatura utilizando a polpa de sementes da *Moringa oleifera* Lam para a potabilização de água, a um custo menor que do tratamento químico convencional (OKUDA, 2001; SILVA, 2005; ARANTES, 2010). Além de serem eficientes no tratamento de água potável, as folhas, vagens e sementes da *Moringa oleifera* podem ser utilizadas na alimentação humana, possuindo função farmacêutica.

A *Moringa oleifera* Lam é uma árvore de porte médio, originária do noroeste indiano, mas também encontrada na porção nordeste da África. São conhecidas pelo menos 13 variedades, com destaque maior para a *Moringa*. No Brasil é conhecida como quiabo-de-quina e lírio branco, na Índia, como Sajina e Shekta, e nos Estados Unidos como Horse-radish-tree (GERDES, 1997). Trata-se de uma

planta de crescimento rápido, caducifólia, com casca de cor clara, atingindo até 10 metros de altura (SILVA, 2008).

Como normalmente não é possível obter água totalmente clarificada apenas por meio do uso da coagulação/floculação e decantação com sementes de *Moringa oleifera*, deve-se fazer uso de uma etapa posterior de filtração, a fim de remover as partículas suspensas e coloidais persistentes ao tratamento (MADRONA, 2010).

Entre outros processos utilizados para desfluoretação de águas, destacam-se a eletrodialise, osmose reversa e nanofiltração. Estes processos de membranas são conhecidos por se apresentarem como um meio eficaz para a desfluoretação (ZUO et al., 2008).

Portanto, tecnologias por membranas já são sucessivamente empregadas na remoção de ânions inorgânicos semelhantes como nitrato, fluoreto, espécies arsênicas, entre outras, presentes em águas (SEHN, 2008).

Neste sentido, no presente trabalho foi investigado o processo de coagulação/floculação/sedimentação (C/F/S) através da utilização de extratos de sementes de *Moringa oleifera* como agente coagulante natural e, dos processos combinados de coagulação/floculação/microfiltração e coagulação/floculação/ultrafiltração para a redução do excesso de flúor em águas, adequando-as de acordo com os padrões de potabilidade estabelecidos pela Portaria nº 2.914/2011 do Ministério da Saúde.

É válido ressaltar que a proposta para utilização deste coagulante natural tem como intuito a busca por alternativas sustentáveis no tratamento de águas, como a geração de um lodo de maior biodegradabilidade proporcionado pela utilização de coagulantes naturais, com vista à redução de produtos químicos como sais de alumínio e ferro, os quais são responsáveis pela geração de um lodo químico, que se configura atualmente em um grande problema de gerenciamento ambiental nas estações de tratamento de água (ETAs).

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

Avaliar a desfluoretação de águas que apresentam excesso de flúor a partir dos processos de coagulação/floculação/sedimentação com extratos de *Moringa oleifera* Lam como agente coagulante natural e do processo combinado com filtração por membranas.

### 2.2 Objetivos específicos

- Investigar diferentes concentrações de extrato aquoso de sementes de *Moringa oleifera* (MO) como coagulante no processo de coagulação/floculação/sedimentação para a redução do excesso de flúor em água sintética fluorada;
- Investigar diferentes concentrações de extrato aquoso de MO no processo de coagulação/floculação/sedimentação para a redução do excesso de flúor em amostras de água bruta subterrânea fluorada;
- Avaliar os processos combinados de coagulação/floculação/sedimentação/microfiltração e coagulação/floculação/sedimentação/ultrafiltração utilizando a melhor concentração de extrato aquoso de MO para a redução do excesso de flúor, remoção de cor e turbidez.

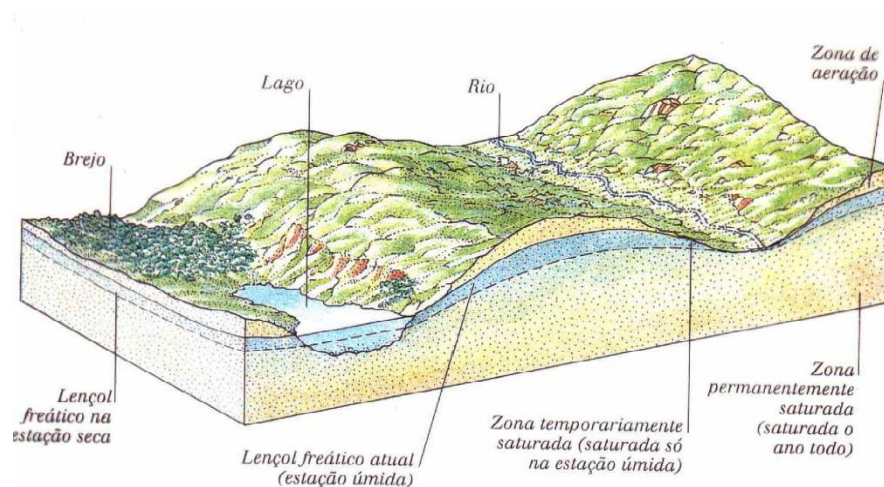
### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Águas subterrâneas

As águas subterrâneas vêm exercendo cada vez mais um papel de fundamental importância no suprimento de água para o abastecimento de pequenas e médias comunidades e de grandes centros urbanos.

A água subterrânea é utilizada por cerca de dois bilhões de pessoas em todo o mundo. A produção anual de água subterrânea é estimada entre 600 e 700 Km<sup>3</sup> (bilhões de metros cúbicos ou bilhões de toneladas). Em comparação, o consumo anual mundial de areia e gravilha é cerca de 18 bilhões de toneladas, enquanto que o consumo anual mundial de petróleo é de apenas 3.5 bilhões de toneladas (STRUCKMEIER, 2007).

De acordo com BORGHETTI et al., (2004), compreende-se por água subterrânea (Figura 1), toda a água que ocorre abaixo da superfície da Terra, preenchendo os poros ou vazios intergranulares das rochas sedimentares, ou as fraturas, falhas e fissuras das rochas compactas, e que sendo submetida a duas forças (de adesão e de gravidade) desempenha um papel essencial na manutenção da umidade do solo, do fluxo dos rios, lagos e brejos. As águas subterrâneas cumprem uma fase do ciclo hidrológico, uma vez que constituem uma parcela da água precipitada.



**Figura 1** - Elementos de um sistema de águas subterrâneas.

Fonte: Blog Eduambiental (2011).

A grande parcela da água que infiltra no solo é armazenada em grandes reservatórios subterrâneos denominados aquíferos.

De acordo com a ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS - ABAS (2005), os aquíferos são formações geológicas constituídas por rochas capazes de armazenar e transmitir quantidades significativas de água. São efetivamente reservatórios naturais subterrâneos que podem ser de poucos a milhares de km<sup>2</sup>, ou também, podem apresentar espessuras de poucos metros a centenas de metros de profundidade.

Os aquíferos podem ser classificados ainda em porosos, fraturados ou fissurados e, cársticos (ABAS, 2005), da seguinte maneira:

*Aquíferos Porosos:* ocorrem nas chamadas rochas sedimentares e constituem os mais importantes aquíferos pelo grande volume de água que armazenam e por sua ocorrência em grandes áreas, um exemplo é aquífero Guarani.

*Aquíferos fraturados ou fissurados:* formado por rochas ígneas, metamórficas ou cristalinas, duras e maciças, onde a circulação da água se faz nas fraturas, fendas e falhas, abertas devido ao movimento tectônico. A capacidade dessas rochas de acumularem água está relacionada à quantidade de fraturas, suas aberturas e intercomunicação, permitindo a infiltração e fluxo da água. Poços perfurados nessas rochas fornecem poucos metros cúbicos de água por hora, sendo que a possibilidade de se ter um poço produtivo dependerá, tão somente, desse poço interceptar fraturas capazes de conduzir a água, como exemplo tem-se as rochas Basálticas.

*Aquíferos cársticos:* são os aquíferos formados em rochas carbonáticas, constituindo-se em um tipo peculiar de aquífero fraturado, onde as fraturas, devido à dissolução do carbonato pela água, podem atingir aberturas muito grandes (cavernas), criando verdadeiros rios subterrâneos. Exemplo: regiões com grutas calcárias.

Quanto ao tipo de poços utilizados para captação de água subterrânea para o consumo, estes podem ser denominados comumente de: poço raso, cisterna, cacimba ou poço amazonas; poço confinado em rocha consolidada; poço misto; poço no Aquífero Guarani e poço sedimentar.

a) *Poço raso, cisterna, cacimba ou poço amazonas* - São poços de grandes diâmetros (1 metro ou mais), escavados manualmente e revestidos com tijolos ou

anéis de concreto. Captam a água do lençol freático e possuem geralmente profundidades na ordem de até 20 metros, sendo construídos manualmente.

b) *Poço perfurado em rochas consolidadas ou cristalinas* - também conhecido como semi-artesiano.

c) *Poço Misto* - poço perfurado em rochas inconsolidadas e consolidadas pode ser chamado também de semi-artesiano.

d) *Poço no Aquífero Guarani* - poço perfurado em rochas consolidadas e inconsolidadas, com grandes diâmetros (até 36") e profundidades (até 2.000 metros), também chamado de artesiano, jorrante ou não.

e) *Poço Sedimentar* - perfurado em rochas geralmente inconsolidadas, pode ser chamado também de semi-artesiano.

A Figura 2 apresenta esquematicamente os tipos de poços existentes para a captação das águas subterrâneas:



**Figura 2** - Tipos de poços para captação de águas subterrâneas (ABAS, 2005).

Assim como as águas superficiais, a distribuição das águas subterrâneas é muito variável, uma vez que elas se inter-relacionam no ciclo hidrológico e dependem das condições climatológicas. Entretanto, as águas subterrâneas são aproximadamente 100 vezes mais abundantes que as águas superficiais dos rios e lagos. Embora elas encontrem-se armazenadas nos poros e fissuras milimétricas das rochas, estas ocorrem em grandes extensões, gerando grandes volumes de águas subterrâneas na ordem de, aproximadamente, 23.400 km<sup>3</sup>, distribuídas em

uma área aproximada de 134,8 milhões de km<sup>2</sup>, constituindo-se em importantes reservas de água doce (SHIKWMANOV, 1998).

Além disso, a quantidade de água capaz de ser armazenada pelas rochas e pelos materiais não consolidados em geral, depende da porosidade dessas rochas (que pode ser de até 45%) da comunicação desses poros entre si, ou da quantidade e tamanho das aberturas de fraturas existentes (IGAM, 2011).

Segundo LEAL (1999), a exploração das águas subterrâneas está condicionada a fatores quantitativos, qualitativos e econômicos:

Quantidade: intimamente ligada à condutividade hidráulica e ao coeficiente de armazenamento dos terrenos. Os aquíferos têm diferentes taxas de recarga, alguns deles se recuperam lentamente e em outros a recuperação é mais regular;

Qualidade: influenciada pela composição das rochas e condições climáticas e de renovação das águas; e

Econômico: depende da profundidade do aquífero e das condições de bombeamento.

No Brasil, as reservas de água subterrânea são estimadas em 112.000 km<sup>3</sup> (112 trilhões de m<sup>3</sup>) e a contribuição multianual média à descarga dos rios é da ordem de 2.400 km<sup>3</sup>/ano (REBOUÇAS, 1988). Nem todas as formações geológicas possuem características hidrodinâmicas que possibilitem a extração econômica de água subterrânea para atendimento de médias e grandes vazões pontuais. As vazões já obtidas por poços variam, no Brasil, desde menos de 1 m<sup>3</sup>/h até mais de 1.000 m<sup>3</sup>/h (FUNDAJ, 1999).

Um dos maiores reservatórios de água doce do planeta localiza-se na Bacia Geológica do Paraná, ocupando cerca de 1.200.000 Km<sup>2</sup>, abrangendo quatro países do Mercosul: Uruguai, Argentina, Paraguai e Brasil.

Segundo dados da ABAS (2005), somente no Brasil são 840.000 Km<sup>2</sup>, distribuídos em 8 estados da região leste e centro-sul : Mato Grosso do Sul (213.200 km<sup>2</sup>), Rio Grande do Sul (157.600 km<sup>2</sup>), São Paulo (155.800 km<sup>2</sup>), Paraná (131.300 km<sup>2</sup>), Goiás (55.000 km<sup>2</sup>), Minas Gerais (51.300 km<sup>2</sup>), Santa Catarina (49.200 km<sup>2</sup>) e Mato Grosso (26.400 km<sup>2</sup>), sendo que a população estimada na área de ocorrência do aquífero é de 15 milhões de habitantes.

Regiões áridas e semi-áridas como o Nordeste do Brasil e a Austrália, e certas ilhas, têm a água subterrânea como o único recurso hídrico disponível para uso humano. Até regiões desérticas, como a Líbia, têm a demanda de água em cidades e na irrigação atendida por poços tubulares perfurados em pleno deserto do Saara (ABAS, 2005).

No Paraná, por exemplo, cerca de 46 % do estado é abastecido por captação de água subterrânea. Estados que possuem extensas coberturas sedimentares como o Amazonas, Pará, Maranhão, Piauí, Tocantins, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, São Paulo, Paraná, 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).

Neste contexto, verifica-se que as águas subterrâneas desempenham um papel fundamental no suprimento de água para o consumo humano, animal, para a irrigação na agricultura, no setor industrial, dentre tantas outras atividades, tornando-se necessário a manutenção e preservação deste recurso natural.

### **3.2 Poluição das águas superficiais e subterrâneas**

A crescente preocupação com a preservação dos recursos hídricos nos últimos anos, tem-se tornado evidente tanto pelo estabelecimento de normas ambientais cada vez mais restritivas, como pelo estabelecimento e cobrança dos princípios do poluidor-pagador e usuário-pagador.

A poluição e contaminação dos corpos d'águas pelas diferentes atividades antrópicas, tem ocasionado diversos problemas ambientais, sociais, econômicos e de saúde pública.

Os usos da água geram conflitos em razão de sua multiplicidade e finalidade diversas, as quais demandam quantidades e qualidades diferentes, como as águas para o abastecimento público, hidroeleticidade, agricultura, transporte, recreação, turismo, disposição de resíduos e indústria. Todos esses usos podem vir a ser conflitantes, gerando tensões que em muitos casos são resolvidas nos tribunais (TUNDISI, 2003).

Segundo VON SPERLING (2005), entende-se por poluição das águas, a adição de substâncias ou de formas de energia que, direta ou indiretamente, alterem



a natureza do corpo d' água de uma maneira tal que prejudique os legítimos usos que dele são feitos.

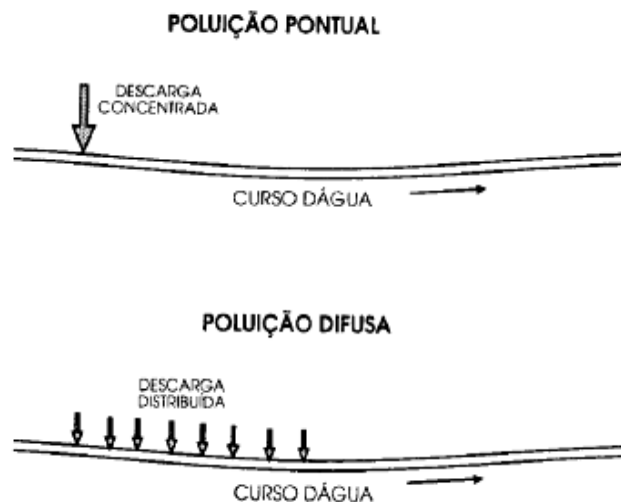
Entre as principais fontes de poluição dos recursos hídricos podem-se citar as águas residuárias, como os esgotos domésticos e efluentes industriais, as águas pluviais urbanas, a agricultura, entre outras.

Existem basicamente duas formas em que a fonte de poluentes pode atingir um corpo d' água conforme ilustrado na Figura 3 (VON SPERLING, 2005):

- Poluição pontual
- Poluição difusa

Na *poluição pontual*, os poluentes atingem o corpo d' água de forma concentrada no espaço. Um exemplo é o da descarga em um rio de um emissário transportando os esgotos de uma comunidade.

Na *poluição difusa*, os poluentes adentram o corpo d' água distribuído ao longo de parte da sua extensão. Este é o caso típico da poluição veiculada pela drenagem pluvial, a qual é descarregada no corpo d' água de uma forma distribuída, e não concentrada em um único ponto.



**Figura 3** - Poluição pontual e poluição difusa das águas.

Fonte: VON SPERLING, 2005.

Os mananciais superficiais estão extremamente comprometidos pela ação antrópica e existe uma forte pressão sobre o controle dos efluentes que os poluem (TUCCI, 2005).

No estado de São Paulo, por exemplo, a qualidade das águas é influenciada pelas fontes de poluição pontuais tais como os lançamentos de esgotos domésticos e de efluentes industriais, e pelas chuvas, que são responsáveis pelo aporte da carga difusa de origem urbana e agrícola (CETESB, 2012).

Alguns corpos de água superficial que abrange o estado de São Paulo, como os Rios Capivari, Camanducaia, Jaguari, Piracicaba, Cotia, Tiête, Pirapora, entre outros, monitorados no período de janeiro a dezembro de 2011, apresentaram índices de qualidade da água (IQA) ruim ou péssimo de acordo com o relatório de qualidade das águas superficiais no estado de São Paulo divulgado pela CETESB (2012).

Ao contrário da contaminação das águas superficiais, identificada na maioria das vezes, a contaminação das águas subterrâneas não é visível e sua exploração é muito distribuída, dificultando assim a identificação do problema. A ação protetora ou de interrupção é aplicada tardiamente, além de que quando a contaminação se torna perceptível, geralmente já atingiu uma larga extensão (CUSTODIO e LLAMAS, 1996).

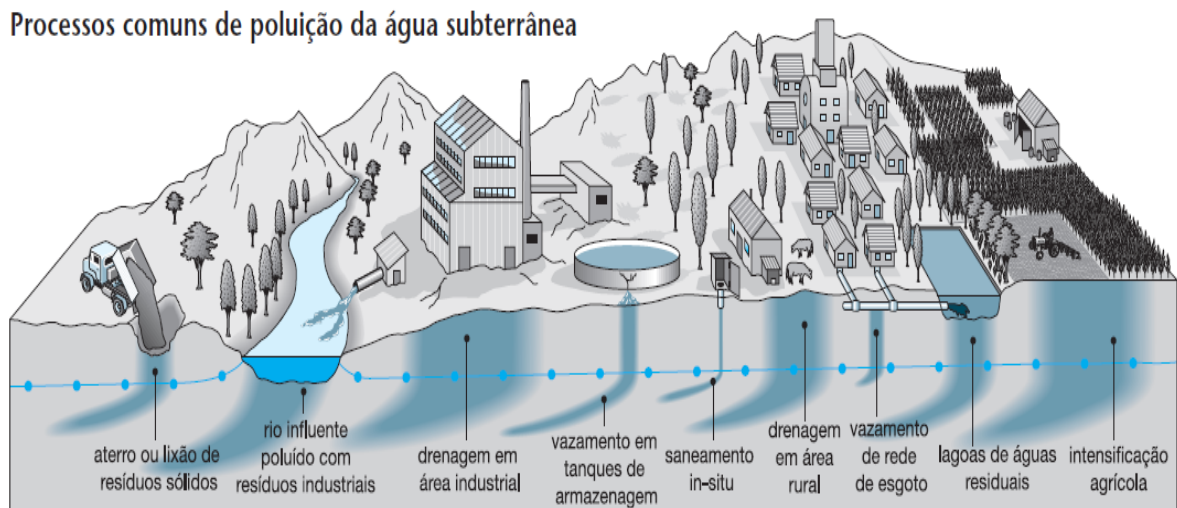
As águas subterrâneas, em geral, são mais bem protegidas, porém podem estar sujeitas a fontes de poluição/contaminação naturais, decorrentes das características do solo, tais como ferro, manganês, arsênico e fluoretos (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2006).

Em uma análise das atividades do homem que podem gerar uma carga contaminante no subsolo é importante reconhecer quais fontes são de emissão pontual e quais são de emissão difusa. Da mesma forma, devem ser distinguidas atividades onde a geração de carga é parte integral do sistema daquelas onde estão envolvidos componentes acidentais e incidentais, sobretudo considerando-se a prevenção e o controle de contaminação (LOURENCETTI et al., 2005).

Sem dúvida o tratamento dos esgotos domésticos nas fossas sépticas quando praticado em áreas sem rede de esgoto pode oferecer níveis adequados de serviço para a disposição de excretas em pequenas comunidades, contudo em grandes áreas urbanas, sob certas condições hidrogeológicas varias fossas apresentam um risco de migração direta de bactérias, vírus e nutrientes para aquíferos subjacentes

e fontes vizinhas de águas subterrâneas. Com frequência, esse é o resultado da falta de espaço nas zonas densamente povoadas onde são construídos poços escavados ou tubulares particulares para substituir ou aumentar as fontes comunais de água (NASCIMENTO FILHO e CASTRO, 2005).

Na Figura 4, é possível observar os processos mais comuns de poluição das águas subterrâneas e suas principais fontes de contribuição, como os aterros sanitários ou lixões, os resíduos industriais, a drenagem em áreas industriais, os vazamentos de tanques, o saneamento in-situ, a drenagem em áreas rurais, os vazamentos das redes de esgoto e/ou fossas negras, as lagoas de águas residuárias e a intensificação das atividades agrícolas.



**Figura 4** - Processos comuns de poluição da água subterrânea.

Fonte: FOSTER et al., (2002).

Existem diversas causas possíveis para a deterioração da qualidade em um aquífero e/ou reserva de água subterrânea. Estas são classificadas segundo sua origem e encontram-se descritas na Tabela 1.

**Tabela 1** - Classificação dos problemas de qualidade da água subterrânea.

Tipo de problema	Causa subjacente	Contaminantes principais
Contaminação do Aquífero	Proteção inadequada de aquíferos vulneráveis contra emissões e lixiviados provenientes de atividades urbanas/industriais e intensificação do cultivo agrícola	Microrganismos patogênicos, nitrato ou amônio, cloreto, sulfato, boro, arsênio, metais pesados, carbono orgânico dissolvido, hidrocarbonetos aromáticos

		e halogenados, certos pesticidas
Contaminação no próprio poço ou captação	Poço ou captação cuja construção/projeto inadequado permite o ingresso direto de água superficial ou água subterrânea rasa poluída	principalmente microrganismos patógenos
Intrusão salina	água subterrânea salina (e, às vezes poluída) que, por excesso de extração, induzida a, fluir para o aquífero de água doce	principalmente cloreto de sódio, mas pode incluir também contaminantes persistentes produzidos antropicamente
Contaminação natural	Relacionada com a evolução química da água subterrânea e a dissolução de minerais (pode ser agravada pela poluição ocasionada e/ou extração excessiva)	principalmente fluoreto e ferro solúvel, às vezes sulfato de magnésio, arsênico, manganês, selênio, cromo e outras espécies inorgânicas

Fonte: adaptado de FOSTER et al., (2002).

Como podem ser observados na Tabela 1, os principais tipos de problemas relacionados quanto a qualidade das águas subterrâneas tem origem na contaminação do aquífero, contaminação no próprio poço ou captação, intrusão salina e na própria contaminação natural.

Em relação aos principais contaminantes de origem natural das águas subterrâneas, destaca-se, a presença de fluoretos oriundo do intemperismo de rochas ou mesmo pela contaminação antrópica, o qual é abordado neste trabalho.

### 3.3 O flúor

O flúor representado pela letra F na tabela periódica é o 13º elemento mais abundante na natureza e, também, o mais eletronegativo dos elementos. Com grande capacidade de reagir com todos os elementos químicos (exceto com o hélio, argônio e criptônio) e formar compostos orgânicos e inorgânicos, o flúor está presente no ar, no solo e nas águas (MURRAY, 1986).

Do latim fluere, 'fluir', o flúor, é encontrado no mineral fluorespato, que é basicamente o fluoreto de cálcio ( $\text{CaF}_2$ ), usado como fundente em soldas. O nome foi sugerido por A.M. Ampère a Humphry Davy (PEIXOTO, 1998).

A obtenção do flúor só foi conseguida por H. Moissan, na França em 26 de junho de 1886; nessa data, Moissan produziu flúor pela eletrólise de uma solução

resfriada de fluoreto ácido de potássio ( $\text{KHF}_2$ ) em ácido fluorídrico anidro, usando eletrodos de platina e irídio num tubo em forma de U e selado nas duas extremidades com fluoreto; o gás assim obtido entrava em combustão ao reagir violentamente com cristais de silício (PEIXOTO, 1998).

Em sua forma livre, o flúor apresenta coloração amarela clara, e é altamente corrosivo, reagindo com praticamente todas as substâncias orgânicas e inorgânicas. Possui características de odor pungente, detectável em concentrações de 20 ppb, bem abaixo da concentração prejudicial à saúde (MARIMON, 2006).

O flúor ocorre normalmente na crosta terrestre em muitos minerais tais como a fluorita ( $\text{CaF}_2$ ), criolita ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ), apatita [ $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ], fluorapatita ( $\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6$ ), topázio  $\text{Al}_2[\text{SiO}_4(\text{OH},\text{F})_2]$ , mica [(muscovita –  $\text{K Al}_2 [\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH},\text{F}_2)$ ] (WALKER e SMITH, 1971; POHLING, 2009).

Nos alimentos o flúor pode ser encontrado em peixes, leite, certos vegetais, chá, entre outros.

Sua concentração varia largamente, sendo geralmente de 0,05 a 1,90  $\mu\text{g}$  no ar, mas em determinados ambientes de fábricas pode atingir até 1,4 mg  $\text{F}/\text{m}^3$ ; no solo encontra-se em geral de 20 a 500 partes por milhão (ppm) mas há registro de até 8.500 ppm; e na água do mar é de cerca de 1,0 ppm, variando entre 0,8 e 1,4 ppm (MURRAY, 1986).

Em águas naturais o flúor está presente como íon fluoreto ( $\text{F}^-$ ) sendo um micronutriente importante para o ser humano na calcificação do esmalte dentário e formação de ossos, quando presente em baixas concentrações, sendo que a Organização Mundial da Saúde (OMS) recomenda o limite máximo para o flúor na água para o consumo humano de 1,5 mg/L (WHO, 1984).

A maior concentração de flúor já registrada em corpos de água foi detectada no Lago Nakuru, no Quênia, cerca de 2.800 ppm. Concentrações acima de 10 ppm foram registradas em regiões do México e Estados Unidos e em diversos países da África (NIKIFORUK, 1985; MURRAY, 1986).

De acordo com PEIXOTO (1998), o flúor é bastante tóxico sendo que, para uma exposição diária de oito horas, estima-se em 0,1 ppm a concentração máxima permitida do gás na atmosfera do ambiente. Para o ácido fluorídrico (HF), esse valor é de 2-3 ppm, enquanto para o ácido cianídrico (HCN) é de 10 ppm.

### **3.4 Poluição dos mananciais subterrâneos por fluoretos**

De forma geral, as águas subterrâneas, no país, são de boa qualidade com propriedades físico-químicas e bacteriológicas adequadas a diversos usos, incluindo o consumo humano (ANA, 2007).

Porém, em algumas regiões, a água subterrânea pode conter elevados níveis de substâncias naturais que limitam o seu uso como, por exemplo, quando a água do mar invade um aquífero (STRUCKMEIER et al., 2007).

Existem relatos de um número significativo de países e alguns estados brasileiros, como o Paraná, São Paulo, Rio Grande do Sul, Minas Gerais, Rio de Janeiro, entre outros, que apresentam águas subterrâneas com flúor acima dos padrões estabelecidos pela Organização Mundial de Saúde e pela Portaria nº 2.914/2011 do MS que é de 1,5 mg F<sup>-</sup>/L para a água destinada ao consumo humano, impedindo que as mesmas sejam utilizadas sem tratamento prévio (BERENHAUSER, 2001; PIRES, 2001; ANDREAZZINI et al., 2006; MARIMON, 2006; TAGAWA, 2008).

Em águas subterrâneas, a concentração natural de fluoreto depende da geologia, das características químicas e físicas do aquífero, da porosidade e acidez do solo e rochas, da temperatura, da ação de outros elementos químicos e da profundidade dos poços (TAHAIKT, 2008).

A contaminação das águas subterrâneas por flúor pode ocorrer por fatores naturais e também pode ser gerada pela atividade humana nas indústrias de alumínio, onde é utilizado como fundente, e no setor nuclear, onde todo o ciclo de enriquecimento de urânio é efetuado através do uso de compostos fluorados (ALVARINHO e MARTINELLI, 2000).

Algumas indústrias como a de vidro, esmalte, tijolo, cimento, aço, alumínio, magnésio, beneficiamento de minérios e fundição, sendo usada criolita como fundente de bauxita na fabricação de alumínio, podem emitir flúor na atmosfera e levar a posterior deposição e concentração no solo e águas (POHLING, 2009).

A maior fonte de flúor na natureza são os minerais de flúor, que ocorrem principalmente associados a rochas graníticas. Quando estes minerais se decompõem lentamente durante os processos intempéricos, o flúor é transportado como íon fluoreto (F<sup>-</sup>) e associa-se, na maior parte, a argilominerais (FRAGA, 1992).

Uma vez que alguns compostos de flúor presentes na camada superior da terra são solúveis em água, o fluoreto é encontrado em ambas as águas superficiais e

subterrâneas. Em água doce de superfície, no entanto, as concentrações de flúor são geralmente baixas em torno de 0,01 a 0,3 ppm (UNICEF, 2003).

Em decorrência ao grande número de variáveis, as concentrações de fluoreto nas águas subterrâneas pode variar de 1 ppm até maiores que 35 ppm. No Quênia e na África do Sul, por exemplo, os níveis podem exceder 25 ppm. Na Índia, foram reportadas concentrações de até 38,5 ppm (UNICEF, 2003).

A maior concentração de flúor registrada em águas naturais é de 2.800 mg/L, no Quênia.

PANAGOULIAS e SILVA-FILHO (2003) observaram que a ocorrência de fluoretos em água subterrânea, em áreas de litologia vulcânica, é bem documentada em todo mundo, mas pouco se conhece em áreas onde o flúor é de ocorrência hidrotermal. Os autores concluem que entre os municípios de Tanguá e Rio Bonito, no Estado do Rio de Janeiro, existe uma área com água subterrânea com concentrações superiores a 6 mg F<sup>-</sup>/L, onde há ocorrência de veios de fluorita de origem hidrotermal.

Recentemente, foram descritos os primeiros casos de excesso de fluoreto nos poços que captam água do aquífero sedimentar e cristalino da Região Metropolitana de São Paulo. Diversos estudos realizados no Estado do Rio Grande do Sul também têm mostrado elevados valores de fluoreto nas águas subterrâneas (ANA, 2007).

SILVA et al. (2003) estudaram a ocorrência de fluoreto em 118 poços penetrantes no sistema aquífero Guarani, na depressão central gaúcha, observando que dos 118 poços analisados mais de 49% apresentaram excesso de flúor, sendo que desses, 28 % apresentaram concentrações entre 2 a 4 mg/L, 14.4 % entre 4,1 a 6,0 mg/L, 4.2 % de 6,1 a 8,0 mg/L e, 2.5 % superior a 8 mg/L.

Especificamente no estado do Paraná, diversos estudos têm relato a ocorrência de elevadas concentrações de fluoretos presentes nas águas subterrâneas de alguns municípios, como por exemplo, Irati (1,2 mg F<sup>-</sup>/L), Uraí (3,7-4,6 mg F<sup>-</sup>/L), Cornélio (3,9 mg F<sup>-</sup>/L), Assai (4,5 mg F<sup>-</sup>/L), Siqueira Campos (6,2 mg F<sup>-</sup>/L), Jandaia do Sul (6,8 mg F<sup>-</sup>/L), Tijucas do Sul (10,9 mg F<sup>-</sup>/L), entre outros (ALVARINHO e MARTINELLI, 2000).

Vários poços, na bacia hidrográfica do rio Paraná, inclusive os de grande profundidade no sistema aquífero Guarani, estão inoperantes por conterem elevada concentração de flúor.

Alguns trabalhos (LICHT et al. 1996b; LICHT et al. 1997; LICHT, 2001) baseados no levantamento geoquímico multielementar de baixa densidade do Paraná, delimitaram uma grande região fluoranômala na região do Norte Pioneiro do estado do Paraná, onde foram determinados teores de até 1,9 mg F<sup>-</sup>/L em amostras de água. Na localidade de São Joaquim do Pontal, município de Itambaracá, a prevalência de fluorose dental encontrada na população em idade escolar foi de 72 %, sendo 61 % com níveis 4 e 5 de severidade (CARDOSO et al. 2001).

Dessa forma, torna-se necessário a correta identificação das regiões que apresentam águas superficiais e/ou subterrâneas com excesso de fluoretos acima dos padrões recomendados para o consumo, de modo a prevenir e/ou inibir os diversos problemas de saúde pública que possa vir a desenvolver na população.

### **3.5 Problemas ocasionados pela ingestão excessiva de flúor**

No Brasil, compostos de flúor são adicionados à água na etapa de fluoretação nas ETAs (Estações de Tratamento de Águas) de modo a resultar em residuais de fluoreto de 0,6 a 1,5 mg F<sup>-</sup>/L, para a prevenção da cárie dentária. Os valores recomendados para a concentração do íon fluoreto em água para consumo humano são determinados pela média das temperaturas máximas diárias do ar, normalizada pelo Ministério da Saúde através da Portaria nº 2.914/2011.

A Organização Mundial de Saúde recomenda para prevenção de cáries, o consumo de 1,0 a 3,0 mg/dia de flúor para o ser humano, ou seja, de 0,5 a 1,5 mg F<sup>-</sup>/L na água para consumo, tanto na sedentação quanto no preparo de alimentos, estimando-se em 2 litros água/adulto/dia. Deve-se considerar que os valores de concentração são alterados de acordo com condições climáticas e hábitos da população local, o que pode determinar um consumo diário de água acima ou abaixo do valor estimado pela Organização. O teor de flúor estabelecido como ótimo na água potável varia entre 0,7 a 1,2 mg F<sup>-</sup>/L, segundo as médias de temperaturas anuais (18 °C = 1,2 mg F<sup>-</sup>/L, 19-26 °C = 0,9 mg F<sup>-</sup>/L, 27 °C = 0,7 mg F<sup>-</sup>/L) (WHO, 1984).

Segundo a UNICEF (2003), O flúor foi utilizado pela primeira vez na luta contra a cárie dentária nos anos 1940 e, a sua eficácia defendida por dois motivos:



- O flúor inibe as enzimas produzidas pelas bactérias produtoras de ácido orais, cujo ácido corrói o esmalte do dente. Esta observação é válida, mas alguns cientistas acreditam que o impacto nocivo do flúor em outras enzimas úteis supera em muito o efeito benéfico sobre a prevenção de cáries.

