

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**PROCESSOS DE DESFLUORETAÇÃO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS A
PARTIR DO USO DE COAGULANTES NATURAIS E DO PROCESSO
DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS**

Gisele Cristina dos Santos Bazanella
Eng^a de Alimentos, UEM, 2007

Orientadora: Prof^a Dr^a Rosângela Bergamasco

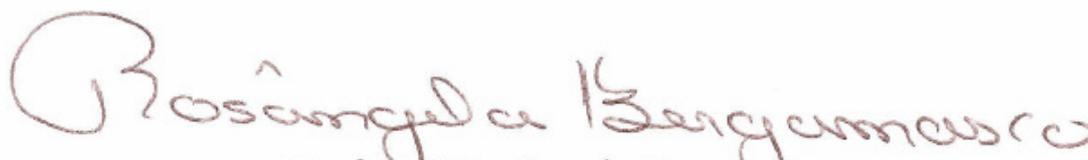
Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá, como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química, Área de Concentração Desenvolvimento de Processos.

Maringá - PR - Brasil
Fevereiro de 2010

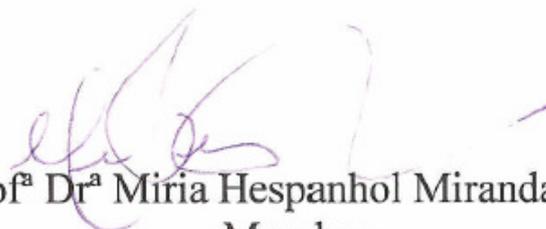
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da Dissertação de Mestrado apresentada por Gisele Cristina dos Santos Bazanella perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 26 de Fevereiro de 2010.

COMISSÃO JULGADORA



Prof^a Dr^a Rosângela Bergamasco
Orientadora



Prof^a Dr^a Miria Hespanhol Miranda Reis
Membro



Prof^a Dr^a Maria Angélica Simões Dornellas de Barros
Membro

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR., Brasil)

B362p

Bazanella, Gisele Cristina dos Santos

Processo de desfluoretação de águas subterrâneas a partir do uso de coagulantes naturais e do processo de separação por membranas. / Gisele Cristina dos Santos Bazanella. -- Maringá, 2010.

82 f. : il. color.

Orientadora : Prof. Dr. Rosângela Bergamasco.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, área de concentração: Desenvolvimento de Processos, 2010.

1. Água subterrânea - Processo de desfluoretação. 2. Água subterrânea - Fluoreto. 3. Água subterrânea - Separação por membranas. 4. Água subterrânea - Coagulação. 5. Água subterrânea - *Moringa oleifera*. I. Universidade Estadual de Maringá. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Área de concentração: Desenvolvimento de Processos. II. Título.

CDD 21.ed. 628.16

Dedico este trabalho,

Ao meu querido esposo, Alexandre.
Minha vida, que está e esteve ao meu lado em
todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

À **DEUS**, por ter me ajudado a superar todos os obstáculos que enfrentei nesta caminhada.

Aos meus pais, **João e Nira**, pelo amor incondicional, compreensão nos momentos de ausência, por sempre, apesar da distância, estarem presentes nos momentos mais difíceis.

Ao meu esposo, **Alexandre**, pelo apoio e compreensão desde o início do programa.

À minha irmã e meu cunhado, **Cristiane e Fábio**, que eu tanto amo.

Aos meus sogros, **Celso e Marlene**, pelo incentivo e carinho durante todo o desenvolvimento do presente trabalho.

À professora, **Rosângela**, meus sinceros agradecimentos, pelas orientações e conselhos, para o bom desenvolvimento do trabalho, e também, obrigada pela amizade e confiança, obrigada por tudo.

À **Grasiele e Flávia**, que no decorrer do programa se tornaram grandes amigas.

Aos meus amigos do coração, **Marcos e Cleide** e meu afilhado, **Edu**, sempre presentes.

À **Teresa**, madrinha mais que especial que sempre tem muito o que ensinar.

À **Ana, Reinaldo, Andresa e André**, amigos para toda vida.

À **Gleicielle e Daniel**, que me ajudaram a realizar os ensaios no módulo de membranas.

À **Káthia e Carlos** que me ajudaram a repetir alguns ensaios no final do programa.

Aos funcionários do DEQ pelo apoio no decorrer do trabalho, principalmente à **Elenice** e ao **Luis**.

Ao professor **Celso Nakamura**, pelas dicas relacionadas aos ensaios nos microscópios óptico e eletrônico.

À **Fernanda**, por ter me ajudado no ensaio de liofilização das amostras.

À **Ariadne**, por ter me ajudado nos ensaios microscópicos.

À **Sanepar – Maringá**, em especial ao José Roberto, Débora e Hermes, os quais não mediram esforços em ajudar e além disso forneceram os reagentes necessários para análise de fluoreto.

Ao **CNPq**, pelo incentivo à pesquisa.

A alegria está na luta, na tentativa
e no sofrimento envolvido.
Não na vitória propriamente dita.

Mahatma Gandhi

PROCESSOS DE DESFLUORETAÇÃO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS A PARTIR DO USO DE COAGULANTES NATURAIS E DO PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

AUTORA: GISELE CRISTINA DOS SANTOS BAZANELLA

ORIENTADORA: PROF^a ROSÂNGELA BERGAMASCO, D.Sc.

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, BL E46 - 09; CEP: 87020-900 – Maringá – PR, Brasil, defendida em 26 de Fevereiro de 2010. 97p.

RESUMO

A ocorrência de excesso de flúor em águas subterrâneas é bastante preocupante e tem se tornado cada vez mais freqüente em diversos países. Isto porque uma característica geral e muito importante sobre águas é justamente sua propriedade de dissolver quase todas as substâncias e por consequência conter gases e sais minerais em solução retirados do ar e solo. Contudo, a expansão das atividades antrópicas tem provocado a poluição dos sistemas aquíferos, o que contribuiu para o aumento de compostos tóxicos, por exemplo, o flúor. Já que o consumo de água com alto teor de flúor pode resultar em fluorose dental ou esquelética, que é uma intoxicação crônica com flúor, a qual promove mudanças nos dentes e/ou ossos. O teor de flúor estabelecido como ótimo na água potável varia entre 0,7 e 1,5 mg F/L, segundo as médias de temperaturas anuais. Portanto, o presente trabalho teve como objetivo verificar a eficiência de remoção do flúor em águas subterrâneas que apresentam problemas de excesso do mesmo. Foram estudadas três alternativas de tratamentos: uso de coagulantes naturais (*Moringa oleifera*, quitosana e tanfloc); processo de separação com membranas e tratamento combinado – extrato de semente de *Moringa oleifera* seguido de processo de separação por membranas. Os ensaios de coagulação foram realizados em “jar-test”. A *Moringa oleifera*, foi utilizada na forma de extrato, em diferentes concentrações (5, 10, 25 e 50 g/L). A quitosana e o tanfloc utilizados, foram comerciais, diluídos nas concentrações desejadas (10% e 50% e 5 g/L e 25 g/L, respectivamente). Nos ensaios com membranas foram utilizadas diferentes

porosidades da mesma (0,005 μ m; 0,45 μ m; 4KDa e 5KDa) e diferentes condições de operação (pressões de 1, 2, 3 e 4 bar; temperaturas de 25 e 36 °C). Os ensaios combinados consistiram em submeter às águas fluoradas em excesso (10 mg F/L), a um tratamento prévio com diferentes extratos de semente de *Moringa oleifera*, em diferentes concentrações, seguido de passagem no módulo de ultrafiltração, utilizando diferentes membranas e condições de operação. Vale ressaltar que as águas fluoradas em excesso, utilizadas no processo, simulam águas subterrâneas com problemas de excesso de flúor. No final de cada processo foram feitas análises de fluoreto, cor e turbidez. Os resultados mostraram uma porcentagem de remoção de até 90,9% para o tratamento com extrato de semente de *Moringa oleifera* e 89,33% para o processo combinado. O tratamento combinado mostrou-se uma excelente alternativa ao tratamento de águas, cuja concentração de flúor, encontra-se acima do permitido pela legislação, visto que neste caso a água sai completamente tratada, ou seja, parâmetros de cor e turbidez também saem dentro dos padrões permitidos pela legislação, o que não ocorre no processo de coagulação.

GROUNDWATER DEFLUORIDATION PROCESSES USING NATURAL COAGULANTS AND THE MEMBRANE SEPARATION PROCESS

AUTHOR: GISELE CRISTINA DOS SANTOS BAZANELLA

SUPERVISOR: PROF. ROSÂNGELA BERGAMASCO, D.Sc.

Masters Dissertation; Graduate Program in Chemical Engineering; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, BL E46 - 09; CEP: 87020-900 – Maringá – PR, Brasil, February 26th 2010. 96p.

ABSTRACT

The occurrence of excess fluoride in groundwater is very concerning and has become more and more frequent in many countries. This is due to a general and important characteristic of water: It dissolves almost all substances and consequently contains gases and minerals from the air and soil in solution. However, the expansion of anthropic activities has led to the pollution of aquifers, contributing to the increase in toxic compounds, such as fluoride. The consumption of water with high levels of fluoride can result in dental and skeletal fluorosis, which is a chronic fluorine poisoning that promotes changes in teeth and / or bones. The fluoride levels established as optimal in drinking water vary from 0.7 to 1.5 mg F/L, according to annual average temperatures. Therefore, the objective of this work was to verify the efficiency of fluoride removal from groundwater that presented excess of it. Three different treatments were studied: use of natural coagulants (*Moringa oleifera*, chitosan and tanfloc), membrane separation process, and combined treatment – coagulation with *Moringa oleifera* seed extract followed by membrane separation process. The coagulation assays were performed in "jar-test". *Moringa oleifera* was used in the form of extract in different concentrations (5, 10, 25, and 50 g/L). Chitosan and tanfloc were commercial products, diluted to the desired concentrations (10% and 50% and 5 g/L and 25 g/L, respectively). In the tests with membranes, different porosities (0.005 µm; 0.45 µm; 4 KDa and 5 KDa) and different operating conditions (pressures of 1, 2, 3, and 4 bar; temperatures of 25 and 36 °C) were used.

The combined treatment consisted of subjecting the water with excess fluoride (10 mgF/L), to a previous treatment with different *Moringa oleifera* seed extracts in different concentrations, followed by passage through the ultrafiltration module using different membranes and operating conditions. It is noteworthy that the fluoridated water used in the process simulated groundwater with excess fluoride problems. At the end of each process the water was analyzed for fluoride, color and turbidity. The results showed removal of up to 90.9% for treatment with *Moringa oleifera* seed extract and 89.33% for the combined process. The combined treatment was found to be an excellent alternative to water treatment when the fluoride concentration is above that permitted by law, as in this case the water comes out fully treated, which means that color and turbidity parameters are also within the permitted standards, which is not the case in the coagulation process.

ÍNDICE

1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 QUESTÃO AMBIENTAL.....	3
2.2 ÁGUAS SUBTERRÂNEAS.....	5
2.3 O FLÚOR NO NOSSO COTIDIANO.....	17
2.4 PROCESSOS DE DESFLUORETAÇÃO.....	24
2.4.1 Coagulação.....	28
2.4.1.1 Mecanismos de coagulação.....	29
2.4.2 Coagulantes Naturais.....	31
2.4.2.1 <i>Moringa oleifera</i>	31
2.4.2.2 Quitosana.....	34
2.4.2.3 Tanfloc.....	35
2.5 PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS.....	39
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	45
3.1 PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA FLUORADA.....	46
3.1.1 Método spadns.....	46
3.2 PREPARO DOS EXTRATOS DE SEMENTE DE <i>MORINGA OLEIFERA</i>	47
3.2.1 Extrato filtrado de semente de <i>Moringa oleifera</i>	47
3.2.2 Extrato bruto com polpa de semente de <i>Moringa oleifera</i>	48
3.2.3 Extrato bruto com semente de <i>Moringa oleifera</i> completa.....	48
3.3 PREPARO DA SOLUÇÃO DE QUITOSANA.....	48
3.4 PREPARO DA SOLUÇÃO DE TANFLOC.....	48
3.5 PROCESSO DE COAGULAÇÃO.....	49
3.5.1 Coagulante utilizado semente de <i>Moringa oleifera</i>	49
3.5.2 Utilizando quitosana.....	50
3.5.3 Utilizando tanfloc.....	50
3.6 COR.....	50
3.7 TURBIDEZ.....	50
3.8 PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS.....	51

3.8.1 Limpeza da membrana.....	52
3.9 PROCESSO COMBINADO – COAGULAÇÃO/MEMBRANAS.....	53
3.10 AVALIAÇÃO DO MECANISMO DE AÇÃO DO COAGULANTE NATURAL <i>MORINGA OLEIFERA</i>	54
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	56
4.1 TRATAMENTO COM EXTRATO FILTRADO DE SEMENTE DE <i>MORINGA</i> <i>OLEIFERA</i>	56
4.2 TRATAMENTO COM SOLUÇÃO DE QUITOSANA.....	58
4.3 TRATAMENTO COM SOLUÇÃO DE TANFLOC.....	59
4.4 PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS.....	59
4.5 PROCESSO COMBINADO – COAGULAÇÃO/MEMBRANAS.....	61
4.6 AVALIAÇÃO DO MECANISMO DE AÇÃO DO COAGULANTE <i>MORINGA</i> <i>OLEIFERA</i> NO PROCESSO DE RETIRADA DE FLÚOR.....	70
5 CONCLUSÃO.....	75
REFERÊNCIAS.....	76

ÍNDICES DE FÍGURAS

Figura 1 Distribuição relativa das águas doces do planeta.....	4
Figura 2 Ciclo hidrológico.....	6
Figura 3 Uso das águas subterrâneas para fins de abastecimento público no Estado de São Paulo.....	10
Figura 4 Fluorose dental.....	22
Figura 5 Fluorose dental.....	23
Figura 6 Crianças que sofrem de fluorose impactante devido ao excesso de flúor na água.....	23
Figura 7 Árvore da <i>Moringa oleifera</i>	33
Figura 8 Sementes de <i>Moringa oleifera</i> com e sem casca.....	33
Figura 9 Vagem de <i>Moringa oleifera</i>	33
Figura 10 Estrutura química da quitosana.....	34
Figura 11 <i>Eucalyptus astringens</i>	37
Figura 12 Acácia negra – <i>Acácia mearnsii</i> Dewild.....	37
Figura 13 Estrutura química do tanfloc (Tonato quaternário de amônio).....	38
Figura 14 Tanfloc SL comercial.....	38
Figura 15 Representação esquemática de duas fases separadas por uma membrana.....	40
Figura 16 Filtração convencional ou “ <i>dead-end filtration</i> ”.....	41
Figura 17 Filtração tangencial ou “ <i>Cross-flow filtration</i> ”.....	41
Figura 18 Aparelho jar-test utilizado nos ensaios em escala de bancada.....	49
Figura 19 Unidade experimental de micro-ultrafiltração.....	51
Figura 20 Microscópio de varredura Leo modelo 1450 VP.....	54
Figura 21 Liofilizador Christ modelo alpha 1-4 LD.....	55
Figura 22 Fluxo de Permeado pelo tempo.....	65
Figura 23 Fluxo de permeado pelo tempo.....	66
Figura 24 Fluxo de permeado pelo tempo.....	67
Figura 25 Fluxo de permeado pelo tempo.....	68
Figura 26 Visualização do extrato filtrado de semente de <i>Moringa oleifera</i>	70
Figura 27 Visualização da solução fluorada.....	71

Figura 28 Visualização da solução após o tratamento com extrato filtrado de semente de *Moringa oleifera*.....72

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 Concentração de íons fluoreto em poços na depressão central gaúcha.....	14
Tabela 2 Concentração de fluoreto em águas subterrâneas no Estado de São Paulo.....	15
Tabela 3 Valores de fluoreto encontrados em poços perfurados no Paraná.....	16
Tabela 4 Ingestão diária máxima recomendada de fluoreto.....	18
Tabela 5 Concentração de flúor na água e intensidades do desfecho nos dentes e ossos.....	19
Tabela 6 Cálculo da ingestão diária de fluoreto, considerando-se um volume per capitã de 2L dia.....	21
Tabela 7 Porcentagem de remoção de flúor, após tratamento com extrato de <i>Moringa oleifera</i>	56
Tabela 8 Cor e Turbidez após tratamento com extrato filtrado de <i>Moringa oleifera</i>	58
Tabela 9 Porcentagem de remoção de flúor, após tratamento com membranas.....	60
Tabela 10 Porcentagem de remoção de flúor após tratamento seqüencial.....	62
Tabela 11 Cor e Turbidez após tratamento seqüencial.....	64
Tabela 12 Fluxo estabilizado, fouling e porcentagem de remoção de flúor.....	69
Tabela 13 Fluxo estabilizado, fouling e porcentagem de remoção de flúor.....	69

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A natureza brasileira vem sendo devastada, seja através da destruição das florestas; seja pela emissão de agrotóxicos e/ou metais pesados. Esta situação alarmante pode influenciar, de maneira bastante negativa, a qualidade de vida da população.

Os problemas ambientais que assolam o planeta são tão graves que a preocupação ambiental passou a ser um assunto bastante discutido, uma vez que o crescimento econômico e a sobrevivência não podem ocorrer sem controle ambiental.

Entretanto, muito pouco tem sido feito em termos de ações concretas e efetivas para tentar reverter este quadro, já que na maioria das vezes, o capitalismo acaba falando mais alto.

Portanto, em decorrência da falta de preocupação ambiental e excessiva visão capitalista, o homem alterou a natureza, e como resultado, o clima, os solos, o ar atmosférico e as águas, inclusive subterrâneas, não são mais as mesmas.

O fato é que existem registros de um número significativo de países que apresentam águas subterrâneas com excesso de flúor, impedindo que as mesmas sejam utilizadas sem tratamento prévio. O uso de água com excesso de flúor pode resultar em fluorose dental ou esquelética, moléstia que promove mudanças nos ossos e/ou dentes, além de ossificação de tendões e ligamentos.

