

XIX SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS

UTILIZAÇÃO DO PROCESSO DE COAGULAÇÃO/FILTRAÇÃO COM MORINGA OLEÍFERA COMO COAGULANTE PARA RETIRADA DE FLÚOR DE ÁGUAS PARA ABASTECIMENTO

Angélica Marquetotti Salcedo Vieira¹, Gisele Cristina dos Santos Bazanella², Maria Angélica S. D. Barros³, Gabriel Fransisco da Silva⁴, Marcelo Fernandes Vieira⁵, Rosângela Bergamasco⁶

RESUMO: A ocorrência de excesso de flúor em águas subterrâneas tem sido reportada em muitos países, principalmente em função dos danos causados a saúde bucal, como a fluorose, devido à ingestão de águas com alto conteúdo de flúor. Assim, este trabalho teve como objetivo avaliar a remoção de flúor por processo combinado de coagulação/filtração por membrana com o coagulante natural obtido a partir da semente de Moringa oleífera (MO). O processo de coagulação com 2,5g/L de coagulante MO e 10mgF/L, promoveu uma redução de 90,90% de flúor na água tratada. O processo combinado de coagulação/filtração, utilizando as diferentes pressões e coagulantes mantiveram o mesmo nível de eficiência, alcançado no processo de coagulação para a retenção de flúor. Além disso, este processo combinado apresentou os valores de cor e turbidez abaixo dos limites estabelecidos como padrões de potabilidade pela legislação Brasileira. Podemos concluir, então, que apenas a coagulação já é capaz de reduzir o flúor em aproximadamente 90%, permitindo o consumo desta água por comunidades carentes. A vantagem de se propor um processo seqüencial utilizando separação por membranas é a retirada de cor e turbidez, causada pelo uso da MO como coagulante, produzindo água dentro dos padrões de potabilidade.

ABSTRACT: The occurrence of excess fluoride in groundwater has been reported in many countries, mainly due to the damage to oral health, such as fluorosis, due to the ingestion of water with high fluorine content. This work aimed to evaluate the removal of fluoride by the combined coagulation / membrane filtration with natural coagulant obtained from the seeds of Moringa oleífera (MO). The process of coagulation with 2.5 g / L of MO coagulant and 10mgF/L, caused a reduction of 90.90% of fluoride in treated water. The combined process of coagulation / filtration, using different pressures and coagulants showed the same level of efficiency achieved in the coagulation process for the retention of fluoride. Moreover, this combined process presented the color and turbidity values below the limits set as standards for drinking by Brazilian law. We can conclude, then, that only coagulation is able to reduce the fluoride in approximately 90%, allowing the consumption of water for poor communities. The advantage to propose a sequential process using membrane separation is to remove color and turbidity, caused by the use of MO as a coagulant to form water within the standards of potability.

Palavras-chave: água subterrânea, flúor, *Moringa oleífera*.

1) Professoro Adjunto da UEM, DEQ, Av. Colombo 5790, B. D-90, Maringá-PR, BR, CEP: 87020-900- amsvieira@uem.br

2) Mestre da UEM, DEQ, Av. Colombo 5790, B. D-90, Maringá-PR, BR, CEP: 87020-900- gcsbazanella@yahoo.com.br

3) Professor Adjunto da UEM, DEQ, Av. Colombo 5790, B. D-90, Maringá-PR, BR, CEP: 87020-900 - angelica@deq.uem.br

4) Professor Associado da UFS, DEQ, Av. Mal. Rondon, s/n Jardim Rosa Elze, 49100-000 São Cristóvão, Sergipe – Brasil - gabriel@ufs.br

5) Professor da UEM, DEQ, Av. Colombo 5790, B. D-90, Maringá-PR, BR, CEP: 87020-900 - marcelofvieira@hotmail.com

6) Professoro Associado da UEM, DEQ, Av. Colombo 5790, B. D-90, Maringá-PR, BR, CEP: 87020-900-rosangela@deq.uem.br

1. Introdução

A água é utilizada pela população com vários objetivos, e sua distribuição em comunidades afastadas dos grandes centros é um problema que afeta todas as nações. Um grande número de vidas é perdido anualmente devido a dificuldades encontradas ao acesso a água potável (WHO, 2006). O nível de pureza da água que está sendo consumida é fator primordial e tem relação direta com a saúde dos consumidores (Amagloh, 2009).

Muitos países suprem de 70 a 90% da demanda por água para abastecimento público com águas subterrâneas. Na Cidade do México aproximadamente 70% do total das suas fontes de água, uma quantidade estimada em $60,3\text{m}^3/\text{s}$, é obtida de águas subterrâneas (Edmunds *et al.*, 2002). No Brasil, 15,6 % das famílias usam somente águas subterrâneas (ANA, 2005).

A importância das águas subterrâneas como alternativas ao suprimento de água é uma alternativa reconhecida devido ao custo menor de captação e a diminuição de qualidade das águas superficiais. Infelizmente, devido a vários fatores naturais e antrópicos, as águas subterrâneas estão poluídas (Meenakshi & Maheshwari, 2006).