- Íons fluoretos ligam-se com íons de cálcio, fortalecendo o esmalte dos dentes em crianças. Muitos pesquisadores agora consideraram isso mais de uma suposição do que o fato, por causa de evidências conflitantes a partir de estudos na Índia e em vários outros países nos últimos 10 a 15 anos (ORTIZ RUIZ, 1997).

A maioria dos alimentos apresenta um teor baixo de fluoreto (inferior a 0,05 mg/100 g). As principais fontes alimentares de fluoretos incluem o chá e os peixes marinhos, principalmente os que são consumidos com as espinhas (por exemplo, sardinhas). Deste modo, os alimentos contribuem geralmente apenas com 0,3-0,6% da dose diária ingerida de fluoretos (RETO et al., 2008).

A ingestão normal diária de flúor fica entre 0,05 e 0,07 mg/kg de peso corpóreo/dia, o que significa dizer a grosso modo, que uma pessoa que pesa 60 kg poderá ingerir em média 3,6 mg/dia. Ao tomar 2 litros de água por dia, com concentração de 1,5 mg F-/L estaria consumindo 3,0 mg/dia, entretanto, sem considerar as outras fontes de flúor, tais como, alimentos e produtos fluoretados (ANGELI, 2003).

De acordo com ORTIZ RUIZ (1997), em uma ingestão determinada de flúor, aproximadamente 80 % é absorvido no estômago e intestino delgado e, o restante eliminado através das excreções. O flúor absorvido passa ao plasma sanguíneo e logo é distribuído aos diferentes tecidos. A afinidade dos tecidos calcificados pelo flúor é importante, determinando sua retenção persistente e acumulativa nos ossos, sendo maior nos organismos em crescimento.

Atualmente, verifica-se que os indivíduos estão sendo expostos a várias fontes de fluoretos (dentifrícios, enxaguatórios bucais, suplementos fluoretados, fórmulas infantis, etc.), os quais são distribuídos de forma indistinta, tanto para áreas com água de abastecimento fluoretada como não fluoretadas (RAMOS et al., 2004).

No entanto, quando o flúor é ingerido em excesso, durante o período de formação dos dentes, pode ocorrer uma intoxicação crônica e originar a fluorose dentária, uma patologia que se manifesta por meio de manchas esbranquiçadas e

amarronzadas na superfície do esmalte dentário ou, até mesmo, por perdas em sua estrutura (CARDOSO et al. 2001; UNICEF 2003).

A Figura 5 ilustra dois casos típicos de fluorose dentária decorrente da ingestão de águas com excesso de flúor.



(a)



(b)

**Figura 5** - Casos de fluorose dentária leve (a) e aguda (b).

Fonte: <http://odontogeral.kit.net/fluorosepergeresp.html>

Outro tipo comum de fluorose ocasionada pela ingestão excessiva de flúor é a esquelética, responsável pelo endurecimento ou aumento anormal da densidade óssea em pessoas que ingerem, de forma continuada, teores maiores que 3 mg/L F<sup>-</sup>. Os máximos efeitos adversos são detectados nas articulações do pescoço, costas, joelho, pélvis e ombros, e também são afetadas articulações das mãos e dos pés

(GUPTA e DESHPANDE, 1998). O tecido ósseo neoformado não tem a estrutura do tecido ósseo normal, originando um osso mais denso e menos elástico, o que o torna mais susceptível de ser fraturado (ORTIZ RUIZ, 1997).

Na Figura 6, é ilustrada a imagem de um menino Indiano de oito anos que manifesta um estado clínico grave de fluorose esquelética.

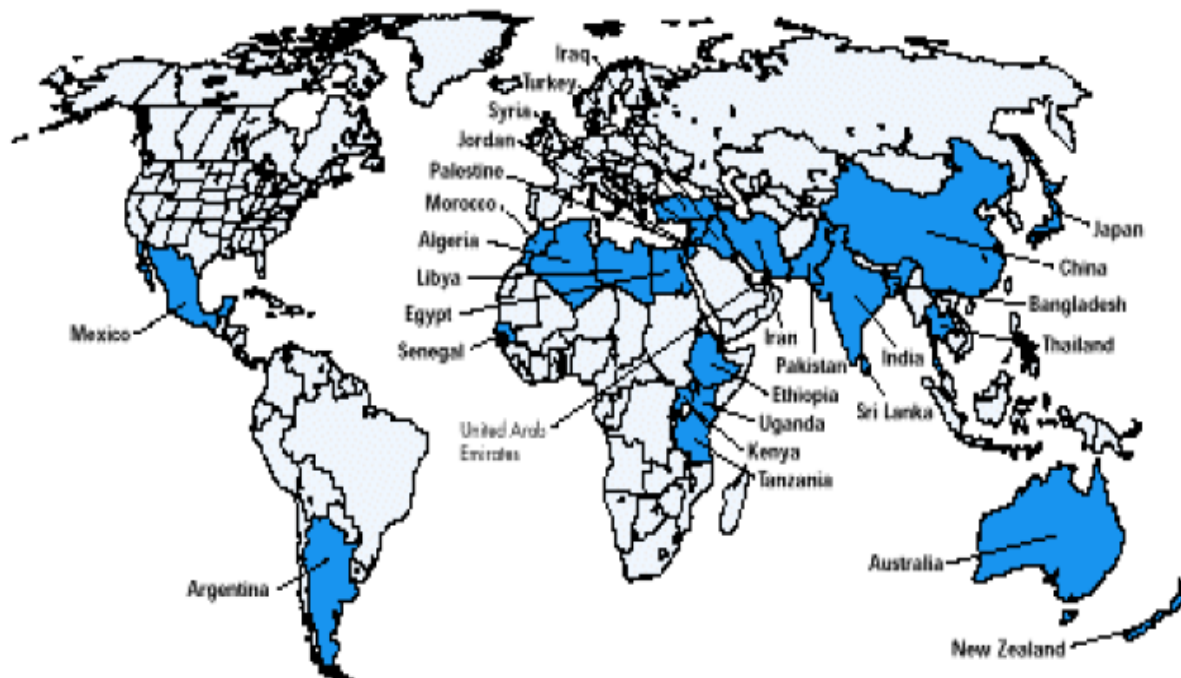


**Figura 6** - Menino Indiano apresentando sinais graves de fluorose esquelética.

Fonte: <http://health.howstuffworks.com/wellness/oral-care/products/fluoride-poisoning.htm>

A fluorose é endêmica ao menos em 25 países no mundo. Somente na China, mais de 100 milhões de pessoas sofrem de fluorose, dentre elas 40 milhões afetadas por fluorose dentária e 2 a 3 milhões, por fluorose esquelética. No México, cinco milhões de pessoas são afetadas por flúor em águas subterrâneas, consumindo água com teores acima de 1,5 mg F<sup>-</sup>/L. Em 1993, 15 dos 32 estados da Índia foram identificados como endêmicos para fluorose (UNICEF, 2003).

A Figura 7 a seguir ilustra o mapa dos países que apresentam fluorose endêmica em decorrência a presença excessiva de flúor na água potável.



**Figura 7** - Países com fluorose endêmica devido ao excesso de flúor na água potável. Fonte: UNICEF (2003).

Além de problemas como a fluorose dental e esquelética, o consumo excessivo de flúor pode levar à degeneração das fibras musculares, a níveis baixos de hemoglobina, deformidades nos eritrócitos, sede excessiva, dor de cabeça, erupções cutâneas na pele, nervosismo, manifestações neurológicas (que afeta o cérebro semelhante às alterações patológicas encontrados em seres humanos como a doença de Alzheimer), depressão, problemas gastrointestinais, defeito no trato urinário, náuseas, dor abdominal, sensação de formigamento nos dedos das mãos e pés, baixa imunidade, repetidos abortos, esterilidade masculina, etc. É também responsável pelas alterações dos mecanismos funcionais do fígado, rim, sistema digestivo, sistema respiratório, sistema excretor, sistema nervoso central e sistema reprodutivo e, a destruição de cerca de 60 enzimas (MEENAKSHI e MAHESHWARI, 2006).

Outra forma de exposição ao flúor ocorre pela via inalatória (ANDREAZZINI, 2006). FINKELMAN et al. (1999), descreveram problemas de saúde gerados por elementos traço ou compostos orgânicos emitidos durante a combustão doméstica

de carvão na China. O excesso de flúor é causado pelo uso de estufas para secar alimentos e aquecer as casas, as quais utilizam carvão e camadas de argila com altos teores de flúor.

Sendo assim, a busca por alternativas de tratamentos que visem remover e/ou reduzir o excesso de flúor em águas subterrâneas, adequando-as de acordo com os padrões de potabilidade, torna-se de fundamental importância entre as pesquisas relacionadas ao tratamento de águas para o abastecimento público.

### **3.6 Tecnologias de tratamento da água**

Os tópicos a seguir, apresentam alguns dos principais processos empregados no tratamento da água para o abastecimento e adotados neste trabalho para a remoção de flúor contido em excesso em águas.

#### **3.6.1 Coagulação/floculação**

O processo de coagulação/floculação tem sido adotado frequentemente como unidade de operação unitária principal no tratamento de água e efluentes para a produção de uma água final clarificada.

As etapas de coagulação e floculação são consideradas a parte mais crítica do tratamento de água para abastecimento. Qualquer falha neste setor pode acarretar grandes prejuízos na qualidade e custo do produto distribuído à população (SPINELLI, 2001).

Segundo RITCHER e AZEVEDO NETTO (2003), Os termos coagulação e floculação são utilizados como sinônimos, uma vez que ambos significam o processo integral de aglomeração das partículas. No entanto, pode-se dizer que a coagulação é o processo pelo qual o agente coagulante é adicionado à água, reduzindo as forças que tendem a manter separadas as partículas em suspensão, e a floculação é a aglomeração dessas partículas por meio de transporte de fluido, de modo a formar partículas maiores que possam sedimentar.

A etapa de coagulação resulta de dois mecanismos básicos, a coagulação eletrocinética, em que o Potencial Zeta é reduzido por íons ou colóides de cargas opostas e a ortocinética, em que as mistelas se agregam e formam flocos que aglomeram as partículas em suspensão, sendo o Potencial Zeta, a medida do

potencial elétrico entre a superfície externa da camada compacta que se desenvolve ao redor da partícula e do meio líquido em que ela está inserida (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

Para DI BERNARDO (1993), a coagulação é empregada na remoção de partículas em suspensão e coloidais. Este processo muito utilizado na clarificação de água emprega sais de alumínio e ferro ou polímeros sintéticos, a fim de desestabilizar as partículas através de dois fenômenos principais: o primeiro, essencialmente químico, consiste na reação do coagulante com a água e formação de espécies hidrolisadas com carga positiva; o segundo, um processo de mistura rápida e essencialmente físico, consiste no transporte das espécies hidrolisadas para que haja contato com os contaminantes presentes na água.

A floculação consiste no processo pelo qual as partículas em estado de equilíbrio eletrostaticamente instável no seio da massa líquida são forçadas a se movimentar, a fim de que sejam atraídas entre si, formando flocos que, com a continuidade da agitação, tendem a aderir uns aos outros, tornando-se pesados, para posterior separação nas unidade de decantação e filtração (AZEVEDO NETTO, 1979).

A coagulação/floculação, quando realizada com sais de alumínio e ferro, resulta em dois fenômenos: o primeiro, que é essencialmente químico, consiste nas reações do coagulante com a água, formando espécies hidrolisadas com carga positiva. Este processo depende da concentração do metal presente, da temperatura, da quantidade de impurezas e do pH final da mistura. O segundo, fundamentalmente físico, consiste no transporte dessas espécies hidrolisadas para que haja contato com as impurezas presentes na água (DI BERNARDO, 1993).

A finalidade da coagulação e floculação é transformar as impurezas que se encontram em suspensão fina, em estado coloidal ou em solução, bactérias e protozoários ou plâncton, em partículas maiores (flocos) para que possam ser removidas por sedimentação e/ou filtração ou, em alguns casos, por flotação (MADRONA, 2010).

A seguir, são descritos os principais mecanismos de coagulação/floculação da água.

### **3.6.1.1 Mecanismos de coagulação/floculação**

O mecanismo de coagulação/floculação das impurezas contidas nas águas brutas depende do tipo de coagulante utilizado, com o objetivo de se obter água tratada para fins domésticos ou industriais (SILVA, 2005).

Segundo DI BERNARDO e DANTAS (2005), a coagulação é o resultado da ação individual ou combinada de quatro mecanismos distintos: compressão da camada difusa, adsorção e neutralização, varredura e adsorção e formação de pontes.

a) *Compressão da camada difusa*

Um sistema coloidal pode ser desestabilizado pela adição de íons com carga contrária à das partículas coloidais. A desestabilização de um colóide por um eletrólito indiferente, como o cloreto de sódio, ocorre devido às interações eletrostáticas, ou seja, íons de mesma carga são repelidos e íons de carga contrária são atraídos pelos colóides (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

Para DI BERNARDO e DANTAS (2005), quando se introduzem sais simples em um sistema coloidal ocorre o aumento da densidade de cargas na camada difusa e a diminuição da esfera de influência das partículas, ocasionando o que se chama de coagulação por compressão da camada difusa. O aumento de íons positivos e negativos na água acarreta o acréscimo do número de íons na camada difusa que, para manter-se eletricamente neutra, tem seu volume reduzido, de modo que as forças de Van Der Waals sejam dominantes, eliminando a estabilização eletrostática.

De acordo com SPINELLI (2001), os principais aspectos relacionados a esse mecanismo de coagulação são: primeiro, a quantidade necessária de eletrólitos para conseguir a coagulação é independente da concentração de colóides na água e, segundo, não é possível causar a reversão de carga dos colóides.

b) *Adsorção e neutralização de cargas*

A desestabilização de uma dispersão coloidal consiste nas interações entre coagulante-colóide, coagulante-solvente e colóide-solvente. O mecanismo de adsorção-neutralização de cargas é muito importante quando o tratamento é realizado por meio da filtração direta, pois não há necessidade da produção de

flocos para posterior sedimentação, mas, de partículas desestabilizadas que serão retidas no meio filtrante (DI BERNARDO, 1993).

c) *Varredura*

Dependendo da dosagem de coagulante, do pH da mistura e da concentração de alguns tipos de íons na água, poderá ocorrer a formação de precipitados, que são espécies hidrolisadas com cargas positivas. As partículas coloidais presentes comportam-se como núcleos de condensação (SILVA, 2005).

O mecanismo de varredura é intensamente utilizado nas estações de tratamento de água em que se tem a floculação e sedimentação antecedendo a filtração, pois os flocos resultantes são de maior tamanho e apresentam velocidades de sedimentação relativamente altas se comparados com os flocos obtidos com a coagulação realizada no mecanismo de adsorção-neutralização (DI BERNARDO, 2005).

d) *Adsorção e formação de pontes*

Este mecanismo de coagulação envolve o uso de polímeros que apresentam grandes cadeias moleculares, os quais servem de ponte entre a superfície à qual estão aderidos e outras partículas (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

O comportamento dos polímeros como agente coagulantes pode ser explicado baseando-se na sua adsorção à superfície das partículas coloidais, seguida pela redução da carga ou pelo entrelaçamento das partículas na cadeia do polímero (MENDES, 1989).

De acordo com SPINELLI (2001), esses polímeros podem ser classificados como: catiônicos, apresentando sítios ionizáveis positivos, aniônicos, apresentam sítios ionizáveis negativos, não iônicos, pois não apresentam sítios ionizáveis e anfóliticos, apresentando sítios ionizáveis negativos e positivos.

De maneira geral, supõe-se que os colóides adquirem cargas elétricas superficiais pela ionização de grupos químicos e, a instabilidade em coagular é conseguida por interações químicas entre partículas coloidais e os coagulantes. O potencial neste plano de cisalhamento é chamado de potencial Zeta e, é responsável pelo comportamento eletrostático da partícula coloidal. É a diferença de



potencial entre a partícula com a sua camada adsorvida na superfície e a solução (SILVA, 1999).

A coagulação ocorre à medida que o potencial Zeta é reduzido. Ele deve diminuir a valores que permitam a posterior aglomeração das partículas, possibilitando a formação dos flocos (KIMURA, 2001).

### **3.6.2 Coagulantes**

Diversos agentes coagulantes podem ser empregados na etapa de coagulação da água nas estações de tratamento, sendo que, entre os coagulantes mais utilizados atualmente estão os sais de alumínio e ferro e alguns polímeros catiônicos.

O tipo e a dosagem do coagulante dependem de alguns fatores como a natureza dos sólidos suspensos e as características químicas da água afluenta. A seleção do coagulante e do auxiliar de floculação a ser usado no tratamento de água é geralmente baseada em questões econômicas, juntamente com confiabilidade, segurança e modo de armazenamento do material (WESNER, 1998).

De modo geral, os agentes coagulantes podem ser agrupados em duas categorias: coagulantes químicos e coagulantes naturais.

#### **3.6.2.1 Coagulantes químicos**

A definição do tipo de coagulante a ser utilizado deve basear-se na sua eficiência, no custo global dos produtos químicos envolvidos na coagulação e, em alguns casos, no volume do lodo gerado (LIBÂNIO et al., 1997).

Entre os agentes coagulantes mais utilizados no tratamento de água estão os sais de alumínio e ferro, como o sulfato de alumínio, cloreto férrico, sulfato ferroso, sulfato férrico, policloreto de alumínio, entre outros, por serem de baixo custo e terem capacidade coagulante já comprovada.

De acordo com SPNELLI (2001), O sulfeto ferroso tem sido utilizado com sucesso em algumas estações de tratamento sendo muito eficiente para tratar águas com pH elevado. O sulfato férrico é conveniente para tratamento de águas altamente coloridas ou ácidas e é efetivo na faixa de pH entre 5 a 11, sua desvantagem é que

sua solubilidade só é apreciável em água quente. O cloreto férrico produz bons flocos nessa mesma faixa de pH.

O PCA, também conhecido como Hidroxicloreto de Alumínio é muito utilizado em função da sua alta eficiência e baixa toxicidade (MADRONA, 2010).

Sem dúvidas, dentre os diversos coagulantes químicos aplicados no tratamento para obtenção de água potável, o sulfato de alumínio é o coagulante mais utilizado devido a sua boa eficiência, baixo custo, fácil mão de obra e produção em várias regiões brasileiras.

A utilização deste coagulante tem sido discutida em função do alumínio remanescente na água tratada e da grande quantidade de lodo produzido. Seu efeito como coagulante depende do pH, sendo mais efetivo na faixa de pH entre 5,5 e 8,0, sendo que no final do tratamento pode ficar presente uma alta concentração de alumínio residual na água, em consequência do pH de floculação utilizado (KAWAMURA, 1991). Se o mesmo estiver presente na água em uma concentração acima de 0,2 mg/L, pode trazer sérios riscos à saúde humana como distúrbios gastrointestinais, erupções na pele e úlceras (CLAYTON, 1989).

Além disso, o alumínio não é biodegradável podendo causar sérios problemas de disposição e tratamento do lodo gerado (KONRADT-MORAES, 2004).

Há evidências de que lesões cerebrais, características do Mal de Alzheimer, podem estar associadas ao alumínio na água para consumo humano proveniente dos sistemas públicos de abastecimento quando esse se encontra em concentrações superiora 0,01 mg.L<sup>-1</sup> (BATALHA, 2006).

Segundo KAWAMURA (1991), alguns países como Japão, China, Índia e Estados Unidos, têm adotado o uso de polímeros naturais no tratamento de águas superficiais para a obtenção de água potável devido às grandes vantagens em relação aos agentes coagulantes/floculantes químicos.

### **3.6.2.2 Coagulantes naturais**

Nos últimos anos, muitos estudos tem-se dedicado a pesquisa por coagulantes naturais, biodegradáveis, que apresentem baixa toxicidade, de uso simples, barato, de fácil obtenção e aplicação e, que reduzam a geração do lodo químico, decorrente da utilização de produtos químicos na etapa de coagulação/floculação nas estações de tratamento de água.

Os coagulantes de origem orgânica naturais, conhecidos universalmente como polieletrólitos, são representados por compostos constituídos de grandes cadeias moleculares, dotados de sítios com cargas positivas ou negativas (BORBA, 2001). Porém, apenas os polieletrólitos catiônicos, ou seja, que apresentam cargas positivas podem ser utilizados sem a aplicação do coagulante primário (SPINELLI, 2001).

Por outro lado, a presença de um polieletrólito orgânico natural na água, pode aumentar o teor de matéria orgânica e causar o aparecimento de sabores e odores indesejáveis, caso essa matéria orgânica não seja eliminada durante as fases da coagulação/floculação, sedimentação e desinfecção (SILVA, 2005).

Como auxiliares de coagulação/floculação, os polímeros apresentam vantagens em uma estação de tratamento (ETA), tais como: melhoria da qualidade da água decantada e filtrada, redução do consumo do coagulante primário, redução dos gastos com produtos químicos, redução no volume do lodo no decantador, aumento da eficiência da desinfecção como consequência da redução da concentração de sólidos suspensos na água filtrada, diminuição da ocorrência da deposição de lodo na rede e nos reservatórios de distribuição (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

Coagulantes naturais de origem vegetal foram usados para o tratamento da água antes do advento dos sais químicos (NDABGENGESERE e NARASIAH, 1998).

Recentemente, o interesse por esses coagulantes tem ressurgido devido ao fato de serem biodegradáveis e seguros para a saúde humana (OKUDA et al., 2001).

Okuda et al. (2001), estudaram as propriedades coagulantes do cacto no tratamento da água e diversos estudos vêm sendo feitos para avaliar a atividade de compostos coagulantes presentes em sementes de *M. oleifera* (NDABIGENGESERE et al., 1995; GHEBREMICHAEL et al., 2005; MADRONA, 2010).

#### **3.6.2.2.1 *Moringa oleifera* Lam**

A *Moringa oleifera* é uma espécie perene, da família *Moringaceae*, originária do nordeste Indiano, amplamente distribuída na Índia, Egito, Filipinas, Ceilão, Tailândia, Malásia, Burma, Paquistão, Singapura, Jamaica e Nigéria. Ela cresce em regiões

desde as subtropicais secas e úmidas, até tropicais secas e florestas úmidas (GALLÃO, 2006).

É uma árvore de porte médio, sendo conhecidas pelo menos 13 variedades, com destaque maior para a *Moringa oleifera*. No Brasil é conhecida como quiabo-de-quina e lírio branco, na Índia, como Sajina e Shekta, e nos Estados Unidos como Horse-radish-tree (GERDES, 1997). Trata-se de uma planta de crescimento rápido, caducifólia, com casca de cor clara, atingindo até 10 metros de altura (SILVA et al., 2008).

Na Figura 8 ilustra a árvore, as vagens, as flores e a sementes de *Moringa oleifera* Lam plantadas no Campus Fazenda da Universidade Estadual de Maringá/PR.



(a)



(b)



(c)

(d)

**Figura 8** - Árvore (a), vagem (b), flores (c) e sementes (d) da *Moringa oleifera* Lam.

Atualmente a *Moringa* é cultivada amplamente ao longo dos trópicos e, cresce rapidamente da semente ou enxertos, mesmo em solos pobres. Não necessita muito cuidado e pode sobreviver em longos períodos de seca, sendo uma planta de múltiplo uso. Quase todas as partes da moringa são ditas como sendo de valor alimentar (folhas, frutos verdes, flores e sementes) e medicinal (todas as partes da planta). Suas sementes possuem importância industrial, já que produzem um óleo (35-45%) que é considerado um ótimo agente emoliente natural, apresenta uma ausência quase total de cor e odor, bem como alta concentração de ácido oléico (>73%). O baixo conteúdo de gorduras poliinsaturadas (<1%) confere ao óleo extraído da moringa maior estabilidade frente à oxidação (LALAS e TSAKNIS, 2002).

No Brasil, a *Moringa oleifera* é conhecida no Estado do Maranhão desde 1950 e, atualmente, a cultura da moringa vem sendo difundida em todo o semi-árido nordestino, devido a sua utilização no tratamento de água para uso doméstico.

O emprego da *Moringa oleifera* como agente coagulante no tratamento de água e efluentes tem sido muito difundido nos últimos anos como uma boa alternativa em substituição aos coagulantes químicos como os sais de alumínio e ferro.

Diversos estudos têm demonstrado a importância do tratamento simplificado de águas a partir da extração do composto ativo de *Moringa* no processo de coagulação/floculação (NDABIGENGESERE, 1995; OKUDA, 1999; OKUDA, 2001; CARDOSO, 2007; SIQUEIRA, 2009; BERGAMASCO, 2010; MADRONA, 2010).

As sementes de *Moringa* possuem uma proteína que, quando solubilizada em água, é capaz de promover a coagulação e floculação de compostos que promovem a cor e turbidez de águas altamente turvas. Vários estudos têm demonstrado também sua efetiva capacidade antimicrobiana, contribuindo dessa forma para uma água de boa qualidade a um baixo custo (SILVA et al., 2011).

De acordo com NDABIGENGESERE et al. (1995), o agente ativo de coagulação na *Moringa* se deve a presença de uma proteína catiônica de alto peso molecular, que desestabiliza as partículas contidas na água e flocculam os colóides.

Ainda segundo OKUDA et al. (2001), o componente ativo das sementes de *Moringa oleifera* forma uma estrutura tipo rede quando em água, removendo sólidos suspensos por um mecanismo de coagulação de varredura, isto é, “enredando” os sólidos suspensos (AWWA, 1990; PACKHAM, 1965).

A capacidade coagulante do extrato aquoso das sementes armazenadas, com relação à redução de cor e turbidez, cai aproximadamente 40% ao longo do primeiro ano de armazenamento e 60% em dois anos (MADRONA, 2010). Mais problemático é o uso do extrato coagulante. Este deve ser preparado no dia da sua utilização, ou, quando mantido sob refrigeração, deve ser utilizado dentro de no máximo três dias, pois perde sua capacidade coagulante com o decorrer do tempo (NDABIGENGESERE et al., 1995; OKUDA et al., 1999; KATAYON et al., 2006; MADRONA, 2010).

A utilização de sais como agentes extratores tais como NaCl, KCl e MgCl, são capazes de solubilizar um maior teor de proteínas da semente de moringa, em comparação com a utilização de água pura, o que aumenta o seu poder coagulante.

As concentrações maiores, como 1M, são capazes de disponibilizar um maior conteúdo de proteínas no meio, o que favorece o processo de coagulação. Além disso, o conteúdo de sal também parece favorecer o processo de formação de flocos devido à atração de cargas, sendo, portanto, as soluções com maior eficiência na remoção de cor e turbidez de águas com elevada turbidez (SILVA et al., 2011).

Quando se utiliza sementes de *Moringa oleifera* Lam no tratamento de água, além da remoção de cor e turbidez, também ocorre grande remoção de bactérias, acima de 90% (CARDOSO, 2007), contribuindo para a produção de uma água de boa qualidade.

### **3.6.3 Sedimentação**

A sedimentação corresponde à etapa posterior ao processo de coagulação/floculação adotado nas estações de tratamento de água, onde se tem a força da gravidade como agente propulsor.

Segundo DI BERNARDO e DANTAS, 2005, esse é um fenômeno físico no qual as partículas suspensas apresentam movimento descendente em meio líquido, em decorrência da ação da gravidade. Sendo assim, propicia a clarificação da água.

O processo de sedimentação para a remoção de partículas sólidas em suspensão é um dos mais comuns no tratamento de água. Consiste na utilização de forças gravitacionais para a separação de partículas de densidade superior à da água, depositando-as em uma superfície ou zona de armazenamento. As partículas que não são removidas na sedimentação, ou por seu pequeno tamanho ou mesmo por serem de densidade muito próxima à da água, deverão ser removidas na filtração (CARVALHO, 2008).

A velocidade de sedimentação dos flocos vai depender da qualidade da água bruta, das características químicas da coagulação e dos parâmetros físicos da floculação (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

#### **3.6.4 Filtração**

A adoção dos processos de coagulação/floculação/sedimentação na sua grande maioria, não é totalmente suficiente para se produzir uma água clarificada e que atenda os parâmetros de qualidade estabelecidos pela Portaria 518/2004 do Ministério da Saúde, sendo necessária a utilização de uma etapa posterior de tratamento, como a filtração.

A filtração consiste na passagem da água por um meio poroso (filtrante) que deve ser capaz de reter os flocos que não sedimentaram, e eventualmente também alguns microrganismos: esta corresponde a uma operação de polimento para a qualidade da água. Desta forma, verifica-se a alteração das características da água tanto pela simples ação mecânica de retenção caso o meio filtrante seja um papel de filtro, como também sedimentação de partículas sobre o meio poroso como, por exemplo, os grãos de areia que desta forma também aumenta a possibilidade de agregação das partículas remanescentes na massa líquida (RAMOS, 2005).

De acordo com DI BERNARDO (1993), a retenção de impurezas é considerada como sendo o resultado de dois mecanismos distintos, porém complementares: transporte e aderência. A princípio, as partículas devem se aproximar das superfícies dos grãos e, posteriormente, permanecer aderida de modo a resistir às forças de cisalhamento resultantes das características hidrodinâmicas do escoamento. A importância da filtração no tratamento de água consiste no fato de que esta é a última etapa de clarificação que garante a qualidade adequada da água.

Entre os principais materiais filtrantes empregados no tratamento da água estão, os filtros de areia, pedregulho, antracito, granada, carvão ativado, entre outros, sendo em muitos casos, utiliza-se a associação de dois ou mais materiais como meio filtrante para a obtenção de melhores eficiências no tratamento, como na remoção de cor, turbidez e microrganismos.

A filtração é um processo imprescindível para a produção contínua e segura de água potável, e pode ser classificada como sendo rápida ou lenta, dependendo da taxa de filtração aplicada. Para o uso eficiente da filtração rápida, é necessário o pré-tratamento da água bruta com coagulação química, podendo ou não haver a floculação e decantação ou flotação, dependendo da qualidade da água a ser tratada. Como na filtração lenta não é utilizada a coagulação química, a água a ser filtrada deve possuir características apropriadas, pois caso contrário o processo torna-se ineficaz. Por isso, na atualidade, a filtração lenta tem sido precedida por unidades de pré-tratamento, geralmente constituídas por pré-filtro de pedregulho (DI BERNARDO, 1993).

### **3.6.5 Processos de separação por membranas**

O estabelecimento de normas e padrões de qualidade da água para o abastecimento humano cada vez mais restritivas vem ao encontro da necessidade do aprimoramento dos processos e tecnologias de tratamento para a produção de uma água de alta qualidade.

Dentro deste contexto, surgem no cenário do saneamento básico os processos de separação por membranas (PSM). Esta tecnologia tem sido empregada nos mais diferentes setores de atividade na indústria química, na área médica, passando pela

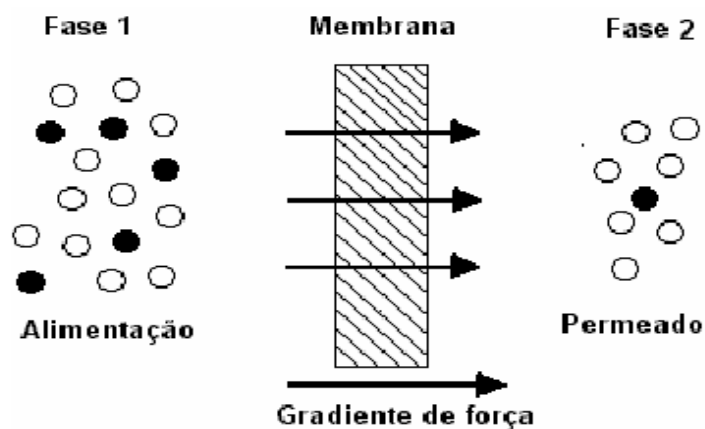


biotecnologia, indústria alimentícia e farmacêutica e tratamento de águas industriais e municipais (HABERT, 2006).

A tecnologia de membranas foi inicialmente comercializada para a dessalinização da água do mar, no início dos anos 60, na forma de sistemas de osmose reversa, sendo que o grande avanço desta tecnologia dentro da área do saneamento básico iniciou-se nos anos 90, quando foram lançadas membranas de separação de partículas (microfiltração e ultrafiltração), derivadas de processos de membranas usadas na hemodiálise, para produção de água potável em escala comercial (SCHNEIDER e TSUTIYA, 2001).

Segundo HABERT et al., (2006), de maneira geral, uma membrana pode ser definida como uma barreira que separa duas fases e que restringe total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases.

A Figura 9 ilustra o esquema simplificado do processo de separação por membranas.



**Figura 9** - Representação esquemática de duas fases separadas por uma membrana. Fonte: Mulder (1991).

A fase 1 é geralmente considerada como a alimentação, enquanto a fase 2 é considerada o permeado. A separação ocorre devido à membrana ter a capacidade de transportar um componente, a partir da mistura de alimentação, mais facilmente que qualquer outro componente. Contudo, deve ser lembrado que, em geral, uma membrana não é uma barreira semi-permeável perfeita e/ou ideal (MULDER, 1991).

Entre as forças motrizes que impulsionam a filtração em membranas mais comumente utilizadas estão a pressão, sucção (pressão negativa) e o potencial elétrico (SCHNEIDER e TSUTIYA, 2001).

De modo geral os processos de filtração por membranas podem ser separados em quatro categorias, sendo elas, a microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose reversa (RO), conforme apresentado na Tabela 2.

**Tabela 2** - Membranas utilizadas para o tratamento de água e esgoto.

<b>Membrana</b>	<b>Porosidade</b>	<b>Material retido</b>
Microfiltração (MF)	0,1 – 0,2 $\mu\text{m}$	Protozoários, bactérias, vírus (maioria) e partículas.
Ultrafiltração (UF)	0.001 – 0,1 $\mu\text{m}$	Material removido na MF + coloides + totalidade de vírus.
Nanofiltração (NF)	200 – 1.000 D	Íons divalentes e trivalentes, moléculas orgânicas com tamanho maior do que a porosidade média da membrana.
Osmose reversa (RO)	< 200 D	Íons, praticamente toda a matéria orgânica.

\* D: Dalton.

Fonte: adaptado de SCHNEIDER e TSUTIYA, (2001).

A microfiltração (MF) rejeita bactérias e fungos, mas não exclui completamente a faixa de tamanho em que se encontram os vírus, pois abrange somente até certo limite da porção macromolecular. É o processo que mais se aproxima da filtração convencional. O tamanho dos poros das membranas de microfiltração está na faixa de 0,05  $\mu\text{m}$  a 10  $\mu\text{m}$ , separando compostos na faixa de 0,1 a 10  $\mu\text{m}$ . Os diferenciais de pressão aplicados variam de 0,1 a 2,0 bar (MULDER, 1991; STRATHMANN, 1981).

As membranas de ultrafiltração constituem-se numa barreira absoluta, detendo todos os sólidos suspensos, incluindo aqueles que conferem turbidez e microrganismos (protozoários, bactérias e vírus). Ao contrário dos processos convencionais, a remoção é total sem ter que se adicionar reagentes e independentemente das variações na qualidade da fonte de abastecimento. A eficiência total da ultrafiltração para desinfecção tem sido amplamente pesquisada e demonstrada (JACANGELO et al., 1995).