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

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

Segundo Leal (1999 apud O PAPEL..., 2008, p. 9), praticamente todos os países do mundo, desenvolvidos ou não, utilizam águas subterrâneas para suprir suas necessidades. Tal fato comprova a relevância do tema estudado, o qual baseou-se em pesquisas bibliográficas e estudos em laboratório.

Portanto, esta pesquisa teve como objetivo geral estudar alternativas de processos que visam retirar o excesso de flúor em águas subterrâneas.

E como objetivos específicos destaca-se o de estudar diferentes processos de obtenção de extrato de semente de *Moringa oleifera* e aplicá-los no processo de coagulação para a retirada de flúor; avaliar a utilização de coagulantes naturais (quitosana, tanfloc, *Moringa oleifera*) para a retirada de flúor em águas subterrâneas; avaliar o processo de filtração com membranas para a retirada de flúor e avaliar os processos combinados: coagulação seguido de filtração com membranas.

É válido ressaltar que a proposta para utilização destes coagulantes naturais é com intuito de buscar alternativas mais saudáveis.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 QUESTÃO AMBIENTAL

A Constituição Federal, em seu Art. 225 determina:

Todos têm direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado, bem de uso comum do povo e essencial à sadia qualidade de vida, impondo-se ao poder público e à coletividade o dever de defendê-lo e preservá-lo para as presentes e futuras gerações (BRASIL, 1988).

Tal determinação é um contra-senso à realidade ambiental, como bem dizia Édis Milaré (2005), “A história humana é cada vez mais uma corrida entre a educação e o desastre”. Educação, porque todo o conhecimento científico e tecnológico do homem é deixado em segundo plano, haja vista que o capitalismo e o imediatismo que são realmente levados em consideração. E desastre, pelas consequências que causa.

Um exemplo que merece destaque é o estudo apresentado por Sílvia Germer (2006), coordenadora do grupo especial do meio ambiente do ITAL (Instituto de Tecnologia de Alimentos) e pesquisadora do Fruthotec (Centro de Tecnologia de Frutas e Hortaliças), o qual determinou que a adequação às normas (exigências voluntárias dos mercados) e regulamentos (requisitos oficiais), para algumas empresas, se dá mais pelos prejuízos materiais que a não-adequação pode acarretar do que por uma consciência ambiental, nas palavras da pesquisadora:

Não dá para dizer se o setor como um todo está fazendo isso só por obrigação. Mas dá para adiantar que, no geral, o setor produtivo faz quando é obrigado, mesmo porque é uma questão que envolve custo. As empresas obedecem a legislação ambiental porque são obrigadas, e aderem às normas voluntárias, como a certificação orgânica, porque estão enxergando nichos de mercado (GERMER, 2006).

Neste sentido, pode-se afirmar que a poluição ambiental não é consequência exclusiva do número de habitantes de um país, mas também da educação e modo de vida da população.

A industrialização, a concentração populacional urbana e o incentivo ao consumo, passaram a ser as características básicas da sociedade moderna. Em consequência, os problemas sociais e ambientais tenderam a se agravar. À medida que se instaurou um novo padrão de produção com a industrialização, os recursos naturais e os não renováveis, iniciaram seu processo de esgotamento e o consumismo que deveria ser apenas para suprir as necessidades dos seres humanos, tende, a alimentar cada vez mais as indústrias. (CENTENARO e SPOLADORE, 2004).

Dessa perspectiva é necessário analisar que das águas existentes no planeta, 97,5% formam os oceanos e mares, sendo impróprias ao consumo direto. Os restantes 2,5% são águas doces. Todavia, 68,9% desse volume forma as calotas polares, geleiras e neves permanentes, que revestem os cumes das mais altas montanhas do planeta. Essa água é de difícil utilização, considerando os processos tecnológicos e os custos de logística que seriam necessários para que fosse apropriada para o consumo do ser humano. Os 29,9% restantes constituem as águas subterrâneas. A pequena parcela restante (1,2% dos 2,5% de água doce existente) se compõe das águas dos pântanos, umidade dos solos e das águas dos rios e lagos (Figura 1) (REBOUÇAS, 1999 apud BAZANELLA, 2006).

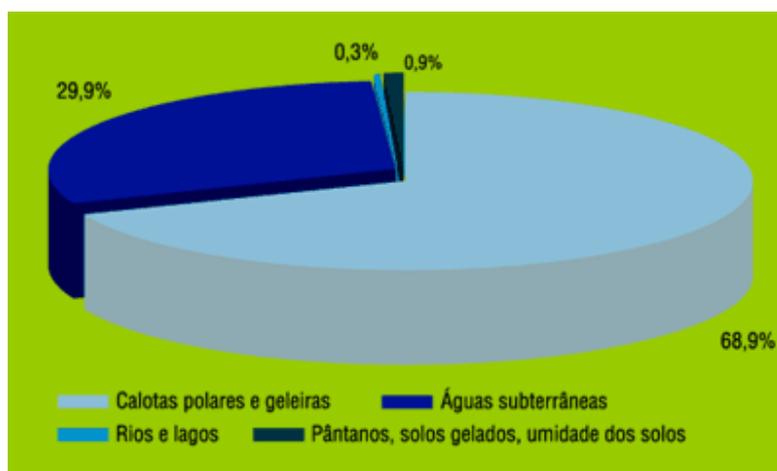


Figura 1 Distribuição Relativa das Águas Doces do Planeta

Fonte: Borguetti; Borguetti; Rosa Filho (2004)

Sendo assim, pode-se dizer que a possibilidade de escassez de água doce no planeta torna-se, cada vez mais, uma realidade muito próxima e, conseqüentemente, uma grande ameaça ao meio ambiente, ao desenvolvimento econômico e à estabilidade política do mundo.

2.2 ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

A partir da década de 60, a denominação de “águas subterrâneas” para as águas do subsolo é considerada a mais apropriada (MACÊDO, 2004). Segundo Rebouças (2002 apud MACÊDO, 2004), as águas subterrâneas tem três origens principais:

Meteórica - mais importante, à medida que constituem cerca de 97% dos estoques de água doce no estado líquido. São naturalmente recarregadas pela infiltração de uma parte das precipitações, como as chuvas, neves, neblina que caem sobre a terra; *conata* - são águas de formação, pois estão retidas nos sedimentos, desde as épocas de formação dos depósitos. Em geral, possuem altos teores salinos e *juvenil* - gerada pelos processos magmáticos da terra (REBOUÇAS, 2002 apud MACÊDO, 2004).

Na obra “Aqüífero Guarani”, seus autores, definem água subterrânea como 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 gravidade) desempenha um papel essencial na manutenção da umidade do solo, do fluxo dos rios, lagos e brejos (BORGHETTI; BORGUETTI; ROSA-FILHO, 2004).

As águas subterrâneas cumprem uma fase do ciclo hidrológico¹ (Figura 2), uma vez que constituem uma parcela da água precipitada. Após a precipitação, parte das águas que atinge o solo se infiltra e percola no interior do subsolo, durante períodos de tempo extremamente variáveis, decorrentes de muitos fatores, tais como:

A) porosidade do subsolo - a presença de argila no solo diminui sua permeabilidade, não permitindo uma grande infiltração;

¹ Sistema pelo qual a irradiação solar, gravidade, atração molecular e capilaridade, fazem a água circular do oceano para atmosfera e retornar, superficial e subterraneamente, ao oceano por diversas vias.

B) cobertura vegetal - um solo coberto por vegetação é mais permeável do que um solo desmatado;

C) inclinação do terreno - em declividades acentuadas a água corre mais rapidamente, diminuindo a possibilidade de infiltração;

D) tipo de chuva - chuvas intensas saturam rapidamente o solo, ao passo que chuvas finas e demoradas tem mais tempo para se infiltrarem (O PAPEL..., 2008, p. 7).

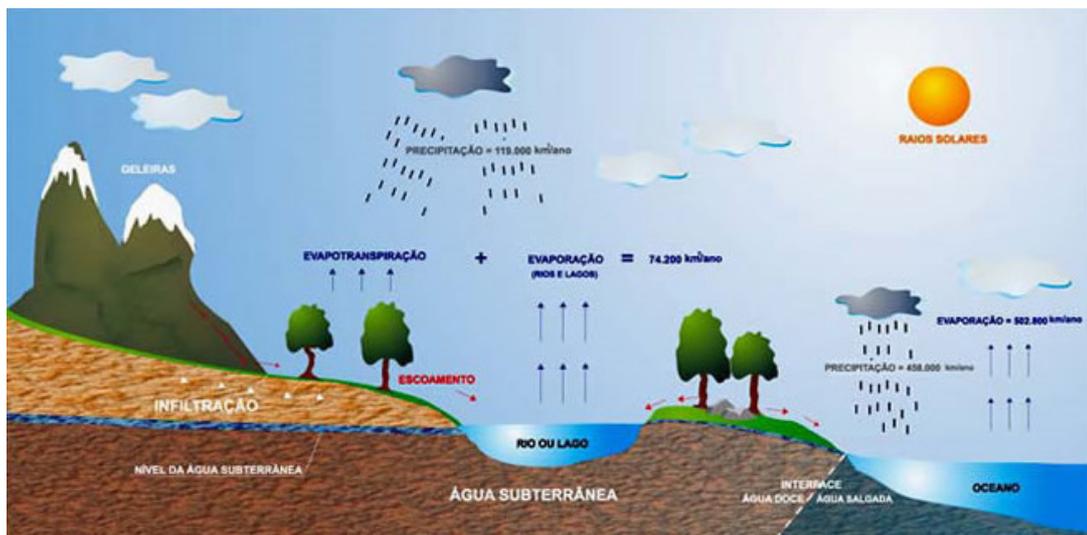


Figura 2 Ciclo Hidrológico

Fonte: Borguetti; Borguetti; Rosa-Filho (2004)

Durante a infiltração, uma parcela da água sob a ação da força de adesão ou de capilaridade fica retida nas regiões mais próximas da superfície do solo, constituindo a zona não saturada. Outra parcela, sob a ação da gravidade, atinge as zonas mais profundas do subsolo, constituindo a zona saturada (O PAPEL..., 2008, p. 7).

Zona não saturada, também chamada de zona de aeração ou vadosa, é a parte do solo que está parcialmente preenchida por água. Nesta zona ocorre o fenômeno da transpiração pelas raízes das plantas, de filtração e autodepuração da água. Dentro desta zona encontra-se:

A) Zona de umidade do solo - parte mais superficial, onde a perda de água de adesão para a atmosfera é intensa. Em alguns casos é muito grande a quantidade de sais que se precipitam na superfície do solo após a evaporação dessa água, dando origem a solos salinizados ou a crostas ferruginosas;

B) Zona intermediária - região compreendida entre a zona de umidade do solo e de franja capilar, com umidade menor do que nesta última e maior do que a da zona superficial do solo. Em áreas onde o nível freático está próximo da superfície, a zona intermediária pode não existir, pois a franja capilar atinge a superfície do solo. São brejos e alagadiços, onde há uma intensa evaporação da água subterrânea;

C) Franja de capilaridade - é a região mais próxima ao nível d'água do lençol freático, onde a umidade é maior devido à presença da zona saturada logo abaixo (O PAPEL..., 2008, p. 7).

Zona saturada é a região onde os poros ou fraturas da rocha estão totalmente preenchidos por água. As águas atingem esta zona por gravidade, através dos poros ou fraturas até alcançar uma profundidade limite. Para que haja infiltração até a zona saturada, é necessário primeiro satisfazer as necessidades da força de adesão na zona não saturada. Nesta zona, a água corresponde ao excedente de água da zona não saturada que se move em velocidades muito lentas, formando o manancial subterrâneo propriamente dito. Uma parcela dessa água irá desaguar na superfície dos terrenos, formando as fontes, olhos de água. A outra parcela desse fluxo subterrâneo forma o fluxo basal que deságua nos rios, perenizando-os durante os períodos de estiagem, com uma contribuição multianual média da ordem de 13.000 km³/ano (PEIXOTO e OORT, 1990 apud REBOUÇAS, 1996 apud O PAPEL..., 2008, p. 7), ou deságua diretamente nos lagos e oceanos. A superfície que separa a zona saturada da zona de aeração é chamada de nível freático, ou seja, este nível corresponde ao topo da zona saturada (IGM, 2001 apud O PAPEL..., 2008, p. 7).

Dependendo das características climatológicas da região ou do volume de precipitação e escoamento da água, esse nível pode permanecer permanentemente a grandes profundidades, ou se aproximar da superfície horizontal do terreno, originando as zonas encharcadas ou pantanosas, ou convertendo-se em mananciais (nascentes) quando se aproxima da superfície através de um corte no terreno. Assim como a distribuição das águas superficiais é muito variável, a das águas subterrâneas também é, uma vez que elas se inter-relacionam no ciclo hidrológico e dependem das condições climatológicas (O PAPEL..., 2008, p. 7-8).

Portanto, a água de chuva, apesar de relativamente pura, arrasta partículas de poeira e retém gases dissolvidos ao se precipitar. Depois de atingir o solo continua a dissolver tudo o que lhe é possível do material terroso. O processo de dissolução prossegue durante todo o

tempo em que a água penetra através da superfície e das formações subsuperficiais recolhendo uma carga crescente de sais minerais.

Todavia, a matéria orgânica e as partículas em suspensão, que recolheu próximas à superfície, são gradualmente removidas ao se infiltrar, até juntar-se às grandes massas de águas acumuladas abaixo da superfície, formando os reservatórios de água subterrânea, (CEDESTRON, 1964), possibilitando desta forma, o conceito geral de que a qualidade das águas subterrâneas é melhor que das superficiais.

É válido ressaltar que embora as águas subterrâneas sejam naturalmente mais protegidas dos agentes contaminantes do que as superficiais, a grande expansão das atividades antrópicas tem provocado a poluição dos sistemas aquíferos. Assim sendo, a chuva é responsável pelo transporte de gases, sais e infelizmente, também de compostos tóxicos.

As águas subterrâneas (10.360.230 km³) são aproximadamente 100 vezes mais abundantes que as águas superficiais dos rios e lagos (92.168 km³), embora tais águas encontrem-se armazenadas nos poros e fissuras milimétricas das rochas, ocorrem em grandes extensões. Geram, assim, grandes volumes de águas na ordem de, aproximadamente, 23.400 km³, distribuídas em uma área aproximada de 134,8 milhões de km² (SHIKLOMANOV, 1998 apud BORGUETTI; BORGUETTI; ROSA-FILHO, 2004), constituindo-se em importantes reservas de água doce.

No Brasil estima-se que haja 111 trilhões 661 milhões de metros cúbicos de água subterrânea. Somente o Nordeste possui cerca de 18 trilhões de metros cúbicos de água, o que corresponde a cerca de mil vezes o volume de água da Baía de Guanabara. (ABAS, 2000; GRECCO, 1998 apud MACÊDO, 2004).

Vale lembrar que falar sobre disponibilidade de água significa que ela está presente não somente em quantidade adequada em uma dada região, mas também que sua qualidade seja satisfatória para suprir as necessidades de um determinado conjunto de seres vivos (BRAGA et al., 2007). Para tanto, a Portaria nº 518 de 25 de março de 2004 do Ministério da Saúde estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade das águas para consumo humano e seu padrão de potabilidade (ANVISA, 2004).

Devido à sua abundância, qualidade e relativo baixo custo de captação, a exploração das águas subterrâneas vem sendo a alternativa mais atraente. Além disso, a condição

inadequada de qualidade das águas superficiais, associada ao elevado custo de tratamento e a escassez verificada em algumas regiões são fatores determinantes a tal escolha.

Segundo Leal (1999 apud O PAPEL..., 2008, p. 9), praticamente todos os países do mundo, desenvolvidos ou não, utilizam água subterrânea para suprir suas necessidades. Países como a Alemanha, Áustria, Bélgica, Dinamarca, França, Holanda, Hungria, Itália, Marrocos, Rússia e Suíça atendem de 70 a 90% da demanda para o abastecimento público (OECD, 1989 apud REBOUÇAS et al., 2002 apud O PAPEL..., 2008, p. 9) com água desta fonte. Outros utilizam a água subterrânea no atendimento total (Dinamarca, Arábia Saudita, Malta) ou apenas como suplementação do abastecimento público e de atividades como irrigação, produção de energia, turismo, indústria, etc. (PIMENTEL, 1999 apud O PAPEL..., 2008, p. 9). Na Austrália, 60% do país depende totalmente do manancial subterrâneo e em mais de 20% o seu uso é preponderante (HARBERMEHL, 1985 apud REBOUÇAS et al., 2002 apud O PAPEL..., 2008, p. 9). A cidade do México atende cerca de 80% da demanda dos quase 20 milhões de habitantes (GARDUÑO e ARREGUIN-CORTES, 1994 apud REBOUÇAS et al., 2002 apud O PAPEL..., 2008, p. 9) com águas subterrâneas.

No Brasil, 15,6 % dos domicílios utilizam exclusivamente água subterrânea; 77,8 % usam rede de abastecimento de água e 6,6 % usam outras formas de abastecimento (IBGE, 2002a apud AGÊNCIA NACIONAL DAS ÁGUAS, 2005). É importante destacar que, entre os domicílios que possuem rede de abastecimento de água, uma parte significativa usa água subterrânea. Embora o uso do manancial subterrâneo seja complementar ao superficial em muitas regiões, em outras áreas do país, a água subterrânea representa o principal manancial hídrico. Tais águas vem sendo utilizadas para diversos fins, além de abastecimento humano, irrigação, indústria e lazer. Ela desempenha importante papel no desenvolvimento socioeconômico do país (AGÊNCIA NACIONAL DAS ÁGUAS, 2005).

A água subterrânea participa do abastecimento de comunidades rurais do semi-árido nordestino, da população urbana de diversas capitais do país, como Manaus, Belém, Fortaleza, Recife, Natal e Maceió. É amplamente utilizada na irrigação em Mossoró no Rio Grande do Norte, no Oeste da Bahia e na região de Irecê (BA). Na Região Metropolitana de Recife, estima-se a existência de 4.000 poços, abastecendo cerca de 60% da população (COSTA, 2000 apud AGÊNCIA NACIONAL DAS ÁGUAS, 2005).