No Brasil estima-se próximo a 112 trilhões de metros cúbicos o volume de água subterrânea, a qual é considerada a maior reserva de água doce do planeta. Somente na região metropolitana de São Paulo, três milhões de habitantes são abastecidos por água de poços profundos. Na região nordeste do país existe importantes plantações irrigadas com água de poços profundos como as culturas da uva e cítricos (Macêdo, 2004). No estado do Paraná aproximadamente 46% da população é abastecida por captação subterrânea. Estados que possuem extensas coberturas sedimentares como o Amazonas, Pará, Maranhão, Piauí, Tocantins, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Santa Catarina, Rio Grande do Sul e sul de Goiás têm na água subterrânea, a alternativa mais viável de abastecimento de suas comunidades (Fundação Nacional da Saúde, 2000).

Uma série de compostos ocorrem naturalmente nas águas subterrâneas, a concentração destes compostos em níveis elevados e o seu consumo pode levar a problemas de saúde significativos (Banasiak & Scäfer, 2009). Estudos revelam que muitas destas águas encontram-se fora dos padrões de potabilidade, muitas vezes com componentes em altas concentrações, como por exemplo, o elevado teor de flúor, que acima da concentração máxima permitida, pode se tornar um contaminante. O flúor ocorre comumente como constituinte comum das rochas, e altas concentrações de flúor nas águas subterrâneas são esperadas nas áreas onde esses minerais são abundantes no substrato geológico (Rafique *et al.*, 2009). A concentração natural de flúor na água depende de vários fatores, tais como pH, sólidos totais dissolvidos, alcalinidade, porosidade e acidez do solo e das rochas, temperatura, profundidade dos poços, etc. A exposição de outras fontes podem ser provenientes da produção

industrial de fertilizantes fosfatados e atividades vulcânicas que possam resultar na ampla distribuição de flúor na atmosfera (Mandinic *et al.*, 2010).

Em regiões onde o conteúdo de flúor da água é naturalmente baixo (<0,5 mg/L), algumas comunidades tem adicionado este componente à sua água potável para fortalecer os dentes e minimizar as cáries, pois o flúor tem a capacidade de prevenir cáries (Featherstone, 2000). Por outro lado, alta concentração de flúor (>1,5 mg/L) resulta em fluorose dental e esquelética; transtornos renal e neuronal, juntamente com miopatia (Rafique *et al.*, 2009).

Nos países em desenvolvimento, como Marrocos, F⁻ concentração de 20 mg/L foram encontrados em águas subterrâneas, enquanto o nível de concentração máximo aceitável é de 1,5 mg/L (Amor *et al.*, 2001). Na área de Nagar Parkar, Sindh, Pakistan, Rafique *et al.*(2009) encontraram uma concentração de flúor na faixa de 1,13–7,85 mg/L nas águas subterrâneas. Outro país que encontra problemas com alta concentração de flúor em águas subterrâneas é a China. Guo *et al.*, (2007) encontraram uma concentração de F acima de 6,20 mg/L em na bacia de Taiyuan, norte da China. No Brasil, Forte *et al.* (2008) encontraram um teor de flúor entre 0,5 e 3,26 mg/L em amostras de água da cidade de Catolé da Rocha, no estado da Paraíba.

Heintze *et al.* (1998) demonstraram que a média de prevalência de fluorosi em cidades brasileiras do estado de São Paulo foi 13,3% in Garça, 6,8% em Bauru, e 1,7% em Itápolis (única das três cidades que não recebia suplemento de flúor nas suas águas de abastecimento público). Esses dados indicam a influência negativa do excesso de flúor sobre a saúde dental.

Forte *et al.* (2008) ao estudarem o teor de flúor excretado na urina de crianças de 2 a 7 anos residentes na cidade de Catolé da Rocha, Paraíba – Brasil, avaliaram que pode ser um bom indicador de ingestão de flúor em crianças e adultos, especialmente na primeira infância das crianças, que são suscetíveis de desenvolver fluorose dental.

Várias tecnologias têm sido sugeridas para remover o excesso de F⁻ de águas subterrâneas. Dentre os métodos que estão sendo estudados podemos citar: adição de químicos para provocar uma precipitação (Hu *et al.*, 2005), troca iônica (Castel *et al.*, 2000), adsorção (Fan *et al.*, 2003), processos por membranas (Tahaikt *et al.*, 2006), eletro-coagulação, eletro-flotação, e oxidação eletroquímica (Khatibikamal *et al.*, 2010).

O processo de coagulação/floculação é um dos mais utilizados no tratamento primário para águas de abastecimento, porém os coagulantes normalmente utilizados são sais químicos, compostos na maioria das vezes por alumínio e ferro, os quais podem causar prejuízos tanto a saúde do homem como a disposição final do lodo gerado durante o processo. Atualmente há uma busca por coagulantes

naturais que sejam inócuos e não causem danos ambientais subsequentes. Floculação/coagulação é um tratamento promissor, quando os agentes naturais, tais como *Moringa oleifera* (MO) são usados.

A MO é uma árvore nativa do norte da Índia que agora é amplamente cultivada ao longo dos trópicos. Suas sementes possuem proteínas capazes de coagular compostos que conferem cor e turbidez às águas, e já vem a certo tempo sendo estudada com efetiva eficácia no tratamento de águas com alta turbidez. A semente de MO apresenta também uma proteína catiônica dimérica de alto peso molecular, que desestabiliza as partículas contidas na água e através de um processo de neutralização e adsorção, floculam os colóides seguindo-se de sedimentação (Ndabigengesere, *et al.*, 1995).