Estas membranas apresentam poros na faixa entre 1 a 100 nm (0,001 a 0,1  $\mu\text{m}$ ), portanto mais fechadas do que as membranas de microfiltração. Como os poros das membranas de ultrafiltração são menores, é necessária uma maior força

motriz para se obter fluxos permeados elevados o suficiente para que o processo possa ser utilizado industrialmente (BETANCOURT e ROSE, 2004).

Segundo MADRONA (2010), a ultrafiltração tem se tornado uma eficiente alternativa nos processos de tratamento de água convencional, principalmente para remoção de turbidez e microrganismos.

Já as membranas de nanofiltração e osmose reversa, apresentam porosidade média dos poros inferiores ao encontrado na micro e ultrafiltração, o que é responsável pela retenção de uma gama maior de substâncias e material retido por estas duas configurações.

Em relação a sua composição química, as membranas podem ser classificadas em duas classes (BHAVE e RAMESH, 1991; SANTOS, 1999; ZAHID, 1993):

a) orgânicas: constituídas por polímeros orgânicos (acetato de celulose, poliamidas ou polisulfonas) e amplamente utilizadas nos processos comerciais de osmose reversa. Apresentam algumas limitações em seu emprego quanto às condições de utilização por apresentarem sensibilidade a variações de temperatura, pH e pressão, a ação de alguns solventes e também a ataques por microrganismos; e

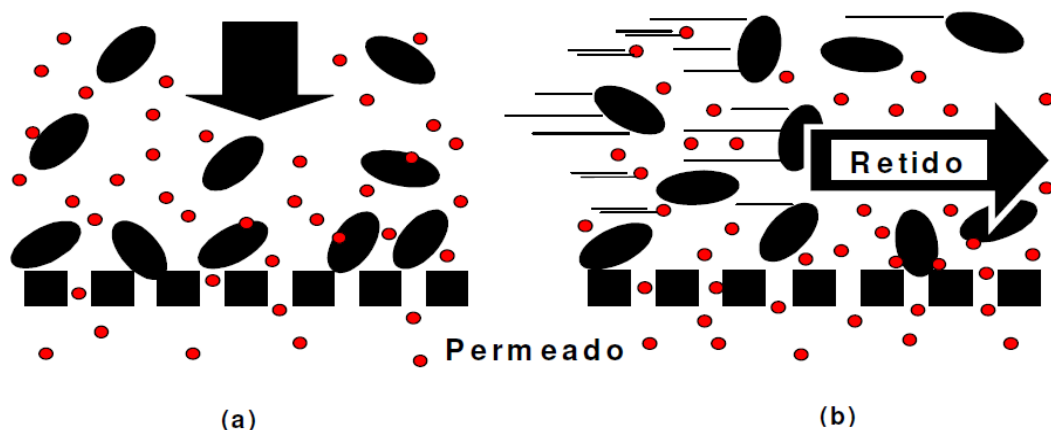
b) inorgânicas: constituídas em sua maioria por óxidos tais como sílica, titânia, zircônia e alumina, entre outros, que podem ser utilizados isoladamente ou combinados, como é o caso das membranas compósitas. Este tipo de membrana apresentam maior resistência a variações de temperatura, pH e pressão, sendo o tempo de vida útil dessa, maior do que o verificado para as membranas orgânicas.

Quanto a sua morfologia, as membranas podem ser classificadas em (ARMOA e JAFELICCI JR., 2011):

a) simétricas: sistemas com estrutura homogênea ao longo do eixo transversal da membrana. Incluem-se neste tipo algumas membranas capilares vítreas e membranas de alumina obtidas por oxidação anódica do alumínio metálico; e

b) assimétricas: estas são na maioria membranas preparadas por meio de processo sol-gel e posterior tratamento térmico. Compostas por diversas camadas, podem apresentar mudança gradual na microestrutura, com decréscimo no tamanho de poro ao longo do eixo transversal da membrana.

O processo de filtração na membrana pode ocorrer de forma perpendicular, denominada de filtração convencional, “dead-end”, ou por filtração tangencial, “cross-flow” (Figura 10). Na filtração convencional o fluido escoava perpendicularmente através da membrana filtrante, fazendo com que os solutos se depositem sobre a superfície, sendo necessária a interrupção do processo para limpeza ou substituição da membrana. Na filtração tangencial, a solução de alimentação flui paralelamente à membrana e ao fluxo permeado, o que permite o escoamento de grandes volumes de fluido, pois esse tipo de escoamento, à altas velocidades, tem o efeito de arrastar os sólidos que tendem a se acumular sobre a superfície da membrana. Como ocorre menor acúmulo de material retido sobre a superfície da membrana, a mesma tem menor tendência ao entupimento e a produção pode ser mantida em níveis acima dos que são possíveis na filtração perpendicular (LEMANSKI, 2004).



**Figura 10** - Representação esquemática dos modos de filtração: (a) filtração convencional (normal) e (b) filtração tangencial (ARMOA e JAFELICCI JR., 2011).

A performance de uma membrana pode ser definida em termos de dois fatores simples, o fluxo, que é a taxa de fluxo volumétrico do fluido passando através da membrana por unidade de área da membrana por unidade de tempo, e a seletividade, para solutos e particulados em líquidos e gases, que é a retenção, a fração do soluto na alimentação retida pela membrana (KONRADT-MORAES, 2009).

O fluxo de permeado é uma variável crítica na determinação da eficiência do processo de separação por membranas, sendo desejável a máxima taxa de permeação com mínimo consumo de energia.

Quando se processa uma solução utilizando-se um processo de separação crossflow, haverá um aumento da concentração de soluto na interface

membrana/solução. Imediatamente, inicia-se a retrodifusão deste soluto em direção ao seio da solução, estabelecendo-se, rapidamente, um perfil de concentração deste soluto nesta região próxima à interface membrana/solução. Este fenômeno é conhecido como “polarização de concentração” (HABERT et al., 1997).

Além da polarização de concentração, existe uma série de outros fatores que reduzem o fluxo de permeado. A esse conjunto de fatores denomina-se *fouling* (HABERT et al., 1997). Ao contrário da polarização por concentração, o *fouling* é caracterizado como um declínio de fluxo irreversível, devido à ocorrência de interações entre a membrana e o soluto, e uma possível deposição de material no interior dos poros na membrana, podendo bloqueá-la parcial ou totalmente.

O *fouling* é verificado principalmente na microfiltração e ultrafiltração, estando praticamente ausente em processos que utilizam membranas densas. É um fenômeno que resulta na redução do desempenho da membrana, ou seja, uma queda no fluxo do permeado devido ao depósito de substâncias suspensas ou dissolvidas na superfície da mesma. De acordo com MULDER (1991), basicamente há três tipos de agentes que causam o *fouling*:

- Precipitados orgânicos, como macromoléculas e substâncias biológicas;
- Precipitados inorgânicos (óxidos metálicos, sais de cálcio, etc.);
- Material particulado e em suspensão.

O fenômeno de *fouling* pode ocorrer devido à formação de uma torta sobre a superfície da membrana e/ou por bloqueio parcial, total ou interno dos poros da membrana (HERMIA, 1982).

O controle do *fouling* na ultrafiltração tem seguido três direções: (a) desenvolvimento de membranas com um maior caráter hidrofílico; (b) ajuste das condições operacionais, como a velocidade tangencial, reduzindo a concentração de polarização e aumentando a tensão de cisalhamento na superfície da membrana; (c) desenvolvimento de equipamentos com pulso de gases (ar ou nitrogênio) para remover a camada aderida à membrana e reduzir a polarização de concentração (FANE e FELL, 1987).

De acordo com HABERT (2006), na prática hoje, processos combinados envolvendo processos clássicos e processos de separação por membranas, cada

qual atuando na faixa em que é mais eficiente, têm se mostrado mais vantajoso do que a utilização de cada uma das tecnologias isoladamente.

### **3.7 Tecnologias adotadas para a desfluoretação das águas**

A escolha da técnica de tratamento para uma dada utilidade depende geralmente da concentração dos íons, das espécies químicas presentes na fonte de água, do processo e custos de tratamento, do tratamento final dos resíduos e da versatilidade da técnica (CHEN et al., 1999).

Os processos de remoção de fluoretos contidos em excesso em águas são comumente denominados na literatura por desfluoretação, desfluoração, defluoretação e/ou simplesmente redução de flúor.

Em muitos casos, a desfluoretação da água é a única opção viável para superar o problema de excesso de fluoreto em água para o consumo humano, onde fontes alternativas não estão disponíveis.

Entre as principais técnicas amplamente utilizadas na desfluoretação das águas contendo excesso de íons fluoretos estão a, coagulação/precipitação, eletroquímica, processos de separação por membranas como osmose reversa, nanofiltração, diálise e eletro-diálise, adsorção e processos híbridos combinando adsorção e diálise.

#### *- Coagulação/precipitação*

O processo de coagulação/precipitação empregado na remoção de fluoretos de águas é, mediado por meio da utilização de coagulantes químicos como o  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , calcita,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ou  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  para a formação de flocos. O princípio envolvido nesta tecnologia baseia-se na adsorção do íon fluoreto sobre os flocos formados, sendo removidos na sequência na etapa de sedimentação em unidades de tratamento de leito fixo ou em unidades de microfiltração (ONYANGO e MATSUDA, 2006).

Nos anos 70, uma técnica de co-precipitação, denominada de “Técnica Nalgonda”, foi testada em escala piloto e também apresentado à população indígena para a remoção do flúor em águas, em países menos desenvolvidos como o Quênia, Senegal e Tanzânia. O método envolve a adição na água de alumínio e cal ( $\text{CaO}$ )

seguido de mistura rápida. Depois de algum tempo, a intensidade da agitação é reduzida induzindo a formação de flocos, que são posteriormente removidos por simples sedimentação (ONYANGO e MATSUDA, 2006).

Embora a precipitação seja um método econômico e uma técnica robusta na remoção de fluoreto de águas, esta técnica tem sido questionada pela produção excessiva de lodo químico e pela dificuldade de desidratação e gerenciamento do mesmo.

#### *- Eletroquímica*

A técnica de eletroquímica, também conhecida como eletrocoagulação/eletroflotação, é uma alternativa simples e eficiente no tratamento de água potável. Este processo é caracterizado por uma rápida taxa de remoção de contaminantes, através da utilização de equipamentos compactos, simplicidade na operação e baixo custo operacional (ONYANGO e MATSUDA, 2006).

De acordo com MAMERI et al., (1998), esta técnica empregando eletrocoagulação (EC) consiste na utilização de ânodos de alumínio para a desfluoretação. Na célula de EC, os eletrodos de alumínio primeiramente são sacrificados formando íons alumínio, sendo posteriormente, transformados em  $\text{Al(OH)}_3$  antes de serem polimerizados para  $\text{Al}_n(\text{OH})_{3n}$ . Acredita-se que os flocos de  $\text{Al(OH)}_3$  adsorvem o  $\text{F}^-$  fortemente (CHENG, 1985), sendo posteriormente removidos por sedimentação, ou flotação (eletroflotação).

Alguns autores tem estudado o processo de eletrocoagulação e eletroflotação isolados para a desfluoretação de águas (EMAMJOMEH e SIVAKUMAR, 2009; KHATIBIKAMAL et al., 2010; BEHBAHANI et al., 2011; ZUO et al., 2008; EMAMJOMEH et al, 2011), enquanto outros estudaram o processo combinado entre os dois (SHEN et al., 2003; EMAMJOMEH et al, 2011).

#### *- Adsorção*

A técnica de adsorção é um dos métodos mais comumente utilizados na remoção de fluoretos em águas, devido à sua simplicidade e a disponibilidade de uma vasta gama de adsorventes, sendo encontrado um grande número de trabalhos na literatura (CAMACHO et al., 2010; KAUFHOLD et al., 2010; LIU, 2010;

MALIYEKKAL et al., 2010; RAMDANI et al., 2010; CHEN et al., 2011; DENG et al., 2011; WU et al., 2011; XU et al., 2011).

Como principais materiais adsorventes empregados na desfluoretação, têm-se a alumina ativada, alumina amorfa, carvão ativado, calcita, lama vermelha, entre outros (JAMODE et al, 2004; WANG et al, 2009).

Nos países em desenvolvimento, o carvão de osso, por exemplo, é um dos materiais adsorventes mais comuns utilizados para a remoção de fluoreto em águas potável, sendo também empregado para a remoção de contaminantes orgânicos, incluindo compostos orgânicos naturais que causam gosto e odor (WHO, 2006).

#### *- Processos de separação por membranas*

Os processos de separação por membranas também são amplamente investigados na desfluoretação de águas (HICHOIR et al., 2001; AFONSO, et al., 2004; ZHANG et al., 2005; TAHAIKT et al., 2006; KABAY et al., 2008; SEHN, 2008; ELAZHAR et al., 2009; HOU et al., 2010), apresentando bons resultados, principalmente quanto às configurações de osmose reversa (RO), nanofiltração (NF), diálise (DA) e eletro-diálise (ED).

A osmose reversa produz uma água com pureza extremamente elevada. NDIAYE et al., (2005), estudaram a remoção de flúor a partir de efluentes usando a esta configuração de membrana, observando-se que, a rejeição de íon fluoreto foi tipicamente superior a 98%, considerando que as membranas de RO são totalmente regeneradas após cada conjunto de experiências.

A nanofiltração faz uso em geral do mesmo fenômeno como observado para a osmose reversa, sendo que estas membranas possuem ligeiramente poros maiores do que as utilizadas para a RO oferecendo menor resistência à passagem tanto de solvente quanto de solutos. Como consequência, a pressão necessária aplicada é muito mais baixa, o consumo de energia é menor, a remoção de solutos é muito menos exaustiva e, os fluxos são mais rápidos (MOHAPATRA et al., 2009).

A retenção de solutos é atribuída principalmente aos efeitos estéricos e de carga (DIAWARA, 2008) e, embora o fluoreto seja um íon muito pequeno, é mais fortemente hidratado do que os outros ânions monovalentes, devido à sua elevada densidade de carga e, levando ao flúor a ser mais fortemente retido nas membranas de nanofiltração que quando competindo com ânions monovalentes, tais como



cloreto ou nitrato, apresentando vantagem particular na desfluoretação de águas salobras (MOHAPATRA et al., 2009).

TAHAIKT et al. (2007), investigaram a remoção de flúor em água subterrânea utilizando uma planta piloto com dois módulos de nanofiltração. A boa performance das duas membranas espirais comerciais utilizadas foram provadas. A influência de vários parâmetros experimentais tais como a concentração inicial de flúor, a pressão e a redução do volume foram fatores estudados. Outros autores (TAHAIKT et al., 2008), compararam o desempenho de três membranas comerciais na remoção de fluoreto por NF, utilizando módulos comerciais em escala piloto, sendo os parâmetros da água tratada seguidos em função das condições de funcionamento (tempo, pressão, concentração de flúor, etc.), a fim de avaliar o comportamento das membranas testadas.

De acordo com MOHAPATRA et al., (2009), a diálise é responsável pela separação de solutos pelo seu transporte através de uma membrana ao invés de utilizar a mesma para reter os solutos presentes na água que passa através desta membrana, como ocorre por exemplo na osmose inversa e nanofiltração. Os poros das membranas são muito menos restritivas do que as para nanofiltração, e o soluto pode ser conduzido através de por meio do efeito de Donnan ou um campo elétrico aplicado.

HICHOOR et al. (1999), estudaram o processo de diálise Donnan (DD) em um sistema de fluxo de contra-corrente na qual a permuta aniônica da membrana foi carregada com cloreto de sódio e a alimentação foi 0,001 M de NaF em conjunto com outros sais de sódio. O flúor migrou para o receptor como outros íons migraram na alimentação. Esta técnica mais tarde foi usado para desfluoretar soluções feitas para simular águas subterrâneas africanas com alta concentração de fluoreto acima de 30 mg F<sup>-</sup>/L (HICHOOR et al., 2000).

Na eletro-diálise, ocorre a remoção de componentes iônicos de soluções aquosas através de membranas de permutação iônica sob a força motriz de um campo elétrico (MOHAPATRA et al., 2009).

KABAY et al. (2008), estudaram a otimização da remoção de flúor por eletro-diálise, avaliando o desempenho de separação em termos de transferência de massa e consumo de energia, e observaram que o desempenho de separação aumenta quando a concentração inicial de fluoreto na solução de alimentação e o potencial aplicado foram aumentados.

ANNOUAR et al. (2004), investigaram a desfluoretação de águas utilizando quitosana como adsorvente natural, em comparação com a eletro-diálise, e encontraram ambas as abordagens para trazer o fluoreto ao nível dentro dos padrões estabelecidos pela OMS. Esse mesmo grupo trabalhou vários anos na desfluoretação e purificação de águas subterrâneas salobra no Marrocos demonstrando que a eletro-diálise pode desfluoretar águas com 3000 mg/L de sais dissolvidos no total e 3 mg F<sup>-</sup>/L (SAHLI et al., 2007).

Embora os processos de separação por membranas descritos, apresentem bons resultados na redução do flúor presente em excesso em águas para níveis aceitáveis, MURCOTT (1999) afirma que, a escolha de uma determinada tecnologia deve ser feita sob medida para atender às condições locais da região na qual se destina. As condições locais incluem o fato de que a maioria das águas contaminadas é obtida a partir de poços tubulares, e os mesmos estão dispersos por toda região, onde na maioria dos casos não há eletricidade.

Ao considerar esses fatores, a troca iônica, membrana e técnicas eletroquímicas são automaticamente desclassificadas, como elas exigem de médio a alto nível de habilidades para operar. Além disso, elas não podem ser aplicadas às áreas onde não há fornecimento de eletricidade (ONYANGO e MATSUDA, 2006).

Em decorrência a estes acontecimentos, os processos simplificados de desfluoretação de águas tem ganhado destaque nos últimos anos. O processo de coagulação/floculação a partir da utilização de coagulantes naturais é um deles, e tem apresentado bons resultados na remoção e/ou redução de diversos contaminantes presentes na água, principalmente em relação à baixa produção de lodo e maior biodegradabilidade do mesmo, quando comparado aos coagulantes químicos.

Entre os principais coagulantes alternativos empregados neste processo estão, o tanfloc, a quitosana e a *Moringa oleifera*. Especificamente em relação à *Moringa*, está tem merecido grande atenção como potencial agente coagulante alternativo na remoção de fluoretos de águas.

Alguns trabalhos tem demonstrado a eficácia das sementes de *Moringa oleifera* na redução do flúor em soluções aquosas (BAZANELLA, 2010; SAHILU, 2010; SILVA, 2006).

Nesse sentido, neste trabalho foi adotado o processo de coagulação/floculação por meio da utilização de extratos de sementes de *Moringa oleifera* Lam e o

processo combinado de coagulação/floculação seguido de filtração por membranas inorgânicas de microfiltração e ultrafiltração para redução do excesso de flúor em águas e para a remoção de cor e turbidez.

### **3.8 Determinação de fluoretos em águas**

Entre as principais metodologias de determinação de fluoretos em águas tem-se empregado o método colorimétrico SPANDS e o método potenciométrico a partir de eletrodos seletivos de íon fluoreto.

O método colorimétrico SPANDS é baseado na reação entre o fluoreto e o corante zircônio (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 1995). O fluoreto reage com o zircônio complexado pelo Spands e forma um outro complexo incolor de (ZrFe-2), fazendo um efeito clareador da solução vermelha escura (POHLING, 2009).

Portanto, se a quantidade de fluoreto aumenta, a cor produzida transforma-se progressivamente para uma coloração mais clara (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 1995). A diminuição da intensidade da cor da solução permite a determinação exata da concentração do fluoreto espectrofotometricamente em 570 nm (POHLING, 2009).

O método empregando eletrodo de medição de íon fluoreto é de fácil utilização apresentando resultados precisos com maior rapidez. Aplicável para utilização em tratamento de água, produtos dentários, processos com alumínio ou fosfatos, soluções ácidas e alcalinas (ALVES, 1999).

Este método é utilizado para determinação de fluoreto (F<sup>-</sup>) soluções e matérias primas em um intervalo de 0,1 a 1,0 g/L de fluoretos solúveis e se baseia na determinação potenciométrica deste ânion com eletrodo íon seletivo de fluoreto de lantânio (ALVES, 1999).

O eletrodo de fluoreto é um sensor íon seletivo. O elemento principal do eletrodo é um cristal de fluoreto de lantânio através do qual estabelece uma diferença de potencial com as soluções contendo fluoreto em diferentes concentrações. Uma das faces do cristal entra em contato com a amostra e a outra com a solução interna de referência (CETESB, 1987).

Os potenciais eletroquímicos obtidos contra um eletrodo de referência são comparados com curva de calibração obtida com diferentes soluções padrão de NaF

(1, 10, 100 e 1000 ppm de  $F^-/L$ ). É aplicado para qualquer equipamento potenciométrico que permite a leitura direta em modo mV.

A célula do eletrodo pode ser representada da seguinte maneira:  $Ag/AgCl, Cl^- (0,3 M), F^- (0,001 M)/LaF_3/amostra/eletrodo$  de referência. O eletrodo de referência mede a atividade do íon fluoreto mais eficientemente do que a sua concentração. A atividade do íon fluoreto depende da força iônica total da solução, do pH e dos complexos de flúor presentes. O eletrodo irá medir a concentração de fluoreto, desde que se mantenha através de um tampão apropriado a força iônica do meio uniforme, obedecendo-se a faixa de pH e mantendo-se o íon fluoreto do complexo na forma iônica.

O íon fluoreto forma complexos com muitos cátions polivalentes, preferivelmente com alumínio, sílica, ferro III e íon hidrogênio. Essa complexação é dependente do pH da solução, dos níveis de fluoreto e das espécies complexantes. Contudo o reagente CDTA (ácido ciclohexilenodiaminotetracético), um dos componentes da solução tampão (TISAB), irá complexar os cátions interferentes deixando dessa maneira os íons fluoretos livres.

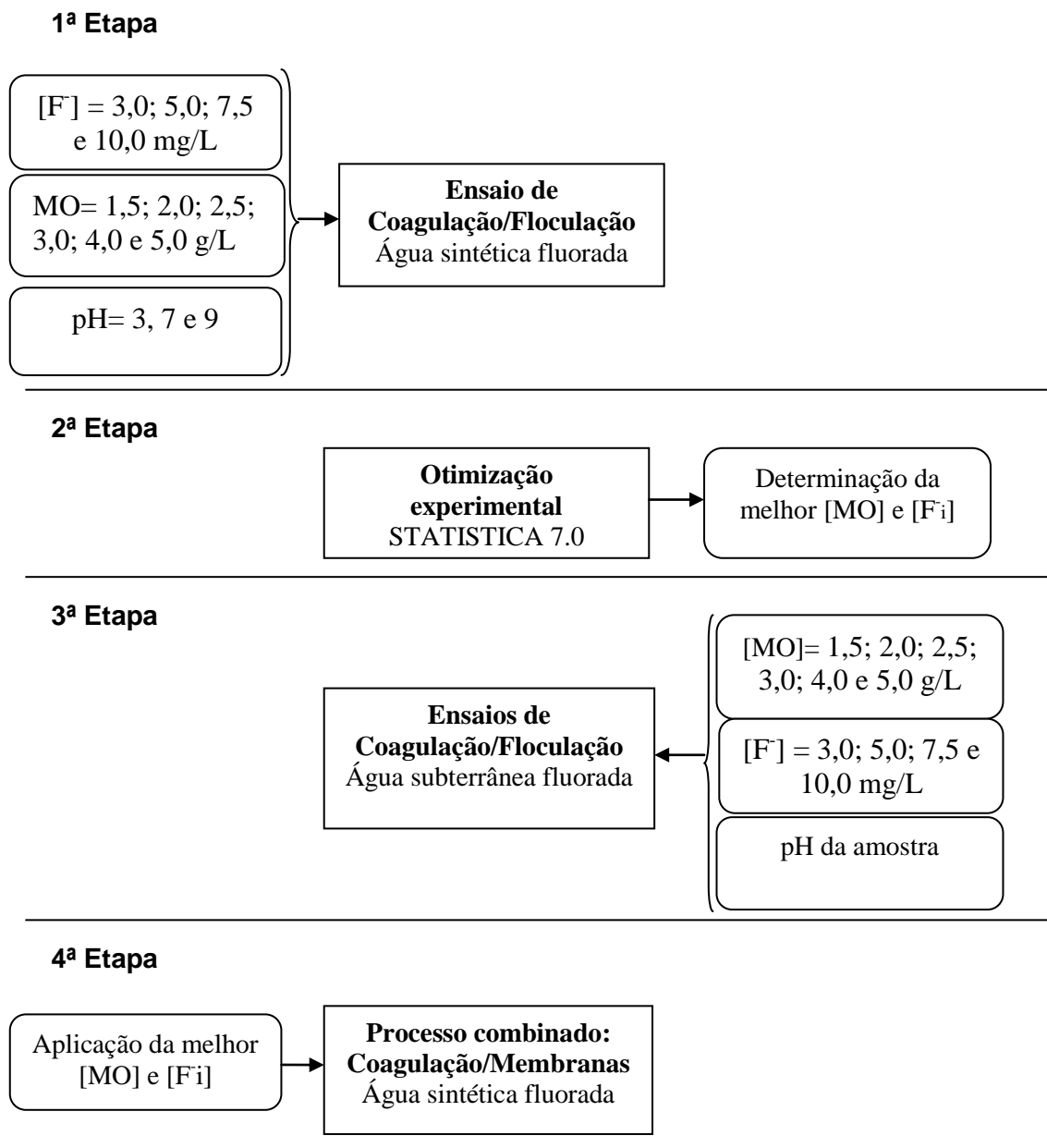
O íon hidroxila ( $OH^-$ ) também é um interferente na medição. Ânions que deixam as amostras mais básicas como carbonato ou fosfato, podem aumentar a interferência do  $OH^-$ , mas não interfere na operação do eletrodo. Outros ânions que geralmente são encontrados com o íon fluoreto, como cloreto, brometo, iodeto, sulfeto, bicarbonato, nitrito e acetato não interferem se a medição for realizada de maneira correta.

Os ativadores de força iônica TISAB 1 e TISAB 2 podem minimizar a interferência de até 5 ppm de complexos de alumínio e ferro quando a concentração de fluoreto for de até 1 ppm. O TISAB 3 minimiza a interferência de níveis de concentração mais elevados desses mesmos compostos.

#### 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Os ensaios experimentais do trabalho foram desenvolvidos no Laboratório de Gestão, Controle e Preservação Ambiental (LGCPA), do Departamento de Engenharia Química - DEQ, da Universidade Estadual de Maringá - UEM.

O fluxograma da parte experimental do trabalho foi dividida em quatro etapas conforme ilustrado na Figura 11 a seguir.



\* [MO]: concentração de Moringa; [F<sub>i</sub>]: Concentração inicial de flúor.

**Figura 11** - Fluxograma da metodologia empregada no estudo.

Primeiramente foi realizada a extração aquosa do composto ativo de sementes da *Moringa oleifera* Lam, utilizada como agente coagulante nos ensaios de coagulação/floculação/sedimentação com água fluorada sintética para a redução de flúor contido em excesso para diferentes concentrações iniciais, solução coagulante e faixa de pH.

Na segunda etapa, determinou-se por meio de um planejamento experimental de delineamento simples Box-Behnken designs a partir do software STATISTICA 7.0, as melhores concentrações de extrato de semente de MO e concentração inicial de flúor obtido nos ensaios de coagulação/floculação com água sintética fluorada.

Posteriormente na terceira etapa, foram aplicadas as mesmas concentrações de solução coagulante de MO e flúor utilizadas no processo de coagulação/floculação/sedimentação com água sintética, para a redução de flúor em amostras de água bruta subterrânea fluorada.

Na última etapa, aplicou-se a melhor concentração de extrato de MO obtida por meio do planejamento experimental, no processo combinado de coagulação/floculação/microfiltração e coagulação/floculação/ultrafiltração para a redução de flúor e remoção dos parâmetros cor e turbidez em amostras de água fluorada.

#### **4.1 Preparação e caracterização dos extratos de *Moringa oleifera* Lam**

Foram utilizadas sementes de *Moringa oleifera* provenientes do Campus da Universidade Federal da Sergipe (UFS), da cidade de Aracaju/SE e da Fazenda Experimental da Universidade Estadual de Maringá (UEM), em Maringá/PR.

A solução aquosa de *Moringa oleifera* foi sempre preparada e utilizada no mesmo dia de realização dos ensaios. Foram pesados 5 g de sementes descascadas que foram trituradas e adicionadas a 0,1 L de água destilada, obtendo-se uma concentração padrão de 5 % (m/v) e/ou uma concentração de 50 g/L.

Posteriormente, a solução foi submetida à agitação magnética durante 60 min e filtrada a vácuo (Figura 12).

As concentrações de solução coagulante investigada foram de 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 4.0 e 5.0 g/L, também baseados nos trabalhos apresentados por BAZANELLA (2010) e SAHILU (2010).



**Figura 12** - Preparação da solução coagulante padrão de *Moringa oleifera*.

## 4.2 Amostras de água

### 4.2.1 Água fluorada sintética

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 fluoreto de sódio (NaF) P.A.

Inicialmente foi preparada uma solução padrão de 1000 ppm de fluoreto, pesando-se 2,210 g de NaF e diluindo em 1000 mL com água destilada e a partir desta, eram realizadas diluições para as concentrações iniciais desejadas. As concentrações iniciais de fluoreto investigadas foram de 3,0; 5,0; 7,5 e 10,0 mg F<sup>-</sup>/L, baseados nos trabalhos de BAZANELLA (2010) e SAHILU (2010).

Investigou-se também, a variação dos valores de pH inicial de 3, 7 e 9 da água fluorada utilizada nos ensaios de coagulação/floculação. Para a correção do pH, foi utilizado as soluções de HCl e NaOH 1 M.

Após a preparação da solução de concentração inicial de interesse, antes de iniciar os ensaios, foram realizadas leitura de cor, turbidez, condutividade, pH e flúor.

### 4.2.2 Água Bruta subterrânea fluorada

Também foram utilizadas neste trabalho, amostras de água subterrânea proveniente de um poço tubular profundo do município de Maringá/PR.

Em virtude da dificuldade de acesso e obtenção de águas subterrâneas com excesso de flúor na região de Maringá, optou-se por adicionar flúor em água de poço para se conseguir trabalhar com amostras que simulassem águas subterrâneas naturais com excesso de fluoretos.

A água foi coletada de um poço tubular de 150 m de profundidade (Figura 13), localizado em um condomínio residencial no município de Maringá/PR.



**Figura 13** - Poço tubular profundo de captação da água subterrânea.

Esta água foi fluorada com NaF nas mesmas concentrações investigadas para a água sintética descrita no item anterior.

Optou-se por trabalhar com a mesma faixa de pH apresentada pela água do poço, sendo aplicadas as mesmas concentrações de solução coagulante de *Moringa* utilizada nos ensaios de coagulação/floculação/sedimentação com água sintética.

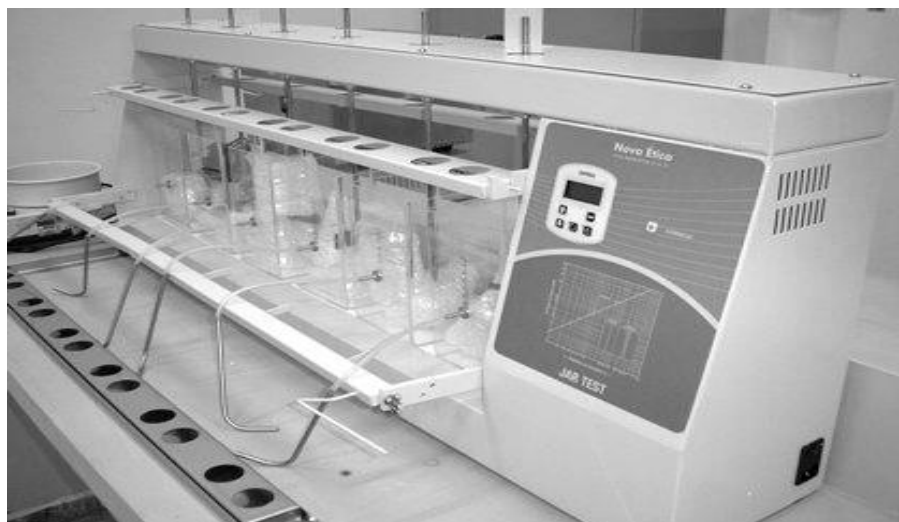
A caracterização da água do poço foi realizada pelos seguintes parâmetros físico-químicos: cor, turbidez, pH, flúor, alumínio, ferro, prata, arsênio, magnésio e zinco.

#### **4.3 Ensaios de coagulação/floculação/sedimentação**

Os ensaios de coagulação/floculação e sedimentação foram realizados em equipamento jar test (Nova Ética - modelo 218 LDB) (Figura 14) com capacidade para 6 ensaios simultâneos, utilizando diferentes concentrações iniciais de extratos



de *Moringa oleifera* Lam como coagulante alternativo e diferentes concentrações iniciais de flúor.



**Figura 14** - Equipamento de Jar test utilizado nos ensaios de coagulação/floculação.

Os ensaios consistiram em submeter 200 mL de água fluorada em béqueres de 600 mL para cada concentração inicial de flúor e de solução aquosa de *Moringa* investigada.

Foram analisados também, a influência do pH inicial das amostras de água fluorada nos ensaios de coagulação/floculação/sedimentação para a verificação do ponto ótimo no processo de desfluoretação da água. Os valores de pH investigado foram de 3, 7 e 9 (SAHILU, 2010).

As condições operacionais utilizadas nos ensaios de coagulação/floculação e sedimentação estão apresentadas na Tabela 3 e, foram baseadas no trabalho de MADRONA (2010).

**Tabela 3** - Condições operacionais utilizado nos ensaios de coagulação/floculação/sedimentação.

Condição operacional	Valor de trabalho
Gradiente de Mistura Rápida (GMR)	120 s <sup>-1</sup>
Gradiente de Mistura Lenta (GML)	20 s <sup>-1</sup>
Tempo de Coagulação (TC)	3 min
Tempo de Floculação (TF)	15 min
Tempo de Sedimentação (TS)	60 min

Antes e após cada ensaio, foram realizadas análises de pH, condutividade, cor, turbidez e flúor para a verificação da eficiência do tratamento.

#### 4.4 Planejamento experimental

Determinou-se por meio de um planejamento experimental de delineamento simples Box-Behnken designs  $3^2$  utilizando o software STATISTICA 7.0, o melhor valor de concentração de extrato aquoso de semente de *Moringa* [MO], concentração inicial de flúor [ $F^-_{inicial}$ ] e pH no processo de coagulação/floculação/sedimentação com a água sintética fluorada para a verificação da eficiência na remoção de flúor e, posterior aplicação dos melhores resultados nos ensaios combinado de coagulação/floculação/microfiltração e coagulação/floculação/ultrafiltração.