Na região metropolitana de São Paulo, aproximadamente 80% dos municípios são totalmente ou parcialmente abastecidos por águas subterrâneas, atendendo uma população de mais de 5,5 milhões de habitantes. A Figura 3 apresenta o levantamento de uso de águas subterrâneas para fins de abastecimento público, no Estado de São Paulo, realizado pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo.

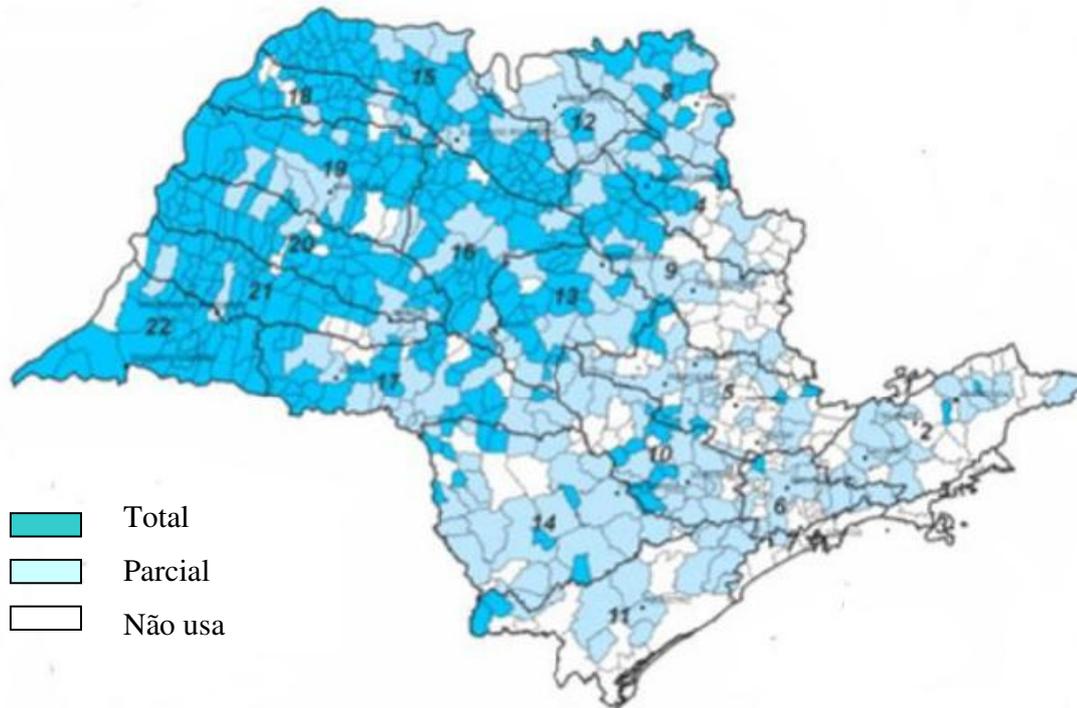


Figura 3 Uso de águas subterrâneas para fins de abastecimento público no Estado de SP

Fonte: COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2007a - adaptado

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

Além disso, as águas subterrâneas termais estimulam o turismo em cidades como Caldas Novas em Goiás, Araxá e Poços de Caldas em Minas Gerais (MMA, 2003 apud O PAPEL..., 2008, p. 9).

Este breve retrato sobre a utilização de águas subterrâneas como alternativa para suprir as populações comprova o quanto tais águas, a cada ano, estão sendo consideradas a melhor saída para fins de abastecimento público. Isto porque a qualidade dessas águas levará na maioria dos casos à sua utilização sem nenhum tratamento, pois esses aquíferos, ao contrário de rios e lagos, estão protegidos por centenas de metros de rochas (ABAS, 2000; GRECCO, 1998 apud MACÊDO, 2004).

Há, entretanto um destaque a fazer: existem registros de um número significativo de países, cujas águas subterrâneas apresentam problemas de excesso de flúor, impedindo que as mesmas sejam utilizadas para consumo humano sem tratamento prévio.

Esse destaque vem ao encontro a questão da composição química da água subterrânea ser o resultado combinado da composição da água que adentra o solo e da evolução química influenciada diretamente pelas litologias atravessadas, sendo que o teor de substâncias dissolvidas nas águas subterrâneas vai aumentando à medida que prossegue no seu movimento (SMA, 2003 apud O PAPEL..., 2008, p. 9).

De acordo com Alvarinho e Martinelli (2000):

O uso de água com alto teor de flúor constitui-se num problema de saúde pública, uma vez que pode resultar numa moléstia conhecida como fluorose, que é uma intoxicação crônica com flúor, normalmente em associação com outro elemento, formando um fluoreto, promovendo mudanças nos ossos e dentes, e ossificação de tendões e ligamentos. A concentração máxima permitida de flúor na água varia de 0,6 a 1,4 mg/l, dependendo do volume de água ingerida pelo indivíduo. Essa quantidade depende das condições climáticas. No verão, quando o consumo de água é elevado, o limite máximo recomendável é de 0,6 mg/l. No inverno, quando o consumo de água é reduzido, esse limite pode ser 1,4 mg/l. [...] A ingestão de flúor em quantidades adequadas é benéfica para os dentes (como prevenção de cáries) e para o desenvolvimento dos ossos. O flúor é absorvido na estrutura dos ossos, no esmalte e produz cristais maiores e mais resistentes à reabsorção [...]

Segundo a Organização Mundial da Saúde, o teor de flúor estabelecido como adequado na água potável varia entre 0,7 a 1,2mg.L⁻¹, segundo as médias de temperaturas anuais (1,2 mg.L⁻¹ para 18°C; 0,9mg.L⁻¹ de 19°C a 26°C e 0,7mg.L⁻¹ para 27°C).

Um dado alarmante válido de ser comentado é a maior concentração natural já observada em um poço que ocorreu no Quênia com 2.800 mg F/L.

Estudos hidrogeológicos sobre concentrações de flúor em águas subterrâneas e solos tem sido reportados em diversos países: EUA; África; Índia; México; China e Espanha. No

Brasil existem muitos estudos hidrogeoquímicos realizados na Bacia do Paraná nos Estados de São Paulo e Paraná, além de estudos hidrogeoquímicos no estado do Grande do Sul.

Lobo e Bem (1998) além de Baccar (1998) buscaram explicar as ocorrências de flúor acima do máximo permitido, em águas subterrâneas associadas a um domo salino, hipótese não comprovada até o presente momento.

Silva; Flores e Bertazzo (2000), buscaram apoio na mineralogia, utilizando técnicas de petrografia avançada e de geoquímica para avaliarem a concentração de flúor em poços penetrantes no Sistema Aquífero Guarani.

O sistema aquífero Bambuí tem uma área de recarga de 181.868 km² e pertence à Bacia Sedimentar do São Francisco. Tal sistema inclui partes dos estados de Minas Gerais, Bahia, Tocantins e Goiás. Localmente foi descrita a ocorrência de flúor acima dos padrões de potabilidade em poços que exploram o sistema aquífero Bambuí (DIAS e BRAGANÇA, 2004 apud AGÊNCIA NACIONAL DAS ÁGUAS, 2005). Sua origem foi atribuída à dissolução do mineral fluorita presente nos calcários (MENEGASSE et al., 2004a apud AGÊNCIA NACIONAL DAS ÁGUAS, 2005).

Na região rural do município de São Francisco (MG), em que predomina o abastecimento por poços, foi considerada endêmica a ocorrência de fluorose dentária e concentrações de fluoreto de até 3,9 mg/L (MENEGASSE et al., 2004b apud AGÊNCIA NACIONAL DAS ÁGUAS, 2005).

Teores elevados de fluoreto, acima de 5 mg/L, tem sido detectados em alguns poços de grande profundidade que captam o sistema aquífero Guarani confinado (FG, 1998 apud AGÊNCIA NACIONAL DAS ÁGUAS, 2005), como em Londrina (PR) e Presidente Prudente (SP). Diversas hipóteses são levantadas para explicar a origem do flúor nas águas subterrâneas do Guarani. Uma delas seria o processo de intemperismo de minerais oriundos de rochas granitóides (SILVA et al, 2002 apud ANA, 2005) e outra a origem sedimentar associada ao ambiente deposicional que gerou os sedimentos (Fraga, 1992 apud AGÊNCIA NACIONAL DAS ÁGUAS, 2005).

O sistema aquífero Serra Geral também apresenta ocorrências de fluoreto acima dos padrões de potabilidade (GIAMPÁ e FILHO, 1982; KIMMELMAN et al., 1990 apud BARBOUR et al., 2004 apud AGÊNCIA NACIONAL DAS ÁGUAS, 2005).

Concentrações de fluoreto, fósforo e nitratos em águas subterrâneas que excederam em dezenas e centenas de vezes os limites máximos admitidos pela legislação brasileira foram identificados em uma região próxima a uma indústria de fertilizantes no distrito industrial de Rio Grande (RS) (MIRLEAN e OSINALDI, 2004 apud AGÊNCIA NACIONAL DAS ÁGUAS, 2005). Essa contaminação foi relacionada à precipitação das emissões industriais, tanto nas proximidades de suas fontes como afastadas destas. Isoladamente ocorriam anomalias resultantes da lixiviação dos contaminantes diretamente dos depósitos de produtos e de matéria-prima. Diversos outros estudos realizados no Estado do Rio Grande do Sul tem mostrado elevados valores de fluoreto nas águas subterrâneas (LOBO et al., 2000; COSTA et al., 2004 apud AGÊNCIA NACIONAL DAS ÁGUAS, 2005).

Foram descritos casos de excesso de fluoreto nos poços que captam água do aquífero sedimentar e cristalino da Região Metropolitana da Cidade de São Paulo (Netto et al., 2004 apud AGÊNCIA NACIONAL DAS ÁGUAS, 2005).

Panagoulis e Silva-Filho (2003) observam 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/L, onde há ocorrência de veios de fluorita de origem hidrotermal.

Baccar (1998) realizou estudo dos poços da região do vale do rio Pardo, Rio Grande do Sul, visando caracterizar, delimitar e mapear a qualidade da água subterrânea, com destaque para a concentração de fluoretos. Durante o período de dezembro de 1997 a julho de 1998 foram analisadas amostras de água de 361 poços localizados nos municípios de Candelária (21), Pântano Grande (13), Passo do Sobrado (38), Rio Pardo (18), Santa Cruz do Sul (186), Sinimbu (2), Sobradinho (13), Venâncio Aires (53) e Vera Cruz (17). Dos 361 poços, 13,3% apresentaram teor de fluoretos acima dos parâmetros permitidos pela legislação, 7,5% encontram-se na faixa recomendada e 79,2 % apresentaram concentrações inferiores ao valor mínimo recomendado.

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.

Silva et al. (2003) estudaram a ocorrência de fluoreto em 118 poços penetrantes no sistema aquífero Guarani, na depressão central gaúcha. Observa-se pela Tabela 1 que dos 118 poços estudados mais de 49% apresentaram excesso de flúor.

Tabela 1 Concentração de íons fluoreto em poços na depressão central gaúcha

mg F⁻/L	% Poços
< 2	50,9
2 a 4	28
4,1 a 6,0	14,4
6,1 a 8,0	4,2
> 8	2,5

Fonte: Silva et al., 2003

Teores de até 11 mg F/L tem sido detectadas em águas subterrâneas do aquífero poroso Triássico da Formação Santa Maria que pertence ao Sistema Aquífero Guarani (CAMPOS, 1999 apud MARIMON, 2006) no Rio Grande do Sul. Estudos de natureza hidroquímica em águas subterrâneas nos Municípios de Santa Cruz do Sul, Venâncio Aires, Candelária, Cachoeira do Sul, Pântano Grande e Rio Pardo apontam que, aproximadamente, 20% dos poços tubulares possuem concentrações elevadas de fluoreto (LOBO e COSTA, 1998 apud MARIMON, 2006). Nesta região, casos de fluorose dentária foram identificados em levantamentos realizados pela Secretaria Estadual de Saúde, onde o problema é reconhecido em mais de 300 crianças de comunidades rurais abastecidas por águas do aquífero confinado, somente no Município de Venâncio Aires (SILVA, 2001 apud MARIMON, 2006).

Estudos desenvolvidos em outros estados brasileiros (no Paraná, FRAGA, 1992; em São Paulo, SILVA et al, 1985 apud MARIMON, 2006) tem detectado altas concentrações de fluoreto nas águas subterrâneas do aquífero granular relacionado à Formação Botucatu e Pirambóia – Sistema Aquífero Guarani, e também em águas do aquífero fraturado da Formação Serra Geral (no Rio Grande do Sul, LISBOA, 1996 apud MARIMON, 2006).

Nas águas subterrâneas do interior e capital de São Paulo as concentrações de fluoreto para diversos poços variam de 2,10 a 17,60 mg F/L, conforme Tabela 2 (ALCHERA et al., 1989).

Tabela 2 Concentração de Fluoreto em águas subterrâneas no Estado de São Paulo

Município	mg F/L
Bofete	17,6
Presidente Prudente	13,3
Anhembi	10,4
Teodoro Sampaio	9,2
São Paulo	8,9 – 2,6
Conchas	8,57
Riolândia	8,2
Pereiras	8,0 – 6,6 – 5,14 – 3,20
Leme	7,1
Rio Claro	6,6 – 2,1
Jaguariúna	6,4
Cosmópolis	5,6
Coroados	5,0
Piracicaba	4,9 – 3,6
Santa Albertina	4,4
Queiroz	4,4
Campinas	4,4
Araras	2,68
Barretos	2,5
Campo Limpo	2,5
Taubaté	2,5
Colômbia	2,4
Itápolis	2,2
Cubatão	2,2
Carapicuíba	2,1

Fonte: ALCHERA et al., 1989 adaptado

Em poços perfurados no Paraná também foram encontradas concentrações de fluoreto para diversos poços, conforme Tabela 3 (ALVARINHO e MARTINELLI, 2000).

Tabela 3 Valores de fluoreto encontrados em poços perfurados no Paraná

Município	(mg F⁻/L)
Irati	1,2
Uraí	3,7 – 4,6
Cornélio	3,9
Assai	4,5
Siqueira Campos	6,2
Jandaia do Sul	6,8
Tijucas do Sul	10,9

Fonte: ALVARINHO e MARTINELLI, 2000 adaptado

A partir deste breve histórico cabe uma definição importante para poluição hídrica, que nada mais é do que a degradação da qualidade ambiental resultante de atividade que direta ou indiretamente lança matérias ou energia nas águas em desacordo com os padrões ambientais estabelecidos. Em outras palavras, é a alteração dos elementos constitutivos da água, tornando-a imprópria ao consumo humano ou à utilização para outros fins (SIRVINSKAS, 2005).

Um agravante desse cenário é a permanente contaminação da água limpa que ainda se tem. Joga-se sistematicamente, há décadas, mais de 90% do esgoto doméstico gerado e cerca de 70% das descargas industriais nos rios, lagos, represas, contaminando, assim, o solo, água de superfície e águas subterrâneas (MILARÉ, 2005).

Além da descarga de esgoto doméstico e de efluente industrial sem tratamento e a disposição final de resíduos sólidos nos cursos d'água e nos mananciais comprometer, cada vez mais, a qualidade dos recursos hídricos, dificulta e acarreta custos crescentes para atender aos objetivos do fornecimento de água de boa qualidade (SIRVINSKAS, 2005).

Neste sentido, é importante deixar claro que a natureza tem uma grande capacidade de recuperação, no entanto, essa capacidade é limitada. Daí a necessidade de estudos relacionados a alternativas de tratamentos que visam retirar o excesso de flúor nas águas subterrâneas.

2.3 O FLÚOR NO NOSSO COTIDIANO

O flúor é um elemento químico de símbolo F pertencente à família dos halogênios na tabela periódica. Apresenta-se como um gás amarelo esverdeado, de odor irritante e propriedades tóxicas. É o mais eletronegativo dos elementos químicos. Sua extrema reatividade se traduz em forte tendência à formação de compostos. Combina-se com todos os elementos químicos, exceto com o hélio, argônio e criptônio. Por ser o mais reativo de todos os elementos químicos não ocorre na natureza de forma livre.

O flúor ocorre em muitos minerais, incluindo a criolita (Na_3AlF_6), a apatita [$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$], o topázio $\text{Al}_2[\text{SiO}_4(\text{OH},\text{F})_2]$, a mica [(muscovita – $\text{K Al}_2 [\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH},\text{F}_2)$] e a fluorita (CaF_2) (POHLING, 2009). Tal elemento é encontrado em pequenas quantidades na água do mar, ossos, unhas, dentes dos animais, plantas e alimentos.

As propriedades químicas e físicas do flúor são: número atômico 9, peso atômico 18,9984, ponto de fusão 53,53 K (-219 °C), ponto de ebulição 85,03 K (-188 °C), densidade (CNPT) 1,696 kg/cm³, estado de oxidação -1, energia de ionização 1.680 kJ/mol, raio atômico 71 pm, eletronegatividade 2,98/3,98 e configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^5$.

Seu derivado inorgânico mais comum é o fluoreto de sódio, comumente utilizado para prevenir cáries dentárias. Dentre seus compostos orgânicos, destacam-se os freons, entre os quais o freon-12 ou dicloro-diflúormetano (CF_2Cl_2), gás refrigerante, não tóxico, utilizado na maioria dos refrigeradores domésticos.

O alto teor de fluoreto, além da fluorose dentária e esquelética, pode ser responsável por: fluorose nos tecidos não rígidos, tais como pele e nervos; distúrbios gastro-intestinais; problemas no sistema nervoso; distúrbios urinários; problemas de infertilidade e aborto em mulheres; distúrbios cerebrais em crianças e problemas socioeconômicos como na Índia, Tailândia, Paquistão e China (MARIAPPAN, 2001).

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/L na água para consumo humano, tanto na sedentação quanto no preparo de alimentos, estimando-se em 2L 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/L, segundo as médias de temperaturas anuais (18 °C = 1,2 mg F/L, 19-26 °C = 0,9 mg F/L, 27 °C = 0,7 mg F/L) (WORD HEALTH ORGANIZATION, 1984).