Os processos de retirada de flúor, utilizando precipitação ou coagulação por compostos químicos, têm a desvantagem de utilizarem grandes quantidades de químicos para alcançarem os níveis desejados de desfluoretação, além da dificuldade de eliminar o excesso de químicos, o que leva a incompatibilidades de tais métodos com a preservação da qualidade e originalidade na água natural (Castel *et al.*, 2000). A utilização da MO como coagulante natural teria como vantagens as características de biodegradabilidade do lodo e formação de reduzido volume de lodo se comparado ao alumínio (Bhuptawat *et al.*, 2006).

A utilização de coagulante em etapa prévia a ultrafiltração (UF) pode promover um aumento na qualidade da água tratada e uma redução no fouling da membrana. Aplicação da tecnologia de membranas para tratamento de água potável oferece muitas vantagens, tais como separação sólido-líquido estrito, remoção de partículas coloidais e microorganismos, facilidade de operação, dimensões reduzidas (Xia *et al.*, 2007) e água de alta qualidade (Velizarov *et al.*, 2004).

Assim, a presente pesquisa teve como objetivo investigar a eficiência de remoção de flúor de uma água com excesso deste íon por processo combinado coagulação/filtração. A coagulação com extrato aquoso de semente de MO foi aplicada seguido por processo de separação com membranas de ultrafiltração.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Preparo da água fluorada

Uma solução estoque com concentração de F^- de 1g/L foi preparada usando o reagente fluorossilicato de sódio (Na_2SiF_6) e água de osmose reversa. Um solução com 10 mg/L foi preparada a partir da solução estoque, simulando água subterrânea com excesso de flúor. A concentração de Flúor, em todas as etapas do processo, foi determinada usando o método colorimétrico SPADNS, de acordo como o Standard Methods (APHA, 1995). Foi preparada uma curva padrão com concentração entre 0 e 1,4mg F^-/L , diluindo quantidades apropriadas da solução estoque em água.

2.2. MO coagulante

Coagulante bruto (E_b) e filtrado (E_f) de semente de *Moringa oleifera* (MO) foram preparados com diferentes concentrações (5, 10, 25 e 50 g/L), de acordo com metodologia previamente descrita por Madrona *et al.* (2010). E_b foi preparado por adição da semente previamente descascada a 1L de água de osmose inversa sob agitação por 30 minutos. O E_b foi submetido à filtração a vácuo usando papel de filtro quantitativo JP 42 faixa azul, e passou, então, a ser chamado de E_f .

2.3. Ensaio de coagulação com o coagulante filtrado (E_f) de MO

Os ensaios de coagulação foram conduzidos em equipamento de Jar-test (Nova Ética – modelo 218 LDB), de seis provas e capacidade de 200mL, com gradiente de mistura rápida de 133seg.⁻¹ e tempo de mistura rápida de 5 minutos (Silva *et al.*, 1996). As amostras para determinação de cor e turbidez foram coletadas imediatamente, sem permitir sedimentação.

Em cada jarro foram adicionados 10mL do E_f em 200 mL de água fluorada nas diferentes concentrações iniciais (C_{if}) (3mg/L, 5 mg/L, 7 mg/L e 10 mg/L). As concentrações finais do E_f de MO nos jarros foram às seguintes: 0,25g/L, 0,5g/L, 1,25g/L e 2,5g/L.

2.4. Processo combinado coagulação/filtração com membrana

A membrana utilizada no processo de filtração foi de cerâmica com Al_2O_3/ZrO_2 (TAMI, France), monocanal com diâmetro de poro de 0,005 μ m e área de filtração de 0,005m².

Nos ensaios de filtração da água fluorada a 10mgF/L, foram avaliadas duas diferentes pressões de trabalho (1 e 2bar).

Os experimentos consistiram em adicionar solução de flúor no coagulante filtrado (E_f) ou bruto (E_b) de MO no reservatório do módulo de micro/ultrafiltração de forma a se obter uma concentração final de MO de 2,5g/L.

Após 5 min do início do processo de coagulação com recirculação da suspensão, foi inicializado o processo de filtração por membrana.

Os ensaios de UF foram realizados em uma unidade de micro-ultrafiltração (NETZSCH), usando o princípio de filtração tangencial, Figura 1. O sistema estava equipado com válvulas de pressão na entrada e saída para controle da pressão transmembrana, e conectado a um banho termostático para controle da temperatura da solução no tanque de alimentação. O permeado foi coletado pela abertura da válvula e o concentrado foi devolvido ao tanque de alimentação.



Figura 1. Modulo de filtração utilizado no processo de coagulação/floculação.

Os ensaios de filtração foram inicialmente realizados com água de osmose reversa. O fluxo de permeado (f_{permeado}) foi calculado a partir da Equação 1, onde m é a massa de água coletada, ρ é a densidade da água a 25 ° C, Δt é o intervalo de tempo durante o qual a amostra foi colhida, e A_m é a área de filtração da membrana.

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

Posteriormente, foram realizados testes com água fluoretada, já coagulado com extrato Eb e Ef de sementes de MO. O permeado foi coletados em intervalos de 0,5 minutos no início da filtração. Estes intervalos foram aumentados gradativamente até cerca de 180 minutos. Ao final do processo, uma lavagem rápida da membrana foi feita com água pura. O flux da água de osmose reversa foi medido novamente e denominado por f_i , o qual foi então comparado com o fluxo da membrana limpa, denominado de f_s , calculando o percentual de incrustações ($\%_{\text{fouling}}$), segundo a Equação 2.