Segundo o National Institute of Standards and Technology – NIST (2003), metodologias de superfície de resposta são utilizadas quando o objetivo é maximizar ou minimizar uma resposta.

Quando se estudam três fatores, o delineamento Box-Behnken oferece a vantagem sobre outras metodologias de superfície de resposta, de necessitar um número menor de experimentos (REIS, 2007).

No planejamento de delineamento simples Box-Behnken considerou-se uma variável significativa e duas variáveis não significativas, sendo a matriz do software montada com base na seleção de três variáveis de estudo e um ponto central, correspondendo a um total de doze corridas experimentais.

Como variável significativa foi escolhida a remoção de flúor e, como variáveis não significativas, a concentração de *Moringa* [MO] e a concentração inicial de flúor [ $F^-_{inicial}$ ]. As concentrações de flúor avaliadas foram de 5,0; 7,5 e 10 mg/L, concentrações de extratos de MO de 3,0; 4,0 e 5,0 g/L e, para o ponto central 7,5 mg  $F^-$ /L e 4,0 g/L de MO.

Na análise estatística foram considerados os efeitos das variáveis avaliadas por meio do Gráfico de Pareto e do gráfico de superfície de resposta.

#### 4.5 Processo combinado: coagulação/floculação/sedimentação seguido de filtração por membranas

Os ensaios combinados consistiram em submeter amostras de águas fluoradas em excesso na concentração inicial de 5 mg F/L ao processo de coagulação/floculação/sedimentação com extrato de semente de *Moringa oleífera*, na melhor concentração de tratamento encontrado no processo de coagulação/floculação, seguido da passagem no módulo de filtração por membranas de microfiltração e ultrafiltração.

O módulo utilizado nos ensaios de filtração por membranas, conforme ilustrado na Figura 15, é constituído de aço inox, com membranas cerâmicas de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  com porosidades variando de 0,45  $\mu\text{m}$  e 5 kDa. O sistema é equipado com manômetros na entrada (2) e saída (3) para controle da pressão transmembrana, e ligado a um banho termostático (4) para controle da temperatura da solução contida no tanque de alimentação (5) em  $25 \pm 2$  °C. A saída de permeado era coletada com abertura da válvula (6) e o retorno do concentrado para o tanque de alimentação era realizado por uma mangueira (7).

O módulo é constituído em aço inox, com membranas cerâmicas de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ .



**Figura 15** - Módulo experimental de micro-ultrafiltração utilizado no processo combinado.

As características e as condições investigadas para o processo de filtração com membranas utilizado nos ensaios combinados estão descritos na Tabela 4.

**Tabela 4** - Características das membranas utilizadas no processo combinado.

Características	Membrana de MF	Membrana de UF
Composição da membrana	Cerâmica multicanal	Cerâmica multicanal
Porosidade	0,45 µm	5 kDa (≈ 0,0025 µm)
Pressão	1 e 2 bar	1 e 2 bar
Área	0,0132 m <sup>2</sup>	0,0132 m <sup>2</sup>
Temperatura	25 °C	25 °C
Tipo de limpeza	química	química

Inicialmente foram realizados ensaios de filtração para a caracterização do fluxo das membranas com água deionizada. Foram coletadas massas de permeado em tempos pré-determinados e os fluxos calculado a partir da Equação 1.

$$f_{\text{permeado}} = \frac{m}{\rho \Delta t A_m} \quad (1)$$

Em que  $f_{\text{Permeado}}$  é o fluxo de permeado,  $m$ , a massa de água coletada,  $\rho$ , a densidade da água a 25 °C,  $\Delta t$ , o intervalo de tempo em que a massa de água foi coletada e  $A_m$ , a área filtrante da membrana.

Os ensaios consistiram em submeter à água já tratada após o processo de coagulação/floculação/sedimentação com extratos de *Moringa* no módulo de micro-ultrafiltração sob diferentes condições, verificando o fluxo de permeado para diferentes intervalos de tempo do processo, para posteriormente avaliação da eficiência de redução do flúor e remoção de cor e turbidez.

As amostras de permeado foram coletadas em intervalos de tempo pequenos no início da filtração, sendo estes intervalos, aumentados posteriormente, para uma boa determinação da curva de fluxo de permeado em função do tempo (MADRONA, 2010).

Após o término da filtração com a água fluorada, foram realizados dois enxágues rápidos da membrana e o fluxo de água de osmose foi analisado novamente, para comparação com o fluxo de água da membrana limpa e posterior cálculo do “*fouling*” percentual.

O entupimento ou “*fouling*” da membrana foi calculado de acordo com a Equação 2 (RAO, 2002):

$$\%_{fouling} = \left(1 - \frac{f_f}{f_i}\right) \times 100 \quad (2)$$

Em que,  $f_i$  é o fluxo inicial e  $f_f$  o fluxo final.

Para a verificação da eficiência do tratamento, foram realizadas leituras de flúor, cor, turbidez e pH após cada intervalo de tempo de coleta do permeado em um intervalo de ensaio de 180 min.

#### 4.6 Limpeza das membranas de MF e UF

O procedimento de limpeza adotado para as membranas de micro e ultrafiltração foram os mesmos descritos por KONRADT-MORAES (2009) e MADRONA (2010).

Para a limpeza das membranas cerâmicas utilizadas nos ensaios, foram utilizadas soluções de lavagem de hidróxido de sódio e ácido cítrico 1 % (m/v).

As membranas, após o uso, foram colocadas em provetas de 250 mL e inseridas em um equipamento de ultra-som da marca UNIQUE e, no interior das provetas, junto às membranas, foram colocadas as soluções de lavagens.

Inicialmente utilizou-se as soluções de hidróxido de sódio, para remoção da matéria orgânica, com 8 banhos de 8 minutos cada, em temperatura entre 60 a 70 °C.

Posteriormente, o pH da membrana era estabilizado próximo da neutralidade, com vários banhos consecutivos de água de osmose, cada um deles com duração de 8 minutos. Sendo a próxima etapa a lavagem com solução ácida.

A lavagem com ácido cítrico foi realizada da mesma forma que com a base. Foram 8 banhos de 8 minutos cada, em temperatura entre 60 e 70 °C, no banho de ultra-som. Assim, a matéria inorgânica era removida.

Após o término dos banhos com solução ácida, o pH da membrana era novamente estabilizado com vários banhos consecutivos com água de osmose inversa.

Depois de limpas, as membranas eram guardadas em água purificada pelo processo de osmose inversa, com algumas gotas de hipoclorito de sódio.

## **4.7 Métodos analíticos**

### **4.7.1 Cor aparente**

Determinou-se a cor de acordo com o método padrão Platinum-Cobalt (método 2120C – APHA), onde se baseia na determinação da absorvância de uma solução e sua correlação com a absorvância de uma solução padrão de platina e cobalto. Para tanto, utilizou-se um espectrofotômetro HACH, modelo DR2010.

### **4.7.2 Condutividade**

A condutividade representa a capacidade de conduzir corrente elétrica, sendo influenciada pelo tipo de íons presentes na água e a concentração dos mesmos, pela força iônica da água e a temperatura. Esta foi determinada por meio de um condutímetro da marca Digimed, modelo DM-3 e calibrado conforme metodologia descrita no manual do aparelho.

### **4.7.3 Turbidez**

A turbidez foi determinada a partir de um turbidímetro da marca HACH, modelo 2100P, cuja medida é realizada pelo princípio nefelométrico, que consiste na leitura de intensidade de luz desviada pelas partículas num ângulo de 90° em relação à luz incidente. Utilizando soluções padrões os resultados são expressos em NTU (Nephelometric Turbidity Unity).

### **4.7.4 pH**

O pH foi determinado pelo método potenciométrico com auxílio de um pHmetro da marca DIGIMED DMPH-2, previamente calibrado com solução tampão de pH 4.01, 6.86 e 10.

#### 4.7.5 Metais

A determinação de metais na água bruta subterrânea foi verificada por meio de Espectrômetro de Absorção Atômica (EAA) Varian - SPECTRAA-240FS e Cromatógrafo de íons, Metrohm – 850 Professional IC, com parâmetros técnicos de calibração segundo a Tabela 5.

**Tabela 5** - Parâmetros técnicos para leitura em EAA e cromatógrafo de íons.

Elemento	Comprimento de onde (nm)	Larg. da banda espectral (nm)	Método
Ag - Prata	328,1	0,5	Chama - Acetileno
Al - Alumínio	309,3	0,5	Chama – Acet./Óxi.Nitroso
As - Arsênio	193,7	0,3	Chama – Acet./Óxi.Nitroso
Fe - Ferro	248,3	0,2	Chama – Acetileno
Mn - Manganês	279,5	0,2	Chama – Acetileno
Zn - Zinco	213,9	1,0	Acetileno

#### 4.7.6 Flúor

Para a leitura de flúor, utilizou-se um eletrodo seletivo de íon fluoreto (ISE) da marca Policontrol, Lamotte/Oakton, conforme ilustrado na Figura 16.



**Figura 16** - Eletrodo seletivo de íon fluoreto utilizado para leitura de flúor.

A Tabela 6 apresenta as principais especificações do eletrodo de íon fluoreto utilizado neste trabalho, conforme descrito no manual de instruções do equipamento.

**Tabela 6** - Características operacionais do eletrodo seletivo de íon fluoreto.

<b>Características</b>	<b>Valores</b>
Faixa de medição	1 M a $10^{-4}$ M
Faixa de concentração	0,01 a 1900 ppm
Limite mínimo	0,01 ppm
Reprodutibilidade	$\pm 2$ %
Faixa de temperatura	0 a 100 °C
Unidade	mV

Como recomendado pelo manual do fabricante, primeiramente foi realizado a calibração do equipamento a partir de uma série de padrões com diferentes concentrações de fluoreto conforme metodologia descrita no Anexo I.



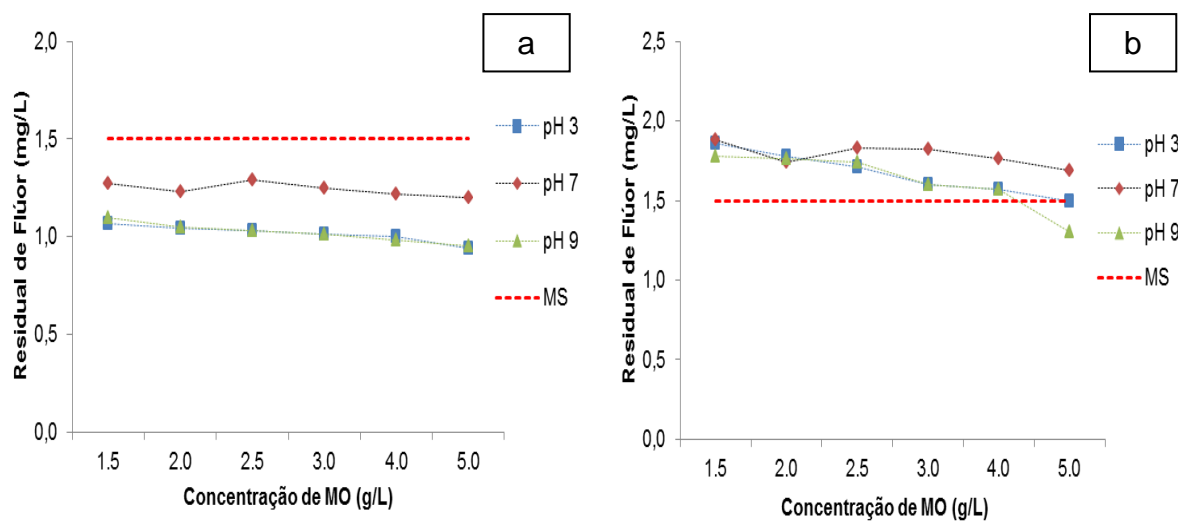
## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

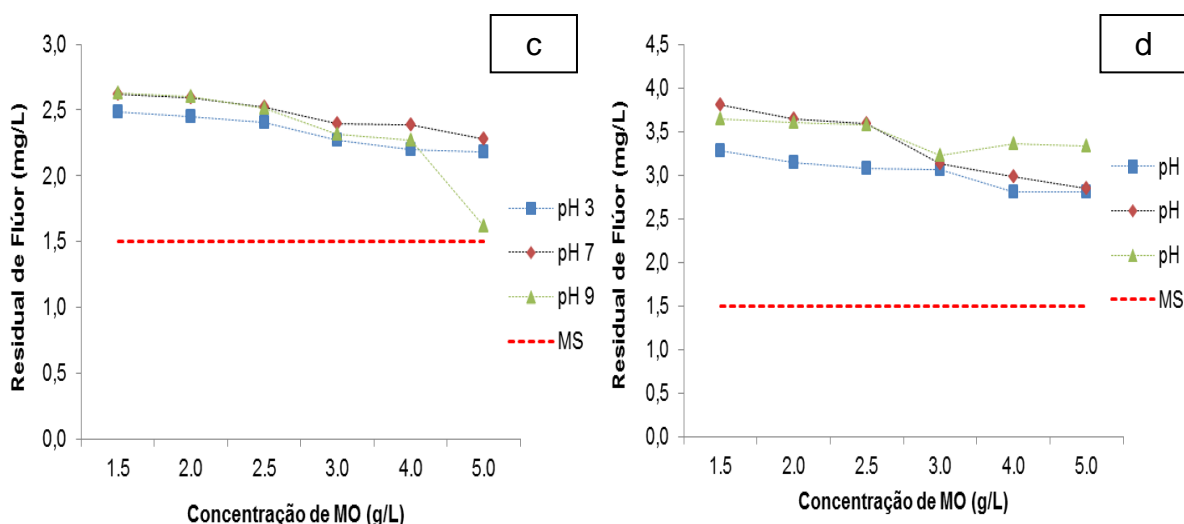
Neste item são apresentados os resultados e discussões obtidos dos ensaios de coagulação/floculação/sedimentação com água sintética fluorada utilizando-se extratos de *Moringa oleifera* Lam para a redução de flúor, os resultados do planejamento experimental, dos ensaios com água bruta subterrânea fluorada e, do processo combinado de coagulação/floculação/membranas.

### 5.1 Ensaio de Coagulação/floculação/sedimentação com água fluorada sintética

Na Figura 17 são apresentados de forma individualizada os gráficos contendo os residuais de flúor obtidos nos ensaios de coagulação/floculação/sedimentação, para cada concentração inicial de flúor analisada (3,0; 5,0; 7,5 e 10 mg F<sup>-</sup>/L), correlacionando os residuais de fluoreto obtidos para cada concentração de MO, o pH da amostra e o valor limite estabelecido pela Portaria do Ministério da Saúde (MS).

As Tabelas contendo todos os valores obtidos para o residual de flúor e a eficiência de remoção para cada concentração de extrato aquoso de sementes de MO utilizada, após os ensaios de coagulação/floculação com água sintética fluorada para os pH inicial 3, 7 e 9 estão apresentados no Anexo II.





**Figura 17** - Residual de flúor obtido nos ensaios de coagulação/floculação para a concentração inicial de 3,0 (a); 5,0 (b); 7,5 (c) e 10 (d) mg F<sup>-</sup>/L e os diferentes pH analisados (3, 7 e 9).

Analisando os dados constantes na Figura 17 e nas Tabelas do Anexo II, observa-se que houve reduções significativas do flúor após os ensaios de coagulação/floculação/sedimentação com água fluorada sintética para ambas as faixas de pH investigadas e para todas as concentrações iniciais de fluoreto utilizando extrato aquoso de MO como agente coagulante.

Para a concentração inicial de 3 mg F<sup>-</sup>/L (Figura 17a), todos os valores de residual de flúor obtidos para os pH 3, 7 e 9, estão de acordo com a os padrões estabelecidos pela Portaria nº 2.914/2011 do Ministério da Saúde e a Organização Mundial da Saúde (OMS).

Os valores de residual obtidos para o pH 3 e concentração inicial de 3 mg F<sup>-</sup>/L, foram da ordem de 1,07; 1,04; 1,03; 1,01; 1,00 e 0,94 mg/L, para as concentrações de 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0 e 5,0 g/L de extrato de MO, respectivamente, correspondendo a uma eficiência de redução de flúor da ordem de 64 % a 69 %.

No ensaio com pH 7 obteve-se os residuais de 1,27; 1,23; 1,28; 1,25; 1,22 e 1,20 mg/L para as concentrações de 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0 e 5,0 g/L de MO, respectivamente, correspondendo a valores de remoção entre 58 a 60 %.

BAZANELLA (2010) estudou também a utilização de extrato aquoso de MO na remoção de flúor em água sintética, obtendo-se valores de residuais de flúor da ordem de 1,74; 1,58; 1,61 e 1,03 mg F<sup>-</sup>/L para a concentração inicial de fluoreto de 3

mg/L, pH 7 e concentrações de 0,25; 0,50; 1,25 e 2,5 g/L de MO, observando valores de remoção próximos aos obtido neste trabalho.

SILVA et al., (2006), obteve residuais de fluoreto superiores aos encontrados neste trabalho, a partir da concentração de 3 mg F<sup>-</sup>/L e pH 7, da ordem de 1,5; 1,5; 1,4 e 1,0 mg/L para as concentrações de 1,25; 2,5; 6,25 e 12,5 g/L de extratos de MO, valores estes de solução coagulante de MO maiores em comparação aos empregados neste estudo.

Ainda analisando a Figura 17a, verifica-se residuais de flúor para o ensaio com pH 9 entre 1,10 e 0,94 mg F<sup>-</sup>/L para as concentrações de 1,5 e 5,0 g/L de MO, obtendo-se uma eficiência de remoção entre 63 % e 69 %.

A eficiência média de remoção de flúor obtida para esta concentração inicial de 3 mg/L, foi de aproximadamente 66,2 %, 58,5 % e 66,0 %, para os ensaios com pH 3, 7 e 9, respectivamente.

Pode-se verificar também que, os residuais de flúor obtidos para o pH 7, foram ligeiramente maiores do que os observados para a água fluorada com pH 3 e 9, indicando que houve interferência do pH na redução do flúor.

Segundo TEMBHURKAR e DONGRE (2006), para valores de pH mais baixos, como o pH 3 investigado neste trabalho, a melhor remoção de fluoreto pode ser atribuída ao grande número de íons H<sup>+</sup> presente, que por sua vez neutralizam as cargas negativas do íon OH<sup>-</sup> na superfície do material adsorvente reduzindo assim obstáculos para a difusão dos íons fluoreto. Para valores de pH mais elevados, a redução na adsorção pode ser possível devido à abundância de íons OH<sup>-</sup> causando aumento no impedimento para a difusão do íon fluoreto.

Analisando a Figura 17b observa-se que, os valores de residual de flúor obtidos para a concentração inicial de 5 mg F<sup>-</sup>/L para todos os pH estudados, ficaram ligeiramente acima do padrão estabelecido pelo MS.

Para o pH 3 obtiveram-se os residuais de 1,86; 1,78; 1,72; 1,60; 1,57 e 1,50 mg/L para as concentrações de 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0 e 5,0 g/L de MO, respectivamente. Somente para a concentração inicial de 5,0 g/L de MO, obteve-se um residual de flúor dentro do padrão estabelecido pela legislação, sendo que os demais valores ficaram bem próximos ao limite máximo estabelecido de 1,5 mg/L.

As porcentagens de remoção de flúor obtidos para este ensaio (pH 3), foram da ordem de 63 % a 70 %, para as concentrações de 1,5 e 5,0 g/L de extrato de MO, respectivamente.

No ensaio com pH 7 utilizando-se a concentração inicial de 5 mg F<sup>-</sup>/L, os residuais obtidos variaram entre 1,88 a 1,69 mg/L para as concentrações de MO aplicadas. A eficiência de remoção ficou em torno de 62 % a 66 %, respectivamente.

Já para o pH 9, os valores de eficiência de remoção observados, foram da ordem de 64 a 74 %, para a menor e maior concentração de MO, sendo obtido os residuais de 1,78; 1,76; 1,74; 1,60; 1,57 e 1,30 mg/L. Apenas o residual conseguido com a concentração de MO de 5,0 g/L, atingiu a portaria do MS, sendo que os demais, ficaram próximos ao valor limite estabelecido.

Verifica-se por meio da Figura 17c que, todos os residuais de flúor provenientes dos ensaios com água fluorada com concentração inicial de 7,5 mg F<sup>-</sup>/L, estão acima do valor máximo de 1,5 mg/L estabelecido pelo MS.

Para a água fluorada apresentado pH 3 obteve-se residuais de flúor variando entre 2,49 a 2,18 mg F<sup>-</sup>/L. A maior eficiência de remoção foi verificada para ambas as concentrações de 4,0 e 5,0 g/L de MO, da ordem de 71 %.

Observa-se que os residuais finais de flúor obtidos para o pH 7 foram de 2,62; 2,59; 2,52; 2,40; 2,39 e 2,28 mg/L, para as concentrações de 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0 e 5,0 g/L MO, correspondendo a valores de remoção de cerca de 65 a 70 %, respectivamente, enquanto para o ensaio com pH 9, constatou-se eficiências de remoção da ordem de 65 % a 79%.

Ainda analisando a referida Figura 17c, pode-se perceber que a maior porcentagem de remoção de flúor foi resultante da concentração de extrato de MO igual a 5,0 g/L e pH 9, sendo obtido uma eficiência de redução de 79 % e, um residual de 1,61 mg/L.

Também como observado para as concentrações de 5, 0 mg F<sup>-</sup>/L (Figura 17b) e 7,5 mg F<sup>-</sup>/L (Figura 17c), os valores de residual de flúor obtidos para a concentração de 10 mg/L (Figura 17d), ficaram acima do limite máximo estabelecido pela legislação para todas as faixa de pH.

Pela Figura 17d observa-se que, os residuais de flúor obtidos para o ensaio com pH 3 foram de 3,28; 3,15; 3,09; 3,06; 2,80 e 2,80 mg/L para os extratos de 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0 e 5,0 g/L de MO, respectivamente, verificando que para os dois últimos valores de extrato de MO, obteve-se o mesmo residual de flúor.

SAHILU (2010), estudando a redução do flúor em água sintética a partir de sementes de outra espécie de moringa (*Moringa stenopetala*), obteve um residual de flúor de 1,67 mg/L para a concentração inicial de 10 mg F<sup>-</sup>/L, 2,0 g/L de solução

coagulante, pH da amostra igual a 3 e tempo de contato de 90 min, verificando uma eficiência maior de remoção do que a obtida neste trabalho para as mesmas condições experimentais.

No ensaio com pH 7, os residuais de flúor foram de 3,81; 3,65; 3,39; 3,12; 2,98 e 2,86 mg/L, correspondendo a uma porcentagem de remoção entre 62 % a 71 % para as concentrações de MO analisada.

SAHILU (2010) obteve valores de residuais de 2,48; 1,92; 1,81 e 1,63 mg F<sup>-</sup>/L para as concentrações de 1,5; 2,0; 2,5 e 4,0 g/L de extrato aquoso de sementes de *Moringa stenopetala*, respectivamente, utilizando concentração inicial de flúor de 10 mg/L, pH 6,7 e tempo de contato de 90 min.

Para o pH 9 (Figura 17d), os residuais obtidos foram ligeiramente maiores aos valores observados para os ensaios com pH 3 e 7, sendo que, a eficiência em termos de porcentagem de remoção (64, 64, 64, 66, 67 e 68 %) ficaram semelhantes para todas as concentrações de MO aplicada.

Analisando os resultados apresentados por SAHILU (2010), o autor obteve um residual de flúor de 6,16 mg/L, utilizando a mesma concentração inicial de flúor e pH utilizados neste trabalho (10 mg F<sup>-</sup>/L e pH 9, respectivamente), para uma concentração de 2,0 g/L de extrato de sementes de *Moringa stenopetala* e tempo de contato de 90 min.

No entanto, observa-se que, o residual de 3,60 mg F<sup>-</sup>/L e a eficiência de remoção de 64 % obtidos neste ensaio para a concentração inicial de flúor de 10 mg/L e utilizando-se a mesma concentração de solução coagulante quando comparados com SAHILU (2010), que obteve uma remoção de 38,4 %, foram bastante satisfatórios. Este fato deve-se provavelmente, a utilização de espécies diferentes de *Moringa* na preparação da solução coagulante.

Os menores valores de residual de flúor para a concentração inicial de 10,0 mg/L (Figura 17d), foram verificados para o ensaio com pH 3 e, os maiores para o pH 7 e 9 utilizando concentração de MO de 1,5; 2,0 e 2,5 g/L.

De forma geral, observa-se pelos resultados apresentados na Figura 17 e as Tabelas constantes no Anexo II que para todas as concentrações iniciais de flúor (3,0; 5,0; 7,5 e 10 mg F/L) as porcentagens de remoção, independente das concentrações de extrato de MO utilizadas, apresentaram pequenas variações entre os valores de eficiências de remoção obtidos.

Para as quatro concentrações de flúor analisadas, obteve-se valores de remoção dentro da faixa de 57 % a 79 % nos ensaios com pH 3, 7 e 9, notando-se uma similaridade e/ou mesmo proximidade nos valores de eficiência de remoção para alguns ensaios.

As melhores remoções de flúor foram constatadas para as concentrações inicial de 7,5 e 10 mg F<sup>-</sup>/L. Essa melhor remoção de flúor verificada para as maiores concentrações iniciais, pode ser decorrência do fato da maior disponibilidade do íon fluoreto no meio aquoso que interage com a proteína catiônica da *Moringa* pelo mecanismo de adsorção formando pequenos flocos no processo de coagulação/floculação, sendo posteriormente removidos por sedimentação.

No trabalho apresentado por SAHILU (2010), o autor verificou que o aumento da eficiência na remoção de fluoreto utilizando-se sementes de *M. stenopetala* é proporcional a dose de coagulante aplicado e ao aumento da concentração inicial de flúor, assim como constatado neste trabalho.

JAMODE et al. (2004) e SUNDARAM et al. (2009), utilizando solução de NaF padrão na concentração inicial de 10 mg F<sup>-</sup>/L e pH neutro na desfluoretação de águas com 2,0 g/L de biocomposto de magnésio/quitosana e 10 g/L de bioadsorvente, obtiveram uma remoção de flúor da ordem de 91% para o biocomposto durante 30 min de contato e, de 75 % para o bioadsorvente dentro de 60 min.

CHEN et al. (2010), avaliou a remoção de fluoreto a partir da utilização de cerâmica granular como adsorvente (20 g/L) na presença dos sais NaNO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaCl e Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, concentração inicial de fluoreto de 10 mg/L, tempo de equilíbrio de 72 h, pH inicial 6,90 ± 0,10 e temperatura de 20 ° C. Os autores observaram que, a remoção de fluoreto diminuiu de 88,6% a 77,1% na presença de sulfato e, de 52,7% na presença de íons cloreto e nitrato, em virtude de alguns ânions competirem com o fluoreto pelos sítios ativos do material adsorvente.

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.

Ainda segundo ALCHERA et al. (1989), o tratamento com cal, somente se torna eficiente para a desfluoretação de águas para teores elevados de fluoretos (20 mg/L); tratamento com magnésio resulta em um consumo de 70 mg/L de magnésio

para reduzir o nível de fluoretos de 8 mg/L para 1,5 mg/L e de 137 mg/L de magnésio para reduzir fluoretos de 16 mg/L para 1,5 mg/L.

Neste 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.

O mesmo, por exemplo, não é observado com os extratos de semente de MO utilizada neste estudo, por se tratar de um agente coagulante natural responsável pela baixa produção de lodo e este apresentar maior biodegradabilidade.

Na Tabela 7 é apresentada uma breve comparação da remoção de flúor utilizando extrato aquoso de sementes de MO com outros processos de tratamento encontrados na literatura para a desfluoretação de águas.

**Tabela 7** - Comparação entre a remoção de flúor empregando MO Lam e outros processos de tratamento encontrados na literatura.

Parâmetro	Jamode et al. (2004)	Sundaram et al. (2009)	Sahilu (2010)	Presente trabalho
Agente de desfluoretação	Bioadsorventes	Biocomposto de magnésio e quitosana	<i>Moringa stenopetala</i>	<i>Moringa oleifera</i> Lam
Concentração aplicada (g/L)	10	2,0	2,0	3,0
Concentração inicial de flúor (mg/L)	10	10	10	10
pH	7	7	7	7
Tempo de contato (min)	60	30	90	60
Remoção de flúor (%)	75	91	80,8	70

Verifica-se a partir da Tabela 7 que, a utilização de extrato aquoso de sementes de MO Lam utilizado neste trabalho, apresentou bons resultados na remoção de flúor quando comparados com outros processos adotados na literatura para as mesmas condições experimentais.

Quando comparado com o trabalho apresentado por JAMODE et al. (2004), que utilizou fibras de *Azadirachta indica*, *Ficus religiosa* e *Acacia catechu willd* como bioadsorventes, verifica-se que, a porcentagem de remoção de flúor obtido pelos autores (75 %) ficou muito próxima a remoção encontrado neste trabalho (70 %).

A pequena diferença de remoção de flúor verificado para o trabalho utilizando materiais bioadsorventes (5 pontos percentuais) em relação a este trabalho, provavelmente deve-se a maior concentração de solução adsorvente aplicado pelos autores.

Dessa forma, com o intuito de verificar se a concentração de flúor inicial, a concentração de MO e o pH foram significativos na remoção do flúor nos ensaios de coagulação/floculação/sedimentação com água sintética fluorada, foi realizado um planejamento experimental de delineamento simples Box-Behnken para a posterior aplicação das melhores condições nos ensaios de coagulação/floculação com águas subterrânea e superficial fluoradas e, no processo de tratamento combinado com membranas.

## 5.2 Otimização experimental do processo de coagulação/floculação/sedimentação

Nas Tabelas 8 a 10 são apresentados os resultados obtidos do planejamento experimental de delineamento simples Box-Behnken designs  $3^2$  que avaliou os efeitos das variáveis concentração inicial de flúor ( $[F^-_{inicial}]$ ) e concentração de extrato de *Moringa oleifera* (MO) para a variável resposta porcentagem de remoção de flúor para os diferentes pH estudados (3, 7 e 9) nos ensaios de coagulação/floculação/sedimentação.

**Tabela 8** - Matriz com resultados das porcentagens de remoção de flúor para água fluorada de pH 3, a partir da análise das variáveis independentes concentração inicial de flúor e extratos de MO.

$[F^-_{inicial}]$ (mg/L)	[MO] (g/L)	Remoção de flúor (%)
5	3	68
5	4	69
5	5	70
7,5	3	69
7,5	4	71
7,5	5	71
10	3	69
10	4	72
10	5	72
7,5	4	67



7,5	4	66
7,5	4	67

\*R<sup>2</sup>= 0,51

A partir dos resultados apresentados na Tabela 8, verifica-se que os extratos de sementes de MO utilizado como agente coagulante nos ensaios de coagulação/floculação/sedimentação com água fluorada apresentaram boas porcentagens de remoção de flúor, independente da concentração inicial de flúor, sendo que, os valores em termos de eficiência se encontram próximos para as três concentrações de coagulante analisados e, obtendo-se os maiores valores de remoção para a concentração de 5 g/L de extrato de MO.

Para este ensaio com pH da água sintética fluorada igual a 3, obteve-se um valor de coeficiente de correlação (R<sup>2</sup>) de 0,51.

**Tabela 9** - Matriz com resultados das porcentagens de remoção de flúor para água fluorada de pH 7, a partir da análise das variáveis independentes concentração inicial de flúor e extratos de MO.

[F <sub>inicial</sub> ] (mg/L)	[MO] (g/L)	Remoção de flúor (%)
5	3	63
5	4	65
5	5	66
7,5	3	68
7,5	4	68
7,5	5	70
10	3	69
10	4	70
10	5	71
7,5	4	68
7,5	4	68
7,5	4	68

\*R<sup>2</sup>= 0,97

Como observado na matriz com os resultados de remoção de flúor utilizando extratos de MO para pH 7 (Tabela 9), obteve-se valores de porcentagens próximos ao obtido para os ensaios de coagulação/floculação/sedimentação apresentando pH 3. A menor porcentagem de remoção de flúor (63 %) foi observada para a concentração inicial de flúor de 5 mg/L e concentração de MO igual a 3 g/L.

Já para o ensaio com pH 7, o valor do coeficiente de correlação ( $R^2$ ) obtido foi de 0,97, maior do que o observado para o pH 3.

**Tabela 10** - Matriz com resultados das porcentagens de remoção de flúor para água fluorada de pH 9, a partir da análise das variáveis independentes concentração inicial de flúor e extratos de MO.

<b>[F<sub>inicial</sub>] (mg/L)</b>	<b>[MO] (g/L)</b>	<b>Remoção de flúor (%)</b>
5	3	68
5	4	69
5	5	74
7,5	3	69
7,5	4	70
7,5	5	79
10	3	66
10	4	67
10	5	68
7,5	4	68
7,5	4	68
7,5	4	69

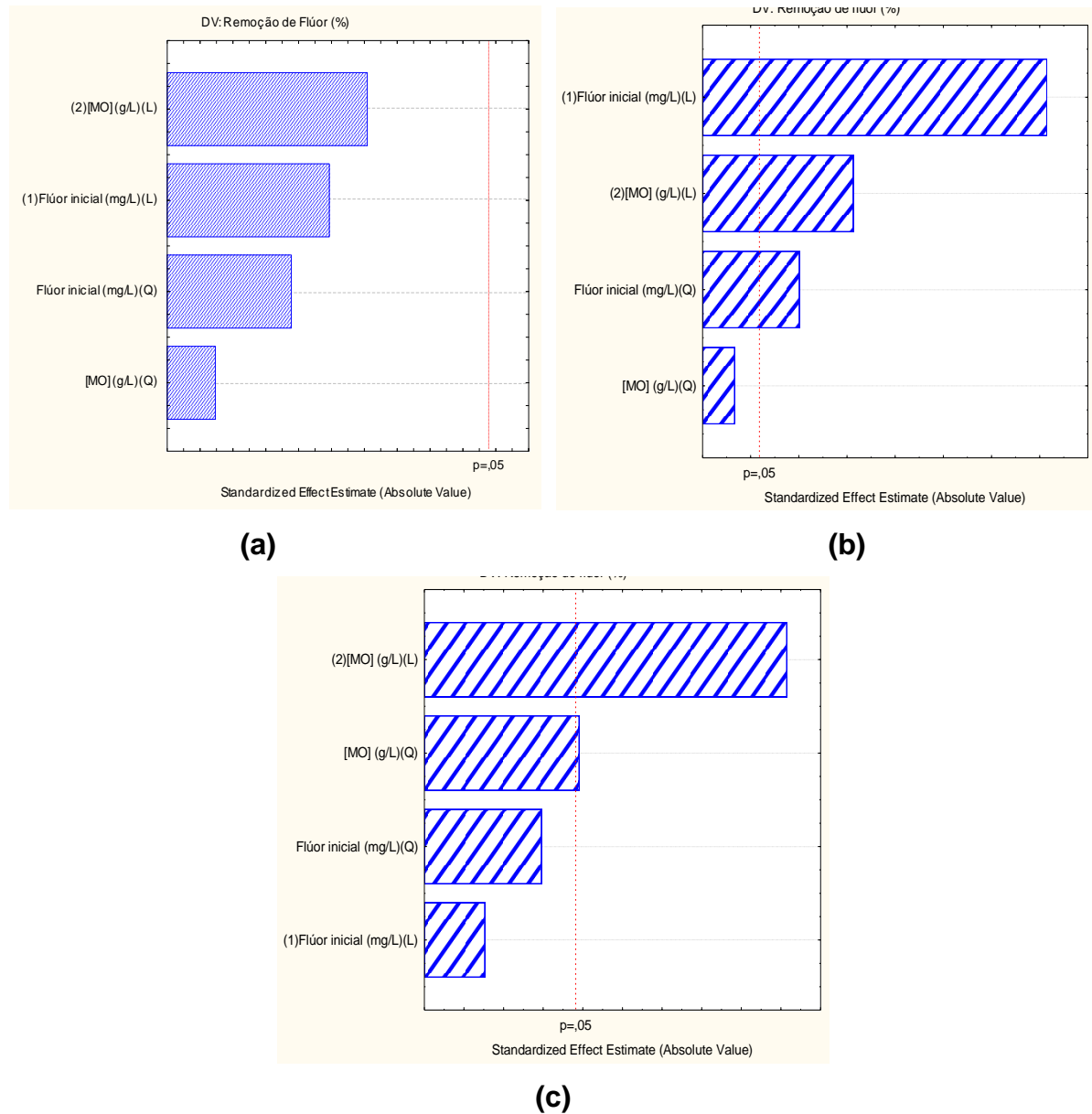
\* $R^2= 0,77$

Analisando a Tabela 10, verifica-se novamente como observado nos ensaios anteriores para pH 3 e 7 que, os valores obtidos para a porcentagem de remoção de flúor estão próximos entre si, sendo obtidas as maiores remoções (74 %, 79 % e 68 %) para a concentração de 5 g/L de extrato de MO.