Portanto, destaca-se que o mais importante fator ambiental a ser considerado na determinação da concentração ideal de fluoreto na água de abastecimento de uma comunidade é a média das temperaturas médias anuais, pois o consumo de água está diretamente relacionado com a temperatura (CURY, 2001; FEJERSKOV et al., 1994; MURRAY, 1992).

A ingestão normal diária de flúor fica entre 0,05 e 0,07 mg/kg de peso corpóreo/dia (ANGELI, 2003). O que significa dizer, 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.

Na Tabela 4, pode ser observada a ingestão recomendada para diversas faixas etárias, dados fornecidos em trabalho promovido pela UNICEF, na Índia (JAFFERY et al, 1998).

Tabela 4 Ingestão diária máxima recomendada de fluoreto

Grupo	Faixa Etária	Fluoreto (mg F/dia)
Bebês	0 – 6 meses	0,1 – 1,0
	6 – 12 meses	0,2 – 1,0
Crianças	1 – 3 anos	0,5 – 1,5
	4 – 11 anos	1,0 – 2,5
Adultos	Acima de 11 anos	1,5 - 4,0

Fonte: JAFFERY et al., 1998

A Tabela 5 mostra as concentrações de flúor na água de beber e os respectivos efeitos sobre os dentes e ossos. A intensidade dos efeitos pode ser interpretada da seguinte forma: (-) = sem efeito; (+) = efeito fraco; (++) = efeito pouco forte; (+++) = efeito forte e, (+++++) = efeito muito forte e, (+++++) = efeito absoluto.

Tabela 5 Concentrações do flúor na água e intensidades do desfecho nos dentes e ossos

Quantidade de flúor na água (mg F⁻/L)	Fluorose dental	Fluorose óssea
0,2	-	-
0,7	+	-
1,4	++	-
2,1	+++	-
2,8	++++	-
5,6	+++++	+

Fonte: CURY, 1989 adaptado

A maioria dos alimentos apresenta um teor baixo em fluoretos (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).

O chá tornou-se uma das bebidas mais populares no mundo devido não só ao seu sabor e aroma agradáveis, mas também aos efeitos benéficos para a saúde. É uma bebida de composição química muito variada e embora os efeitos benéficos estejam predominantemente associados ao seu teor em catequinas, o chá também é rico em vários minerais e oligoelementos essenciais para a saúde, como por exemplo, os fluoretos. Vários estudos têm sido efetuados com o objetivo de determinar o teor destes elementos nas infusões e nas folhas de chá verde (POWELL; BURDEN; THOMPSON, 1998; COSTA; GOUVEIA; NOBREGA, 2002 apud RETO et al., 2008).

Uma quantidade substancial de fluoreto liberta-se durante a infusão, sendo, por isso, o chá considerado uma boa fonte do mesmo. O teor total de fluoretos nas folhas de chá verde varia entre 217-344 mg/kg, enquanto que a concentração na infusão se encontra entre 0,73-3,46 mg.L⁻¹. Durante a infusão cerca de 25 a 84% do teor de fluoretos existente na folha é libertado para o líquido. Deste modo, o chá pode ser um modo efetivo de fornecimento de fluoretos na cavidade bucal (RETO et al., 2008).

Observa-se que é crescente o consumo, entre crianças, de alimentos industrializados, refrigerantes e leite em pó, acompanhados da redução do consumo de água e leite de outras fontes, o que aumenta significativamente a ingestão sistêmica de flúor numa idade de maior risco à fluorose.

Vários são os alimentos e bebidas disponíveis na alimentação que contêm alto teor de flúor e estão associados à presença da fluorose dental – peixes, mariscos, frango (quando alimentados com farelos de ossos) chás, além de bebidas, fórmulas infantis e leite quando processados em regiões com água de abastecimento público fluorada.

No ar, a presença de fluoreto deve-se principalmente a emissões industriais e sua concentração varia com o tipo de atividade. Estima-se um valor de exposição abaixo de 1 $\mu\text{g/L}$, pouco significativo em relação à quantidade ingerida por meio da água e de alimentos. É válido mencionar que todos os alimentos possuem ao menos traços de fluoreto. Os vegetais possuem maiores concentrações devido, principalmente, à absorção da água do solo. Como relatado anteriormente alguns alimentos tais como peixes, certos vegetais e chá, possuem altas concentrações de fluoreto. Portanto, o uso da água fluoretada na preparação de alimentos pode dobrar a quantidade de fluoreto presente. Estima-se uma quantidade diária ingerida de 0,2 a 3,1 mg para adultos e 0,5 mg para crianças de 1 a 3 anos (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2007b).

Neste sentido, no cálculo da ingestão diária de flúor deve-se, também, levar em consideração o nível de flúor proveniente dos alimentos, que, em média, corresponde a 0,56mg diários. Portanto, para um indivíduo que ingere 2L de água por dia, considerando-se que os níveis de flúor ótimos variam de 1,0 a 1,2 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, o nível de flúor ingerido irá variar de 2,56 a 2,96 mg diariamente, dados representados na Tabela 6 (TRYLSTRUP et al, 1988 apud BANDINI; VILELA; MACÊDO, 2003).

Tabela 6 Cálculo da ingestão diária de F⁻, considerando-se um volume per capita de 2 L dia

Níveis de fluoreto na água de abastecimento (mg/L)	Ingestão de flúor através dos alimentos (mg/dia)	Ingestão de flúor através da água (mg/dia)	Total ingerido por dia (mg/dia)
1,0	0,56	2,0	2,56
1,2	0,56	2,4	2,96

Fonte: TRYLSTRUP et al, 1998 apud BANDINI; VILELA; MACÊDO, 2003

Atualmente, verifica-se que os indivíduos estão sendo expostos a várias fontes de fluoretos (dentifrícos, 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).

Villena et al. (1996) apud Cangussu et al. (2002), num estudo realizado com 104 marcas comerciais de água mineral, industrializadas no Brasil, descrevem que 7,7% das mesmas continham níveis acima de 1ppm de flúor. É necessário, nesse sentido, reforçar as ações de vigilância em saúde, como a redução do teor de flúor em alimentos infantis manufacturados; normatizar a obrigatoriedade de rótulos que apresentem as concentrações de flúor, e que essas sejam feitas de forma padronizada (LEVY, 1995; VILLENA et al., 1996 apud CANGUSSU et al., 2002) e ações de educação em saúde que possibilitem à população assimilar e interpretar as informações disponíveis (HOROWITZ, 1995 apud CANGUSSU et al., 2002).

Os fluoretos são uma forma iônica do flúor que possuem carga negativa, por isso combinam-se com íons positivos. No ser humano, maior parte dos fluoretos encontra-se presente nos tecidos calcificados (ossos e dentes), devido precisamente a sua grande afinidade com o cálcio (CENTERS FOR DISEASE CONTROL AND PREVENTION, 1999).

As investigações iniciais sobre a atuação dos fluoretos vinculavam o seu modo de ação com sua presença e concentração na água de abastecimento público. Acreditava-se que os seus efeitos benéficos estavam relacionados com a ação sistêmica, que fortalecia o esmalte dentário durante o seu desenvolvimento. Sabe-se, hoje, que a concentração constante de níveis apropriados de fluoretos na boca é o fator de maior efetividade, já que na presença de baixas

concentrações ele inibe a desmineralização e fomenta a remineralização do esmalte dentário (SILVA, 2003).

Após a colocação de qualquer quantidade de fluoreto na cavidade bucal sob a forma sistêmica, de imediato uma parte reage quimicamente com as estruturas dentais, a maior parte é ingerida e pequena quantidade é absorvida diretamente pela corrente sanguínea por meio da mucosa bucal. Durante o trajeto pelo trato gastrointestinal, outra porção de flúor atravessa as membranas celulares e alcança a corrente sanguínea, de onde se acumula nos ossos e nos dentes. Finalmente, o restante é excretado, principalmente pelos rins, fezes e suor (SILVA, 2003). O grau de assimilação do flúor nas diferentes partes dos ossos e dos dentes dependerá das quantidades ingeridas e absorvidas, e da duração da exposição aos fluoretos, da forma química, localização e atividade metabólica, bem como da idade do indivíduo (MURRAY, 1992).

Sobre o efeito tópico do flúor, ele ocorre de duas maneiras: primeiro pela manutenção da concentração de flúor na saliva, devido ao uso frequente de um método, como, por exemplo, o uso do dentifício fluoretado e, segundo, pela formação de produtos da reação do esmalte-dentina com o flúor, formando o mineral do tipo CaF_2 (fluoreto de cálcio), que é depositado na placa e na superfície do dente (CURY, 2001).

O fluoreto reduz a solubilidade da parte mineralizada do dente, tornando mais resistente à ação de bactérias e inibe processos enzimáticos que dissolvem a substância orgânica protéica e o material calcificante do dente. Constitui-se também em meio impróprio ao desenvolvimento de *lactobacillus acidophilus* (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2007b).

A fluorose ocorre quando os dentes são expostos a altas concentrações de fluoretos durante o seu período de formação. Geralmente, o aspecto clínico é de manchas brancas opacas, em dentes homólogos, até regiões amareladas ou castanhas nos casos de alterações mais graves (Figuras 4 e 5) (FEJERSKOV et al., 1994).



Figura 4 Fluorose dental devido ao excesso de flúor na água

Fonte: <<http://www.dentalpress.com.br/cms/wp-content/uploads/2009/10/fluorose.jpg>>



Figura 5 Fluorose dental devido ao excesso de flúor na água

Fonte: <<http://www.institutosmile.com.br/br/wp-content/uploads/2009/03/bebe1.jpg>>

Outro fator ambiental que também tem sido associado à maior incidência e gravidade da fluorose dentária é a altitude da localidade, pois indivíduos que moram em altitudes elevadas, de 1500 a 2000 metros acima do nível do mar, apresentam maior suscetibilidade aos efeitos tóxicos do flúor no esmalte dentário em desenvolvimento, porém esse fenômeno não está totalmente esclarecido (CURY, 2001; FEJERSKOV et al., 1994).

A figura 6 apresenta crianças que sofrem de fluorose óssea devido ao consumo de água com excesso de flúor.



Figura 6 Crianças que sofrem de fluorose incapacitante devido ao excesso de flúor na água

Fonte: MJENGERA; MKONGO, 2003

Embora muito tenha ainda que ser pesquisado, sabe-se que alguns processos industriais e agroindustriais levam a concentrações indesejáveis de flúor no meio ambiente. Entre eles

podem ser citados: fundições, cerâmicas, indústrias de fertilizantes, rações animais, abatedouros de animais, entre outros. A descarga de flúor na atmosfera pode levar a uma dispersão de duas dezenas de quilômetros e a uma concentração expressiva no solo, e, conseqüentemente nas águas subterrâneas (MIRLEAN, CASARTELLI e GARCIA, 2002).

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

Uma vez absorvido, o fluoreto é distribuído rapidamente pelo corpo humano, grande parte é retida nos ossos, enquanto que uma pequena parte é retida nos dentes. O fluoreto pode ser excretado pela urina e sua excreção é influenciada por uma série de fatores tais como o estado de saúde da pessoa e seu grau de exposição à esta substância (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2007b).

2.4 PROCESSOS DE DESFLUORETAÇÃO

Os processos de remoção de fluoretos das águas com alto teor do mesmo são normalmente denominados desfluoretação. Entretanto, também são encontradas na literatura outras denominações, tais como defluoretação, desfluoração ou, simplesmente, redução ou remoção de fluoretos.

Com base na natureza dos materiais, os processos ou alternativas de desfluoretação, podem ser agrupadas nas seguintes categorias: adsorção, troca iônica, precipitação, eletroquímica e membranas (MARIAPPAN, 2001).

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América, EPA (2003), ao rever as regulamentações básicas da água de beber, a respeito das tecnologias de tratamento de água, tendo em vista os contaminantes químicos, em 1986, informa que as melhores técnicas de desfluoretação, segundo a alta taxa de remoção de fluoretos, ampla aplicabilidade e compatibilidade com outros tratamentos complementares seriam: alumina ativada, osmose reversa e outras alternativas registradas em relatórios específicos elaborados no período de 1996 a 2002 considerados e inseridos nas regulamentações.

Thompson e MacGarvey (1953) observaram o uso de resinas trocadoras aniônicas fortemente básicas na forma de cloreto para a remoção de fluoreto.

Hindin et al. (1968) apud Charbell (1990) empregaram a osmose reversa para a remoção de íons fluoreto. Choi e Chen (1979), apud Charbell (1990), realizaram estudos de remoção do fluoreto em águas do mar, empregando bauxita e alumina ativada. Os autores constataram que tanto a bauxita quanto a alumina ativada, são excelentes para remoção de fluoretos de água de composição variada. A alumina ativada é mais eficaz do que a bauxita. Porém, a bauxita é de custo mais baixo que a alumina. A eficiência na remoção do fluoreto geralmente aumentava, quando se tinha concentração inicial de fluoreto reduzida.

Liuming et al. (1987) estudaram um método para a remoção do excesso de fluoreto, baseado na eletrólise usando um anodo de alumínio. A concentração de fluoreto diminuía na água bruta sem ocorrer alterações significativas no nível de concentração dos outros íons.

Alchera et al. (1989) informaram diferentes testes utilizados na remoção de íons fluoreto em águas para o abastecimento público: adsorção com carvão de osso; coagulação com sulfato de alumínio; adsorção com alumina ativada; abrandamento com cal e adsorção com uma longa série de materiais testados de forma individual e combinados. Os autores chegaram às seguintes conclusões: (i) O processo de troca iônica não é considerado viável para a remoção de íons fluoreto de águas para abastecimento público; (ii) Resinas aniônicas de base forte possuem a capacidade de remover íons fluoreto conjuntamente com todos os outros íons; o custo deste tratamento, porém, não é compatível com os recursos financeiros de uma pequena comunidade; (iii) O processo de osmose reversa, que emprega membranas semipermeáveis para separar sólidos dissolvidos da água, pode reduzir o teor de fluoretos; (iv) A coagulação do sulfato de alumínio é um processo de precipitação química, a qual ensaios experimentais demonstraram um consumo de cerca de 350 mg/L de sulfato de alumínio para se obter redução do teor de fluoretos de 3,5 mg/L para 1,0 mg/L. (v) O tratamento com cal somente se torna eficiente para teores elevados de fluoretos (20 mg/L); tratamento com magnésio resulta 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.

Para Karthikeyen e Sundarraj (1999) os métodos de desfluoretação são basicamente baseados em algum tipo de reação química com os íons fluoreto podendo haver troca iônica com ou sem precipitação e, métodos baseados em processos de adsorção.

Scheider e Tsutiya (2001) descrevem que os equipamentos que utilizam o método de eletrólise para a remoção de íons, começaram a ser comercializados na década de 60 e estão implantados, principalmente, nos Estados Unidos e Japão. O princípio básico de sua aplicação considera que os sais em solução tem um comportamento iônico e que esses íons são separados através de membranas eletrodialíticas sob o efeito de uma diferença de potencial.

Lokshin e Belikov (2003) estudaram a sorção de íons fluoreto, na água, por compostos de titânio. A possibilidade de purificação de águas residuais profundas, que contem flúor solúvel em água, com sulfatos oxotitanium (IV).

Atualmente, os processos mais populares para desfluoretação de água potável são a adsorção com alumina ativada, o carvão de osso animal, carvão ativado, outros adsorventes e a coagulação, utilizando sais de alumínio. A adsorção é efetiva na desfluoretação, mas seu funcionamento é complexo. A coagulação é efetiva na desfluoretação em equipamentos simples, sob condições adequadas, mas grandes quantidades de contaminantes, como SO_4^{2-} são introduzidos na água, especialmente quando a concentração de flúor é alta. Outros processos importantes para desfluoretação incluem eletrodialise, osmose inversa e nanofiltração. Estes processos de membranas são conhecidos por serem um meio eficaz para desfluoretação (ZUO et al., 2008).

O carvão ativado tanto de origem vegetal como de origem animal tem sido utilizado para a remoção de compostos orgânicos em água potável. Alguns estudos interessados com a remoção de ânions também foram relatados. Em pesquisa desenvolvida por Abe et al. (2004) as características de adsorção do íon fluoreto, para materiais carbonáceos, foram derivadas de isotermas de adsorção em diferentes temperaturas e em diferentes soluções de pH. O íon fluoreto foi adsorvido dentro de poros de materiais carbonáceos produzidos a partir da madeira. Quanto maior é a área de superfície específica, mais íons fluoreto são adsorvidos. O carvão de osso animal foi o mais efetivo adsorvente. Sua composição inclui fosfato de cálcio e carbonato de cálcio. Isto sugere que o íon fosfato no carvão de osso animal foi trocado com o íon fluoreto. A quantidade de íon fluoreto adsorvido pelo carvão de osso animal aumentou com o aumento da temperatura e diminuição do pH. Além disso, a quantidade de íon fluoreto

adsorvido pelo carvão de osso animal também se mostrou dependente da concentração de cloreto de sódio em solução, devido ao efeito "salting-out"². Portanto, o carvão de osso animal pode ser utilizado para remover íons fluoreto de água potável.

A eletrocoagulação e eletroflotação combinada foram os processos propostos para remover o fluoreto da água segundo Zuo et al. (2008). Sua eficácia foi investigada sob diferentes condições. Os resultados experimentais mostraram que o processo combinado poderia remover o fluoreto de forma eficaz. O tempo de retenção hidráulica total exigido foi somente 30 min. Após o tratamento, a concentração de flúor foi reduzida de 4,0-6,0 mg/L inicial para menor do que 1,0 mg/L. A variação do pH pode ser uma variável muito importante que afeta na remoção do flúor significativamente. A faixa de pH ideal é 6,0-7,0 a qual não só pode efetivar a desfluoração e ser alcançada, mas também nenhum reajuste de pH é necessário após o tratamento. Além disso, verificou-se que SO_4^{2-} teve efeito negativo; Ca^{2+} teve efeito positivo, enquanto o Cl^- teve pouco efeito sobre a remoção de flúor.