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

Para a limpeza da membrana foi utilizado soluções de hidróxido de sódio e ácido cítrico 1 % aproximadamente 65°C.

2.4 Cor e turbidez

A cor aparente foi determinada a 455 nm usando um espectrofotômetro HACH DR 2010, programa 120, por comparação com o padrão platina-cobalto, de acordo com procedimento recomendado por Standard Methods (APHA, 1995). Um turbidímetro portátil HACH 2100P foi usado para as medidas de turbidez, também seguindo os procedimentos padrões (APHA, 1995).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Ensaio de coagulação

A Tabela 1 apresenta os resultados da concentração final de flúor (C_{FF}) e dos respectivos percentuais de remoção de flúor ($\%R_{\text{F}}$), a partir de água fluorada em excesso, após ensaio de coagulação com o coagulante filtrado de semente de *Moringa oleifera*.

Tabela 1 – Concentração final de flúor e seus respectivos percentuais de remoção de flúor após tratamento de coagulação com diferentes concentrações de coagulante filtrado de MO.

C_{iF} (mgF/L)	Concentração de coagulante filtrado de MO (g/L)							
	0,25		0,50		1,25		2,50	
	C_{FF} (mg/L)	$\%R_{\text{F}}$	C_{FF} (mg/L)	$\%R_{\text{F}}$	C_{FF} (mg/L)	$\%R_{\text{F}}$	C_{FF} (mg/L)	$\%R_{\text{F}}$
3	1,74	42,00	1,58	47,33	1,61	46,33	1,03	65,67
5	2,60	48,00	2,23	55,40	1,55	69,00	1,02	79,60
7	6,99	0,14	6,20	11,43	6,03	13,86	1,02	85,43
10	9,99	0,10	8,60	14,00	8,63	13,70	0,91	90,90

Observa-se pelos resultados apresentados na Tabela 1 que para as concentrações iniciais de 3 e 5 mgF/L os percentuais de remoção de flúor, independente das concentrações de coagulantes utilizadas, tiveram pouca variação comparadas às concentrações iniciais de 7 e 10 mgF/L. Para as maiores concentração inicial de flúor (C_{iF}) foi necessário também uma maior concentração do coagulante MO.

Os maiores percentuais de remoção encontrados foram resultantes da concentração de coagulante MO de 2.50 g/L. Também, nesta condição foi observada a maior eficiência do processo, atingindo 90,90% de remoção e com C_{FF} máxima de 1,03 mg/L, o que atende a legislação brasileira (<1,5 mgF/L).

Ensaio de coagulação utilizando o coagulante extraído da semente de MO para desfluoretação de água não são facilmente encontrados na literatura, no entanto podemos encontrar alguns trabalhos como o de Karthikeyan *et al.* (2006), que estudaram o processo de adsorção de flúor em cascas de Moringa indica e encontraram resultados satisfatórios, e o de Karthikeyan & Ilango (2007), que avaliaram o processo de adsorção de flúor sobre o carvão ativado preparado com a casca da Moringa indica, também com resultados satisfatórios. No âmbito nacional, temos o trabalho desenvolvido por Silva *et al.* (2006), que utilizaram coagulante filtrado de semente de *Moringa oleifera* para remoção de flúor em águas e obtiveram 60% de remoção. Os autores utilizaram água fluorada na concentração

inicial de 3mgF/L e concentração de 2,50 g/L de coagulante filtrado de MO. Nas mesmas condições o presente trabalho, obteve um percentual de remoção de 65,67%.

As Tabelas 2 e 3 apresentam os resultados de cor e turbidez, respectivamente, após o tratamento com extrato filtrado de semente de *Moringa oleifera*, nas mesmas condições citadas anteriormente. Os valores de cor e turbidez para a água fluorada inicial estavam dentro das faixas permitidas pela legislação (<15 units PtCO e <5 NTU).

Tabela 2 – Cor (units PtCo) após tratamento com coagulante filtrado de *Moringa oleifera*.

C _{IF} (mg/L)	Concentração de coagulante filtrado de MO			
	0,25 (g/L)	0,50 (g/L)	1,25 (g/L)	2,50 (g/L)
3	135	185	259	683
5	138	163	205	663
7	135	147	205	660
10	125	171	228	488

Tabela 3 – Turbidez (NTU) após tratamento com coagulante filtrado de *Moringa oleifera*.