O valor obtido para o coeficiente de correlação ( $R^2$ ) foi de 0,77, maior do que o observado para o pH 3 e, inferior ao ensaio com água sintética fluorada de pH 7.

Após análise das matrizes, foram obtidos os gráficos de Pareto conforme apresentados na Figura 18, para a variável resposta remoção de flúor e para os três diferentes pH estudados.

Na análise do gráfico de Pareto, as barras horizontais que ultrapassaram a linha tracejada possuem efeito significativo sobre a resposta considerando um nível de significância de 5 %.



**Figura 18** - Gráficos de Pareto para a variável resposta flúor para a água fluorada com pH 3 (a), pH 7 (b) e pH 9 (c).

Na Tabela 11 são apresentados os valores de p obtidos para as variáveis independentes: concentração de MO e concentração inicial de flúor, na remoção do excesso de flúor em água sintética.

**Tabela 11** - Valores de p para as variáveis analisadas na remoção de flúor para os pH 3, 7 e 9.

Variáveis	Valores de p		
	pH 3	pH 7	pH 9
Concentração de <i>Moringa</i> [MO]	0,277226	0,002490	0,012573
Concentração inicial de flúor [F <sup>-</sup> ]	0,262359	0,000010	0,062823

p\* < 0,05

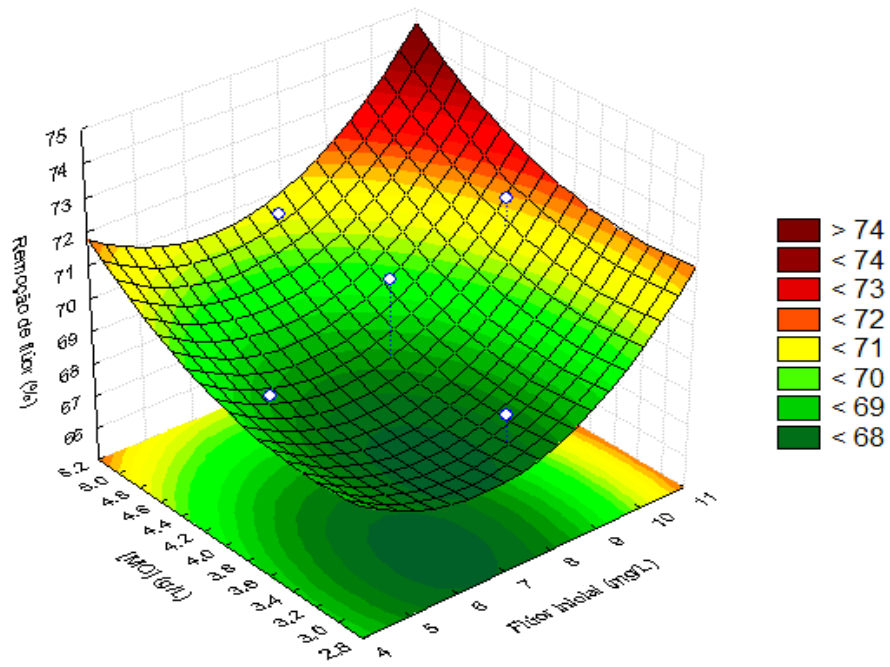
Conforme ilustrado na Figura 18, verifica-se que para o nível de significância de 5%, obteve-se comportamentos diferentes nos ensaios de coagulação/floculação/sedimentação com água fluorada apresentando pH 3, 7 e 9 para a variável resposta remoção de flúor.

Na Figura 18a, constata-se que para o ensaio com pH 3, ambas as variáveis independentes analisadas (concentração inicial de flúor e extratos de MO), estas não foram consideradas significativas para a remoção do flúor, obtendo-se um valor de  $p > 0,05$  como constatado na Tabela 11, podendo-se dizer que, a eficiência final de remoção do flúor não está correlacionada à estas duas variáveis.

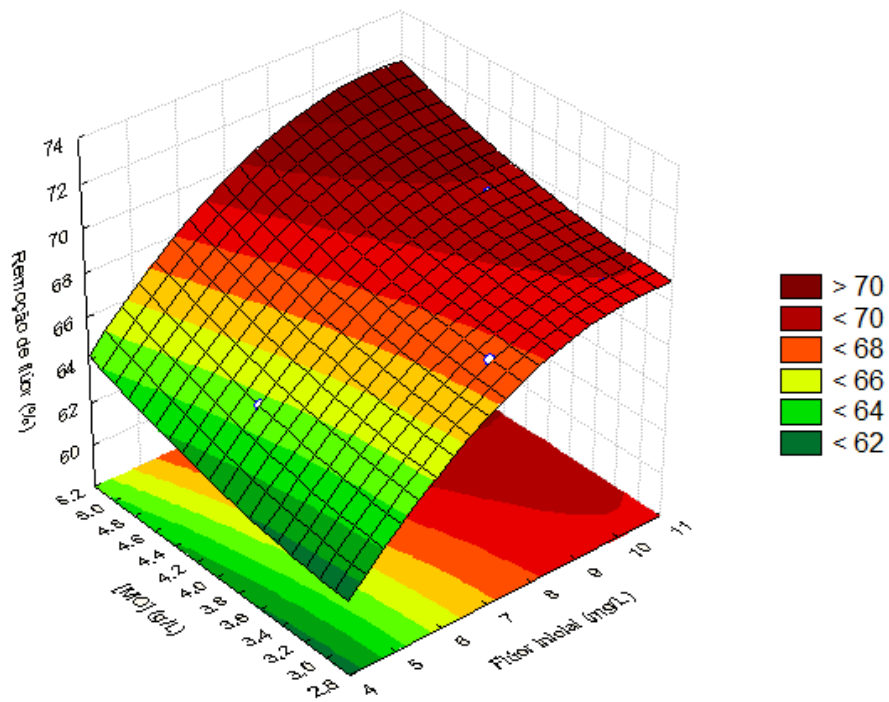
Para os ensaios com pH 7 conforme apresentado na Figura 18b verifica-se que, ambas as variáveis concentração inicial de flúor ( $[F^-]_{\text{inicial}}$ ) e extrato de MO ([MO]), foram significativas na remoção de flúor nos ensaios com água fluorada de pH 7, obtendo-se um valor de  $p < 0,05$  para ambas as variáveis analisadas e, considerando um intervalo de significância de 5 %.

Já para os ensaios com pH 9 (Figura 18c) apenas a concentração de extrato de MO foi determinante na remoção do flúor, obtendo-se um valor de p igual a 0,012573 (Tabela 11), sendo que, a concentração inicial de flúor, apresentou-se como não significativa para este ensaio.

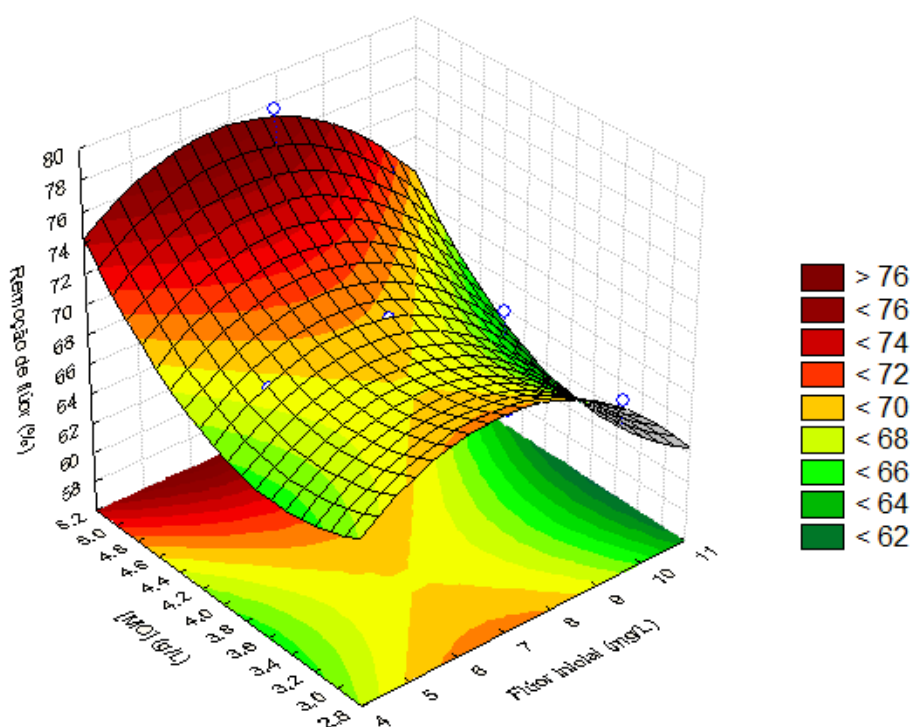
Nas Figuras 19 a 21 são apresentados os gráficos de superfície de resposta obtidos para a variável remoção de flúor nos ensaios de coagulação/floculação/sedimentação com pH 3, 7 e 9.



**Figura 19** - Superfície de resposta para a variável remoção de flúor pH 3.



**Figura 20** - Superfície de resposta para a variável remoção de flúor pH 7.



**Figura 21** - Superfície de resposta para a variável remoção de flúor pH 9.

Analisando os gráficos de superfície de resposta obtidos para a variável remoção de flúor para os diferentes pH estudados, verifica-se que, como constatado pelos gráficos de Pareto anteriormente, houve comportamentos diferentes das variáveis independentes  $[F^-]_{\text{inicial}}$  e  $[MO]$  na remoção de flúor nos ensaios de coagulação/floculação/sedimentação com água sintética fluorada para os pH 3, 7 e 9.

Para os ensaios com pH 3 conforme ilustrado na Figura 19, nenhuma das duas variáveis estudadas foi significativa na remoção do flúor conforme constatado pelo gráfico de Pareto (Figura 18a), no entanto, a superfície de resposta demonstra que, para a obtenção de valores de eficiência de remoção do flúor acima de 74 %, é necessário uma concentração inicial de flúor  $>10$  mg  $F^-/L$  e concentração de MO também  $> 5$  g/L. O menor valor de porcentagem de remoção observado (68 %), ficou entre o intervalo de flúor inicial de 5,5 a 7,0 mg/L aproximadamente, para as concentrações de 2,8 a 3,6 g/L de extrato de MO, respectivamente.

Na Figura 20 observa-se que, para a superfície de resposta obtida nos ensaios com pH 7, as duas variáveis independentes analisadas  $[F^-]_{\text{inicial}}$  e  $[MO]$ , são significativas para a remoção do flúor de forma que, para uma concentração inicial de flúor acima de 10,0 mg/L utilizando-se extratos de MO maior que 4,8 g/L, obtém-

se uma porcentagem de remoção de flúor >70 %, tendo-se em vista que, é necessário uma eficiência de remoção de aproximadamente 85 % de uma concentração inicial de 10,0 mg F<sup>-</sup>/L, para obter-se um residual de 1,5 mg/L de acordo com a Portaria 2.914/2011 do MS. Para os menores valores de eficiência de remoção obtido neste ensaio (< 64 %), estes foram obtidos para uma concentração inicial de flúor de 5,0 mg/L e concentrações de MO entre 2,8 a 3,6 g/L.

Diferentemente do observado para as superfícies de resposta obtidas nos ensaios com pH 3 e 7, para o pH 9 (Figura 21), os maiores valores de eficiência de remoção de flúor (acima de 76 %) foram observados para o intervalo entre 6,0 a 8,0 mg F<sup>-</sup>/L de flúor e extrato de MO acima de 5 g/L. Já para os valores de remoção abaixo de 62 %, estes são observados para uma faixa de extratos de MO entre 3,2 a 3,9 g/L.

Desta forma, por meio da análise dos resultados obtidos com o planejamento experimental de delineamento simples Box-Behnken desings, foram escolhidos a concentração inicial de flúor de 5,0 mg F<sup>-</sup>/L, a concentração de 5 g/L de extrato de MO e pH 7 para aplicação nos ensaios combinado de coagulação/floculação/sedimentação/membranas.

A adoção do pH 7, justifica-se não só pela obtenção do maior valor de R<sup>2</sup> (0,97) nos ensaios, mas também pela constatação na literatura de águas subterrâneas que na sua grande maioria, apresentam faixa de pH neutro e, pela facilidade de preparação das amostras de água fluorada a partir de água deionizada.

### **5.3 Turbidez, cor, condutividade e pH**

A Tabela 12 apresenta os resultados de cor, turbidez, pH e condutividade, após os ensaios de coagulação/floculação/sedimentação com água sintética fluorada para as concentrações iniciais de 3, 5, 7.5 e 10 mg F<sup>-</sup>/L e pH 3.

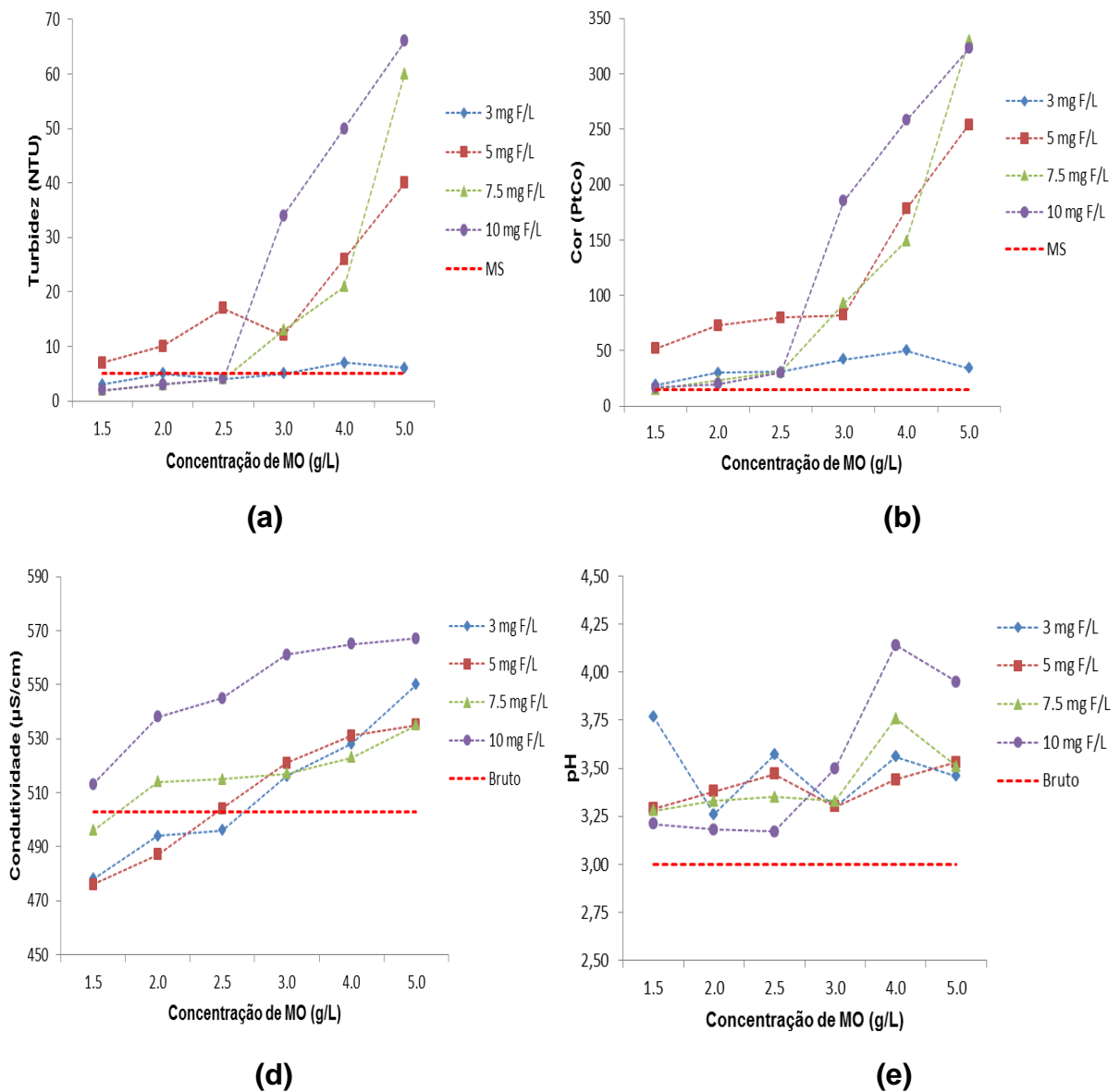
**Tabela 12** - Valores de cor, turbidez, pH e condutividade obtidos após os ensaios de coagulação/floculação/sedimentação com extrato de MO para pH 3.

<b>3 mg F/L</b>				
Conc. de MO (g/L)	Cor (PtCo)	Turbidez (NTU)	pH final	Condutividade ( $\mu\text{S/cm}$ )
1.5	19	3	3,77	478
2.0	30	5	3,26	494
2.5	31	4	3,57	496
3.0	41	5	3,30	516
4.0	50	7	3,56	528
5.0	34	6	3,46	550
<b>5 mg F/L</b>				
Conc. de MO (g/L)	Cor (PtCo)	Turbidez (NTU)	pH final	Condutividade ( $\mu\text{S/cm}$ )
1.5	52	7	3,29	521
2.0	73	10	3,38	531
2.5	80	17	3,47	535
3.0	82	12	3,30	476
4.0	178	26	3,44	487
5.0	254	40	3,53	504
<b>7.5 mg F/L</b>				
Conc. de MO (g/L)	Cor (PtCo)	Turbidez (NTU)	pH final	Condutividade ( $\mu\text{S/cm}$ )
1.5	15	2	3,28	496
2.0	23	3	3,33	514
2.5	31	4	3,35	515
3.0	93	14	3,33	517
4.0	149	21	3,76	523
5.0	330	60	3,51	535
<b>10 mg F/L</b>				
Conc. de MO (g/L)	Cor (PtCo)	Turbidez (NTU)	pH final	Condutividade ( $\mu\text{S/cm}$ )
1.5	17	2	3,21	565
2.0	20	3	3,18	567
2.5	30	4	3,17	561
3.0	185	34	3,50	513
4.0	258	50	4,14	538
5.0	323	66	3,95	545

Dados: água fluorada sintética, pH 3.

Na Figura 22 são apresentados os gráficos de turbidez, cor aparente, condutividade e pH final obtidos após os ensaios de coagulação/floculação com extrato aquoso de MO para as concentrações de 3,0; 5,0; 7,5 e 10,0 mg F/L e pH 3.





**Figura 22** - Valores de turbidez (a), cor aparente (b), condutividade (c) e pH (d) obtidos após os ensaios de coagulação/floculação/sedimentação para cada concentração inicial de flúor e pH 3.

Analisando os resultados apresentados na Tabela 12 e na Figura 22 observa-se que, houve aumento da turbidez, cor, condutividade e pH de forma proporcional às concentrações de extrato de MO utilizada.

É importante mencionar que os valores iniciais de cor e turbidez da água sintética fluorada utilizada nos ensaios de coagulação/floculação iniciaram com valores igual a 0 NTU e 0 mg PtCo, respectivamente e, pH 3.

Para o parâmetro turbidez observa-se através da Figura 22a que, somente para as concentrações de 3,0; 7,5 e 10,0 mg F<sup>-</sup>/L utilizando-se 1,5; 2,0 e 2,5 g/L de

extrato aquoso de MO, obteve-se valores finais de turbidez dentro do limite máximo estabelecido pela Portaria nº 2.914/2011 do MS, que estabelece o limite de 5 NTU para a água destinada ao consumo humano. As demais concentrações apresentaram elevações nos valores de acordo com o aumento de extrato de MO, onde quanto mais concentrado o extrato, maior o aumento da turbidez.

Quanto a cor aparente (Figura 22b), somente para a concentração inicial de flúor de 7,5 mg/L utilizando 1,5 g/L de extrato de MO, obteve-se um valor de cor dentro do limite estabelecido pela legislação (15 units PtCo), sendo que os demais valores obtidos tiveram aumento proporcional à concentração de coagulante aplicado, conforme também observado para a turbidez.

Os valores referentes a condutividade (Figura 22c) também tiveram aumentos proporcionais a concentração inicial de flúor e de extratos de MO, em virtude principalmente do aumento de íons fluoreto na água proporcionado pela adição do reagente fluoreto de NaF utilizado para fluorar as amostras de água e, pelos cátions e ânions presentes na polpa de sementes da MO.

O valor médio para a condutividade da água bruta foi de 503  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , variando em torno de 476  $\mu\text{S}/\text{cm}$  para o menor e 567  $\mu\text{S}/\text{cm}$  para o maior valor obtidos.

Para os valores de pH final (Figura 22d), houve um incremento dos valores finais obtidos após os ensaios, mas ainda assim, os valores mativeram-se em uma faixa ácida, entre 3,21 a 4,14 para a concentração de 10,0 mg F<sup>-</sup>/L, e concentrações de 1.5 e 4.0 g/L de MO, respectivamente.

De acordo com CARDOSO (2007), os extratos de *Moringa oleifera* são mais eficientes para tratar águas de alta cor e turbidez.

Ainda segundo BAWA et al. (2001), o tratamento de água que apresenta baixa turbidez é difícil, pois os flocos formados demonstram dificuldade para sedimentar, ou seja, as sementes de MO, são menos eficazes em águas de baixa turbidez.

Como a água utilizada nos ensaios deste trabalho era proveniente de osmose reversa, justifica-se o incremento de compostos dissolvidos como por exemplo, a matéria orgânica e diferentes compostos orgânicos constituinte da polpa de sementes da *Moringa*, o que provavelmente acarretou no aumento da cor e turbidez final.

Ainda, pode-se observar que os maiores aumentos de cor, turbidez, condutividade e pH foram detectados para as concentrações de extrato de MO onde

obteve-se as melhores porcentagens de remoção de flúor, respectivamente, para as maiores concentrações de coagulante (3,0; 4,0 e 5,0 g/L).

A Tabela 13 apresenta os resultados obtidos após os ensaios com água sintética fluorada apresentando pH 7, para os parâmetros turbidez, cor aparente, condutividade e pH.

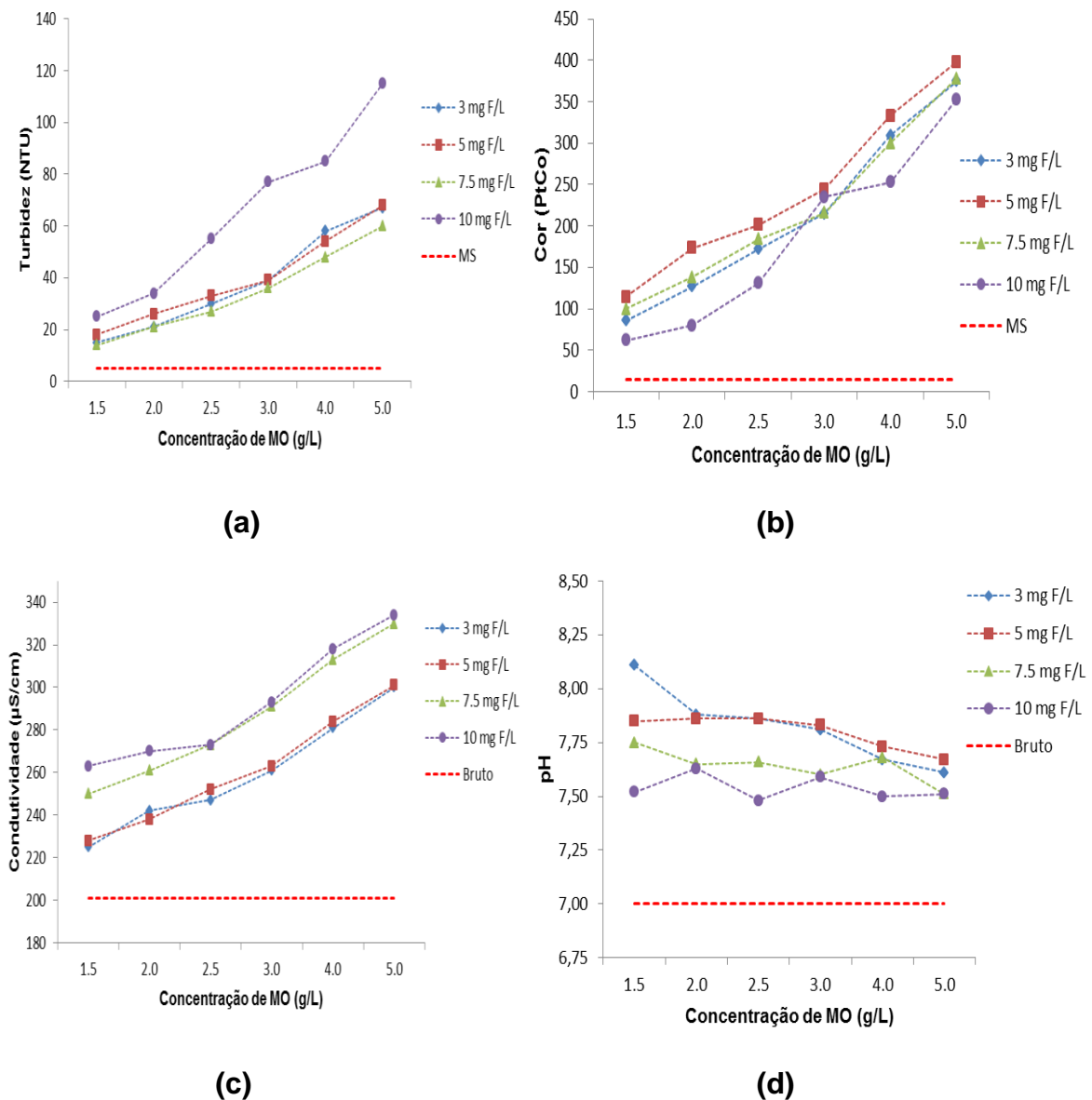
**Tabela 13** - Valores de cor, turbidez, pH e condutividade obtidos após os ensaios de coagulação/floculação/sedimentação com extrato de MO para pH 7.

<b>3 mg F/L</b>				
Conc. de MO (g/L)	Cor (PtCo)	Turbidez (NTU)	pH final	Condutividade ( $\mu$ S/cm)
1.5	86	15	8,11	225
2.0	127	21	7,88	242
2.5	172	30	7,86	247
3.0	215	39	7,81	261
4.0	309	58	7,67	281
5.0	375	67	7,61	300
<b>5 mg F/L</b>				
Conc. de MO (g/L)	Cor (PtCo)	Turbidez (NTU)	pH final	Condutividade ( $\mu$ S/cm)
1.5	114	18	7,85	228
2.0	173	26	7,86	238
2.5	201	33	7,86	252
3.0	244	39	7,83	263
4.0	333	54	7,73	284
5.0	398	68	7,67	301
<b>7.5 mg F/L</b>				
Conc. de MO (g/L)	Cor (PtCo)	Turbidez (NTU)	pH final	Condutividade ( $\mu$ S/cm)
1.5	100	14	7,75	250
2.0	138	21	7,65	261
2.5	184	27	7,66	273
3.0	216	36	7,60	291
4.0	300	48	7,68	313
5.0	378	60	7,51	330
<b>10 mg F/L</b>				
Conc. de MO (g/L)	Cor (PtCo)	Turbidez (NTU)	pH final	Condutividade ( $\mu$ S/cm)
1.5	80	25	7,52	263
2.0	62	34	7,63	270
2.5	235	77	7,48	273
3.0	131	55	7,59	293
4.0	253	85	7,50	318

5.0	353	115	7,51	334
-----	-----	-----	------	-----

Dados: água fluorada sintética, pH 7.

Os gráficos obtidos para a turbidez, cor aparente, condutividade e pH após os ensaios de coagulação/floculação com extrato aquoso de MO para as concentrações de 3,0; 5,0; 7,5 e 10,0 mg F<sup>-</sup>/L e pH 7, são apresentados na Figura 23.



**Figura 23** - Valores de turbidez (a), cor aparente (b), condutividade (c) e pH (d) obtidos após os ensaios de coagulação/floculação/sedimentação para cada concentração inicial de flúor e pH 7.

A partir dos resultados constantes na Tabela 13, nota-se que, também houve aumento dos parâmetros cor, turbidez e condutividade após os ensaios com pH 7, assim como observado para o ensaio anterior com a água fluorada de pH 3, de forma proporcional às concentrações de extrato de MO utilizada.

Todos valores observados para turbidez, ficaram acima do limite de 5 NTU estabelecido pelo MS conforme pode ser verificado pela figura 23a, tendo-se obtido o menor valor (14 NTU) para a concentração inicial de 7,5 mg F<sup>-</sup>/L e 1,5 g/L de MO e para o maior valor (115 NTU), utilizando-se 10,0 mg F<sup>-</sup>/L e concentração de 5,0 g/L de solução coagulante.

Observa-se por meio da Figura 23b que, o aumento da cor aparente para todas as concentrações iniciais de flúor e de extrato de MO utilizados nesse ensaio (pH 7), foram significativas. Obteve-se para o parâmetro cor aparente, valores entre 62 a 398 units de PtCo, para as concentrações de 10 mg F<sup>-</sup>/L (2,0 g/L de MO) e 5 mg F<sup>-</sup>/L (5,0 g/L de MO), respectivamente, sendo que, os demais valores obtidos tiveram aumento proporcional à concentração de coagulante aplicado.

Para a condutividade (Figura 23c), verifica-se que também houve aumento dos valores finais após os ensaios proporcional a concentração inicial de flúor e de extratos de MO, como verificado no ensaio anterior.

A condutividade média da água sintética fluorada antes de iniciar os ensaios para este pH (7) foi de 201 µS/cm. Após os ensaios, observa-se que houve variação dos valores obtidos da ordem de 225 µS/cm para a concentração de 3 mg F<sup>-</sup>/L e 1,5 g/L de MO e de, 334 µS/cm para o maior concentração de flúor inicial e maior concentração de extrato de MO (10 mg F<sup>-</sup>/L e 5,0 g/L, respectivamente).

Observou-se ainda que, após os ensaios, houve um ligeiro aumento nos valores de pH (Figura 23d), iniciando com pH 7 e decrescendo com o aumento da concentração de coagulante, mantendo-se mesmo assim, todos os valores finais dentro da faixa de neutralidade.

O menor valor obtido foi de 7,50 conseguido com a concentração de 10,0 mg F<sup>-</sup>/L para 4,0 g/L de extrato de MO e o maior (8,11) para a concentração de 3 mg F<sup>-</sup>/L e, 1,5 g/L de MO.

Este fato observado para o comportamento do pH, demonstra a boa capacidade tamponante das sementes de MO no tratamento de águas, não necessitando neste caso, de uma posterior etapa de correção do pH final para enquadramento na legislação.

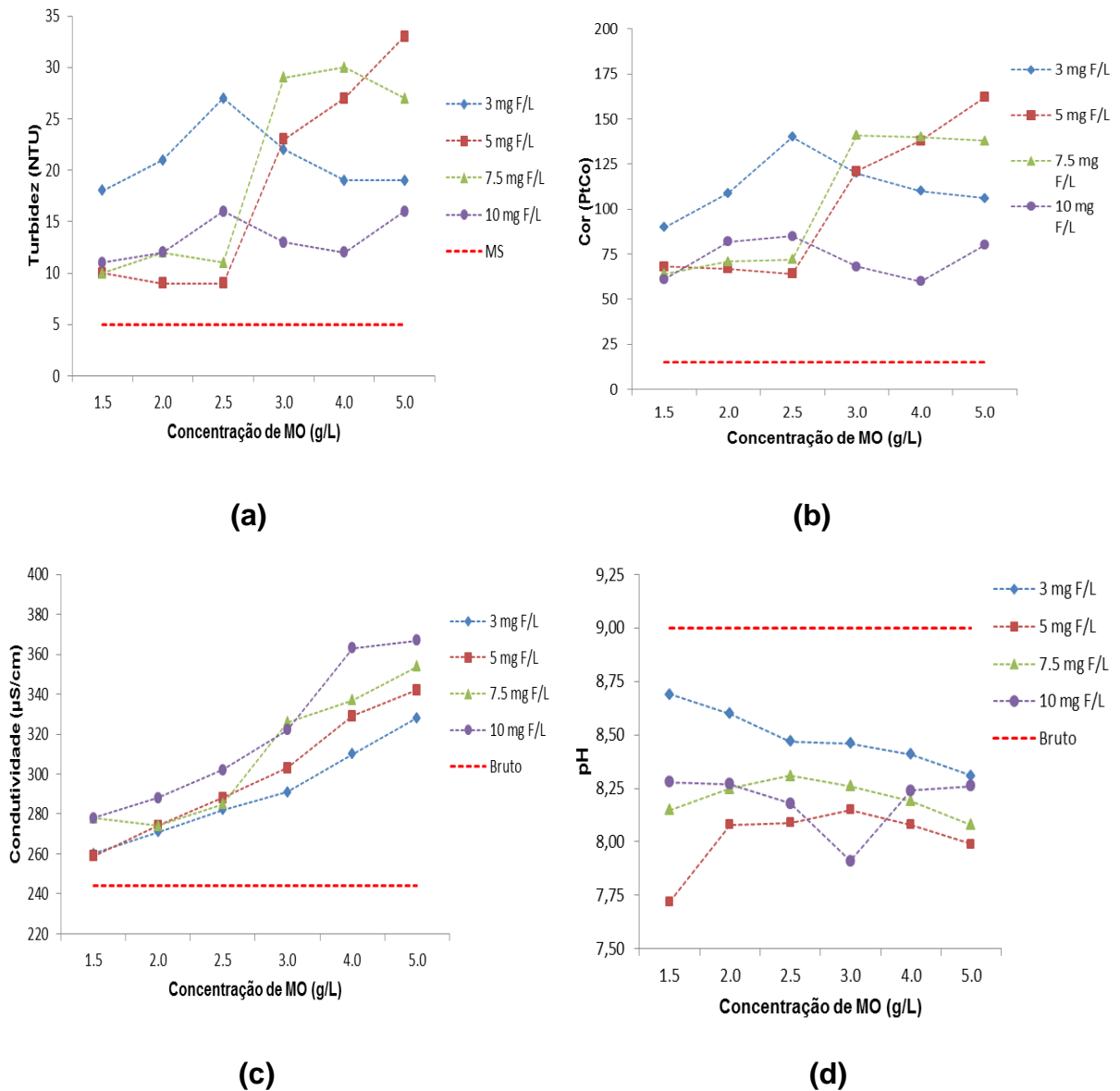
Na Tabela 14 são apresentados os resultados de cor, turbidez, pH e condutividade observados após os ensaios de coagulação/floculação com água sintética fluorada para as concentrações iniciais de 3,0; 5,0; 7,5 e 10,0 mg F<sup>-</sup>/L e pH 9.