Velizarov, Crespo e Reis (2004) forneceram um panorama dos principais processos por membranas que podem ser utilizados para a remoção de ânions inorgânicos tóxicos em abastecimentos de água potável. Foi dada ênfase ao processo integrado de soluções, incluindo a questão de biorreatores emergentes por membranas. O uso de membranas é particularmente atrativo por separar íons entre líquidos de duas fases (fluxo de água purificado e concentrado) porque muitas das dificuldades associadas com precipitação, coagulação ou adsorção é a separação de fases que pode ser evitado. Portanto, tecnologias por membranas já são sucessivamente usadas em larga escala para remoção de ânions inorgânicos semelhantes como nitrato, fluoreto, espécies arsênicas etc. O desenvolvimento de membranas mais eficientes, através de projetos de custo efetivo de condições de operação, especialmente amplos prazos de operações sem ou com mínimo *fouling* em membrana inorgânica e ou biológica, e redução de consumo da energia específica são os requisitos de maiores desafios.

Os mecanismos estudados no presente trabalho foram: coagulação, separação por membranas e o processo combinado coagulação/membranas.

² Observa-se quando a presença de um sal em solução diminui a solubilidade dos compostos na fase aquosa, promovendo a sua passagem para a fase de vapor.

2.4.1 Coagulação

Segundo Kawamura (2000), a coagulação é definida como a desestabilização das cargas superficiais das partículas coloidais e em suspensão, incluindo bactérias e vírus, por meio da adição de um coagulante. Esse processo permite que impurezas de pequenas dimensões se combinem formando agregados maiores, que são mais facilmente removidos em processos de separação sólido-líquido, como a sedimentação ou filtração.

Para Al-Malack; Abuzaid; El-Mubarak (1999), coagulação é o processo de neutralização das cargas negativas das partículas, o que possibilita que as mesmas se aproximem umas das outras. Ocorre assim a aglomeração em partículas maiores, que, por sua vez, apresentam maior velocidade de sedimentação.

De acordo com 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.

Em uma interpretação mais atual de Di Bernardo e Dantas (2005), a 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 micelas 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.

Os coagulantes mais utilizados são sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), cloreto férrico (FeCl_3), sulfato ferroso (FeSO_4), sulfato férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), cloreto de polialumínio ($\text{Al}(\text{OH})_x(\text{Cl})_y$) e 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 afluyente. 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).

Entretanto, tem-se verificado que o homem está buscando na biodiversidade dos recursos naturais, um coagulante natural, biodegradável, que apresente baixa toxicidade e seja de uso simples, barato e de fácil obtenção e aplicação.

Neste contexto, os coagulantes naturais apresentam-se como uma alternativa viável. Tal fato explica o porquê de vários países estarem pesquisando a utilização de inúmeras plantas como coagulantes naturais.

2.4.1.1 Mecanismo de Coagulação

Numa visão mais atualizada sobre o mecanismo de coagulação, considera-se a coagulação como resultado da ação de quatro mecanismos: compressão da camada difusa, adsorção e neutralização, varredura e adsorção e formação de ponte.

Compressão da Camada Difusa

Desde o final do século XIX um sistema coloidal pode ser desestabilizado pela adição de íons de cargas contrárias à das partículas coloidais. Schulze e Hardy por volta de 1900, utilizando a teoria desenvolvida por Derjaguin, Landau, Verney e Overbeek – DLVO mostraram que a desestabilização de um colóide por um eletrólito indiferente, ocorre devido às interações eletrostáticas: íons de mesma carga são repelidos e de carga contrária são atraídos pelos colóides. Quanto maior a carga dos íons positivos menor a quantidade requerida para a coagulação (DI BERNARDO, 1993 apud KONRADT-MORAES, 2009).

A introdução de um eletrólito indiferente num sistema coloidal irá causar um aumento da densidade de cargas na camada difusa e diminuir a esfera de influência das partículas, ocorrendo a coagulação por compressão da camada difusa (KONRADT-MORAES, 2009).

Concentrações elevadas de íons positivos e negativos (força iônica grande) na água acarretam um acréscimo do número de íons na camada difusa que, para manter-se eletricamente neutra, necessariamente, tem seu volume reduzido (diminuição da espessura), de modo que as forças de van der Waals sejam dominantes, eliminando a estabilização eletrostática (KONRADT-MORAES, 2009).

Um exemplo típico desse mecanismo ocorre quando águas doces com força iônica pequena misturam-se às águas do mar, promovendo a formação de depósitos nas desembocaduras (KONRADT-MORAES, 2009).

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 carga 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 apud KONRADT-MORAES, 2009).

Varredura

Dependendo da quantidade adicionada de coagulante, do pH da mistura e da concentração de alguns tipos de íons na água, poderá ocorrer a formação de precipitados do tipo $\text{Al}(\text{OH})_3$ ou $\text{Fe}(\text{OH})_3$. As partículas coloidais são envolvidas pelos precipitados e, como este mecanismo não depende da neutralização da carga dos colóides, a condição ótima da coagulação pode não corresponder àquela em que é mínimo o Potencial Zeta (KONRADT-MORAES, 2009).

O mecanismo da varredura é intensivamente utilizado nas estações de tratamento 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, 1993 apud KONRADT-MORAES, 2009).

Adsorção e Formação de Pontes

Existe uma variedade significativa de compostos sintéticos e naturais caracterizados por grandes cadeias moleculares, que gozam da propriedade de apresentar sítios ionizáveis ao longo da cadeia, e de atuar como coagulante (KONRADT-MORAES, 2009).

Os polímeros podem ser caracterizados como catiônicos, apresentam sítios ionizáveis positivos; como aniônicos, quando apresentam sítios ionizáveis negativos e não iônicos, quando não apresentam sítios ionizáveis. Há também polímeros anfotéricos que apresentam sítios ionizáveis negativos e positivos (DI BERNARDO, 1993 apud KONRADT-MORAES, 2009).

2.4.2 Coagulantes Naturais

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 podem ser utilizados sem a aplicação de um 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 desagradáveis e odores ruins, caso essa matéria orgânica não seja eliminada durante as fases da coagulação/floculação, sedimentação e desinfecção (SILVA, 2005).

Como a pesquisa sobre a utilização de coagulantes naturais para remoção de flúor é recente, estudar diferentes coagulantes e condições de processo é bastante relevante.

Neste sentido, no presente estudo, foram testados três tipos de coagulantes naturais (*Moringa oleifera*, quitosana e tanfloc), a fim de determinar seus potenciais no processo de retirada de flúor em águas subterrâneas com excesso do mesmo.

2.4.2.1 *Moringa oleifera*

A *Moringa oleifera* é uma árvore nativa do norte da Índia que agora é amplamente cultivada ao longo dos trópicos, e cresce rapidamente da semente ou enxertos, mesmo em solos pobres. Não necessita de muito cuidado e pode sobreviver a 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 usado para lubrificar relógios e outras maquinarias delicadas. É também usada na fabricação de perfumes e no tratamento químico da água. No Brasil, a *Moringa oleifera* é conhecida no Estado do Maranhão desde 1950. Atualmente, a cultura da Moringa vem sendo difundida em todo o semi-árido nordestino, devido à sua utilização no tratamento de água para uso doméstico (GALLÃO et al, 2006).

Tal planta pertence à família Moringaceae que é composta por apenas um gênero (*Moringa*) e quatorze espécies conhecidas. As sementes possuem polissacarídeos com forte poder aglutinante, o que permite o uso das sementes pulverizadas no tratamento de água por floculação e sedimentação (OKUDA, 2001).

De acordo com Bezerra et al. (2004), entre outros pesquisadores, o tegumento e cotilédones de suas sementes podem ser utilizados no tratamento de água para consumo humano.

No Brasil, além de pesquisada como coagulante natural para o tratamento de águas, há também um esforço no sentido de difundí-la como hortaliça rica em vitamina A, já que a quantidade desta vitamina encontrada nas folhas é superior à quantidade encontrada em brócolis, cenoura, couve, espinafre e alface, por exemplo (BEZERRA et al., 2004).

A planta *Moringa oleífera* 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. Comparada com o alumínio, as sementes de *Moringa oleífera* não alteraram significativamente o pH e a alcalinidade da água após o tratamento e não causam problemas de corrosão (NDABIGENGESERE et al., 1995).

Segundo Ndabigengesere e Narasiah (1996 apud GALÃO, 2006), as sementes de *Moringa oleífera* são uma alternativa viável de agente coagulante em substituição aos sais de alumínio, que são utilizados no tratamento de água em todo o mundo.

As sementes são ricas em proteínas (33,9%) e lipídeos (37,2%), requerendo estudos direcionados à sua exploração comercial (BEZERRA et al., 2004).

Neste sentido, a semente de *Moringa oleífera* foi um dos objetivos de estudo, no que diz respeito a sua capacidade de remover o flúor de águas subterrâneas com excesso do mesmo.

Segue uma foto ilustrativa da árvore da *Moringa oleífera* na Figura 7.



Figura 7 Árvore da *Moringa oleifera*

Fonte: <<http://www.feagri.unicamp.br/moringa/mvc-001f.jpg>>

Nas Figuras 8 e 9 seguem fotos ilustrativas da vagem e sementes com e sem casca da *Moringa oleifera*.



Figura 8 Sementes de *Moringa oleifera* com e sem casca



Figura 9 Vagens de sementes de *Moringa oleifera*

2.4.2.2 Quitosana

A quitosana é um polissacarídeo derivado da quitina, um dos mais abundantes materiais orgânicos naturais, sendo superado apenas pela celulose na quantidade produzida anualmente por biossíntese. Trata-se de um importante componente do exoesqueleto de animais, especialmente crustáceos, moluscos e insetos. É também o principal polímero fibrilar constituinte da parede celular de alguns fungos (KHOR e LIM, 2003).

A quitosana é obtida por uma reação de hidrólise alcalina, resultando assim num biopolímero constituído predominantemente de β -(1-4)-2-desoxi-glicose, apresentando em sua cadeia aproximadamente 70-90% de grau de desacetilação (FURLAN, 1997). A Figura 11 mostra a estrutura da quitosana.

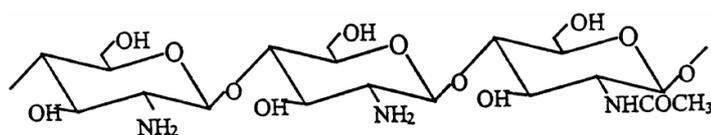


Figura 10 Estrutura da Quitosana

Fonte: KUMAR, 2000

As propriedades físico-químicas são função do grau médio de acetilação e da massa molecular média. Várias aplicações da quitosana foram propostas na literatura, tratamento de águas, produção de cosméticos, drogas e medicamentos, aditivos alimentícios, membranas semipermeáveis e no desenvolvimento de biomateriais (SANTOS et al., 2003). Na indústria farmacêutica como agente cicatrizante, usada no controle de colesterol, como aditivo de medicamentos; utilizada na nutrição animal; em embalagem biodegradável para alimentos (KUMAR, 2000).

Durante o processamento do camarão, na etapa de descasque, são geradas grandes quantidades de resíduo sólido, tendo em vista que cabeça e cascas do animal correspondem a aproximadamente 40% de seu peso total (GILDBERG e STENBERG, 2001). Este resíduo é em geral clandestinamente enterrado ou jogado no mar ou em rios, causando problemas ambientais, principalmente em países que são grandes produtores de camarão, onde não há rigor na fiscalização ambiental. Tendo em vista que tal resíduo é constituído por quitina, proteínas, carbonato de cálcio e pigmentos, tem havido grande interesse em seu

reaproveitamento, buscando alternativas à sua disposição final, com vistas ao desenvolvimento de produtos de valor agregado (ZAKARIA; HALL; SHAMA, 1998).

Devido às características de biodegradabilidade, biocompatibilidade e hidrofiliidade, além do fato de que provém de um recurso natural renovável e abundante, a quitosana tem sido largamente utilizada em estudos com vista ao tratamento de água e de efluentes, sendo empregada como agente quelante de metais, como coagulante/floculante, como adsorvente de corantes, ânions metálicos e outros (SCHMUHL; KRIEG; KEIZER, 2001).

A presença de grupos amino nas cadeias poliméricas permite que a quitosana atue como polieletrólito catiônico em $\text{pH} < 6,5$ e apresente uma alta densidade de cargas, que se adsorvem facilmente nas superfícies carregadas negativamente (KIMURA, 2001). Uma vez que a maioria das impurezas coloidais na água carrega cargas negativas, coagulantes catiônicos são geralmente usados para o tratamento de água e efluentes industriais. Como a quitosana, em pH apropriado é um polycation, seu acoplamento a outras estruturas de carga contrária, pode permitir aplicações no tratamento de água. Pode ser utilizada, ainda, para aumentar a ação de coagulantes inorgânicos como sulfato de alumínio, e atuar como polieletrólito auxiliar, resultando no abaixamento da dose de cada composto (SPINELLI, 2001).

A maior vantagem que a quitosana oferece é ser biodegradável, gerar um lodo orgânico, fácil de tratar e que pode ser levado a um aterro sanitário comum (MCLACHLAN, 1995). Uma desvantagem é seu custo elevado. Em contrapartida, pequenas doses de quitosana são necessárias em relação a outros coagulantes sintéticos (SPINELLI, 2001).

Portanto, a quitosana também foi objetivo de estudo, no que diz respeito a sua capacidade de remover o flúor em águas subterrâneas com excesso do mesmo.

2.4.2.3 Tanfloc

Segundo Barradas (2004), nos últimos 25 anos, a indústria nacional interessou-se não só pela idéia como efetivamente investiram na pesquisa e desenvolvimento de produtos floculantes orgânicos biodegradáveis de origem vegetal. Alguns floculantes orgânicos biodegradáveis de origem vegetal, a base de tanino, são industrializados e comercializados

para a clarificação de água com resultados comprovadamente eficientes tanto como floculante primário tanto como auxiliar de floculação.

O Tanfloc é um polímero orgânico catiônico de baixa massa molar, solúvel em água fria e comercializado na forma líquida ou sólida. Tal polímero provém de taninos naturais, sendo muito utilizado para o tratamento de efluentes e águas de abastecimento (DIAS et al., 2005).

Pizzi (1993), afirma que taninos são compostos de unidades monoméricas flavonóides (polifenólicos) polimerizados em vários graus de concentração. Eles podem ser classificados como hidrolisáveis e condensados, sendo o último dotado de grande poder de ligação.

Segundo Trugilho et al. (1997), os taninos naturais são, por definição, substâncias que possuem capacidade de associar-se e combinar-se com proteínas e com certos polióis, atuando como agentes coagulantes naturais.

Os taninos são moléculas fenólicas encontradas nas formas de monômeros, oligômeros ou polímeros, que possuem a capacidade de formar complexos com proteínas e outras macromoléculas e minerais. Estes compostos possuem várias aplicações, as quais incluem o curtimento de peles animais e no tratamento de esgotos e de águas destinadas ao consumo humano (TANAC, 2003 apud CASTRO-SILVA, 2004).

Os taninos pertencem a um grupo de compostos fenólicos provenientes do metabolismo secundário das plantas e estão associados com o mecanismo de defesa dos vegetais. Estes compostos são amplamente distribuídos nos vegetais (cascas, madeiras, raízes, folhas flores e frutos), sendo comuns nas espécies gimnospermas (coníferas) e angiospermas (folhosas). Entre as famílias que apresentam taninos destacam-se: Anacardiaceae, Leguminosae, Combretaceae, Pinaceae, Rhizophoraceae, Myrtaceae e Polinaceae (SIMÕES; FALKENBERG; SANTOS, 2003).

Segundo Browning (1963) os taninos ocorrem predominantemente na casca e cerne de espécies florestais, sendo que no lenho são encontrados em menor quantidade. Nas cascas de algumas espécies os taninos podem alcançar uma concentração acima de 40%. É o caso das espécies *Eucalyptus astringens* (Figura 11) e *Acacia mearnsii* De Wild (Figura 12) que apresentam altos teores de taninos, as quais são consideradas importantes fontes desses compostos.



Figura 11 *Eucalyptus astringens*

Fonte: <<http://florabase.calm.wa.gov.au/science/timage/17969ic1.jpg>>



Figura 12 Acácia Negra - *Acacia mearnsii* De Wild

Fonte: <http://www.arbolesornamentales.com/Acaciamelanoxydon.htm>

Os principais tipos de taninos são: Taninos Hidrolisáveis, Taninos condensados, Taninos complexos e Florotaninos.

O Tanfloc possui como vantagens mais significantes:

- Adsorção de metais dissolvidos na água, aglutinando-os por precipitação;

- eliminação ou diminuição da toxidez existente na água oriunda de fontes com cianofíceas ou bactérias clorofiladas;
- menor custo;
- uso de uma matéria-prima renovável;
- menor contribuição de ânions sulfatos ao efluente final;
- menor geração de massa de lodo;
- obtenção de um lodo orgânico (Não-Perigoso de acordo com a NBR 10.004) e com maior facilidade de eliminação (CRUZ et al, 2005; SILVA, 1999).

Esses fatores todos permitem concluir que a substituição do sulfato de alumínio pelo tanino catiônico contribui para um processo de tratamento mais limpo (CRUZ et al, 2005).

Na Figura 13 há uma representação da estrutura química do tanino utilizado para a produção do Tanfloc comercial.

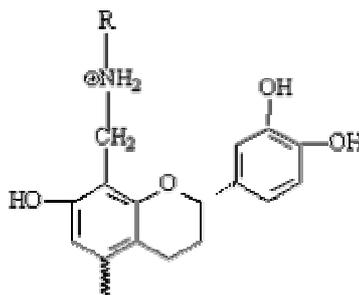


Figura 13 Estrutura química do Tanfloc (Tanato Quaternário de Amônio)

Fonte: <http://www.tratamentodeagua.com.br/R10/Biblioteca_Detalhe.aspx?codigo=89>

O tanfloc, representado pela Figura 14, foi outro coagulante natural estudado, mais especificamente em relação a sua capacidade de remover o flúor em águas subterrâneas com excesso do mesmo.