C _{IF} (mg/L)	Concentração de coagulante filtrado de MO			
	0,25 (g/L)	0,50 (g/L)	1,25 (g/L)	2,50 (g/L)
3	16,43	17,53	13,03	89,20
5	16,27	15,19	9,01	81,30
7	14,93	11,87	9,57	83,37
10	13,80	22,00	26,50	85,30

Observa-se pelos resultados apresentados nas Tabelas 2 e 3 que os aumentos de ambos parâmetros são proporcionais às concentrações do extrato utilizado, nos quais, quanto mais concentrado o coagulante, maior o aumento da cor e turbidez, o que já era esperado. Pode-se observar que os maiores aumentos de cor e turbidez foram detectados nos ensaios que obtiveram os melhores percentuais de remoção de flúor (Tabela 1). Portanto, uma desvantagem observada neste processo é o aumento da cor e turbidez a valores acima das permitidas pela legislação. O uso da semente de MO como coagulante de no tratamento de água é amplamente difundido e aplicado em países subdesenvolvidos (Ndabigengesere *et al.*, 1995; Bhuptawat *et al.*, 2007), também tem-se estudado a sua aplicação para alimentação animal (Salem *et al.*, 2009) e como auxiliar na mitigação da toxicidade de

flúor ingerido por coelhos (Ranjan *et al.*, 2009). Estes estudos indicam que a água tratada somente com o coagulante natural MO poderia ser utilizada para consumo da população sem prejuízo a saúde. Assim, o coagulante natural MO pode ser aplicado em comunidades nas quais não há tratamento convencional de água, contribuindo assim para uma melhor qualidade de vida de populações mais carentes. A utilização do processo de UF viria a complementar o processo de tratamento da água no sentido de atender os padrões legais, sendo, portanto, uma alternativa viável para a obtenção de água tratada

É importante ressaltar que o processo de coagulação com a MO é um processo de baixo custo e de elevada eficiência, podendo ser utilizado em locais onde há uma população de baixa renda, que não tem acesso a água tratada.

3.2. Ensaios de filtração com membrana

Nos ensaios de coagulação os melhores resultados para remoção de flúor, de 90,0%, foram alcançados com a concentração inicial de flúor de 10mg/L e concentração de coagulante MO de 2,5g/L, portanto, para os ensaios combinados de coagulação/filtração foram utilizadas estas concentrações de flúor e de coagulante.

A Tabela 4 apresenta os resultados dos percentuais de remoção do flúor em água fluorada na concentração inicial de 10mg.F/L, após tratamento com a membranas na temperatura de 25°C e pressões (1 bar; 2 bar; 3 bar e 4 bar).

Tabela 4 - Percentual de remoção de flúor (% R_F), após tratamento com a membrana sob diferentes pressões.

% R _F .	Pressão			
	1bar	2bar	3bar	4bar
	11,60	9,50	7,40	7,40

Os resultados apresentados na Tabela 4 demonstram que a remoção de flúor, teve pouca variação, em relação às mudanças de pressão.

Em função dos resultados alcançados para as diferentes pressões, optou-se por se trabalhar nos demais ensaios com as pressões de 1 e 2bar.

O percentual de remoção de flúor de no máximo 11,60%, para a condição de 1bar, demonstra a ineficiência do processo de filtração por membranas de forma isolada, na remoção de flúor de águas com concentração de 10mgF/L. Processos como a nanofiltração são capazes de remover praticamente

todos os íons presentes em solução, tal como o trabalho apresentado por Tahaikt *et al* (2007), o qual utilizou a membrana NF90 para a remoção de flúor de águas fluoradas. Porém alguns inconvenientes surgem, como a completa desmineralização da água fazendo-se necessária a sua remineralização para consumo humano, além das altas pressões de trabalho, o que encarece o processo.

A utilização do processo combinado coagulação/ultrafiltração surge como alternativa a retirada de flúor, já que o processo de coagulação é eficiente na remoção do íon e a ultrafiltração complementa o processo no sentido de adequar os parâmetros exigidos pela legislação (WHO, 2006).

Neste trabalho o uso do processo de ultrafiltração seguido do processo de coagulação tem a finalidade de remover a cor e turbidez causada pela adição do coagulante natural, o que não interferirá na remoção de sais minerais presentes na água. Portanto, surge a possibilidade de se trabalhar com tratamento combinado, a fim de produzir uma água completamente tratada.

3.3. Ensaios combinados coagulação/filtração com membrana

Como discutido anteriormente, o processo de coagulação utilizando o E_f da MO é suficiente para retirada de flúor de águas fluoradas, porém ocorre um elevado aumento de cor e turbidez, devido a carga orgânica, proveniente da semente, que é adicionada à água, necessitando portanto da utilização de um processo combinado com filtração por membranas.

Foram realizados ensaios combinados de coagulação/filtração utilizando os coagulantes com o extrato E_f e o E_b . A utilização de E_b deixaria o processo como um todo mais simples.

A Figura 2 apresenta a concentração de flúor presente na água tratada por processo combinado coagulação/filtração, utilizando como agente coagulante os extratos E_b e E_f , e pressões de 1 e 2bar.

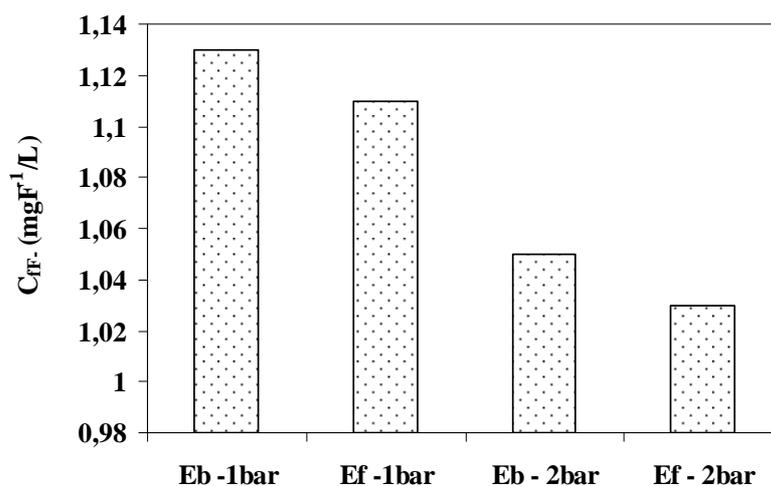


Figura 2 - Concentração de flúor na água tratada por processo combinado utilizando os coagulantes E_b e E_f , nas pressões de filtração de 1 e 2bar.