**Tabela 14** - Valores de cor, turbidez, pH e condutividade obtidos após os ensaios de coagulação/floculação/sedimentação com extrato de MO para pH 9.

<b>3 mg F<sup>-</sup>/L</b>				
Conc. de MO (g/L)	Cor (PtCo)	Turbidez (NTU)	pH final	Condutividade (μS/cm)
1.5	90	18	8,69	260
2.0	109	21	8,60	271
2.5	140	27	8,47	282
3.0	120	22	8,46	291
4.0	110	19	8,41	310
5.0	106	19	8,31	328
<b>5 mg F<sup>-</sup>/L</b>				
Conc. de MO (g/L)	Cor (PtCo)	Turbidez (NTU)	pH final	Condutividade (μS/cm)
1.5	68	10	7,72	259
2.0	67	9	8,08	274
2.5	64	9	8,09	288
3.0	121	23	8,15	303
4.0	138	27	8,08	329
5.0	162	33	7,99	342
<b>7.5 mg F<sup>-</sup>/L</b>				
Conc. de MO (g/L)	Cor (PtCo)	Turbidez (NTU)	pH final	Condutividade (μS/cm)
1.5	64	10	8,15	278
2.0	71	12	8,25	274
2.5	72	11	8,31	285
3.0	141	29	8,26	326
4.0	140	30	8,19	337
5.0	138	27	8,08	354
<b>10 mg F<sup>-</sup>/L</b>				
Conc. de MO (g/L)	Cor (PtCo)	Turbidez (NTU)	pH final	Condutividade (μS/cm)
1.5	61	11	8,28	278
2.0	82	12	8,27	288
2.5	85	16	8,18	302
3.0	68	13	7,91	322
4.0	60	12	8,24	363
5.0	80	16	8,26	367

Dados: água fluorada sintética, pH 9.

A Figura 24 apresenta os gráficos para a turbidez, cor aparente, condutividade e pH final obtidos após os ensaios de coagulação/floculação com extrato aquoso de MO para as concentrações de 3, 5, 7.5 e 10 mg F<sup>-</sup>/L e pH 9.



**Figura 24** - Valores de turbidez (a), cor aparente (b), condutividade (c) e pH (d) obtidos após os ensaios de coagulação/floculação/sedimentação para cada concentração inicial de flúor e pH 9.

Conforme observado na Tabela 14, os valores de turbidez obtidos após os ensaios sofreram um ligeiro acréscimo. Os valores final sofreram variações entre 9 NTU a 33 NTU para o menor e o maior valor obtido, respectivamente.

Analisando a Figura 24a, observa-se ainda que os valores finais de turbidez obtidos para as quatro concentrações iniciais de flúor, ficaram acima do valor máximo estabelecido pelo MS. Nota-se um acréscimo maior da turbidez para as concentrações iniciais de flúor de 5,0 e 7,5 mg/L utilizando-se 3,0; 4,0 e 5,0 g/L de extrato de MO e, um decréscimo para as concentrações de 3 e 10 mg F<sup>-</sup>/L para os mesmos valores de extrato de coagulante.

Os valores obtidos para cor aparente (Tabela 14), também sofreram ligeiro acréscimo conforme a quantidade de extrato de coagulante utilizado. Porém, os valores de cor aparente obtidos nesse ensaio com pH 9 foram inferiores aos encontrados para os ensaios com pH 3 e 7. A variação entre todos os valores observados neste ensaio foi da ordem de 61 a 162 units de PtCo.

Para as concentrações de 3,0 e 10,0 mg F<sup>-</sup>/L, os valores obtidos para a cor manteve-se quase que constantes para todas as concentrações de MO, conforme pode ser visualizado na Figura 24b. Já para as concentrações de 5,0 e 7,5 mg F<sup>-</sup>/L, os valores final de cor foram praticamente iguais, sendo observado um acréscimo utilizando-se as concentrações de 3,0; 4,0 e 5,0 g/L de MO.

Da mesma forma que para a cor e turbidez, os valores de condutividade (Figura 24c) também tiveram aumento proporcional a concentração inicial de flúor e de extratos de MO. O valor médio obtido para a condutividade da água sintética fluorada bruta foi de 244 µS/cm, variando após os ensaios em torno de 259 µS/cm para o menor e 367 µS/cm para o maior valores obtidos.

Em relação aos valores de pH, conforme observado na Figura 24d, nota-se um pequeno decaimento dos valores finais após os ensaios. O pH inicialmente desse ensaio era alcalino (pH 9), sendo posteriormente mantido uma faixa de basicidade, não necessitando assim como verificado para os ensaios com pH 7, de uma posterior correção de pH.

Os valores finais de pH obtidos ficaram em torno de 7,72 a 8,69 para as concentrações de 3,0 e 5,0 mg F<sup>-</sup>/L, respectivamente, utilizando-se 1,5 g/L de extrato de MO.

De forma geral, um problema observado nos ensaios de coagulação/floculação e posterior sedimentação para a redução do flúor utilizando extratos aquoso de MO, foi o aumento dos parâmetros cor e turbidez acima dos valores máximo estabelecido pela Portaria nº 2.914/2011 do Ministério da Saúde.



Tal fato demonstra a necessidade de um tratamento posterior ao processo de retirada de flúor, a fim de clarificar a água previamente tratada e torná-la potável. O processo de coagulação seguido de separação por membranas, proposto no presente trabalho, é um exemplo.

#### 5.4 Ensaio com água subterrânea fluorada

Na Tabela 15 é apresentada a caracterização físico-química da água bruta subterrânea proveniente de um poço tubular localizado no município de Maringá/PR, utilizada nos ensaios de coagulação/floculação/sedimentação.

**Tabela 15** - Caracterização físico-química da água bruta subterrânea utilizada nos ensaios de coagulação/floculação/sedimentação.

Parâmetro	Unidade	Valores Médios	Portaria nº 2.914/2011 MS (VMP)
Cor aparente	uH	5	15
Turbidez	NTU	3	5
pH	-	7,10 - 7,20	6,5 a 9,5
Flúor	mg/L	0,08	1,5
Alumínio	mg/L	1,57	0,2
Arsênio	mg/L	0,35	0,01
Prata	mg/L	0,02	0,05
Ferro	mg/L	0,66	0,3
Manganês	mg/L	8,54	0,1
Zinco	mg/L	0,19	5

\* VMP (Valor máximo permitido).

Pode-se observar a partir dos valores constantes na Tabela 15 que, as amostras de água bruta subterrânea utilizada nos ensaios apresentaram valores de cor e turbidez relativamente baixos (5 mg PtCo e 3 NTU, respectivamente), estando estes valores e a faixa de pH de acordo com o limite máximo estabelecido pela Portaria 2.914/2011 do MS.

A concentração de flúor detectada na água do poço foi de 0,08 mg F<sup>-</sup>/L, bem abaixo do limite máximo de 1,5 mg F<sup>-</sup>/L estabelecido pelo MS.

Em relação aos metais encontrados na água subterrânea, estes merecem destaque. A concentração encontrada para o alumínio foi de 1,57 mg/L, acima do limite máximo de 0,20 mg/L estabelecido pela legislação.

A concentração de arsênio ultrapassou o valor de 0,01 mg/L estabelecido na legislação, sendo encontrada uma concentração de 0,35 mg/L. A presença de arsênio nas águas está relacionada principalmente com os processos de liberação dos solos, rochas e sedimentos (SGORLON, 2011).

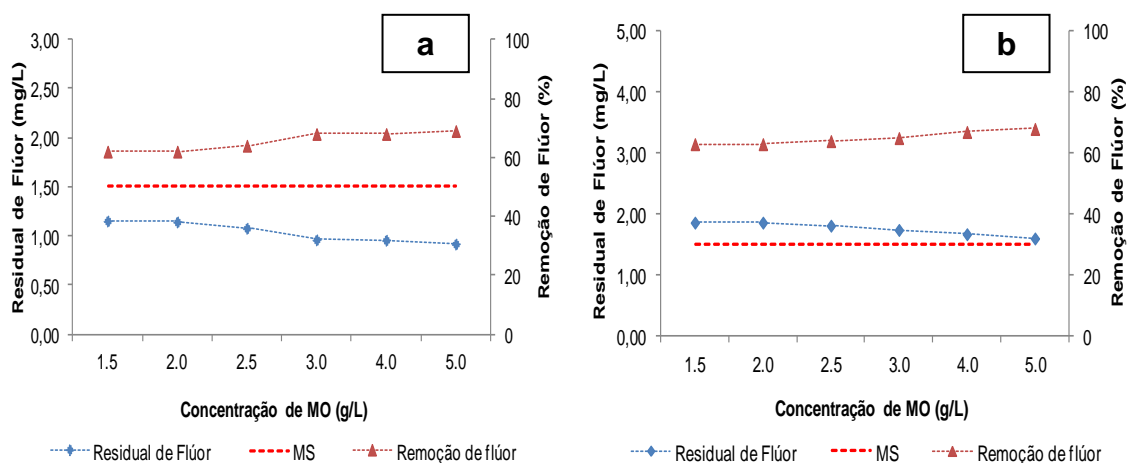
Para o metal prata, a concentração detectada na água subterrânea foi de 0,02 mg/L, valor este também acima do padrão máxima admitido pela Portaria 2.914/2011 do MS.

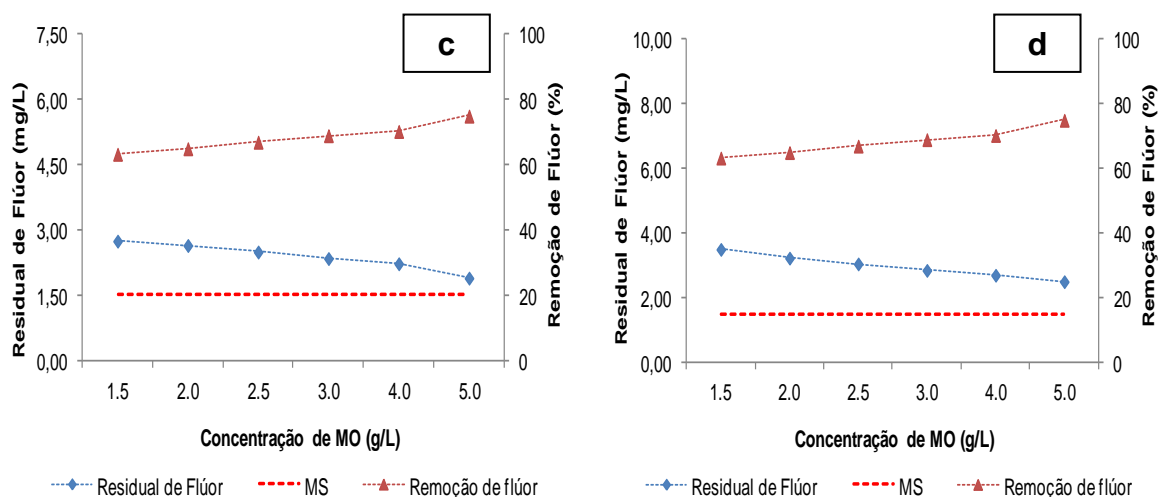
O metal ferro apresentou uma concentração acima do valor máximo estabelecido de 0,3 mg/L, sendo o valor encontrado de 0,66 mg/L, o dobro do valor máximo permitido. A detecção desse elemento nas águas está relacionada, muito provavelmente ao processo de erosão e carreamento do solo (SGORLON, 2011).

A concentração de manganês encontrada foi de 8,54 mg/L, valor esta também bem acima do limite legal de 0,1 mg/L.

Em relação ao zinco, este foi o único metal que apresentou concentração na água subterrânea abaixo do limite de 5 mg/L estabelecido pelo MS, sendo o valor encontrado de 0,19 mg/L.

Na Figura 25 são apresentados os residuais e as respectivas porcentagem de remoção de flúor obtidos nos ensaios de coagulação/floculação/sedimentação com água subterrânea fluorada para as concentrações iniciais de fluoreto de 3,0; 5,0; 7,5 e 10,0 mg F<sup>-</sup>/L.





**Figura 25** - Residual de flúor obtido nos ensaios de coagulação/floculação/sedimentação com água subterrânea fluorada para as concentrações iniciais de 3,0 (a); 5,0 (b); 7,5 (c) e 10 (d) mg F<sup>-</sup>/L.

Analisando os dados constantes na Figura 25, observa-se que houve significativa redução do flúor após os ensaios de coagulação/floculação/sedimentação com água subterrânea fluorada utilizando extrato aquoso de MO como agente coagulante natural para ambas as concentrações iniciais de flúor utilizada.

Os residuais de fluoreto obtidos para as concentrações de 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0 e 5,0 g/L de MO a partir da concentração inicial de 3 mg F<sup>-</sup>/L, foram da ordem de 1,15; 1,14; 1,08; 0,96; 0,96 e 0,92 mg/L (Figura 25a), respectivamente, sendo que, todos os valores encontram-se abaixo do limite máximo de 1,5 mg F<sup>-</sup>/L estabelecido pela Portaria 2.914/2011 do MS para a águas destinadas ao consumo humano.

Os valores de porcentagem de remoção de flúor obtidos para a esta concentração inicial de flúor (3,0 mg/L) foram de 62, 62, 64, 68, 68 e 69 %, respectivamente, para as concentrações de 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0 e 5,0 g/L de MO, demonstrando valores de porcentagem de remoção próximos.

A partir dos dados constantes na Figura 25b, pode-se observar que houve também, significativa redução do flúor para a concentração inicial de 5 mg F<sup>-</sup>/L, sendo obtido os residuais de fluoreto de 1,86; 1,86; 1,81; 1,74; 1,64 e 1,60 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.

Verifica-se ainda que, os residuais de flúor obtidos para a concentração inicial de 5 mg F<sup>-</sup>/L, encontram-se próximo ao limite máximo estabelecido pela Portaria do MS, conforme observado na Figura 25b. Os valores de porcentagem de remoção de flúor obtidos foram da ordem de 63, 63, 64, 65, 67 e 68 %, 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 bem próximos de porcentagem de remoção.

Para a concentração inicial de 7,5 mg F<sup>-</sup>/L (Figura 25c), os valores dos residuais ficaram acima do limite máximo permitido pela portaria do MS, sendo obtidos os residuais de 2,75; 2,65; 2,50; 2,35; 2,23 e 1,90 mg F<sup>-</sup>/L. A maior eficiência de remoção foi verificada para a concentração de 5,0 g/L de extrato de MO, correspondendo a uma porcentagem de remoção de 75 %.

Assim como observado para as concentrações de 5,0 mg F<sup>-</sup>/L (Figura 25b) e 7,5 mg F<sup>-</sup>/L (Figura 25c), os valores de residual de flúor obtidos para a concentração de 10 mg F<sup>-</sup>/L conforme ilustrado na Figura 25d, também ficaram acima do limite máximo estabelecido pelo MS.

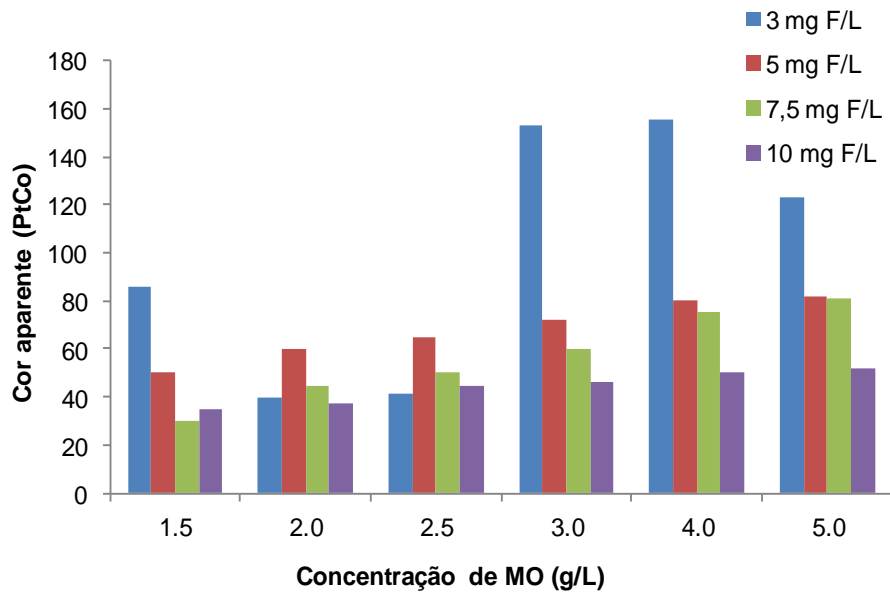
Os residuais obtidos para a concentração inicial de flúor de 10 mg/L foram de 3,50; 3,23; 3,05; 2,85; 2,70 e 2,50 mg F<sup>-</sup>/L, para as concentrações de MO de 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0 e 5,0 g/L, respectivamente.

Em relação as valores de eficiência de remoção conseguidos para a concentração inicial de 10 mg F<sup>-</sup>/L após os ensaios de coagulação/floculação e sedimentação, os valores obtidos ficaram na ordem de 65 % a 75 %, entre as dosagens de MO de 1,5 a 5,0 g/L, respectivamente.

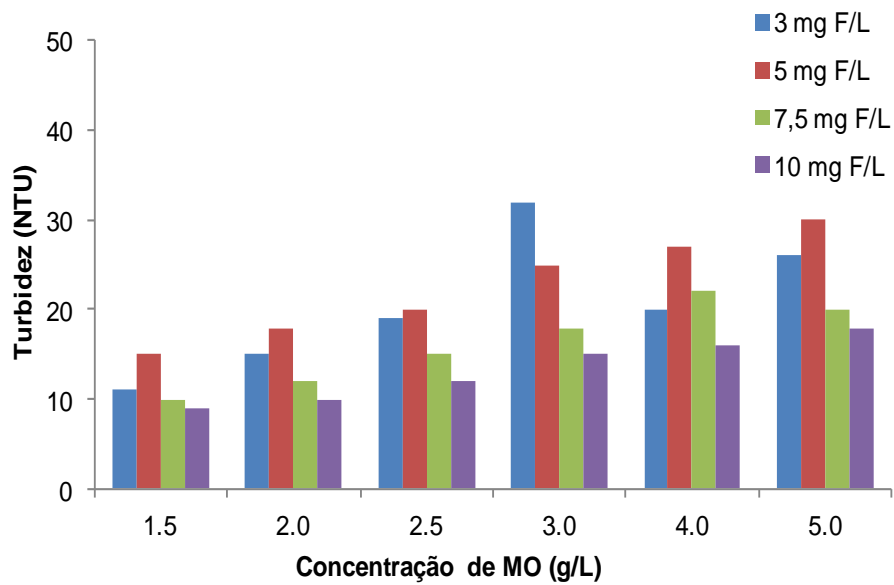
As maiores eficiências foram obtidas para a concentração de 4,0 e 5,0 g/L de extrato de MO, cerca de 73 % e 75 %, obtendo-se os residuais de 2,70 e 2,50 mg F<sup>-</sup>/L, respectivamente.

A partir da caracterização da água bruta subterrânea, pode-se verificar que, em decorrência à presença de metais (principalmente alumínio e ferro), provavelmente o íon fluoreto pode ter interagido com esses metais, formando precipitado e, favorecendo a sua remoção.

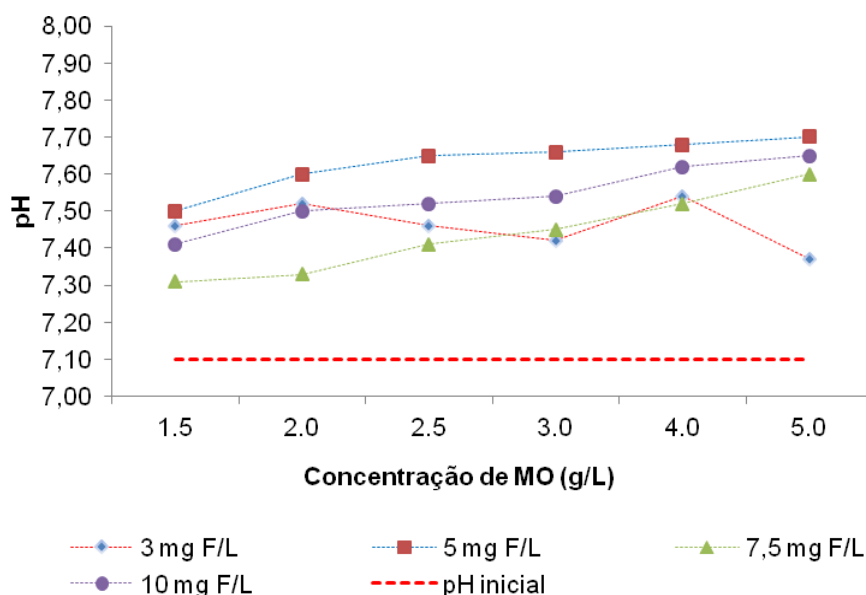
Nas Figuras 26, 27 e 28 são apresentados os valores de cor, turbidez e pH obtidos após os ensaios de coagulação/floculação/sedimentação com extrato aquoso de MO utilizando água subterrânea fluorada.



**Figura 26** - Valores de cor aparente obtidos após os ensaios com água subterrânea fluorada.



**Figura 27** - Valores de turbidez obtidos após os ensaios com água subterrânea fluorada.



**Figura 28-** Valores de pH obtidos após os ensaios com água subterrânea fluorada.

Analisando os resultados apresentados nas Figuras 26 e 27 observa-se que, houve aumento da turbidez e cor da água subterrânea fluorada após os ensaios de coagulação/floculação/sedimentação, assim como observado para os ensaios utilizando água sintética fluorada.

Para o parâmetro cor aparente (Figura 26), verifica-se um aumento dos valores finais para todas as concentrações de flúor e de extrato de coagulante.

Obteve-se valores entre 30 a 155 units de PtCo, para as concentrações de 7,5 mg F<sup>-</sup>/L (1,5 g/L MO) e 3 mg F<sup>-</sup>/L (4,0 g/L de MO), respectivamente, sendo que, os demais valores obtidos tiveram aumento proporcional à concentração de coagulante aplicado.

Os maiores residuais de cor foram observados para a concentração inicial de flúor de 3,0 mg F<sup>-</sup>/L para ambas as dosagens de extrato de MO.

Quando comparado aos resultados obtidos nos ensaios utilizando água sintética fluorada, os residuais finais de cor aparente obtidos neste ensaio com água subterrânea, apresentaram valores inferiores, mesmo estes estando acima do limite máximo de 15 units de PtCo estabelecido pela portaria do MS.

Quanto a turbidez, todos os valores obtidos ficaram acima do limite de 5 NTU estabelecido pelo MS conforme pode ser verificado na Figura 27, tendo-se obtido o menor valor (9 NTU) para a concentração inicial de 10 mg F<sup>-</sup>/L e 1,5 g/L de MO e

para o maior valor (32 NTU), utilizando-se 3,0 mg F<sup>-</sup>/L e concentração de 3,0 g/L de solução coagulante de MO.

Observou-se ainda que, após os ensaios houve um ligeiro aumento nos valores de pH (Figura 28) conforme a dosagem de solução coagulante aplicada, iniciando a partir do pH apresentado pela amostra da água do poço (7,10) e, mantendo-se mesmo assim, todos os valores finais dentro da faixa de neutralidade.

O menor valor obtido foi de 7,31 conseguido com a concentração de 7,5 mg F<sup>-</sup>/L para 1,5 g/L de extrato de MO e o maior valor (7,70), para a concentração de 5,0 mg F<sup>-</sup>/L e 5,0 g/L de MO, não necessitando neste caso, de uma posterior etapa de correção do pH.

### **5.5 Processo combinado: coagulação/floculação/sedimentação seguido de filtração com membranas**

Nesse item, serão apresentados os resultados dos ensaios combinados com filtração por membranas.

Nesta etapa foi avaliado o processo combinado de coagulação/floculação/sedimentação seguido de filtração com membranas de microfiltração e ultrafiltração para a redução de flúor, cor e turbidez em amostras de água fluorada na concentração inicial de 5 mg F<sup>-</sup>/L e pH 7.

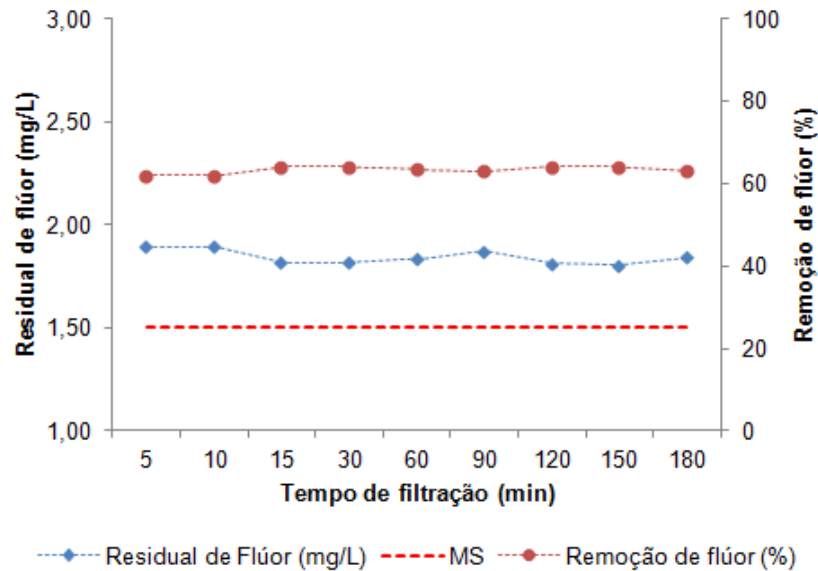
As condições de operação utilizadas foram pressão de 1 e 2 bar, membranas cerâmicas multicanal de 0,45 µm (microfiltração) e 5 kDa (ultrafiltração) e temperatura ambiente.

Para a condução dos ensaios do processo combinado, aplicaram-se a concentração ótima de extrato de sementes de MO (5 g/L), obtidas dos ensaios anteriores de coagulação/floculação com água sintética fluorada e, conseguidas por meio do planejamento experimental de delineamento simples Box-Behnken designs utilizando-se o software STATISTICA 7.0.

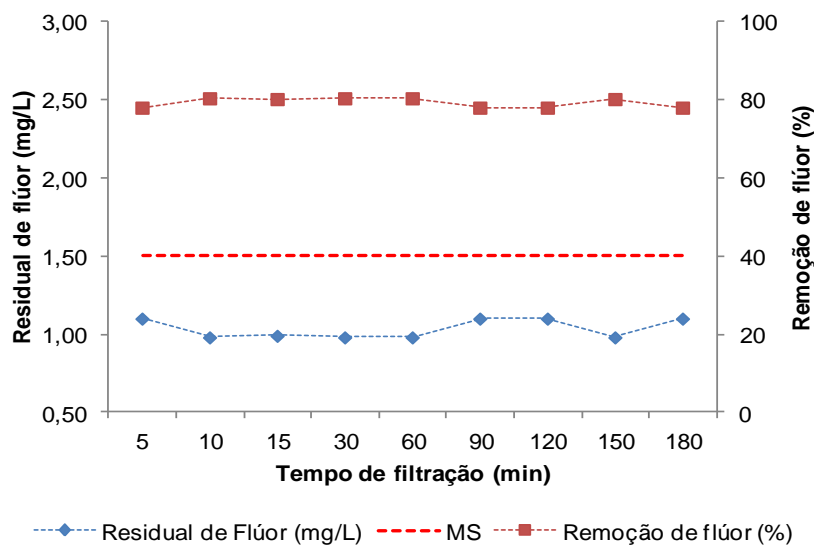
#### **5.5.1 Ensaio combinado de coagulação/floculação/sedimentação/microfiltração**

Na Figura 29 são apresentados os residuais e as respectivas eficiências de remoção do flúor obtidos para a concentração inicial de 5 mg F<sup>-</sup>/L após o processo

combinado de coagulação/floculação/microfiltração com a membrana de 0,45  $\mu\text{m}$ , pressões de 1 e 2 bar e concentração de 5 g/L de extrato de MO.



(a)



(b)

**Figura 29** - Residual e eficiência de remoção de flúor após tratamento combinado de coagulação/floculação/sedimentação/microfiltração com membrana de 0,45  $\mu\text{m}$  e pressões de 1 bar (a) e 2 bar (b).

Observa-se pelos resultados apresentados na Figura 29 que, após tratamento prévio da água fluorada com 5 g/L de extrato de semente de MO, seguido do processo de microfiltração com membrana cerâmica multicanal de 0,45  $\mu\text{m}$ , os



valores de eficiência de remoção do flúor obtidos foram bastante satisfatórios para as pressões de 1 e 2 bar.

A concentração final de flúor obtida após o processo de coagulação/floculação e posterior sedimentação durante 60 min, foi de 2,03 mg F<sup>-</sup>/L. Posteriormente, foram conduzidos os ensaios de filtração no módulo de membranas, considerando esse residual remanescente (2,03 mg/L) para a estimativa da eficiência global do tratamento combinado de coagulação/floculação/sedimentação seguido de microfiltração.

Pode-se verificar que, para o ensaio aplicando a pressão de 1 bar conforme apresentado na Figura 25a, houve pequenas oscilações nos valores de residuais de flúor durante o intervalo de 180 min de filtração, sendo obtido para os primeiros 5 min de ensaio o maior valor residual (1,90 mg/L) e, para o tempo de 150 min o menor valor (1,80 mg/L).

A eficiência média de remoção de flúor obtida para o ensaio com pressão de 1 bar, foi de 63,3 % para o intervalo de 180 min de filtração, obtendo-se um residual médio de 1,84 mg F<sup>-</sup>/L.

No ensaio de filtração para a pressão de 2 bar (Figura 29b), obteve-se já o menor residual de flúor para os 10 primeiros minutos de ensaio com a membrana cerâmica multicanal de 0,45 µm, da ordem de 0,98 mg F<sup>-</sup>/L, correspondendo a uma porcentagem de remoção de 80,4 %, respectivamente.

O maior residual de flúor observado para a pressão de 2 bar, foi de 1,10 mg/L, obtido para o tempo de 180 min. A eficiência média de remoção foi da ordem de 79,3 % e, um residual médio de 1,03 mg/L.

Ainda analisando a Figura 29 verifica-se que, para o ensaio combinado de coagulação/floculação/sedimentação/microfiltração aplicando-se a pressão de 2 bar, obteve-se os melhores resultados de residual final de flúor e conseqüentemente, a melhor porcentagem de remoção (79,3 %) em comparação ao ensaio com 1 bar.

Todos os residuais de flúor obtidos a partir do ensaio com pressão de 2 bar, estão abaixo do limite máximo de 1,5 mg F<sup>-</sup>/L estabelecido pela Portaria 2.914/2011 do MS, diferentemente do que o observado para o ensaio com 1 bar, onde os residuais ficaram ligeiramente acima da portaria.

Observa-se também de modo geral que, obteve-se poucas variações nas porcentagens de remoção de flúor para as diferentes pressões, principalmente para o ensaio com pressão de 1 bar.

Na Tabela 16 são apresentados os valores e as eficiências de remoção dos parâmetros cor e turbidez da água tratada pelo processo combinado de coagulação/floculação/sedimentação/microfiltração utilizando membrana de 0,45 µm para as pressões de 1 e 2 bar.

**Tabela 16** - Valores de cor, turbidez e suas respectivas remoções obtidas após tratamento combinado com membrana de 0,45 µm.

<b>Pressão</b>	<b>1 bar</b>			
<b>Parâmetro</b>	<b>Cor (PtCo)</b>	<b>Remoção (%)</b>	<b>Turbidez (NTU)</b>	<b>Remoção (%)</b>
<b>Tempo (min)</b>				
<b>Água bruta</b>	<b>220</b>	<b>-</b>	<b>78</b>	<b>-</b>
5	6	97	0	100
10	4	98	0	100
15	5	98	0	100
30	6	97	0	100
60	8	96	0	100
90	5	98	0	100
120	8	96	0	100
150	5	97	0	100
180	5	98	0	100
<b>Pressão</b>	<b>2 bar</b>			
<b>Parâmetro</b>	<b>Cor (PtCo)</b>	<b>Remoção (%)</b>	<b>Turbidez (NTU)</b>	<b>Remoção (%)</b>
<b>Tempo (min)</b>				
<b>Água bruta</b>	<b>220</b>	<b>-</b>	<b>78</b>	<b>-</b>
5	5	98	0	100
10	6	98	0	100
15	9	96	0	100
30	9	96	0	100
60	35	84	3	96
90	41	81	3	96
120	48	78	4	95
150	24	89	3	96
180	15	93	1	99

Analisando os resultados apresentados na referida Tabela 16 observa-se que, o ensaio combinado de coagulação/floculação/sedimentação/microfiltração com água fluorada para ambas as pressões estudadas (1 bar e 2 bar) apresentaram bons resultados de eficiência na remoção dos parâmetros cor e turbidez.