Figura 14 Tanfloc comercial utilizado nos ensaios

2.5 PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

Os processos de separação com membranas vem, cada vez mais, tornando-se importantes, como alternativa aos processos convencionais de separação nas indústrias químicas, farmacêuticas, biotecnológicas e de alimentos (PETRUS, 1997).

O avanço científico e tecnológico desses processos está vinculado a fatores como o menor consumo energético, em comparação aos processos de separação convencionais, flexibilidade operacional devido ao fato dos sistemas com membranas serem mais compactos e a obtenção de produtos finais de melhor qualidade.

Neste sentido, em consequência do avanço da tecnologia de processos com membranas, a ultrafiltração tem se difundido e superado a utilização do processo de evaporação a vácuo. A disponibilidade de uma grande variedade de membranas com corte de 2 a 300 KDa e de módulos (planos, tubulares, fibra oca) tem permitido a crescente difusão das técnicas de separação por membranas no ambiente industrial. Como não apresentam elevada seletividade, tem sido usadas em consórcio com técnicas mais seletivas ou nas etapas de concentração de solutos (LIMA et al., 2001).

O crescimento da demanda por água de alta qualidade destaca a necessidade de tratamentos capazes de remover todo tipo de contaminantes. Com o uso de ultrafiltração (UF) e microfiltração (MF) é possível produzir água de alta qualidade que pode ser usada ou reusada de diferentes (NGHIEM e SCHAFER, 2005).

Segundo Habert; Borges; Nobrega (2006), de maneira geral, membrana é uma barreira que separa duas fases e que restringe total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases (Figura 15).

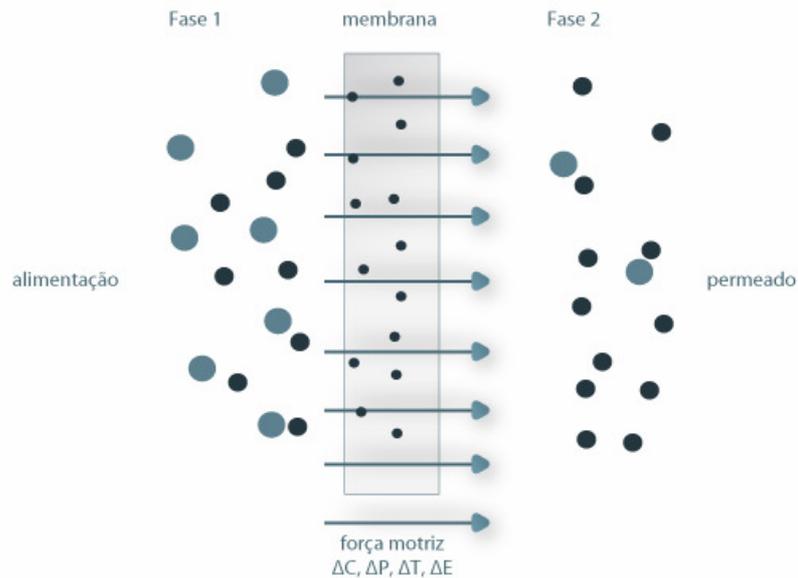


Figura 15 Representação esquemática de duas fases separadas por uma membrana

Fonte: Mulder (1991) adaptado

A Fase 1 é geralmente considerada a alimentação, enquanto que a Fase 2 é considerada, permeado. A separação ocorre devido à membrana ter capacidade de transportar um componente, a partir da mistura de alimentação, mais facilmente que qualquer outro(s) componente(s). É válido ressaltar que, em geral, uma membrana não é uma barreira semi-permeável perfeita ou ideal (MULDER, 1991).

O transporte de uma espécie química através da membrana ocorre através de uma força motriz que age sobre a mesma e que no caso de processos comerciais de separação com membranas é dado pelo gradiente de potencial elétrico e/ou químico. Este último pode ser expresso apenas em termos do gradiente de pressão e de concentração, pois os processos com membranas são em geral isotérmicos.

Uma das principais características dos processos de separação com membranas é que eles podem ser operados com fluxo normal/convencional (*dead-end filtration*) ou com fluxo tangencial (*cross-flow filtration*) como apresentado nas Figuras 16 e 17. Quando se tratar do solvente puro e sem interação com o material da membrana, o fluxo permeado, para uma dada pressão de operação, deve ser constante com o tempo para os dois modos de operação.

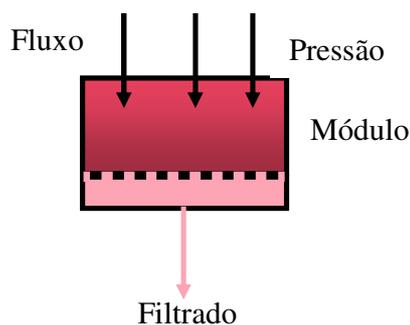


Figura 16 Filtração Convencional ou *dead-end filtration*

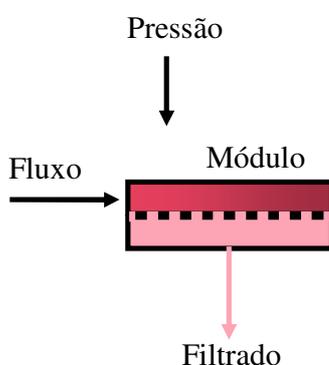


Figura 17 Filtração Tangencial ou *cross-flow filtration*

Na filtração normal ou convencional a solução de alimentação e a pressão, fluem perpendicularmente à superfície de membrana. Neste sentido, as partículas de maior diâmetro não atravessam a membrana e se acumulam na sua superfície da mesma, característica que demonstra uma desvantagem operacional. Em contrapartida, na filtração tangencial a solução de alimentação flui paralelamente ou tangencialmente à membrana e perpendicularmente à pressão. Tal projeto permite o escoamento de grandes volumes de fluido. Pois, nesse tipo de escoamento, a altas velocidades, há o efeito de arrastar os sólidos que tendem a se acumular sobre a superfície da membrana, o que promove uma autolimpeza na superfície da membrana. Tal característica promove um menor acúmulo de material retido sobre a superfície da membrana e, conseqüentemente, menor tendência ao entupimento. Com isto, há uma produção mantida em níveis acima dos que são possíveis na filtração convencional.

Portanto, neste caso, o fluxo de permeado pode permanecer constante com o tempo, mas em um valor menor do que o obtido com o solvente puro, na mesma pressão de operação, uma vez que o aumento da concentração das espécies retidas próximo à superfície da

membrana provoca uma resistência adicional a transferência de massa do solvente. O aumento da concentração das espécies retidas próximo à superfície da membrana continua presente, mas seu efeito pode ser minimizado, em particular, alterando-se a hidrodinâmica do escoamento da corrente de alimentação.

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

Devido a seletividade do processo, independente da operação ser do tipo filtração frontal ou tangencial, sempre haverá aumento da concentração das espécies retidas próximo à superfície da membrana quando se percola uma solução com solutos de baixa massa molar ou macromoléculas utilizando-se processos de separação com membranas. O fato de a concentração do soluto próximo à superfície da membrana ser maior do que no seio da solução, provoca um movimento difusivo deste soluto no sentido de retornar ao seio da solução. No caso da filtração tipo frontal, mesmo havendo este retorno de soluto pelo mecanismo difusivo, a tendência predominante é o aumento da concentração de soluto na região próxima à membrana e o processo será transiente. Por outro lado, se o sistema é operado em fluxo cruzado é possível obter um equilíbrio entre quantidade de soluto que é transportado em direção à membrana, arrastado pelo fluxo de solvente que permeia a membrana, e a quantidade de soluto se difunde da região próxima à superfície da membrana em direção ao seio da solução. O resultado deste equilíbrio é um perfil de concentração de soluto, próximo a membrana, independente do tempo, o que possibilita o sistema ser operado em condições de regime estabelecido de transferência de massa, ou seja, fluxo permeado constante. Este fenômeno é conhecido como polarização de concentração e é inerente a qualquer processo de transporte seletivo. Nas operações em fluxo cruzado a polarização de concentração se estabelece rapidamente, em minutos. A polarização também provoca uma resistência adicional à transferência de massa do solvente através da membrana, com conseqüente queda no fluxo permeado relativa ao fluxo de solvente puro obtido na mesma pressão (HABERT; BORGES, NOBREGA, 2006).

A polarização da concentração é fortemente afetada pelas condições de escoamento da

corrente de alimentação, quantificadas pelo número de Reynolds. À medida que se aumenta a velocidade tangencial da alimentação, a espessura, δ , da região polarizada, irá diminuir. Como consequência, o nível de polarização diminui e o fluxo permeado aumenta (HABERT; BORGES, NOBREGA, 2006).

Nos processos de separação por membranas, particularmente naqueles que utilizam membranas porosas, mesmo como operação em escoamento tangencial, é comum observar uma queda contínua do fluxo permeado com o tempo, indicando que outros fenômenos, além da polarização de concentração, devem estar presentes durante o processamento. Este fenômeno transiente normalmente é acompanhado por um decréscimo na rejeição do soluto. Ressalta-se que nas operações em escoamento tangencial, em princípio, a polarização de concentração se estabiliza nos instantes iniciais do processamento. Entretanto, a estabilização do fluxo permeado, se chegar a ocorrer, pode demorar minutos, horas ou dias. Esta variação continuada do fluxo de permeado com o tempo é atribuída a possíveis alterações na membrana provocada pelas espécies presentes em solução processada denominada *fouling* (HABERT; BORGES, NOBREGA, 2006).

É válido ressaltar que o fenômeno de polarização de concentração é reversível. Já o fenômeno de incrustação (*fouling*) é parcial ou totalmente irreversível.

A morfologia da membrana e a natureza do material que a constitui são algumas das características que vão definir o tipo de aplicação e a eficiência na separação. Do ponto de vista morfológico as membranas podem ser classificadas em duas grandes categorias: densas e porosas. As membranas são consideradas densas quando o transporte dos componentes envolve uma etapa de dissolução e difusão através do material que constitui a membrana. A membrana é considerada porosa quando o transporte dos permeantes ocorre preferencialmente em uma fase fluida contínua, que preenche os poros da membrana (DI LUCCIO, 1997).

Quando a membrana apresenta as duas morfologias, uma parte densa e uma parte porosa, é necessário considerar o tipo de transporte predominante e a característica de sua seção transversal. Desta forma, quando uma membrana possui uma fina camada densa sustentada por uma estrutura porosa, também pode ser considerada como uma membrana densa, pois o principal mecanismo envolvido na separação dos componentes permeantes envolve a dissolução e difusão no material dessa fina camada superficial da membrana. Por outro lado, a variação na densidade ao longo da seção transversal da membrana pode ser

descrita como assimétrica ou, de modo mais geral, anisotrópica. Então, no caso considerado, a membrana é descrita como uma membrana anisotrópica densa (DI LUCCIO, 1997).

As membranas sintéticas comerciais são produzidas a partir de duas classes distintas de material: os polímeros, na sua grande maioria materiais orgânicos, e os inorgânicos, como metais e cerâmicos. Normalmente as membranas de natureza orgânica apresentam menor custo de produção do que as inorgânicas. No entanto, as inorgânicas apresentam uma maior vida útil e permitem limpezas mais eficientes. O presente trabalho utilizou membranas inorgânicas ou de cerâmica.

Tal processo atingiu o *status* de processo comercial devido a uma série de vantagens inerentes a esta tecnologia, tais como: economia de energia, seletividade, separação de compostos termolábeis, simplicidade de operação e escalonamento (HABERT; BORGES, NOBREGA, 2006). Além de obtenção de produtos finais de melhor qualidade.

Neste sentido, o processo de separação com membranas também foi um dos objetivos de estudo, no que diz respeito a sua capacidade de remover o flúor da água, seja no processo individual, como sequencial.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

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

Foram realizados ensaios a fim de avaliar o potencial de remoção do flúor, em águas com excesso do mesmo, preparadas em diferentes concentrações, utilizando diferentes coagulantes naturais (*Moringa oleifera*, quitosana e tanfloc), processo de separação por membranas e processo combinado – coagulante/membrana, visando encontrar o processo mais eficiente para tal fim.

As águas preparadas com excesso de flúor visaram simular águas subterrâneas com tais problemas. Vale citar que, neste estudo, trabalhou-se com águas fluoradas de concentrações que variaram de 3 mg F/L a 10 mg F/L.

Num segundo momento, fez-se necessário também analisar os fluxos para as diferentes membranas e condições utilizadas, no caso, do processo combinado, além disso, variação de cor e turbidez, com intuito de verificar, a partir destes parâmetros, qual o processo mais indicado.

Portanto, foi avaliada a porcentagem de remoção do flúor, após os diferentes tratamentos propostos, bem como, os parâmetros de cor e turbidez, no caso dos processos combinados, com a finalidade de verificar se tais parâmetros se enquadram na legislação vigente, determinada pela Portaria nº 518 de 25 de março de 2004 do Ministério da Saúde (MS), responsável pela vigilância da qualidade da água para o consumo humano e seu padrão de potabilidade.

3.1 PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA FLUORADA

Inicialmente preparou-se uma solução estoque padrão de 1g F/L e utilizou-se, da mesma, para buscar as concentrações iniciais desejadas, a partir da diluição apropriada. A solução estoque foi conservada em geladeira. O sal utilizado para fluorar a água foi o fluossilicato de sódio (Na_2SiF_6) e a água utilizada foi de osmose reversa ou destilada.

Depois de preparada a solução de concentração inicial de interesse, antes de iniciar os ensaios, era feito a leitura de fluoreto, utilizando o método spadns, em espectrofotômetro.

3.1.1 Método spadns

O método colorimétrico SPANDS é baseado na reação entre o fluoreto e o corante zircônio (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 1995). No método colorimétrico com uso de reagentes zirconil – SPADNS, o íon fluoreto, presente na amostra reage com o íon zircônio ligado ao composto orgânico Spadns [ácido – 1,8 dihidroxi – 2 – (4 – sulfafenilazo) naftalino – 3,6 – disulfônico, sal dissódico]. O fluoreto reage com o zircônio complexado pelo SPADNS e forma um outro complexo incolor de (ZrF_6^{-2}), fazendo um efeito clareador da solução vermelha escura (POHLING, 2009).

Portanto, se a quantidade de fluoreto aumenta, a cor produzida transforma-se progressivamente mais clara (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 1995). A diminuição da intensidade da coloração da solução permite a determinação exata da concentração do fluoreto espectrofotometricamente em 570nm. A reação é instantânea, e a sensibilidade é de 0,05 a 1,4mg F/L (POHLING, 2009).

Apesar da curta faixa analítica de variação do método SPADNS, a opção de executar este projeto por este método se deu em função do resultado ser instantâneo, permitindo leitura imediata e baixo custo, uma vez que o equipamento de leitura necessário é de uso não específico. Portanto, faz parte dos equipamentos de rotina do laboratório. Neste sentido, não foi necessária a aquisição de equipamentos.

Inicialmente utilizam-se 10 mL de água de osmose reversa ou destilada; 4 gotas da solução Arsenito de Sódio (afim de remover o cloro residual caso a amostra contenha); 2 mL da solução Zircônio-Spadns; mistura-se bem e zera-se o aparelho. Em seguida, utiliza-se 10 mL da amostra de interesse, 4 gotas da solução Arsenito de sódio; 2 mL da solução Zircônio-Spadns, mistura-se bem e se faz a leitura. Caso a leitura se encontre além da faixa da curva padrão, repete-se o processo usando a amostra diluída.

As soluções Zircônio-Spadns e Arsenito de Sódio, utilizadas neste método, foram fornecidas pela Sanepar-Maringá.

3.2 PREPARO DOS EXTRATOS DE SEMENTE DE *MORINGA OLEIFERA*

Foram preparados diferentes extratos de semente de *Moringa oleifera*, denominados extrato bruto com polpa de semente; extrato bruto com semente completa e extrato filtrado, com intuito de verificar a diferença na eficiência de remoção.

3.2.1 Extrato filtrado de semente de *Moringa oleifera*

Os extratos filtrados de semente de *Moringa oleifera* foram preparados em concentrações variadas (5, 10, 25 e 50 g/L). Para cada concentração retiraram-se as cascas das sementes de *Moringa oleifera*, pesou-se a quantidade de interesse (5, 10, 25 e 50 g) de polpa de semente da *Moringa oleifera*; completou-se o volume para 1L de água de osmose reversa ou destilada, misturou-se, submeteu-se tal solução em um agitador por 30 minutos, em seguida filtrou-se à vácuo. Tal filtrado foi denominado extrato filtrado e utilizado nos ensaios.

Foram utilizados os diferentes extratos filtrados, inclusive depois de dias armazenados em geladeira, afim de verificar sua potencialidade para retirar o flúor, depois de armazenado, já que estudos demonstraram que o armazenamento dessa solução por alguns dias, no caso dos processos coagulação/floculação utilizados para tratamento de águas superficiais, pode ocasionar perda de eficiência.

3.2.2 Extrato bruto com polpa de semente de *Moringa oleifera*

Os extratos brutos com polpa de semente de *Moringa oleifera* foram preparados na concentração de 50 g/L, melhor concentração de tratamento no processo de coagulação. Retiraram-se as cascas das sementes de *Moringa oleifera*, pesaram-se 50 g de polpa de semente da *Moringa oleifera*; completou-se o volume para 1L de água de osmose reversa ou

destilada, misturou-se e submeteu-se tal solução em um agitador por 30 minutos. A solução resultante foi utilizada nos ensaios. Tal solução foi denominada extrato bruto com polpa de semente, pois não foi submetida a filtração a vácuo.

3.2.3 Extrato bruto com semente de *Moringa oleifera* completa

Os extratos brutos com semente completa de *Moringa oleifera* foram, da mesma forma, preparados na concentração de 50 g/L. Os quais pesaram-se 50 g de semente da *Moringa oleifera*, inclusive a casca; completou-se o volume para 1L de água de osmose reversa ou destilada, misturou-se, submeteu-se à agitação por 30 minutos e a solução resultante foi utilizada nos ensaios e denominada extrato bruto com semente completa.

3.3 PREPARO DA SOLUÇÃO DE QUITOSANA

Utilizou-se quitosana comercial polymar 1% m/v como solução mãe e a partir das diluições apropriadas utilizaram-se soluções de quitosana 10% e 50%.