Ao se analisar a concentração de flúor na água tratada após o processo combinado coagulação/filtração, podemos concluir que todos os processos avaliados tiveram eficiência elevada, alcançando no mínimo 88,70% de retenção de flúor na pressão de 1bar e E_b .

Sabe-se que o processo de filtração, micro ou mesmo ultrafiltração não é eficiente para a remoção de íons, o que nos leva a concluir que a retenção do flúor se deve principalmente ao processo de coagulação com os coagulantes obtidos da MO.

Os dados apresentados na Figura 2 demonstram que a maior retenção de flúor foi obtida quando se utilizou a pressão de 2bar para ambos os coagulantes avaliados, bruto ou filtrado, e o processo com a utilização do coagulante filtrado (E_f), apresentou resultados levemente superiores em termos de remoção de flúor.

A presença de compostos celulósicos na semente de MO (Martín *et al.*, 2010), o que leva à presença de fibras no coagulante bruto, pode interferir de forma negativa no processo de coagulação entre a proteína e o flúor, o que pode justificar os melhores resultados alcançados com o coagulante filtrado para a retenção de F^- (Figura 2), para a maioria dos casos avaliados.

A filtração com membranas, neste caso, é aplicada como processo capaz de reter matéria orgânica, derivada do próprio coagulante adicionado como coagulante, e com isso obtemos água com menores teores de cor e turbidez.

O processo que utilizou o E_b como coagulante, apresentou os maiores valores de cor (2 units PtCo) e turbidez (0.72 NTU), mesmo assim foram valores abaixo dos limites estabelecidos como padrões de potabilidade pela Portaria nº. 518, do ano de 2004, do Ministério da Saúde do Brasil, os quais são de no máximo 15 units PtCo para cor e 5 NTU para turbidez.

Com a utilização do E_f como coagulante obteve-se água tratada com as melhores condições em termos de cor e turbidez, alcançando valores de 0,43NTU e zero para a cor, para ambas as pressões de trabalho.

As condições iniciais da água apresentaram níveis negligenciáveis de cor e turbidez.

A Tabela 5 apresenta os valores do fluxo estabilizado (f_s) e percentual de fouling ($\%_{fouling}$) encontrados nas filtrações dos E_b e E_f utilizando as pressões de 1bar e 2bar.

Tabela 5 – Valores do f_s e $\%_{fouling}$ encontrados nas filtrações a pressão de 1 e 2bar, dos E_b e E_f .

Pressão	f_s (L/h.m)		$\%_{fouling}$	
	E_b	E_f	E_b	E_f
1bar	71,29	153,89	93.9	85.5
2bar	55,93	85,14	94.40	80.10

O fluxo permeado é uma variável crítica na determinação da eficiência do processo de micro/ultrafiltração, sendo desejável um máxima taxa de filtração com um consumo mínimo de energia. Os resultados ajudam, assim, a identificar as melhores condições de funcionamento da membrana.

Observa-se, que para ambas as pressões avaliadas, a utilização do coagulante filtrado apresentou um maior fluxo permeado e menor percentual de fouling, quando comparado a utilização do coagulante bruto. Este resultado era esperado, em função da presença de compostos celulósicos na semente de MO (Martín *et al.*, 2010), como discutido anteriormente.

As Figuras 3 e 4 apresentam o perfil do fluxo permeado dos coagulantes bruto e filtrado para as pressões de 1 e 2bar.

Observa-se que o f_s para a filtração do E_b ficou abaixo do f_s para a filtração do E_f , sendo 2,16% menor.

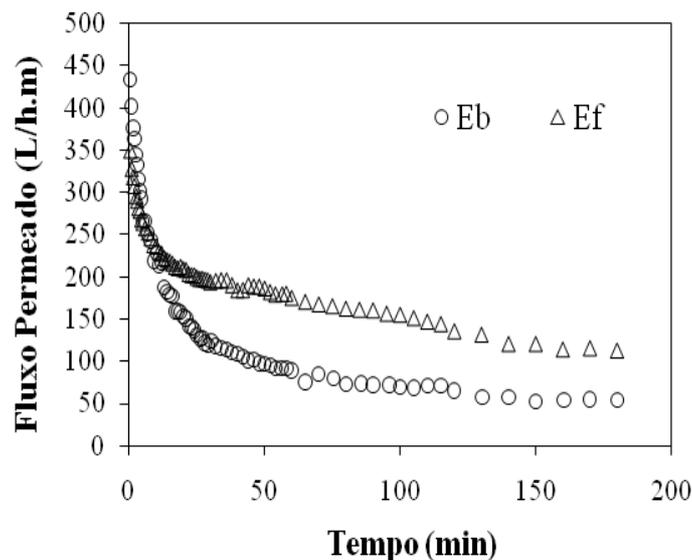


Figura 3 – Perfil de fluxo permeado em função do tempo para a filtração dos coagulantes E_b e E_f na pressão de 1bar.