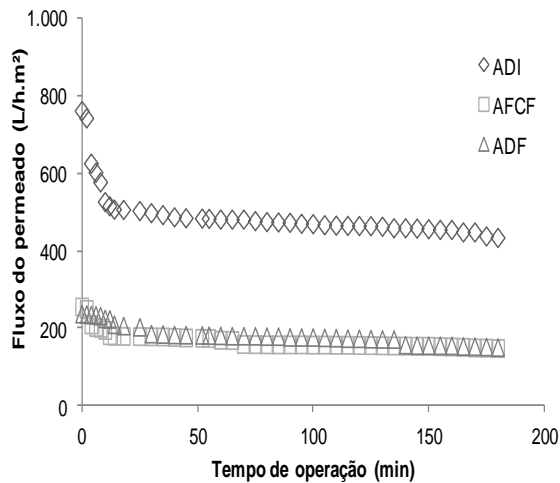
Para o parâmetro cor aparente, todos os valores finais obtidos para o ensaio com a pressão de 1 bar, estão de acordo com a Portaria nº 2.914/2011 do MS, que estabelece o valor máximo de 15 mg PtCo. Já para o ensaio aplicando a pressão 2 bar, verificou-se que apenas para os 30 min de filtração obteve-se valores final de cor menor que 15 mg PtCo/L.

As melhores remoções de cor, da ordem de 96 % a 98 %, ocorreram para os primeiros 30 min de filtração para a pressão de 2 bar e, durante todo o intervalo de 180 min para 1 bar. Os valores de porcentagem média de remoção de cor para as pressões de 1 e 2 bar, foram de 97 % e 90 %, respectivamente.

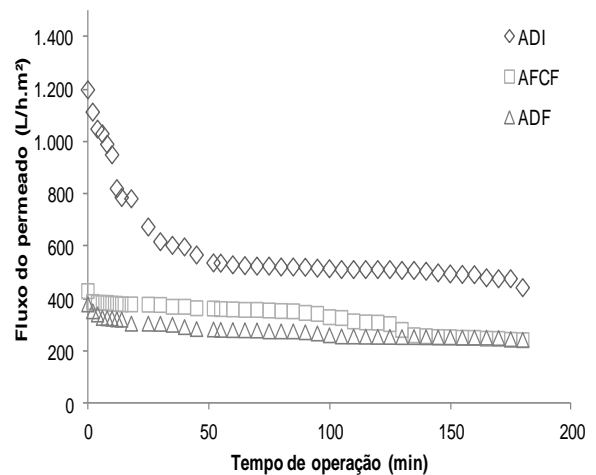
Quanto a turbidez final, obteve-se resultados ótimos de remoção da ordem de 100 % para o ensaio com pressão de 1 bar e, de 97 a 100 % para a pressão de 2 bar.

Todos os valores de residual de turbidez produzidos após o tratamento combinado da água fluorada para as duas pressões estudadas, estão de acordo com o limite máximo estabelecido pela Portaria do MS ( $< 5$  NTU).

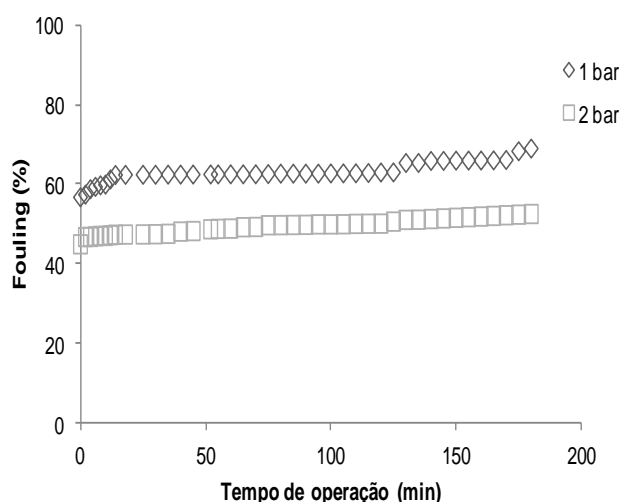
Na Figura 30 são apresentados os fluxos de permeado em função do tempo e o *fouling* obtidos no processo combinado com a membrana de  $0,45 \mu\text{m}$  – multicanal, em temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , nas pressões de 1 e 2 bar, para águas deionizada inicial (ADI), água fluorada coagulada/floculada com moringa (AFCF) e água deionizada final (ADF).



(a)



(b)



(c)

**Figura 30** - Fluxo de permeado em função do tempo de operação para membrana de 0,45 µm empregando a pressões de 1 bar (a) e 2 bar (b) e o *fouling* calculado (c).

Observa-se a partir da Figura 30 que os fluxos permeado tanto para o ensaio com a pressão de 1 bar (Figura 26a) quanto para 2 bar (Figura 30b) diminuem com o decorrer do tempo de operação.

Para as águas deionizada inicial (ADI) e deionizada final (ADF), os decréscimos do fluxo permeado foram de 43,1 % e 36,4 %, respectivamente, durante o intervalo de 180 min de operação, enquanto para a água fluorada coagulada/floculada (AFCF) foi de 42,1 % para pressão de 1 bar, totalizando um decréscimo final de 80,2 %.

O percentual de decréscimo do fluxo para o ensaio com 2 bar (Figura 30b) foi de aproximadamente 82,2 % ao longo dos 180 minutos de processo. Apesar de ter obtido um decréscimo maior para a pressão de 2 bar, os valores de fluxo permeado ao longo do intervalo total de 540 min de operação (levando-se em conta o tempo total dos ensaios com ADI, AFCF e ADF), foram ligeiramente maiores do que os obtidos para o ensaio com 1 bar, apresentando melhor desempenho operacional.

Por outro lado, observa-se por meio da Figura 30b que, os fluxos da AFCF e ADF obtidos para a pressão de 1 bar ficaram praticamente constantes após o intervalo de 15 min de operação, demonstrando bons resultados na remoção de cor, turbidez e flúor como apresentado anteriormente, utilizando-se membrana de 0,45 µm.

Quanto ao entupimento da membrana (*fouling*) ao longo dos 180 min de operação, conforme apresentado na Figura 30c, este foi de 68,9 % e 52,5 % para as pressões de 1 e 2 bar, respectivamente. Observa-se também que, os valores de porcentagem obtidos para o *fouling* ficaram praticamente constantes ao longo do intervalo total de operação para as duas pressões.

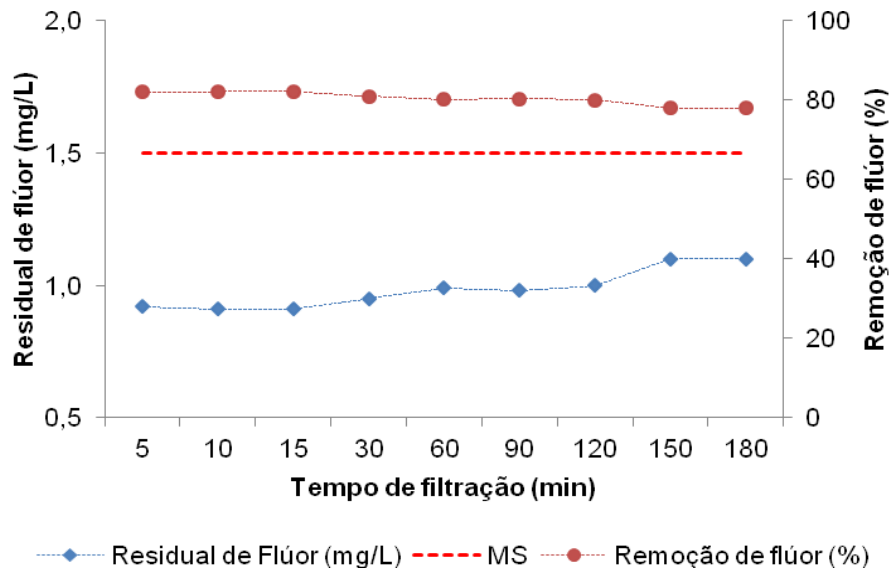
O entupimento da membrana obtido para o intervalo de 90 min de operação correspondendo à metade do intervalo total do ensaio de filtração, foi de 62,6 % e 49,7 %, para 1 bar e 2 bar, respectivamente, demonstrando um valor maior no entupimento da membrana para o ensaio com 1 bar.

Pode-se verificar por meio da Figura 30, que as maiores reduções nos fluxos permeado foram verificadas para os maiores valores de porcentagem de *fouling*, conseqüentemente em decorrência da formação de um biofilme na superfície da membrana composto pelo lodo do extrato de sementes de MO remanescente do processo de coagulação/floculação/sedimentação.

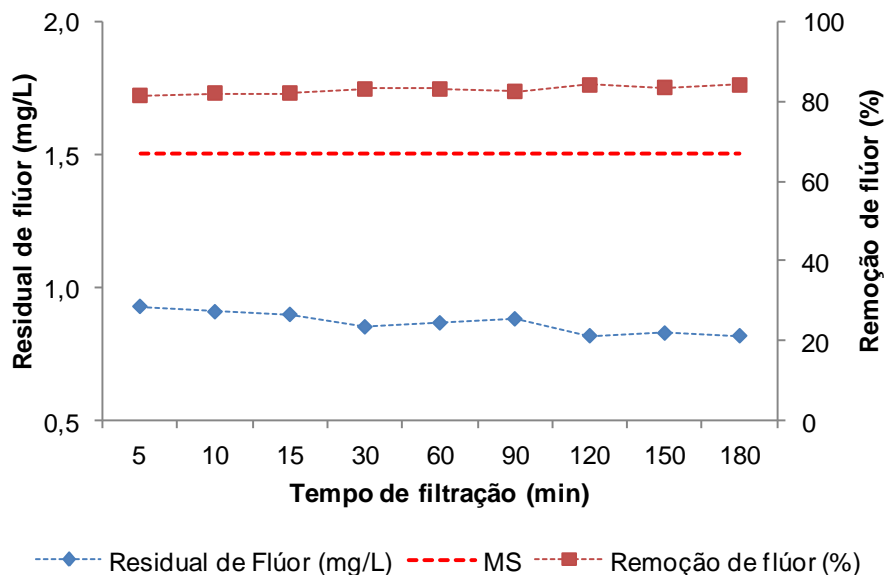
Segundo STOPKA et al. (2001), o declínio do fluxo permeado é o resultado da superposição dos vários mecanismos de “*fouling*” na membrana.

### **5.5.2 Ensaio combinado de coagulação/floculação/sedimentação/ultrafiltração**

Na Figura 31 são apresentados os residuais e as respectivas eficiências de remoção de flúor obtidos para a concentração inicial de 5 mg F<sup>-</sup>/L após o processo combinado de coagulação/floculação/sedimentação/ultrafiltração com membrana de 5 kDa, pressões de 1 e 2 bar e concentração de 5 g/L de extrato de MO.



(a)



(b)

**Figura 31** - Residual e eficiência de remoção do flúor após tratamento combinado de coagulação/floculação/sedimentação/ultrafiltração com membrana de 5 kDa e pressões de 1 bar (a) e 2 bar (b).

Analisando os resultados da Figura 31, verifica-se que, para o processo combinado de coagulação/floculação/sedimentação seguido de ultrafiltração com membrana cerâmica multicanal com porosidade de 5 kDa, obteve-se valores de eficiência de remoção de flúor bastante satisfatórios para as pressão de 1 e 2 bar.

No ensaio isolado de coagulação/floculação e posterior sedimentação, obteve-se uma concentração final de 2,05 mg F<sup>-</sup>/L, sendo considerado este residual para os ensaios combinados no módulo de micro-ultrafiltração para a estimativa da eficiência global de remoção do flúor.

Para o ensaio aplicando a pressão de 1 bar (Figura 31a), observa-se oscilações nos valores de residual de flúor durante todo o período de filtração, entre 0,91 a 1,10 mg F<sup>-</sup>/L, para os intervalos de tempo de 10 e 180 min de ensaio, respectivamente.

A eficiência média de remoção de flúor obtida para o ensaio com pressão de 1 bar, foi de 80,4 % para o intervalo de 180 min de filtração, obtendo-se um residual médio de 0,98 ± 0,07 mg F<sup>-</sup>/L, residual este considerado abaixo do valor máximo estabelecido pela Portaria do Ministério da Saúde.

No ensaio combinado para a pressão de 2 bar (Figura 31b), obteve-se o menor residual de flúor para o tempo de carreira de filtração igual a 180 min, da ordem de 0,82 mg F<sup>-</sup>/L, correspondendo a uma porcentagem de remoção de 84,0 %. A eficiência média de remoção do flúor foi de 83,0 %, correspondendo a um residual médio de 0,87 ± 0,04 mg F<sup>-</sup>/L.

Verifica-se ainda que, ambas as pressões de 1 e 2 bar, apresentaram valores de porcentagem de remoção de flúor semelhantes para o intervalo de filtração entre 10 e 120 min, demonstrando a estabilidade do processo.

Observa-se ainda que, após os processos combinados, os residuais de flúor obtidos para ambas as membranas de microfiltração e ultrafiltração encontram-se abaixo de 1,5 mg F<sup>-</sup>/L estabelecido pelo MS.

Os melhores valores de residual de flúor e porcentagem de remoção foram observados para o ensaio empregando-se a pressão de 2 bar.

Estes bons resultados na remoção do flúor obtidos, provavelmente deve-se a boa eficiência do tratamento prévio de coagulação/floculação/sedimentação com extrato de semente de MO e, posterior retenção e adsorção do flúor na biomassa (*fouling*) formada na superfície da membrana no processo de filtração.

De acordo com GUIGUI et al. (2002), a adição de um agente coagulante antes de unidades de ultra e microfiltração, com ou sem sedimentação, pode aumentar a remoção de matéria orgânica natural, para uma melhor redução dos produtos formados pela desinfecção, podendo ainda conferir melhores

características de potabilidade e redução na concentração de alguns parâmetros importantes.

ZUO et al. (2008), estudaram o processo combinado de eletrocoagulação e eletroflotação, obtendo-se resultados satisfatórios na remoção de fluoreto em água para um tempo de retenção hidráulica de 30 min. Após o tratamento, a concentração de flúor foi reduzida de 4,0 - 6,0 mg F<sup>-</sup>/L inicial para menor que 1,0 mg F<sup>-</sup>/L. Os autores constataram que a variação do pH pode ser uma variável muito importante que afeta a remoção do flúor. A faixa de pH ideal é de 6,0 - 7,0 a qual não só pode efetivar a desfluoretação e ser alcançada, mas também nenhum reajuste de pH é necessário após o tratamento, assim como observado neste trabalho.

No trabalho apresentado por SAHLI et al. (2007), os autores investigaram a desfluoretação de águas subterrâneas salobras pelos processo de adsorção e eletrodialise a partir de uma concentração inicial de 3,25 mg F<sup>-</sup>/L. Após o tempo de contato de 15 min, os residuais obtidos para o ensaio de adsorção com quitosana foi de 1,82 mg/L, ainda acima do limite máximo estabelecido pela OMS (1,5 mg/L) e, de 0,91 mg/L para o intervalo de 200 min empregando eletrodialise. Ao final, os autores fazem a recomendação da utilização do processo combinado entre a adsorção/eletrodialise para aliar as vantagens de cada processo na remoção do excesso de flúor de águas subterrâneas salobras.

Na Tabela 17 são apresentados os valores e as eficiências de remoção dos parâmetros cor e turbidez da água tratada pelo processo combinado de coagulação/floculação/ultrafiltração utilizando a membrana de 5 kDa para as pressões de 1 e 2 bar.



**Tabela 17** - Valores de cor, turbidez e suas respectivas remoções obtidas após tratamento combinado com membrana de 5 kDa.

<b>Pressão</b>		<b>1 bar</b>			
<b>Parâmetro</b>	<b>Cor (PtCo)</b>	<b>Remoção (%)</b>	<b>Turbidez (NTU)</b>	<b>Remoção (%)</b>	
<b>Tempo (min)</b>					
<b>Água bruta</b>	<b>250</b>	<b>-</b>	<b>60</b>	<b>-</b>	
5	8	97	0	100	
10	7	97	0	100	
15	7	97	0	100	
30	9	96	0	100	
60	8	97	0	100	
90	7	97	0	100	
120	8	97	0	100	
150	10	96	3	95	
180	15	94	4	93	
<b>Pressão</b>		<b>2 bar</b>			
<b>Parâmetro</b>	<b>Cor (PtCo)</b>	<b>Remoção (%)</b>	<b>Turbidez (NTU)</b>	<b>Remoção (%)</b>	
<b>Tempo (min)</b>					
<b>Água bruta</b>	<b>250</b>	<b>-</b>	<b>60</b>	<b>-</b>	
5	5	98	0	100	
10	6	98	0	100	
15	6	98	0	100	
30	6	98	0	100	
60	8	97	2	97	
90	8	97	2	97	
120	8	97	2	97	
150	21	92	3	95	
180	22	91	3	95	

A partir dos resultados apresentados na Tabela 17 observa-se que, assim como constatado anteriormente para os ensaios com membrana de 0,45  $\mu\text{m}$ , obteve-se bons resultados na remoção de cor e turbidez no tratamento combinado com membrana de 5 kDa para as pressões de 1 e 2 bar.

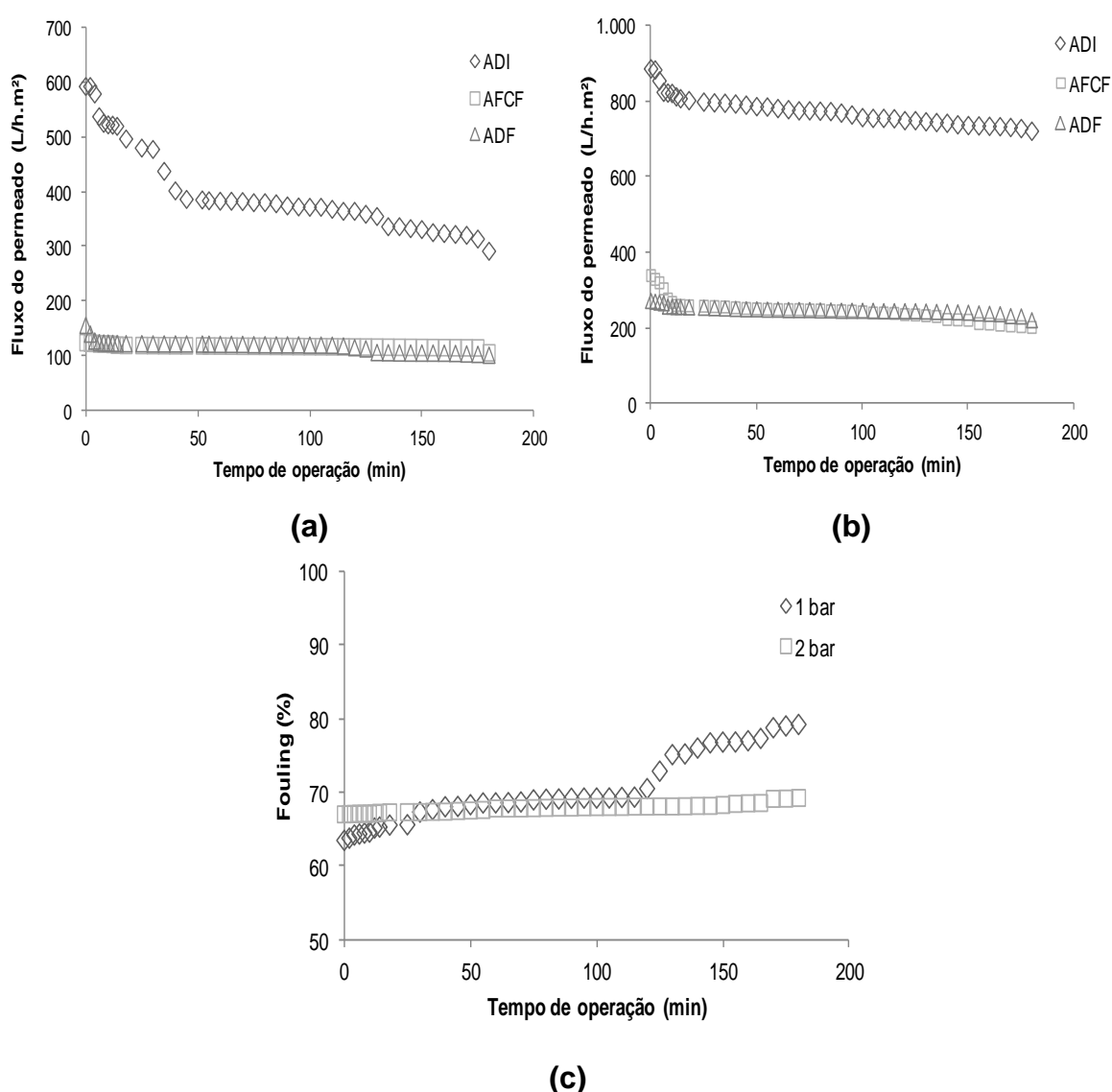
Em relação a cor aparente, todos os valores obtidos para o ensaio com 1 bar, estão dentro do limite estabelecido pela legislação, enquanto que, para o ensaio empregando a pressão de 2 bar, conseguiu-se valores abaixo do limite estabelecido de 15 mg PtCo para os 120 min de filtração.

Os valores médios de porcentagem de remoção de cor ficaram em torno de 97 % para as duas pressões estudadas, demonstrando boa eficiência.

Todos os valores de residual de turbidez obtidos tanto para o ensaio aplicando 1 e 2 bar, estão abaixo do limite máximo de 5 NTU estabelecido pela Portaria nº 2.914/2011 do MS.

A eficiência média de remoção de turbidez para o ensaio com 1 bar foi igual a 98 %, obtendo-se valores de até 100 % (turbidez final igual a 0) para os primeiros 120 min de ensaio. No ensaio com a pressão de 2 bar, obteve-se uma porcentagem média de 97 % chegando-se a obter 100 % de remoção para os primeiros 30 min de filtração.

A Figura 32 apresenta o fluxo de permeado em função do tempo, para processo sequencial de coagulação/floculação/sedimentação/ultrafiltração utilizando membrana de 5 kDa, nas pressões de 1 bar e 2 bar.



**Figura 32** - Fluxo de permeado em função do tempo de operação para a membrana de 5 kDa empregando as pressões de 1 bar (a) e 2 bar (b) e o *fouling* calculado (c).

Analisando os dados constante na Figura 32 verifica-se que, assim como observado para o processo combinado utilizando membrana de 0,45  $\mu\text{m}$ , os fluxos permeado para a membrana de 5 kDa tanto para o ensaio com a pressão de 1 bar (Figura 32a) quanto 2 bar (Figura 32b), também diminuem com o decorrer do tempo de operação.

O percentual de decréscimo do fluxo permeado para o ensaio com pressão de 1 bar foi de aproximadamente 82,3 % ao longo dos 180 min de operação, sendo obtido os decréscimo de 51,0 %, 35,0 % e 15,3 % do fluxo para a ADI, AFCF e ADF, respectivamente, ao longo dos 180 minutos do processo (Figura 28a).

Em contrapartida, o percentual de decréscimo do fluxo obtido para o ensaio com a pressão de 2 bar ao longo dos 180 min de operação foi de 75,0 %. Para a ADI, AFCF e ADF este percentual de decréscimo foi de 19,0 %, 40,3 % e 19,0 %, respectivamente ao longo dos 180 minutos de processo, demonstrando valores iguais de percentual na redução do fluxo para as ADI e ADF.

Houve uma queda brusca no fluxo permeado a partir da passagem da AFCF pela membrana utilizando-se a pressão de 2 bar como observado na Figura 32b, caracterizado possivelmente pelo entupimento dos poros da membrana por pequenos sólidos.

Como observado anteriormente no processo sequencial com membrana de 0,45  $\mu\text{m}$  (Figura 30), os valores de fluxo permeado ao longo do intervalo total de 540 min de operação com 2 bar, foram maiores do que os obtidos para o ensaio com 1 bar. Assim conclui-se que, a aplicação da pressão de 2 bar nestas condições do processo foi mais eficiente.

Os fluxos permeado da AFCF e ADF obtidos (Figuras 32a e 32b) para ambas as pressões de 1 bar e 2 bar, apresentaram valores muito próximos entre si e praticamente constantes entre o intervalo de 15 a 125 min de operação. Fato também que pode ser constatado pelos valores de eficiência semelhantes obtidos na remoção de cor e turbidez apresentado na Tabela 16.

Segundo MADRONA (2010), a utilização de agentes coagulantes no processo combinado de coagulação/floculação/ultrafiltração com membranas, ajudam a diminuir o entupimento em relação ao processo de filtração, melhorando o fluxo de permeado ao longo do tempo de operação.

Em relação ao *fouling* da membrana ao longo dos 180 min de operação (Figura 32c), este foi de 79,3 % e 69,3 % para a as pressões de 1 e 2 bar, respectivamente.

Verifica-se que, entre o intervalo de 30 a 115 min de operação, os valores de *fouling* para as pressões de 1 e 2 bar ficaram constantes, apresentando similaridade nos valores (Figura 32c), sendo que, após o intervalo de 120 min, obteve-se um percentual de *fouling* maior para o ensaio com 1 bar.

O alto entupimento verificado para o ensaio aplicando a pressão de 1 bar a partir do intervalo de tempo de operação de 120 min, pode ser em decorrência do pequeno tamanho das partículas que entram nos poros da membrana, proporcionando um *fouling* por entupimento de poros (MADRONA, 2010).

É válido ressaltar que, o fluxo permeado é uma variável crítica na determinação da eficiência dos processos de separação por membranas, o qual é desejável a máxima taxa de permeação, com o mínimo de consumo de energia, ou seja, menor pressão de trabalho e menor porcentagem de *fouling* possível.

Na Tabela 18 são apresentados de forma resumida as melhores porcentagens de remoção de flúor, cor e turbidez obtidos nos ensaios combinados de coagulação/floculação/sedimentação/microfiltração e coagulação/floculação/sedimentação/ultrafiltração com as pressões de 1 e 2 bar.

**Tabela 18** - Resumo dos resultados obtidos nos ensaios combinados de coagulação/floculação/sedimentação/membranas.

<b>Coagulação/floculação/sedimentação/microfiltração</b>					
Pressão (bar)	Flúor após C/F/S (mg/L)	Flúor após C/F/S/M (mg/L)	Rem. final de flúor (%)	Rem. de Cor (%)	Rem. de Turbidez (%)
<b>1</b>	2,03	1,84	63,2	97	100
<b>2</b>	2,03	1,03	79,4	90	98
<b>Coagulação/floculação/sedimentação/ultrafiltração</b>					
Pressão (bar)	Flúor após C/F/S (mg/L)	Flúor após C/F/S/M (mg/L)	Rem. final de flúor (%)	Rem. de Cor (%)	Rem. de Turbidez (%)
<b>1</b>	2,05	0,98	80,4	97	99
<b>2</b>	2,05	0,87	83,0	96	98

\*C/F/S: coagulação/floculação/sedimentação; C/F/S/M: coagulação/floculação/sedimentação/membrana; Rem.: remoção.

Neste sentido, a partir dos resultados apresentados anteriormente e constantes na Tabela 18, pode-se verificar que a melhor condição do processo combinado para a redução de flúor foi verificado no ensaio combinado com membrana de 5 KDa na

pressão de 2 bar, obtendo-se um percentual de remoção da ordem de 83,0 % e um residual de flúor igual a 0,87 mg/L, valor esse abaixo do limite máximo estabelecido pela Portaria 2.914/2011 do Ministério da Saúde.

No entanto, os residuais de flúor obtidos para a membrana de 0,45  $\mu\text{m}$  utilizando pressão de 2 bar e membrana de 5 kDa com 1 bar, também ficaram abaixo do limite máximo estabelecido na legislação.

Em relação à remoção dos parâmetros cor e turbidez, ambas as membranas de microfiltração e ultrafiltração estudadas apresentaram bons valores de eficiência.

## 6. CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos neste estudo, em que se procurou avaliar a desfluoretação de águas que apresentam excesso de flúor a partir dos processos de coagulação/floculação/sedimentação com extratos de *Moringa oleifera* Lam como coagulante natural e do processo combinado coagulação/floculação/sedimentação seguido de filtração por membranas, pode-se concluir que:

- Os resultados obtidos por meio dos ensaios de coagulação/floculação/sedimentação com água sintética fluorada, demonstraram bons valores de eficiência na remoção de flúor para todas as concentrações iniciais de flúor, concentração de extrato de MO e faixas de pH estudadas.
- As maiores eficiências de remoção de flúor foram verificadas para a concentração inicial de 10 mg F<sup>-</sup>/L aplicando-se 5 g/L de extrato de MO para os pH 3 e 7, da ordem de 72 % e 71 %, respectivamente. Para o ensaio com pH 9, conseguiu-se uma porcentagem de remoção de flúor de até 79 %, para a concentração inicial de 7,5 mg F<sup>-</sup>/L e 5 g/L de MO.
- Todos os valores de residual de flúor obtidos para a concentração inicial de 3 mg F<sup>-</sup>/L para ambas as faixas de pH analisada e para todas as dosagem de coagulante aplicados, estão de acordo com o valor máximo estabelecido pela Portaria nº 2.914/2011 do Ministério da Saúde que estabelece o limite máximo de 1,5 mg F<sup>-</sup>/L para a água destinada ao consumo.
- Para a concentração inicial de flúor de 5 mg/L, os residuais obtidos encontram-se ligeiramente acima do limite estabelecido pelo MS, sendo que, apenas para os pH 3 e 9, utilizando-se a concentração de 5 g/L de MO, resultou em valores de residual inferior ao valor máximo estabelecido na legislação, cerca de 1,50 e 1,30 mg F<sup>-</sup>/L, respectivamente.
- Em relação as demais concentrações inicial de flúor investigadas (7,5 e 10,0 mg/L), os valores de residual obtidos para os pH 3, 7 e 9, encontram-se acima do limite máximo permitido pela legislação, sendo necessário a adoção de uma etapa posterior de tratamento para o enquadramento destes residuais.
- Observou-se também que, após os ensaios de coagulação/floculação e posterior sedimentação, houve um aumento significativo da cor aparente e

turbidez da água para ambas as concentrações de flúor investigadas, demonstrando a necessidade da adoção de uma etapa de pós-tratamento para remoção desses parâmetros, o que justificou neste caso, a adoção do processo combinado com filtração em membranas neste trabalho.

- Os valores de condutividade final sofreram ligeiro aumento proporcional à concentração de coagulante, em decorrência ao aumento de compostos iônicos presentes no extrato de sementes de MO.
- O pH final das amostras ficaram dentro da faixa de neutralidade para os ensaios utilizando-se pH inicial 7 e 9, demonstrando a boa capacidade tamponante dos extratos de MO na manutenção do pH, não exigindo neste caso, de uma posterior etapa de correção após o tratamento.
- Observou-se também que, houve significativa redução do flúor após os ensaios de coagulação/floculação/sedimentação com água subterrânea fluorada ambas as concentrações de extrato de MO utilizada, sendo que, somente para a concentração inicial de flúor de 3,0 mg F<sup>-</sup>/L, obteve-se residuais abaixo da portaria do MS, da ordem de 1,15 a 0,92 mg F<sup>-</sup>/L.
- Os processos combinados de coagulação/floculação/microfiltração e coagulação/floculação/ultrafiltração apresentaram resultados significativos na remoção dos parâmetros de cor e turbidez e, na redução de flúor, produzindo residuais abaixo do valor máximo estabelecido pelo MS a partir da concentração inicial de 5,0 mg F<sup>-</sup>/L.
- Pode-se verificar que a melhor condição do processo combinado para a redução de flúor foi verificado no ensaio combinado com membrana de 5 KDa na pressão de 2 bar, obtendo-se um percentual de remoção da ordem de 83,0 % e um residual de flúor igual a 0,87 mg/L, valor esse abaixo do limite máximo estabelecido pela Portaria 2.914/2011 do Ministério da Saúde.
- No entanto, os residuais de flúor obtidos para a membrana de 0,45 µm utilizando pressão de 2 bar e membrana de 5 kDa com 1 bar, também ficaram abaixo do limite máximo estabelecido na legislação.
- Em relação à remoção dos parâmetros cor e turbidez, ambas as membranas de microfiltração e ultrafiltração estudadas apresentaram bons valores de eficiência da ordem de 100 %.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AFONSO, M.D.; JABER, J.O.; MOHSEN, M.S. Brackish groundwater treatment by reverse osmosis in Jordan. *Desalination*, v.164, p.157-171, 2004.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS – ANA. Panorama do enquadramento dos corpos d'água do Brasil, e, Panorama da qualidade das águas subterrâneas no Brasil. CONEJO, J.G.L.; (org.) COSTA, M.P.; ZOBY, J.L.G. Brasília : ANA, 2007. 124 p.: il. (Caderno de Recursos Hídricos, 5).

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

ALVES, N.P. Determinação de fluoreto em soluções por Eletrodo Íon Seletivo (ISE). QUIMLAB - Química e Metrologia, 1999.

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

American Water Works Association (AWWA). *Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supplies*, 4th ed. McGraw-Hill, New York, 1990.

ANDREAZZINI, M.J.; FIGUEIREDO, B.R.; LICHT, O.A.B. Comportamento geoquímico do flúor em águas e sedimentos fluviais da região de Cerro Azul, estado do Paraná, Brasil. *Revista Brasileira de Geociências*, volume 36, 2006, p. 336-346.

ANGELI, M. R. – Influência do dentifrício fluoretado na Prevalência da Fluorose no Brasil. – Dissertação de Mestrado, Piracicaba, SP: Faculdade de Odontologia, Jornal UNICAMP, Março, 2003.

ANNOUAR, S., MOUNTADAR, M., SOUFIANE, A., ELMIDAQUI, A., SAHLI, M.A., MENKOUCHI, A., 2004. Defluoridation of underground water by adsorption on the chitosan and by electrodialysis. *Desalination* 165, 437–438.

ARANTES, C.C.; SILVA, G.K.; PATERNIANI, J.E.S. (2010). Desenvolvimento de sache para aplicação de coagulante à base de sementes de *Moringa oleifera* no tratamento de água. In: II Encontro Nacional de Moringa, Aracaju- SE.

ARMOA, M.H.; JAFELICCI JR, M. Princípios e aplicações de processos de separação por membranas inorgânicas. *Ciência & Tecnologia: FATEC-JB, Jaboticabal*, v. 2, n. 1, p. 80-97, 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS - ABAS (2005). Águas subterrâneas, o que são? Disponível em: <<http://www.abas.org/educacao.php>>. Acesso em: 20 de fevereiro de 2012.



AZEVEDO NETTO, J.M. Técnica de abastecimento e tratamento de água. 2ª ed. v.2, São Paulo, CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 1979.

BAWA, L. M., DJANEYE-BOUNDJOU, G., BOUKARI, Y., SANI, A. Coagulação de Algumas Soluções Húmicas Ácidas pela *Moringa oleifera* Lam: Efeito na Exigência do Cloro”, Boletim da Sociedade Química de Etiópia, v. 15, n.2, p. 119-129, 2001.

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.