3.4 PREPARO DA SOLUÇÃO DE TANFLOC

Utilizou-se tanfloc comercial nas concentrações de 5g/L e 25g/L, a partir das diluições apropriadas.

3.5 PROCESSO DE COAGULAÇÃO

Os ensaios de coagulação foram realizados em aparelho “Jar test” - Nova Ética – modelo 218 LDB (Figura 18). O aparelho possui seis provas, com regulador digital de rotação das hastes misturadoras, adição simultânea de reagentes e coletor de amostras.

Para a realização dos ensaios de coagulação as condições utilizadas foram: gradiente de mistura rápida (GMR) de $133 \text{ (segundos)}^{-1}$, tempo de mistura rápida (TMR) de 5 minutos.



Figura 18 Aparelho “Jar test” utilizado nos ensaios em escala de bancada

3.5.1 Coagulante utilizado semente de *Moringa oleifera*

Adiciona-se 10 mL de extrato filtrado de semente de *Moringa oleifera* de concentrações diferentes (5 g/L, 10 g/L, 25 g/L e 50 g/L) em 200 mL de água fluorada em excesso em diferentes concentrações iniciais (3mg F/L, 5mg F/L, 7mg F/L e 10mg F/L).

3.5.2 Coagulante utilizado quitosana

Adicionam-se volumes variados de quitosana 10 e 50% (0,34 mL; 0,68 mL e 1,36 mL) em 1000 mL de solução de interesse, de concentrações iniciais diferentes (3mg F/L, 5mg F/L, 7mg F/L e 10mg F/L).

3.5.3 Coagulante utilizado Tanfloc

Adicionam-se volumes variados de tanfloc (50 mL; 100 mL e 200 mL) de concentrações diferentes (5 g/L e 25 g/L) em 1000 mL de solução de interesse, de concentrações iniciais diferentes (3mg F/L, 5mg F/L, 7mg F/L e 10mg F/L).

3.6 COR

Para a leitura da cor foi utilizado um espectrofotômetro HACH DR 2010, pelo programa 120, com comprimento de onda de 455 nm, por comparação visual com padrão de cobalto-platina, segundo procedimento recomendado pelo Standard Methods (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 1995). Utilizou-se a amostra sem prévia preparação para a determinação de cor. O resultado da cor é expressa em (units PtCO).

3.7 TURBIDEZ

A determinação da turbidez foi realizada em turbidímetro portátil HACH – modelo 2100P, segundo procedimento recomendado pelo Standard Methods (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 1995). O resultado da turbidez é expresso em UT (Unidade de turbidez).

3.8 PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

Nos ensaios com membranas foram utilizadas membranas de 0,005 μ m; 0,45 μ m; 4KDa e 5KDa e diferentes condições de operação - pressões de 1, 2, 3 e 4 bar; temperaturas de 25 e 36 °C.

Os ensaios consistiram em submeter 10 L de solução de interesse na concentração inicial de 10 mg F/L, no módulo de ultrafiltração sob diferentes condições.

Tais ensaios foram realizados em uma unidade de microultrafiltração NETZSCH (Figura 19), pelo princípio da filtração tangencial, na qual era possível adaptar os diferentes tipos de membrana para a filtragem com a troca do suporte da membrana (1).



Figura 19 Unidade Experimental de Micro-ultrafiltração

O módulo de filtração utilizado é de aço inox, com membranas cerâmicas de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$. 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 ± 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 pela mangueira (7).

Inicialmente foram realizados ensaios de filtração com água pura, sendo utilizada água de osmose reversa. Foram coletadas massas de permeado em tempos pré-determinados, por intervalos de tempos conhecidos, e os fluxos calculados a partir da Equação 1.

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

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

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

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

O “fouling” ou entupimento foi calculado de acordo com a Equação 2:

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

Em que, f_f é o fluxo com água após os enxágues depois do experimento; f_i é o fluxo de água da membrana limpa.

Após cada ensaio a membrana utilizada no processo foi submetida a limpeza.

3.8.1 Limpeza da Membrana

Para a limpeza das membranas, foram utilizadas soluções de lavagem de hidróxido de sódio e ácido cítrico 1 % m/v. As membranas foram colocadas em provetas de 250 mL. Tais provetas eram inseridas em um aparelho de ultra-som e, no interior das provetas, junto às membranas, eram colocadas as soluções de lavagens (KONRADT-MORAES, 2009).

Inicialmente utilizavam-se as soluções de hidróxido de sódio, para remoção da matéria orgânica, com 8 banhos de 10 minutos cada um, em aproximadamente 65 °C. Posteriormente, o pH da membrana era estabilizado próximo da neutralidade, com vários banhos consecutivos de água de osmose reversa, cada um deles com duração de 10 minutos. A próxima etapa foi a

lavagem com ácido cítrico, realizada da mesma forma que com a base, para remoção da matéria inorgânica (KONRADT-MORAES, 2009).

Após o término dos banhos com solução ácida, o pH da membrana era novamente estabilizado com banhos consecutivos com água de osmose inversa (KONRADT-MORAES, 2009).

Depois de limpas, as membranas eram guardadas em água purificada pelo processo e osmose inversa, com algumas gotas de hipoclorito de sódio (KONRADT-MORAES, 2009).

3.9 PROCESSO COMBINADO – COAGULAÇÃO/MEMBRANAS

Os ensaios combinados consistiram em submeter às águas fluoradas em excesso na concentração inicial de 10 mg F/L, a um tratamento prévio com diferentes extratos de semente de *Moringa oleifera*. Na melhor concentração de tratamento encontrada no processo de coagulação, seguido de passagem no módulo de ultrafiltração, utilizando diferentes membranas e as melhores condições do processo de separação por membranas.

O tratamento prévio foi feito no reservatório do módulo de ultrafiltração, com a bomba de recirculação ligada por um tempo de 5 minutos.

Foram preparados extratos do tipo bruto com polpa de semente, bruto com semente completa e filtrado, na concentração de 50 g/L. O modo de preparação dos extratos foi descrito nos itens 3.2.1; 3.2.2 e 3.2.3.

Foram utilizadas diferentes porosidades de membranas (0,005 µm; 0,45 µm; 4 KDa e 5 KDa) e diferentes condições de operação (pressões de 1 bar e 2 bar e temperatura de 25 °C).

3.10 AVALIAÇÃO DO MECANISMO DE AÇÃO DO COAGULANTE NATURAL *MORINGA OLEIFERA*

Com intuito de verificar o mecanismo de ação do extrato de semente de *Moringa oleifera*, fez-se uma análise do extrato filtrado de semente de *Moringa*, da água fluorada em

excesso e da solução após tratamento com extrato filtrado de semente de Moringa, em microscópio de varredura (Figura 20).



Figura 20 Microscópio de varredura Leo modelo 1450 VP

O microscópio de varredura só permite análises de amostras desidratadas, então, depois do ensaio de coagulação em “jar test”, conforme metodologia citada no item 3.5.1, as amostras de interesse foram submetidas no processo de liofilização, com intuito de desidratá-las antes de submetê-las no microscópio de varredura.

O liofilizador utilizado foi Christ modelo Alpha 1-4 LD à vácuo (Figura 21).

Para a realização do ensaio de liofilização foram utilizadas as seguintes condições de operação: temperatura de -50°C e tempo de 24 horas. É válido ressaltar que antes de submeter as amostras ao liofilizador elas foram congeladas em nitrogênio líquido.



Figura 21 Liofilizador Chirst Modelo Alpha 1-4 LD

Fonte: <http://www.hellopro.co.uk/images/produit/produit_la_11351.gif>

Em contrapartida, para a realização do ensaio no microscópico foram colocadas pequenas porções de cada amostra em um suporte metálico (stub), divididos com pequenas fitas de carbono e metalizados com camada de ouro. As análises e obtenção das imagens foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura Leo modelo 1450 VP.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados dos ensaios de coagulação, utilizando como coagulantes extrato filtrado de semente de *Moringa oleifera*, solução de quitosa e solução de tanfloc. Também serão apresentados os resultados dos ensaios de filtração com membranas e o processo combinado – coagulação/membranas, realizados durante a presente pesquisa, bem como as discussões referentes ao assunto.

4.1 TRATAMENTO COM EXTRATO FILTRADO DE SEMENTE DE *MORINGA OLEIFERA*

A Tabela 7 apresenta os resultados das porcentagens de remoção de flúor, em 200 mL de água fluorada em excesso, nas concentrações iniciais de 3, 5, 7 e 10 mg F/L, após tratamento com 10 mL de extrato filtrado de semente de *Moringa oleifera* nas concentrações de 5, 10, 25 e 50 g/L.

Tabela 7 Porcentagem de remoção de flúor, após tratamento com extrato de *Moringa oleifera*

Conc. extrato (g/L)	5		10		25		50		
	Conc. inicial	Conc. final	% remoção						
3	1,74		42	1,58	47	1,61	46	1,03	66
5	2,6		48	2,23	55	1,55	69	1,02	80
7	6,99		0	6,2	11	6,03	14	1,02	85
10	9,99		0	8,6	14	8,63	14	0,91	91

Dados: Conc. = concentração - Unidade de concentração (mg F/L)

Observa-se pelos resultados apresentados na Tabela 7 que para as concentrações iniciais de 3 e 5 mg F/L as porcentagens de remoção de flúor, independente das concentrações de

extrato utilizadas, tiveram pouca variação comparadas às concentrações iniciais de 7 e 10 mg F/L.

Ainda, pode-se perceber que as maiores porcentagens de remoção encontradas, foram resultantes da concentração de extrato de 50 g/L, inclusive, apenas neste caso, houve uma remoção suficiente para encontrar valores de concentração de flúor dentro da faixa permitida pela legislação (<1,5 mg F/L).

Vale mencionar que Silva et al. (2006) utilizaram extrato filtrado de semente de *Moringa oleifera* para remoção de flúor em águas e obtiveram 60% de porcentagem de remoção utilizando 100 mL de água fluorada na concentração inicial de 3 mg F/L e adicionando 5,0 mL de extrato filtrado de concentração 50,0 g/L. Em condições semelhantes, o presente trabalho, obteve uma porcentagem de remoção de 66%, resultado muito próximo ao encontrado na literatura.

Alchera et al. (1989) informaram que a coagulação de sulfato de alumínio demonstraram um consumo de cerca de 350 mg/L do composto para se obter redução do teor de fluoretos de 3,5 mg/L para 1,0 mg/L. É válido observar que a concentração de sulfato de alumínio utilizada no processo foi muito acima da utilizada para preparar o extrato de semente de *Moringa oleifera* e com a vantagem de ser um coagulante natural.

Além disso, os autores afirmaram que o tratamento com cal, somente se torna eficiente para teores elevados de fluoretos (20 mg/L); tratamento com magnésio resulta 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. O mesmo não acontece com o extrato de semente de *Moringa oleifera* utilizada no processo, já que independente da concentração inicial da água fluorada o processo de remoção acontece para a mesma concentração de extrato (50 g/L).

A Tabela 8 apresenta os resultados de cor e turbidez, após o tratamento com extrato filtrado de semente de *Moringa oleifera*, nas mesmas condições citadas anteriormente. É válido destacar que ambos parâmetros iniciaram dentro das faixas permitidas pela legislação (<15 units PtCO e <5 NTU).

Tabela 8 Cor e Turbidez após tratamento com extrato filtrado de *Moringa oleifera*

Concentração do Extrato (g/L)	5	10	25	50
Concentração inicial da água fluorada (mg F⁻/L)	Cor após tratamento (units PtCO)			
3	135	185	259	683
5	138,3	163	205	663
7	135	147,33	205,33	660
10	125	171	228	488
	Turbidez após tratamento (NTU)			
3	16,43	17,53	13,03	89,2
5	16,27	15,19	9,01	81,3
7	14,93	11,87	9,57	83,37
10	13,8	22	26,5	85,3

Observa-se pelos resultados apresentados na Tabela 8 que os aumentos de ambos parâmetros são proporcionais às concentrações do extrato utilizado, onde quanto mais concentrado o extrato, maior o aumento da cor e turbidez, o que já era esperado. Inclusive, tal aumento, levou tanto a cor como a turbidez, a faixas acima da permitida pela legislação.

Ainda, pode-se observar que os maiores aumentos de cor e turbidez foram detectados nos ensaios que obtiveram as melhores porcentagens de remoção de flúor.

Portanto, uma desvantagem observada neste processo é o aumento da cor e turbidez a valores acima das permitidas pela legislação. 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.

4.2 TRATAMENTO COM SOLUÇÃO DE QUITOSANA

O tratamento utilizando o coagulante natural quitosana, nas condições estudadas, não foi promissor para retirada de flúor da água, isto porque ao utilizar solução de quitosana a 10% e solução de quitosana a 50%, para diferentes quantidades adicionadas (0,34 mL; 0,68 mL e

1,36 mL) em 1000 mL de água fluorada na concentração inicial de 10mg F/L, não houve remoção.

Em princípio, a quitosana por atuar como um polieletrólito catiônico deveria retirar o fluoreto da água, mas não aconteceu. A partir dos resultados pode-se dizer, então, que provavelmente a quitosana não foi efetiva no processo de retirada de flúor porque o mecanismo de ação da quitosana exige uma quitosana mais positiva. Portanto, uma sugestão para estudos futuros é a modificação da quitosana com intuito deixá-la mais positiva e efetiva como um polieletrólito catiônico.

4.3 TRATAMENTO COM TANFLOC

Os resultados de porcentagem de remoção de flúor na água, utilizando o coagulante natural tanfloc, não foi diferente do coagulante natural quitosana, já que, igualmente, ambos tratamentos, com solução de tanfloc na concentração de 5g/L e com solução de tanfloc na concentração de 25 g/L, para diferentes quantidades adicionadas (50 mL; 100 mL e 200 mL) em 1000 mL de água fluorada na concentração inicial de 10mg F/L, não provocaram a remoção de flúor na água.

4.4 PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

A Tabela 9 apresenta os resultados das porcentagens de remoção do flúor em água fluorada na concentração inicial de 10 mg F/L, após tratamento com diferentes membranas (4 KDa; 5 KDa; 0,005 μm e 0,45 μm), em diferentes temperaturas (26 $^{\circ}\text{C}$ e 35 $^{\circ}\text{C}$) e diferentes pressões (1 bar; 2 bar; 3 bar e 4 bar).

Tabela 9 Porcentagem de remoção de flúor, após tratamento com membranas

Pressão (bar)	1		2		3		4	
Temperatura (°C)	Conc. final	% remoção						
Membrana de 4 KDa								
26	8,8	12	8,9	11	9,2	8	9,2	8
35	8,8	12	8,9	11	9,2	8	9,2	8
Membrana de 5 KDa								
26	9,09	9	9,09	9	9,09	9	9,09	9
35	9,09	9	9,09	9	9,09	9	9,09	9
Membrana de 0,005 µm								
26	8,84	11,6	9,05	9,5	9,26	7,4	9,26	7,4
35	8,84	11,6	9,05	9,5	9,26	7,4	9,26	7,4
Membrana de 0,45 µm								
26	8,95	10,5	9,2	8	9,28	7,2	9,28	7,2
35	8,95	10,5	9,2	8	9,28	7,2	9,28	7,2

Dados: Conc. = concentração - Unidade de concentração (mg F/L)

Observa-se pelos resultados apresentados na Tabela 9 que as porcentagens de remoção de flúor, tiveram pouca variação, em relação à mudança de pressão e mudança de membrana e nenhuma variação em relação à mudança de temperatura no processo.

Ainda, os resultados foram demasiadamente inferiores, comparados ao tratamento com extrato filtrado de semente de *Moringa oleifera*. Inclusive, o máximo valor de porcentagem de remoção obtida neste processo foi de 12%, próximo ao menor valor de porcentagem de remoção obtido pelo tratamento com extrato filtrado de semente de *Moringa oleifera*.

A vantagem percebida neste processo foi de não alterar cor, nem turbidez da água, durante o tratamento, entretanto, as porcentagens de remoção de flúor são muito inferiores ao tratamento por extrato filtrado de semente de *Moringa oleifera*.

Pode-se observar também que, mesmo pequenas, as melhores porcentagens de remoção de flúor se encontram nas pressões de 1 bar e 2 bar, independente da membrana utilizada.

Portanto, como a vantagem percebida neste processo foi a de não alterar cor, nem turbidez durante o tratamento, surge a possibilidade de se trabalhar com tratamento combinado, a fim de produzir uma água completamente tratada.

4.5 PROCESSO COMBINADO – COAGULAÇÃO/MEMBRANAS

A Tabela 10 apresenta os resultados das porcentagens de remoção de flúor em água fluorada, na concentração inicial de 10 mg F/L, após tratamento prévio com extrato de semente de *Moringa oleifera* na concentração de 50 g/L, variando entre bruto com polpa de semente; bruto com semente completa e filtrado, seguido de processo de separação por membranas (4 KDa; 5 KDa; 0,005 μm e 0,45 μm), em diferentes pressões (1 bar e 2 bar) e temperatura ambiente.

Tabela 10 Porcentagem de remoção de flúor após tratamento sequencial

Pressão (bar)	1		2	
	Concentração final (mg F/L)	% remoção	Concentração final (mg F/L)	% remoção
Membrana de 0,005 µm				
Bruto com polpa de semente	1,13	88,7	1,05	89,5
Bruto com semente completa	1,28	87,2	1,19	88,1
Filtrado	1,11	88,9	1,03	89,7
Filtrado 8 dias de geladeira	1,11	88,9	1,03	89,7
Membrana de 0,45 µm				
Bruto com polpa de semente	1,21	87,9	1,12	88,8
Bruto com semente completa	1,71	82,9	1,88	81,2
Filtrado	1,39	86,1	1,71	82,9
Filtrado 8 dias de geladeira	1,57	84,3	1,41	85,9
Membrana de 4 KDa				
Bruto com polpa de semente	1,72	82,8	1,58	84,2
Bruto com semente completa	1,71	82,9	1,59	84,1
Filtrado	1,19	88,1	1,03	89,7
Filtrado 8 dias de geladeira	1,19	88,1	1,03	89,7
Membrana de 5 KDa				
Bruto com polpa de semente	1,41	85,9	1,36	86,4
Bruto com semente completa	1,49	85,1	1,41	85,9
Filtrado	1,18	88,2	1,02	89,8
Filtrado 8 dias de geladeira	1,18	88,2	1,02	89,8

Observa-se pelos resultados apresentados na Tabela 10 que após tratamento prévio com extrato de semente de *Moringa oleifera*, seguido de processo de separação com membranas, as porcentagens de remoção de flúor foram bastante satisfatórias, para os diferentes tipos de extrato nas diferentes pressões. Inclusive, houve pouca variação nas

porcentagens de remoção de flúor para os diferentes extratos, diferentes membranas e diferentes pressões. Entretanto, em princípio o melhor resultado encontrado foi com a membrana de 5 KDa, na pressão de 2 bar, utilizando extrato filtrado de semente de *Moringa oleifera*.