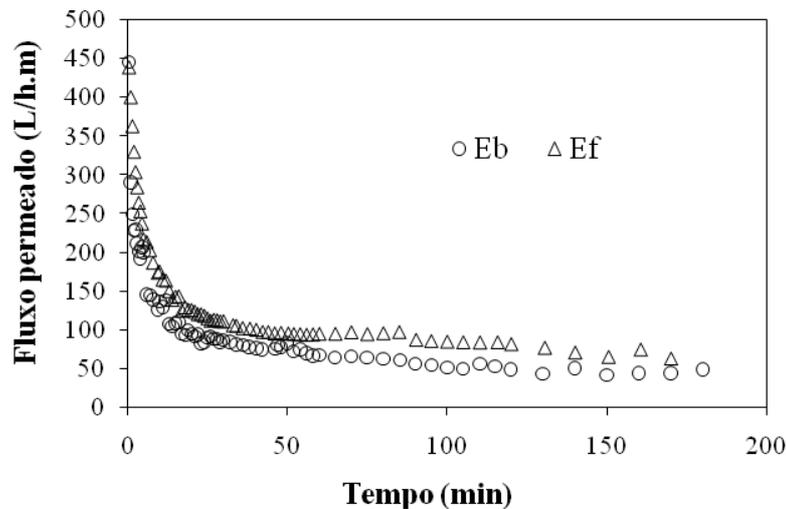


Figura 4 – Perfil de fluxo permeado em função do tempo para a filtração dos coagulantes E_b e E_f na pressão de 2bar.

Quando se utilizou a pressão de 2bar, Figura 4, os f_s foram próximos, sendo de 55,93L/h.m para E_b e 85,14 L/h.m para E_f , como apresentado na Tabela 5.

As fibras insolúveis presentes na semente de MO (Martín *et al.*, 2010) mantêm-se no coagulante bruto e, provavelmente não estarão presentes no coagulante filtrado, o qual é composto de material solúvel. Este teor de fibras pode contribuir para a diminuição do fluxo permeado das membranas estudadas, assim como o aumento do fouling.

4. CONCLUSÕES

As principais conclusões alcançadas com este trabalho estão relacionadas a seguir:

- A melhor condição de coagulação foi alcançada para uma dose de 2,5g/L de coagulante MO e 10mgF/L de flúor na água avaliada, o que alcançou uma redução de 90,90% de flúor na água tratada;
- Os processos avaliados de coagulação/filtração, utilizando os diferentes coagulantes e pressões tiveram eficiência elevada, alcançando no mínimo 88% de retenção de flúor (pressão de 1bar e E_b);
- O processo combinado coagulação/filtração que utilizou o E_b como coagulante, apresentou os maiores valores de cor (2 units PtCo) e turbidez (0,72 NTU), mesmo assim foram valores abaixo dos limites estabelecidos como padrões de potabilidade pela legislação brasileira;
- O fluxo permeado utilizando o coagulante filtrado foi superior aquele que utilizou o coagulante bruto, para todas as pressões avaliadas;

A eficiência da capacidade de retirada de flúor de águas subterrâneas utilizando o processo combinado coagulação/ultrafiltração atende aos padrões da legislação brasileira.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e a Fundação Araucária pelo suporte financeiro à pesquisa.

BIBLIOGRAFIA

- AMAGLOH, F. K.; BENANG, A. (2009) Effectiveness of *Moringa oleifera* seed as coagulant for water purification. African Journal of Agricultural Research. V 4, p. 119-123.
- AMOR, Z.; BARIOUB, B.; MAMERI, N.; TAKY, M.; NICOLASB, S.; ELMIDAOU, A., (2001) Fluoride removal Corn brackish water by electro dialysis, Desalination 133, p. 215-223.
- ANA – Agência Nacional Das Águas (2005). Cadernos de Recursos Hídricos. Panorama da qualidade das águas subterrâneas no Brasil. Brasília, DF.
- APHA – American Public Health Association (1995), Standard Methods for the Examination for Water and Wastewater, 19th ed., Washington, D.C.
- BAIRD, C.(2002) Química Ambiental. Trad. Maria A. L. R. 2^aed.Porto Alegre: Bookman, p. 622.
- BANASIAK, L.J.; SCHÄFER, A.I., (2009) Removal of inorganic trace contaminants by electro dialysis in a remote Australian community, Desalination 248, 48–57.
- BHUPTAWAT, H.; FOLKARD, G. K.; CHAUDHARI, S., (2007), Innovative physico-chemical treatment of wastewater incorporating *Moringa oleifera* seed coagulant, Journal of Hazardous Materials, Volume 142, Issues 1-2, p. 477-482.
- CASTEL, C.; SCHWEIZER, M.; SIMONNOT, M. O.; SARDIN, M., (2000), Selective removal of Fluoride ions by a two-way ion-exchange cyclic process Chemical Engineering Science 55, p. 3341-3352.
- EDMUNDS, W. M.; CARRILO-RIVERA, J. J.; CARDONA, A., (2002) Geochemical evolution of groundwater beneath México City, Journal of Hydrology 258, 1-24.
- FAN, X.; PARKER, D. J.; SMITH, M. D., (2003), Adsorption kinetics of fluoride on low cost materials Water Research 37, 4929–4937.
- FEATHERSTONE, J. D. B., (2000), The science and practice of caries prevention, *J Am Dent Assoc*; 131; 887-899.