BATALHA, B. H. L. 2006. Água Potável: o Imperativo da Atualização. Disponível em: <[http://www.profcupido.hpg.ig.com.br/agua\\_potavel.htm](http://www.profcupido.hpg.ig.com.br/agua_potavel.htm)>. Acesso em: 19 de fevereiro de 2012.

BEHBAHANI, M.; MOGHADDAM, M.R.A.; ARAMI, M. Techno-economical evaluation of fluoride removal by electrocoagulation process: Optimization through response surface methodology. Desalination, v.271, p.209–218, 2011.

BERENHAUSER, A.H.T. Remoção de fluoreto de águas para abastecimento público pelo processo de osmose reversa. Dissertação (Mestrado em saúde ambiental), Universidade de São Paulo, São Paulo, 95p, 2001.

BERGAMASCO, R., BOUCHARD, C., DA SILVA, F.V., REIS, M.H.M., FAGUNDES-KLEN, M.R. An application of chitosan as a coagulant/flocculant in a microfiltration process of natural water. Desalination, Vol. 245, pp. 205–213, 2009.

BETANCOURT, W.; ROSE, J. Drinking water treatment processes for removal of Cryptosporidium and Giardia. Veterinary Parasitology , 126: 219-234, 2004.

BORBA, L.R. Viabilidade do uso da *Moringa oleifera* Lam no tratamento simplificado de água para pequenas comunidades. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal da Paraíba, Fortaleza-CE, 2001.

BLOG EDUAMBIENTAL. Blog [Internet. [acesso em 2011 novembro]. Disponível em: <http://blogdoeduambiental.blogspot.com.br/2011/01/agua-subterranea.html>

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.

BHAVE, I.; RAMESH, R. Inorganic membranes: synthesis, characteristics and applications. New York: Chapman & Hall, 129, p. 83-84, 1991.

CAMACHO, L.M. et al. Adsorption equilibrium and kinetics of fluoride on sol–gel-derived activated alumina adsorbents. Journal of Colloid and Interface Science, v.349, p.307–313, 2010.

CARDOSO, L.; MORITA, M.C.; ALVES, J.C.; LICHT, O.A.B. Anomalia hidrogeoquímica e ocorrência de fluorose dentária em Itambaracá-Pr. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, Curitiba, 2001.

CARDOSO, K.C. Estudo do processo de coagulação/floculação por meio da Moringa oleifera Lam para obtenção de água potável. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PR, Brasil, 2007.

CARVALHO, M.J.H. Uso de coagulantes naturais no processo de obtenção de água potável. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PR, Brasil, 2008.

Companhia Ambiental do Estado de São Paulo - CETESB. Determinação de fluoreto em águas - método do eletrodo de íon seletivo: método de ensaio. Norma técnica. L5. 400. Setembro, 1987.

Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB. Qualidade das águas superficiais no estado de São Paulo, 2011. São Paulo : CETESB, 2012. 356 p.

CUSTODIO, E.; LLAMAS, M. R.; Hidrologia Subterrânea, 2nd ed., Ediciones Omega: Barcelona, 1996.

CHEN, H.W.; FREY, M.M.; CLIFFORD, D.; McNEILL, L.S.; EDWARDS, M. Arsenic treatment considerations J. AWWA, 91 (1999), pp. 74-85.

CHEN, N.; ZHANG, Z.; FENG, C.; SUGIURA, N.; LI, M.; CHEN, R. Fluoride removal from water by granular ceramic adsorption. Journal of Colloid and Interface Science 348, p. 579-584, 2010.

CHEN, L. et al. Optimization of a Fe–Al–Ce nano-adsorbent granulation process that used spray coating in a fluidized bed for fluoride removal from drinking water. Powder Technology, v.206, p.291–296, 2011.

CHENG, L. S. (1985). Electrochemical method to remove uric acid from drinking water. Water Supply, 3, 177–186.

CLAYTON, B. E. Report of the lowermoor incident advisory group. Journal Ind. Méd., v.40, n3, pp. 301-304, 1989.

DENG, S. et al. Mn–Ce oxide as a high-capacity adsorbent for fluoride removal from water. Journal of Hazardous Materials, v.186, p.1360–1366, 2011.

DI AWARA, C.K. Nanofiltration process efficiency in water desalination. Sep. Purif. Rev. 37, 303–325, 2008.

DI BERNARDO, L., Métodos e técnicas de tratamento de água. v.1, ABES, Rio de Janeiro, 1993.

DI BERNARDO, L., DANTAS, A. D. B., Métodos e Técnicas de Tratamento de Água. 2ª ed. v. 1. São Carlos, RiMa, 2005.

ELAZHAR, F. et al. Economical evaluation of the fluoride removal by nanofiltration. *Desalination*, v.249, p.154–157, 2009.

EMAMJOMEH, M.M.; SIVAKUMAR, M. Fluoride removal by a continuous flow electrocoagulation reactor. *Journal of Environmental Management* v.90, p.1204–1212, 2009.

EMAMJOMEH, M.M.; SIVAKUMAR, M.; VARYANI, A.S. Analysis and the understanding of fluoride removal mechanisms by an electrocoagulation/flotation (ECF) process. *Desalination*, 275 (1-3), 102-106p., 2011.

FANE, A.G.; FELL, C.J.D. A review of fouling and fouling control in ultrafiltration. *Desalination*, Amsterdam : Elsevier Science Publisher B.V, v.62, p. 117 – 136, 1987.

FERREIRA, G.L.B.V.; FERREIRA, N.B.V. Fundamentos da Política Nacional de Recursos Hídricos. In: XIII SIMPEP – Bauru/S, Novembro de 2006.

FINKELMAN, R.B., BELKIN, H.E., ZHENG, B. Health impacts of domestic coal use in China. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 96:3427-3431, 1999.

FRAGA, C.G. Origem de fluoreto em águas subterrâneas dos sistemas aquíferos Botucatu e Serra Geral da bacia do Paraná. Teses de doutorado. Instituto de Geociências, curso de Pós-graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia, USP. São Paulo, 1992.

FOSTER, S.; HIRATA, R.; GOMES, D.; D'EDLIA, M.; PARIS, M.; Groundwater Quality Protection: a guide for water utilities, municipal authorities, and environment agencies, The World Bank: Washington, 2002.

FOSTER, S.; VENTURA, M.; HIRATA, R.; Poluição das águas subterrâneas, Instituto Geológico: São Paulo, 1993.

FUNDAÇÃO JOAQUIM NABUCO - FUNDAJ. Transposição: impactos na bacia do rio São Francisco. 27 out. 1999. Disponível em: <[www.fundaj.gov.br/docs/tropico/desat/recalque](http://www.fundaj.gov.br/docs/tropico/desat/recalque)>. Acesso: 05 nov. 2011.

GALLÃO, I.M.. Avaliação química e estrutural da semente de *Moringa*. *Cienc. Agron.*, Fortaleza, v. 37, n. 1, p. 106-109, 2006.

GERDES, G., Como Limpar e Tratar Água Suja com Sementes da *Moringa oleifera*. Fortaleza, Centro de Pesquisa e Assessoria – ESPLAR, 1997.

GUPTA S.K. & DESHPANDE R.D. 1998. Depleting Groundwater Levels and Increasing Fluoride Concentration in Villages of Mehsana District, Gujarat, India: Cost to Economy and Health. Disponível em: <http://www.globenet.org/preceup/pages/ang/chapitre/capitali/cas/indmehs.htm>. Acesso: abril/2011.

GHEBREMICHAEL, K.A.; GUNARATNA, K.R.; HENRIKSSON, H.; BRUMER, H.; DALHAMMAR, G. A simple purification and activity assay of the coagulant protein from *Moringa oleifera* seed, *Water Research*, 39(11):2338-2344, 2005.

HABERT, A.C., BORGES, C.P., NÓBREGA, N. Processos de Separação com Membranas. Apostila do curso da Escola Piloto em Engenharia Química da COPPE/UFRJ, 1997.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. Processos de Separação por membranas. Escola piloto em engenharia química. 180 p. Rio de Janeiro: e-papers, 2006.

HERMIA, J. Constant pressure blocking filtration laws – application to power-law non-Newtonian fluids. *Trans IChem*. v.60, p. 83-187, 1982.

HICHOIR, M.; PERSIN, F.; MOLENAT, J.; SANDEAUX, J.; GAVACH, C. Fluoride removal from diluted solutions by Donnan dialysis with anion-exchange membranes. *Desalination* 122, 53–62, 1999.

HICHOIR, M. et al. Fluoride removal from waters by Donnan dialysis. *Separation and Purification Technology*, v.18, p.1–11, 2000.

HOU, D. et al. Fluoride removal from brackish groundwater by direct contact membrane distillation. *Journal of Environmental Sciences*, v. 22 (12), p1860-1867, 2010.

IGAM - Instituto Mineiro de Gestão das Águas. Disponível em: <http://www.igam.mg.gov.br> acesso em 18 de fevereiro de 2011.

JACANGELO, J. G., LAINE, J.M., CUMMINGS, E. W., ADHAM, S.S., “UF with Pretreatment for Removing DBP Precursors”. *J. Am. Water Works*, p. 100-112, 1995.

JAMODE, A. V.; SAPKAL, V. S.; JAMODE, V. S. Defluoridation of water using inexpensive adsorbents. *J. Indian Ins. Sci.*, 84 (5), 163-171, 2004.

KABAY, N. et al. Separation of fluoride from aqueous solution by electrodialysis: Effect of process parameters and other ionic species. *Journal of Hazardous Materials*, v.153, p.107–113, 2008.

KAUFHOLD, S. et al. Allophane compared with other sorbent minerals for the removal of fluoride from water with particular focus on a mineable Ecuadorian allophane. *Applied Clay Science*, v.50, p.25–33, 2010.

KATAYON, S., et al. Effects of storage conditions of *Moringa oleifera* seeds on its performance in coagulation. *Bioresource Technology*, Vol. 97, No. 13, pp. 1455–1460, 2006.

KAWAMURA, S. Effectiveness of natural polyelectrolytes in water treatment. *JAWWA*, 79, 6, 88-91, Japão, 1991.

KIMURA, I. Y. Remoção de corantes reativos contendo grupos vinilsulfona e triazina por adsorção e coagulação/floculação com quitosana. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.

KONRADT-MORAES, L.C., 2004, Estudo da coagulação-ultrafiltração para produção de água potável. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Maringá – Maringá – PR, 135p.

KONRADT-MORAES, L. C., Estudo dos Processos de coagulação e floculação seguidos de filtração com membranas para a obtenção de água potável. Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia Química/UEM, Maringá-PR, Brasil, p.192, 2009.

KHATIBIKAMAL, V. et al. Fluoride removal from industrial wastewater using electrocoagulation and its adsorption kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, v.179, p.276–280, 2010.

LALAS, S.; TSAKNIS, J. Characterization of *Moringa oleifera* seed oil variety Periyakulam-1. *Journal of Food Composition and Analysis*, Vol. 15, No. 1, pp. 65-77, 2002.

LAYTON, J. "Is fluoride considered a poison in most European countries?" 12 March 2008. HowStuffWorks.com. <<http://health.howstuffworks.com/wellness/oral-care/products/fluoride-poisoning.htm>> 08 March 2012.

LEAL, A.S. As águas subterrâneas no Brasil. Ocorrências, disponibilidades e usos. O Estado das Águas no Brasil. Brasília: ANEEL, 1999. CD-ROM. (Série Estudos e Informações Hidrológicas e Energéticas, ÁGUA).

LEMANSKI, S.R., 2004, "Purificação e Concentração do Extrato Aquoso de Stévia Rebaudiana Bertoni Através dos Processos com Zeólitas e Membranas". Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia Química/UEM, Maringá, PR, Brasil.

LIBÂNIO, M., PÁDUA, L.V., DI BERNARDO, L. Análise da influência da variação dos gradientes de velocidade no desempenho das unidades de floculação. *Rev. Engenharia Sanitária e Ambiental*, 2(2): 63-68, 1997.

LICHT, O.A.B. A geoquímica multielementar na gestão ambiental: identificação e caracterização de províncias geoquímicas naturais, alterações antrópicas da paisagem, áreas favoráveis à prospecção mineral e regiões de risco para a saúde no estado do Paraná, Brasil. 2001. 236 p. Tese (Doutorado em Geologia Ambiental)-Faculdade de Geologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2001.

LICHT, O.A.B.; PIEKARZ, G.F.; SILVA, J.C.C.DA; LOPES JUNIOR, I. Levantamento geoquímico multielementar de baixa densidade no Estado do Paraná (hidrogeoquímica – resultados preliminares). *A terra em revista*, Belo Horizonte, v. 3, n. 3, p. 34-46, 1997.

LICHT, O.A.B.; MORITA, M.C.; TARVAINEN, T. A utilização de dados de prospecção geoquímica de fluorita no primeiro planalto paranaense, na identificação

de áreas de interesse para a saúde pública: uma abordagem preliminar. *Geochimica Brasiliensis*, Rio de Janeiro, v. 10, p. 57-69, 1996.

LIU, Q. Adsorption of fluoride on synthetic siderite from aqueous solution. *Journal of Fluorine Chemistry*, v.131, p.635–641, 2010.

LOURENCETTI, C.; RIBEIRO, M. L.; SANTIAGO-SILVAA, M.; SPADOTTO, C. A.; *Pesticidas: Rev. Ecotox. Meio Amb.* 2005, 15, 1.

MADRONA, G.S. Extração/purificação do composto ativo da semente da Moringa oleifera Lam e sua utilização no tratamento de água para consumo humano. Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá – UEM, Maringá, 2010.

MADRONA, G.S., SERPELLONI, G.B., VIEIRA, A.M.S., NISHI, L., CARDOSO, K.C.; BERGAMASCO, R. (2010). Study of the effect of saline solution on the extraction of the Moringa oleifera seed's active component for water treatment. *Water, Air, & Soil Pollution*, Vol. 211, pp. 409–415.

MALIYEKAL, S.M.; ANTONY, A.K.R.; PRADEEP, T. High yield combustion synthesis of nanomagnesia and its application for fluoride removal. *Science of the Total Environment*, v.408, p.2273–2282, 2010.

MAMERI, N., et al. Defluoridation of septentrional Sahara water of north Africa by electro coagulation process using bipolar aluminum electrodes, *Water Research*, 32 (5) : 1604 –1612, 1998.

MARIMON, M.P.C. O Flúor nas Águas Subterrâneas da Formação Santa Maria, na Região de Santa Cruz do Sul e Venâncio Aires, RS, Brasil. Tese (Doutorado), 246 f., Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

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

MEENAKSHI; MAHESHWARI, R.C. 2006. Fluoride in drinking water and its removal. *Journal of Hazardous Materials*, 137: 456-463.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. Secretaria de Vigilância em Saúde. Inspeção sanitária em abastecimento de água / Ministério da Saúde, Secretaria de Vigilância em Saúde. Brasília: Ministério da Saúde, 2006. 84 p.

MOHAPTRA, M.; ANAND, S.; MISHRA, B.K.; GILES, D.E.; SINGH, P. Review of fluoride removal from drinking water. *Journal of Environmental Management* 91. p67-77, 2009.

MULDER, M. Basic Principles of Membrane Technology. Kluwer Academic Publishers. 2<sup>nd</sup> ed. Netherlands, 1991.

MURCOTT, S. Appropriate remediation technologies for arsenic-contaminated wells in Bangladesh, in Proc. Int. Conf. Arsenic in Ground Water in Bangladesh: Sources and Remedies, Wagner College, Staten Island, New York, February 27–28, 1999.

MURRAY, J.J. O uso correto de fluoretos na saúde pública. Organização Mundial da Saúde-Ed. Santos, São Paulo, 131 pp. 1986.

NASCIMENTO FILHO, D.A.; CASTRO, D.A.; Influência das fossas sépticas na contaminação do manancial subterrâneo por nitratos e os riscos para os que optam pelo autoabastecimento como alternativa dos sistemas públicos de distribuição de água. In: 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Campo Grande-MS, 2005.

NDABIGENGESERE A., NARASIAH, S.K., TALBOT, B.G., 1995, Active Agents and Mechanism of Coagulation of Turbid Waters Using *Moringa oleifera*, Water Research. 29(2):703-710.

NDABIGENGESERE A., NARASIAH, S.K., 1996, Influence of Operating Parameters on Turbidity Removal by Coagulation with *Moringa oleifera* Seeds, Environmental Technology. 17:1103-1112.

NDABIGENGESERE, A.; NARASIAH, K.S. Quality of water treated by coagulation using *Moringa oleifera* seeds. Water Research. 32, 781–791, 1998.

NIKIFORUK, G. Understanding dental caries: prevention, basic and clinical aspects. Vol.2, Basel, Karger, 1985. pp. 113-119.

NDIAYE, M.; CHATAIGNEAU, C.; ANDRIANTSITOHAINA, R.; STOCLET, J.C.; SCHINI, K. Red wine polyphenols cause endothelium-dependent EDHF-mediated relaxations in porcine coronary arteries via a redox-sensitive mechanism. Biochemical and Biophysical Communications, 310, 371-377, 2003.

NIST/SEMATECH. E-Handbook of Statistical Methods, 2003. Disponível em <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/>, date. Acesso em: 05 de maio de 2011.

OKUDA, T.; BAES, A.U.; NISHIJIMA, W.; OKADA, M. Improvement of extraction method of coagulation active components from *Moringa oleifera* seed. Water Research, Vol. 33, No. 15, pp. 3373–3378, 1999.

OKUDA, T.; BAES, A.U.; NISHIJIMA, W.; OKADA, M. Isolation and characterization of coagulant extracted from *Moringa oleifera* seed by salt solution. Water Research, Vol. 35, No. 2, pp. 405-410, 2001.

ONYANGO, M.S.; MATSUDA, H. Fluoride Removal from Water Using adsorption technique. Fluorine and the environment, Vol. 2, Elsevier, 2006.

ORTIZ RUIZ, P. 1997. Efectos deletéreos de la administración oral de flúor. Revista de Medicina Interna Concepción, Chile, 1(2), Disponível em: <http://www2.udec.cl/~ofem/remedica/VOL2/fluor/fluor.htm>.

Packham R. F. Some studies of the coagulation of dispersed clays with hydrolyzing Salts. *Journal Colloid Interface Science* 20, 1965.

PANAGOULIAS, T. I.; SILVA FILHO, E.V. Distribuição espacial das concentrações de flúor em águas subterrâneas das Bacias dos Rios Casseribú, Macacú e São João, Estado do Rio de Janeiro. – Rio de Janeiro, RJ: Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química, 2003.

PEIXOTO, E.M.A. O flúor. Ver. Química nova na escola. Elemento químico. nº 8, 1998.

PIRES, M.B.O. Fluorose dentária endêmica: revisão de literatura. *Unimontes Científica*. Montes Claros, v.2, n.2, set/2001.

POHLING, R. Reações Químicas na análise da água. Fortaleza: Arte visual, 2009.

RAMDANI, A. et al. Removal of excess fluoride ions from Saharan brackish water by adsorption on natural materials. *Desalination*, v.250, p.408–413, 2010.

RAMOS, N.B. et al. Riscos de fluorose dentária em crianças com 2, 3 e 4 anos de idade, que consomem água fluoretada, apresentando concentrações de 0,1 a 0,7 ppm de íons flúor, e utilizam creme dental fluoretado. *Rev. do Inst. de ciência da saúde, São Pulo*. V.22, n. 2, p149-154, abr/junho, 2004.

RAMOS, R.O. Clarificação de água com turbidez baixa e moderada utilizando sementes de Moringa oleífera. Dissertação de Mestrado. Universidade de Campinas – UNICAMP, 2005.

RAO, H.G.R.; Mechanisms of flux decline during ultrafiltration of dairy products and influence of pH on flux rates of whey and buttermilk. *Desalination*, v. 144, p.319-324, 2002.

REBOUÇAS, A.C. Groundwater in Brazil. *Episodes*, v. 11, n. 3, p. 209-214. 1988.

REIS, F.R. Efeito dos processos de branqueamento e acidificação sobre a cor e absorção de gorduras de batatas-palha. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

RETO, M. et al. Teor de fluoretos em infusões de chá verde (*Camellia sinensis*). *Quím. Nova*, São Paulo, v. 31, n. 2, p. 317-320, fev. 2008.

RITCHER, C.A.; AZEVEDO NETTO, J.M. Tratamento de água: tecnologia atualizada. São Paulo: Edgard Blücher, 2003.

SAHILU, R. Characterization and determination of fluoride removal efficiency and antimicrobial activities of *Moringa stenopetala* seeds. Addis Ababa University. Masters of Science in Environmental Science. Etiópia, 2010. 62p.



SAHLI, M.A., ANNOUAR, A., TAHAIKT, S., MOUNTADAR, M., SOUFIANE, A., ELMIDAOU, A., 2007. Fluoride removal for underground brackish water by adsorption on the natural chitosan and by electrodialysis. *Desalination* 212, 37-45.

SANTOS, L. R. B. dos. Membranas para ultrafiltração a base de dióxido de estanho preparadas pelo processo sol-gel. 1999. 217 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1999.

SHEN, F. et al. Electrochemical removal of fluoride ions from industrial wastewater. *Chemical Engineering Science*, v.58, p.987 – 993, 2003.

SEHN, P. Fluoride removal with extra low energy reverse osmosis membranes: three years of large scale field experience in Finland. *Desalination*, v.223, p.73–84, 2008.

SILVA, T. S. S. Estudo de tratabilidade físico-química com uso de taninos vegetais em água de abastecimento e esgoto. Dissertação de Mestrado. Fundação Oswaldo Cruz, Escola Nacional de Saúde Pública, Rio de Janeiro. 1999.

SILVA, J.L.S.; HIRATA, R.C.A.; FLORES, E.M., DRESSLER, V.L. Novas Hipóteses sobre a Origem do Flúor no Sistema Aquífero Guarani na Depressão Central Gaúcha. – Florianópolis, SC: ABAS, XII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 2003.

SILVA, C. A. Estudos aplicados ao uso da moringa oleifera como coagulante natural para melhoria da qualidade de águas. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia – UFU, Uberlândia, Minas Gerais. 2005.

SILVA, C. A.; MIRANDA, F.M.; DE PAULA, L.O.; COELHO, N.M.M. Uso da *Moringa oleifera* para remoção de flúor em águas. *Rev. Analytica*, São Paulo, n. 21, p. 72-75, fev./mar. 2006.

SILVA, F.J.A.; MATOS, J.E.X. Sobre dispersões de *Moringa oleifera* para tratamento de água. *Rev. Tecnol. Fortaleza*, v. 29, n. 2, p.157-163, 2008.

SILVA, G.F.; BERGAMASCO, R.; MIRANDA, C.; SERAFINI, M.R. Potencialidades da *Moringa Oleifera* Lam. 1. ed. São Cristóvão: Polyart, 2011. v. 1. 422 p.

SCHNEIDER, R. P.; TSUTIYA, M. T. Membranas filtrantes, para o tratamento de água, esgoto e água de reuso. São Paulo: Associação Brasileira de Engenharia Ambiental, 2001.

SHIKLOMANOV, I. A. World Water Resources - A New Appraisal and Assessment for the 21st Century. Paris: United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization - UNESCO, 1998.

SUNDARAM, S.C.; VISWANATHAN, N.; MEENAKSHI, S. Defluoridation of water using magnesia/chitosan composite. *Journal of Hazardous Materials*, 163: 618–624, 2009.

SPINELLI, V. A. Quitosana: polieletrólito natural para o tratamento de água potável. Dissertação (Mestrado)-Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.

STRATHMANN, H. Membrane Separation Process. *Journal of Membrane Science*, Amsterdam: Elsevier Science Publisher B.V, v. 9, p. 121 – 189, 1981.

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](http://www.yearofplanetearth.org), acessado em: 10 de março de 2010.

STOPKA, J.; BUGAN, S. G.; BROUSSOUS, L. Microfiltration of beer yeast suspensions through stamped ceramic membranes. *Separation and Purification Technology*, v. 25, 535-543, 2001.

TAHAIKT, M. et al. Defluoridation of Moroccan groundwater by electro dialysis: continuous operation. *Desalination*, v.189, p.215–220, 2006.

TAHAIKT, M. et al. Fluoride removal from groundwater by nanofiltration. *Desalination* 212, 46–53, 2007.

TAHAIKT, M. et al. Comparison of the performances of three commercial membranes in fluoride removal by nanofiltration. Continuous operations. *Desalination*, v.225, p. 209–219, 2008.

TAGAWA, P.T. Poluição por fluoreto em Cubatão, SP, Brasil. Dissertação (Mestrado), Faculdade de Odontologia de Piracicaba. Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP. Piracicaba, 2008, 45p.

TEMBHURKAR, A.R.; DONGRE, S. Studies on fluoride removal using adsorption process. *Journal of Environ. Science and Eng.*, 43 (3): 151-156, 2006.

TUCCI, C.E.M. Gestão de Águas Pluviais Urbanas/ Carlos E. M.Tucci – Ministério das Cidades – Global Water Partnership - Wolrd Bank – Unesco 2005. 192p.

TUNDISI, José Galizia. Água no Século XXI: enfrentando a escassez. São Carlos: RiMa, IIE, 2003.

UNICEF 2003. UNICEF's position on water fluoridation. Disponível em: [http://www.nofluoride.com/Unicef\\_fluor.htm](http://www.nofluoride.com/Unicef_fluor.htm). Acesso em: 20 de maio de 2011.

VON SPERLING, M. Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias: Introdução à Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgotos; v. 1. 1º ed. Belo Horizonte: DESA-UFGM, 2005. 452p.

XU, X. et al. Adsorption of fluoride from aqueous solution on magnesia-loaded fly ash cenospheres. *Desalination*, v.272, p.233–239, 2011.

WALKER, R.J.; SMITH, R.R. Continuous Analysis and Control of Fluoride. *Journal AWWA*, volume 63 issue 4, April, pp. 246-250, 1971

WANG, J.; CHEN, C. Biosorbents for heavy metals removal and their future. *Biotechnology Advances*, 27: 195–226, 2009.

WESNER, G. Mixing, coagulation, and flocculation. *Water Treatment Plant Design*. 3rd ed. New York: MacGraw-Hill, 1998. p. 87-110.

Wu, H.X. et al. Granulation of Fe–Al–Ce hydroxide nano-adsorbent by immobilization in porous polyvinyl alcohol for fluoride removal in drinking water. *Powder Technology*, v.209, p.92–97, 2011.

WHO, *Guidelines for Drinking Water Quality*, vol. 2, World Health Organization, Geneva, 1984, p. 249.

WHO. *Guidelines for Drinking-water Quality: Incorporating First Addendum, Recommendations*, In: World Health Organization, 3rd. Ed., Vol. 1, Geneva, 2006.

ZAHID, A. *Reverse osmosis: membrane technology, water chemistry and industry applications*. London: Chapman & Hall, 1993.

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.

## ANEXO I

### Calibração do eletrodo seletivo de íon fluoreto (ISE)

#### 1. Procedimento

##### 1.1 - Curva de Calibração

Pesar 2,2100 g de NaF e diluir para 1000 mL com água destilada (padrão de 1,000 g /L F<sup>-</sup> ou 1000 ppm).

Diluir aliquotas de 1, 10 e 100 mL do padrão de 1000 ppm em balões separados para 1000 mL com água destilada. Respectivamente são estes os padrões obtidos: 0.001, 0.010, 0.100 g/L F<sup>-</sup> ou 1, 10 e 100 ppm F<sup>-</sup>.

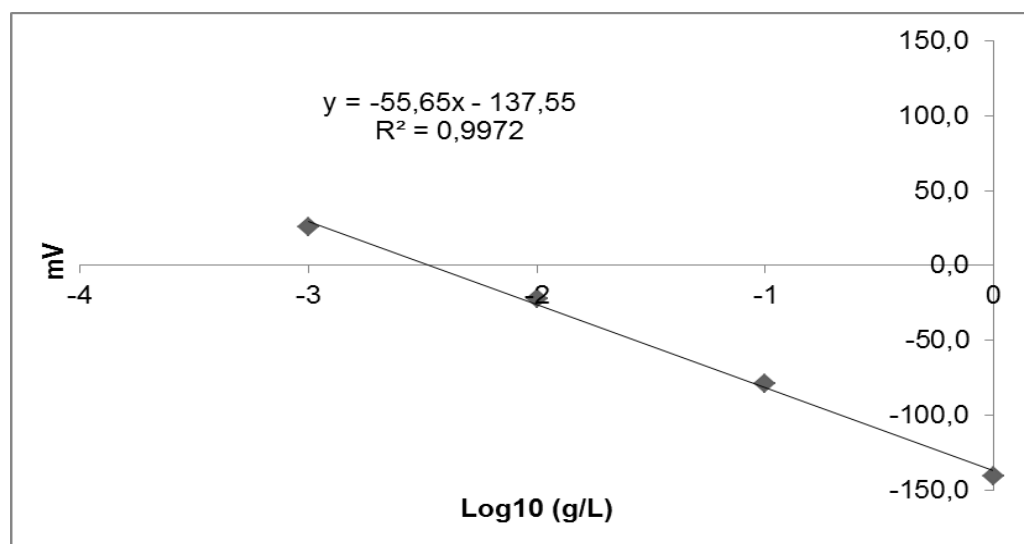
Tomar aliquotas de 25 mL dos padrões de 1, 10, 100 e 1000 ppm de fluoreto em beckeres separados. Adicionar em cada um deles 25 mL do TISAB.

Utilizando pHmetro operando em modo mV, eletrodo íon seletivo de fluoreto e eletrodo de referência de calomelanos ou Ag/AgCl obter o potencial eletroquímico em cada um dos padrões e registrar os valores. Importante usar agitação magnética durante as leituras para melhorar as estabilizações e reprodutibilidades. O eletrodo de referência não precisa ser utilizado no caso da utilização de eletrodos combinados de fluoreto.

Construir uma curva de calibração utilizando o logaritmo das concentrações de fluoreto versus potencial eletroquímico (Pode-se utilizar o software Excel):

Exemplo (Curva obtida neste trabalho):

Padrão	Log <sub>10</sub> (conc. padrão)	mV
0,001	-3	26,0
0,010	-2	-22,6
0,100	-1	-79,0
1,000	0	-140,7



**Equação linear obtida:**

$$mV = -55,65 \cdot \log_{10} (\text{g/L F}^-) - 137,55$$
$$R^2 = 0,9972$$

Pela equação g/L F<sup>-</sup>:

$$\text{g/L (F}^-) = 10^{((mV+137,55)/-55,65)}$$

**1.2 - Análise das Amostras**

Adicionar 25 mL da amostra em um becker plástico;  
Adicionar 25 mL do TISAB;  
Adicionar uma barra magnética pequena;  
Proceder as leituras com ligeira agitação;  
Aguardar estabilização o que leva aproximadamente de 2 ou 3 minutos e registrar o valor do potencial.

Caso as concentrações de fluoreto sejam elevadas proceder as devidas diluições e multiplicar os resultados obtidos pelos fatores de diluições correspondentes.

## ANEXO II

Residual e remoção de flúor após os ensaios de coagulação/floculação com extratos de *Moringa oleifera* para pH 3.

Flúor inicial	3.0 (mg F/L)		5.0 (mg F/L)		7.5 (mg F/L)		10.0 (mg F/L)	
	[F] final	R. %	[F] final	R. %	[F] final	R. %	[F] final	R. %
Conc. de MO (g/L)								
1.5	1,07 ± 0,04	64	1,86 ± 0,13	63	2,49 ± 0,11	67	3,28 ± 0,18	67
2.0	1,04 ± 0,02	65	1,78 ± 0,08	64	2,45 ± 0,08	67	3,15 ± 0,09	69
2.5	1,03 ± 0,01	66	1,72 ± 0,03	66	2,41 ± 0,05	68	3,09 ± 0,04	69
3.0	1,01 ± 0,00	66	1,60 ± 0,05	68	2,27 ± 0,04	69	3,06 ± 0,02	69
4.0	1,00 ± 0,01	67	1,57 ± 0,07	69	2,20 ± 0,09	71	2,80 ± 0,16	72
5.0	0,94 ± 0,05	69	1,50 ± 0,12	70	2,18 ± 0,11	71	2,80 ± 0,16	72

\*MO= *Moringa oleifera*; [F] = concentração de flúor; R.= remoção de flúor.

Residual e remoção de flúor após os ensaios de coagulação/floculação com extratos de *Moringa oleifera* para pH 7.

Flúor inicial	3 (mg F/L)		5 (mg F/L)		7.5 (mg F/L)		10 (mg F/L)	
	[F] final	R. %	[F] final	R. %	[F] final	R. %	[F] final	R. %
Conc. de MO (g/L)								
1.5	1,27 ± 0,02	58	1,88 ± 0,07	62	2,62 ± 0,11	65	3,81 ± 0,34	62
2.0	1,23 ± 0,01	59	1,74 ± 0,03	65	2,59 ± 0,09	65	3,65 ± 0,22	64
2.5	1,28 ± 0,03	57	1,82 ± 0,03	64	2,52 ± 0,04	66	3,39 ± 0,18	66
3.0	1,25 ± 0,00	58	1,83 ± 0,02	63	2,40 ± 0,05	68	3,12 ± 0,14	69
4.0	1,22 ± 0,02	59	1,76 ± 0,02	65	2,39 ± 0,05	68	2,98 ± 0,25	70
5.0	1,20 ± 0,03	60	1,69 ± 0,07	66	2,28 ± 0,13	70	2,86 ± 0,34	71

\*MO= *Moringa oleifera*; [F] = concentração de flúor; R.= remoção de flúor.

Residual e remoção de flúor após os ensaios de coagulação/floculação com extratos de *Moringa oleifera* para pH 9.

Flúor inicial	3 (mg F <sup>-</sup> /L)		5 (mg F <sup>-</sup> /L)		7.5 (mg F <sup>-</sup> /L)		10 (mg F <sup>-</sup> /L)		
	Conc. de MO (g/L)	[F] final	R. %	[F] final	R. %	[F] final	R. %	[F] final	R. %
1.5		1,10 ± 0,06	63	1,78 ± 0,11	64	2,63 ± 0,22	65	3,64 ± 0,14	64
2.0		1,05 ± 0,02	65	1,76 ± 0,10	65	2,60 ± 0,19	65	3,60 ± 0,10	64
2.5		1,03 ± 0,01	66	1,74 ± 0,08	65	2,51 ± 0,13	67	3,57 ± 0,08	64
3.0		1,01 ± 0,01	66	1,60 ± 0,02	68	2,32 ± 0,00	69	3,36 ± 0,16	66
4.0		0,99 ± 0,03	67	1,57 ± 0,04	69	2,27 ± 0,04	70	3,33 ± 0,07	67
5.0		0,94 ± 0,05	69	1,30 ± 0,23	74	1,61 ± 0,50	79	3,23 ± 0,09	68

\*MO= *Moringa oleifera* Lam; [F] = concentração de flúor; R.= remoção de flúor.