- FORTE, F. D. S.; MOIMAZ, S. A. S.; SAMPAIO, F. C., (2008), Urinary Fluoride Excretion in Children Exposed to Fluoride Toothpaste and to Different Water Fluoride Levels in a Tropical Area of Brazil, *Braz Dent J*, 19(3): 214-218.
- FUNDAÇÃO NACIONAL DA SAÚDE (2000) Manual de construção de poços tubulares profundos. Brasília, DF.
- GUO, Q.; WANG, Y.; MA, T.; MA, R., (2007), Geochemical processes controlling the elevated fluoride concentrations in groundwaters of the Taiyuan Basin, Northern China, *Journal of Geochemical Exploration* 93, 1–12.
- HEINTZE, S. D.; BASTOS, J. R. M.; BASTOS R., (1998), Urinary fluoride levels and prevalence of dental fluorosis in three Brazilian cities with different fluoride concentrations in the drinking water, *Community Dent Oral Epidemiol*, 26: 316–23.
- HU, C.Y.; LO, S.L.; KUAN, W.H., (2005) Effects of the molar ratio of hydroxide and fluoride to Al(III) on fluoride removal by coagulation and electrocoagulation, *Journal of Colloid and Interface Science* 283, 472–476.
- KARTHIKEYAN, G., MEENAKSHI, S., SUNDARAM, C.S. (2006) Water defluoridation with indigenous plant materials, *Indian Journal of Environmental Protection*, Volume 26, Issue 1, , p. 25-29.
- KARTHIKEYAN, G.; ILANGO, S.S., (2007), Fluoride sorption using Moringa Indica-based activated carbon. *Iranian Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 4 (1), p. 21-28.
- KHATIBIKAMAL, V.; TORABIAN, A.; JANPOOR, F.; HOSHYARIPOUR, G. (2010) Fluoride removal from industrial wastewater using electrocoagulation and its adsorption kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, V. 179, p. 276–280.
- MACÊDO, J. A. B. (2004) de. *Águas e águas*. 2. ed. Belo Horizonte: CRQ-MG.
- 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 Pollut*, 211: 409-415.
- MARTÍN, C.; MOURE, A.; MARTÍN, G.; CARRILLO, E.; DOMÍNGUEZ, H.; PARAJO, J. C., (2010), Fractional characterisation of jatropha, neem, moringa, trisperma, castor and candlenut

seeds as potential feedstocks for biodiesel production in Cuba, *Biomass and Bioenergy*, 34, 533 – 538.

MEENAKSHI; MAHESHWARI, R. C. (2006) Fluoride in Drinking Water And Its Removal. *Journal Of Hazardous Materials*, V. 137, P. 456–463.

MINISTÉRIO DA SAÚDE (MS), Portaria nº 518 de 25 de março de 2004. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. Brasília, DF.

NDABIGENGESERE A.; NARASIAH, S. K; TALBOT B. G. (1995) Active agents and mechanism of coagulation of turbid waters using *Moringa oleifera*. *Water Res.*, New York, v. 29, no. 2, p. 703-710.

RAFIQUE, T.; NASEEM, S.; USMANI, T. H.; BASHIR, E.; KHAN, F. A.; BHANGER, M. I., (2009), Geochemical factors controlling the occurrence of high fluoride groundwater in the Nagar Parkar area, Sindh, Pakistan, *Journal of Hazardous Materials* 171, 424–430.

RANJAN, R.; SWARUP, D.; PATRA, R. C.; CHANDRA, V., (2009) *Tamarindus indica* L. and *Moringa oleifera* M. extract administration ameliorates fluoride toxicity in rabbits. *Indian Journal of Experimental Biology*, vol. 47, p. 900-905.

SALEM, H. B.; MAKKAR, H. P. S., (2009), Defatted *Moringa oleifera* seed meal as a feed additive for sheep, *Animal Feed Science and Technology* 150, 27–33.

SILVA, C. A.; MIRANDA, F. M.; PAULA, L. O.; COELHO, N. M. M. (2006); *Uso da Moringa oleifera* para remoção de flúor em águas. *Revista Analytica*, São Paulo, n. 21, p. 72-75,

TAHAIKT; M.; EL HABBANI, R.; AIT HADDOU, A.; ACHARY, I.; AMOR, Z.; TAKY, M.; ALAMI, A.; BOUGHRIBA, A.; HAFSI, M.; ELMIDAOU, A., (2007), Fluoride removal from groundwater by nanofiltration, *Desalination* 212, 46–53.

VELIZAROV, S.; CRESPO, J. G.; REIS, M. A. (2004) Removal Of of Inorganic Anions From drinking water supplies by membrane bio/processes. *Reviews in Environmental Science & Bio/Technology*, v. 3, p. 361–380.

WHO, (2006) *Guidelines for Drinking Water Quality*, World Health Organization.

XIA, S.; LI, X.; ZHANG, Q.; XU, B.; LI, G., (2007), Ultrafiltration of surface water with coagulation pretreatment by streaming current control, *Desalination* 204, 351–358.