Pode-se perceber que os extratos armazenados em geladeira, até 8 dias, que foram submetidos nos processos, não tiveram seu desempenho afetado. Tal fato comprova que, no caso específico de remoção de flúor, o tempo de vida do extrato não afeta significativamente o processo de remoção de flúor. Fato específico para remoção de flúor, porque no caso de utilização de extratos armazenados em geladeira, no processos de tratamento de água que visam reduzir cor e turbidez, afeta drasticamente o rendimento.

Vale comentar, ainda, que estudos que utilizaram sementes da *Moringa oleifera* para redução da cor e turbidez em águas, realizados com a polpa, casca e semente integral, comprovaram que o componente responsável pela ação coagulante da semente de *Moringa* encontra-se em maior quantidade na polpa, fato não reafirmado para o caso específico de remoção de flúor, já que, não houve uma variação significativa de remoção entre os diferentes extratos utilizados no processo.

Zuo et al (2008) fizeram uma proposta de processo combinado. Os resultados experimentais mostraram que o processo combinado poderia remover o fluoreto de forma eficaz. O processo proposto foi a eletrocoagulação e eletroflotação combinada. O tempo de retenção hidráulica total exigido foi de 30 min. Após o tratamento, a concentração de flúor foi reduzida de 4,0 - 6,0 mg F/L inicial para menor que 1,0 mg F/L. Os autores constataram que a variação do pH pode ser uma variável muito importante que afeta na remoção do flúor significativamente. A faixa de pH ideal é 6,0 - 7,0 a qual não só pode efetivar a desfluoração e ser alcançada, mas também nenhum reajuste de pH é necessário após o tratamento. Além disso, verificou-se que SO_4^{2-} teve efeito negativo; Ca^{2+} teve efeito positivo, enquanto o Cl⁻ teve pouco efeito sobre a remoção de flúor. Diante disto, é válido ressaltar que a faixa de pH trabalhada no presente trabalho foi a mesma citada como ideal (entre 6,0 e 7,0).

A Tabela 11 apresenta os resultados de cor e turbidez, após tratamento com extrato de semente de *Moringa oleifera*, seguido de processo de separação por membranas, conforme metodologia citada em item anterior.

Tabela 11 Cor e Turbidez após tratamento sequencial

Pressão (bar)	1		2	
	Cor (units PtCO)	Turbidez (NTU)	Cor (units PtCO)	Turbidez (NTU)
Membrana de 0,005 μ m				
Bruto com polpa de semente	2	0,62	2	0,62
Bruto com semente completa	3	1	3	1
Filtrado	0	0,43	0	0,43
Filtrado 8 dias de geladeira	0	0,44	0	0,44
Membrana de 0,45 μ m				
Bruto com polpa de semente	1	0,1	1	0,14
Bruto com semente completa	2	0,24	2	0,57
Filtrado	0	0,33	0	0,38
Filtrado 8 dias de geladeira	0	0,33	0	0,39
Membrana de 4 KDa				
Bruto com polpa de semente	1	0,13	1	0,28
Bruto com semente completa	3	0,87	2	0,69
Filtrado	0	0,20	0	0,30
Filtrado 8 dias de geladeira	0	0,26	0	0,24
Membrana de 5 KDa				
Bruto com polpa de semente	1	0,43	2	0,72
Bruto com semente completa	1	0,72	2	0,87
Filtrado	0	0,27	0	0,27
Filtrado 8 dias de geladeira	0	0,29	0	0,36

A partir dos resultados apresentados na Tabela 11 há a confirmação de que utilizando o tratamento sequencial, além de obter excelentes resultados de remoção de flúor na água, os parâmetros de cor e turbidez, permanecem dentro dos padrões permitidos pela legislação após o tratamento.

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

A Figura 22 representa o fluxo de permeado pelo tempo, para membrana de 0,45 μ m; nas pressões de 1 bar e 2 bar; temperatura ambiente e extratos bruto com polpa de semente e filtrado.

Fluxo de Permeado por Tempo

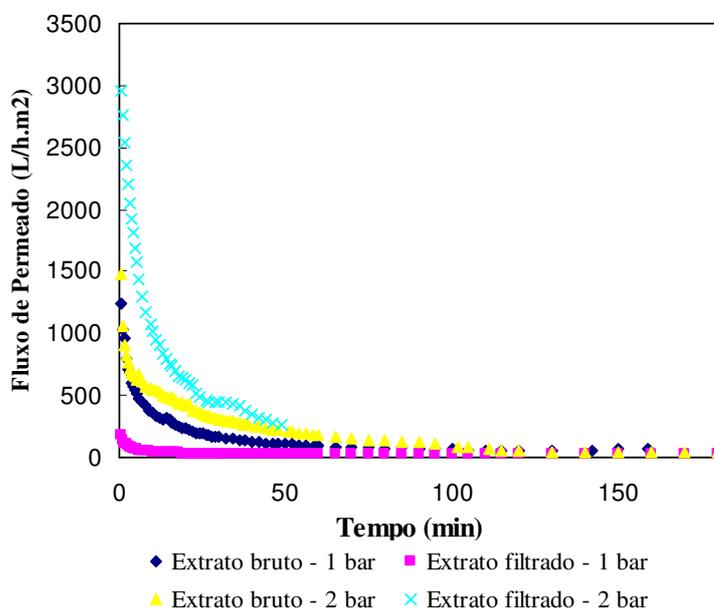


Figura 22 Fluxo de Permeado pelo tempo

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

O percentual de decréscimo do fluxo para extrato bruto – 2 bar foi de aproximadamente 93,3% ao longo dos 180 minutos de processo. Por outro lado, o percentual de decréscimo do fluxo para extrato filtrado – 2 bar foi de aproximadamente 96,6% ao longo dos 50 minutos de processo. Vale ressaltar que o fluxo de permeado para o extrato filtrado foi tão intenso que não houve a possibilidade de conseguir o mesmo tempo de separação, para melhor comparação. Isto justifica o tempo de 50 minutos. Inclusive o fluxo inicial para o extrato filtrado foi bastante superior em relação ao extrato bruto. Pode-se afirmar, portanto, que o extrato bruto, nestas condições de processo, foram mais eficientes.

A figura 23 representa o fluxo de permeado pelo tempo, para membrana de 4KDa, na pressão de 1 bar, apenas para o extrato bruto com polpa de semente e na pressão de 2 bar para extratos bruto com polpa de semente e filtrado, ambos em temperatura ambiente.

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

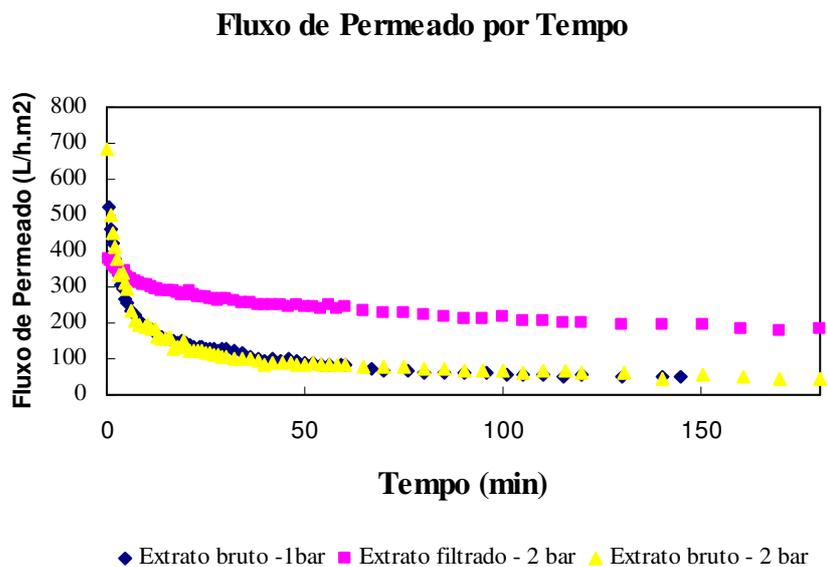


Figura 23 Fluxo de permeado pelo tempo

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

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

A figura 24 representa o fluxo de permeado pelo tempo, para membrana de $0,005\mu\text{m}$; pressões de 1 bar e 2 bar; temperatura ambiente e extratos bruto com polpa de semente e filtrado.

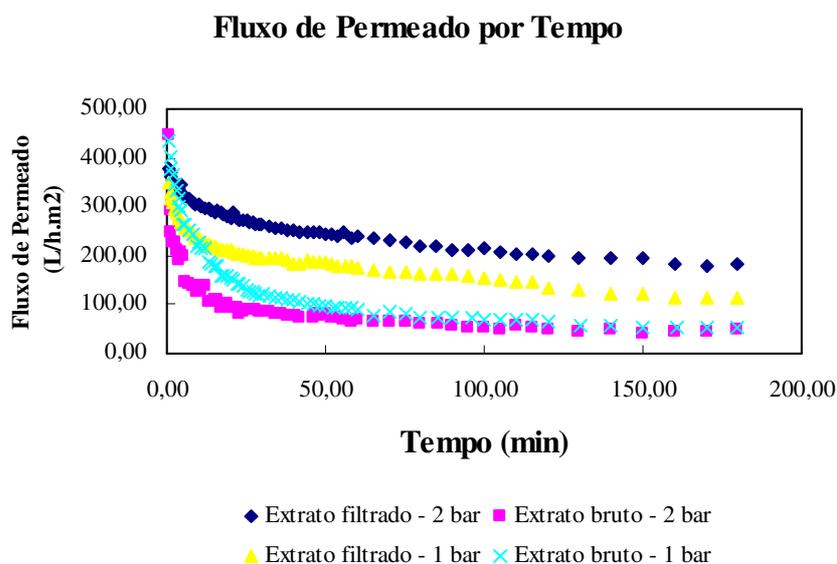


Figura 24 Fluxo de permeado pelo tempo

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

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

A figura 25 representa o fluxo de permeado pelo tempo, para membrana de 5KDa, na pressão de 1 bar, apenas para o extrato bruto com polpa de semente e na pressão de 2 bar para extratos bruto com polpa de semente e filtrado, ambos em temperatura ambiente.

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

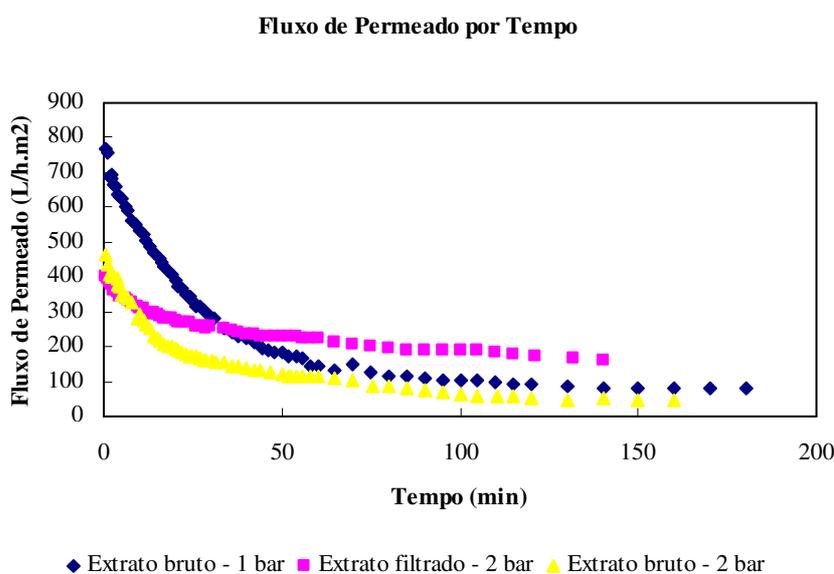


Figura 25 Fluxo de permeado pelo tempo

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

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

A Tabela 12 apresenta os resultados de fluxo estabilizado, porcentagem de *fouling* e porcentagem de remoção de flúor, após tratamento com extrato bruto com polpa de semente de *Moringa oleifera*, seguido de processo de separação por membranas.

Tabela 12 Fluxo estabilizado, fouling e porcentagem de remoção de flúor

Pressão (bar)	Fluxo Estabilizado (L/h.m ²)	% Fouling	% Remoção de flúor
Membrana de 0,45 µm			
1	59	95,7	87,9
2	43	97,3	88,8
Membrana de 0,005 µm			
1	56	93,9	88,7
2	45	94,4	89,5
Membrana de 4 KDa			
1	52	91,6	82,8
2	46	96,1	84,2
Membrana de 5KDa			
1	80	86,6	85,9
2	46	86,8	86,4

A Tabela 13 apresenta os resultados de fluxo estabilizado, porcentagem de *fouling* e porcentagem de remoção de flúor, após tratamento com extrato filtrado de semente de *Moringa oleifera*, seguido de processo de separação por membranas.

Tabela 13 Fluxo estabilizado, fouling e porcentagem de remoção de flúor

Pressão (bar)	Fluxo Estabilizado (L/h.m ²)	% Fouling	% Remoção de flúor
Membrana de 0,45 µm			
1	23	96,9	84,3
2	279	85,6	82,9
Membrana de 0,005 µm			
1	115	85,5	88,9
2	71	80,1	89,7
Membrana de 4 KDa			
1	Entupimento	-	88,1
2	189	70,7	89,7
Membrana de 5KDa			
1	Entupimento	-	88,2
2	164	47,2	89,8

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

Portanto, a partir dos resultados apresentados nas tabelas 12 e 13, pode-se verificar que a melhor condição do processo combinado foi utilizando a membrana de 5 KDa, na pressão de 2 bar e extrato filtrado de semente de *Moringa oleifera*.

4.6 AVALIAÇÃO DO MECANISMO DE AÇÃO DO COAGULANTE NATURAL *MORINGA OLEIFERA*

As Figuras 26, 27 e 28 representam o resultado da visualização das amostras de extrato filtrado de semente de *Moringa oleifera*, solução fluorada na concentração de 10 mg F/L e solução após tratamento combinado, em microscópio de varredura.

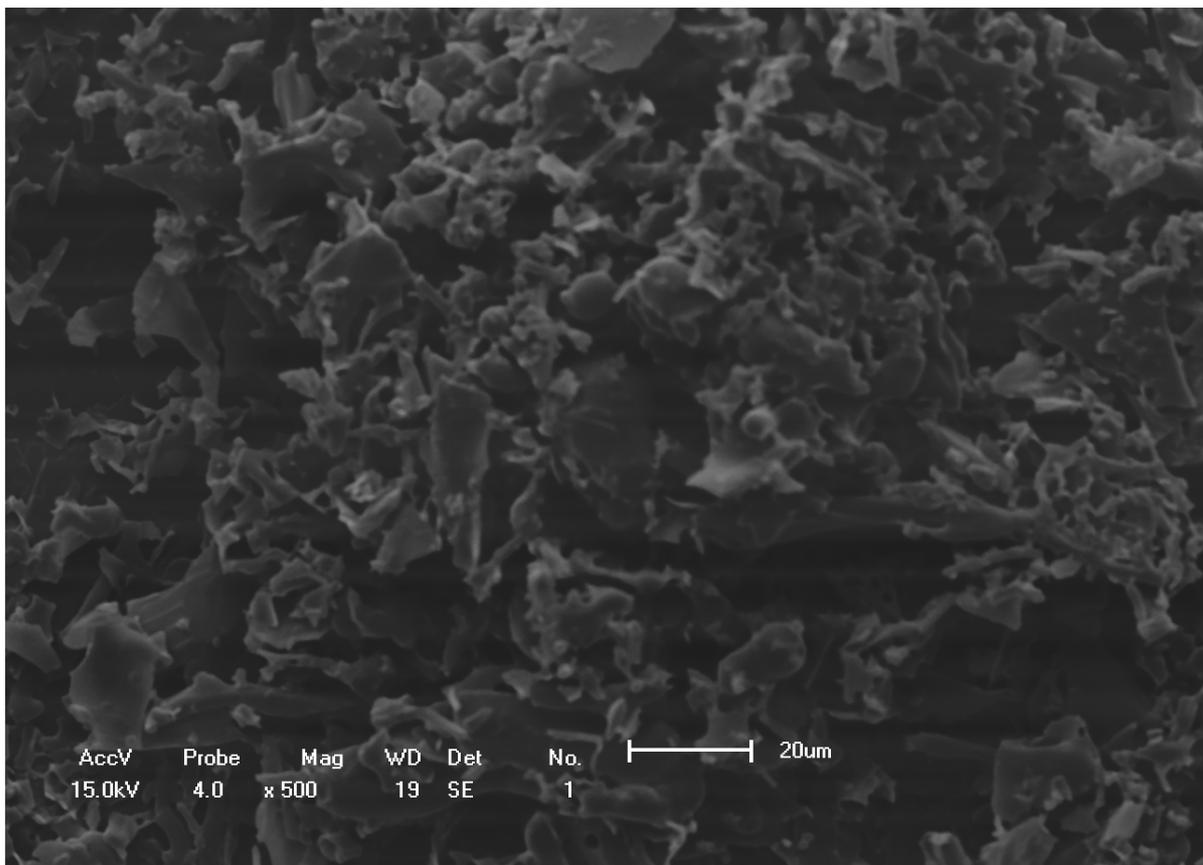


Figura 26 Visualização do extrato filtrado de semente de *Moringa oleifera*

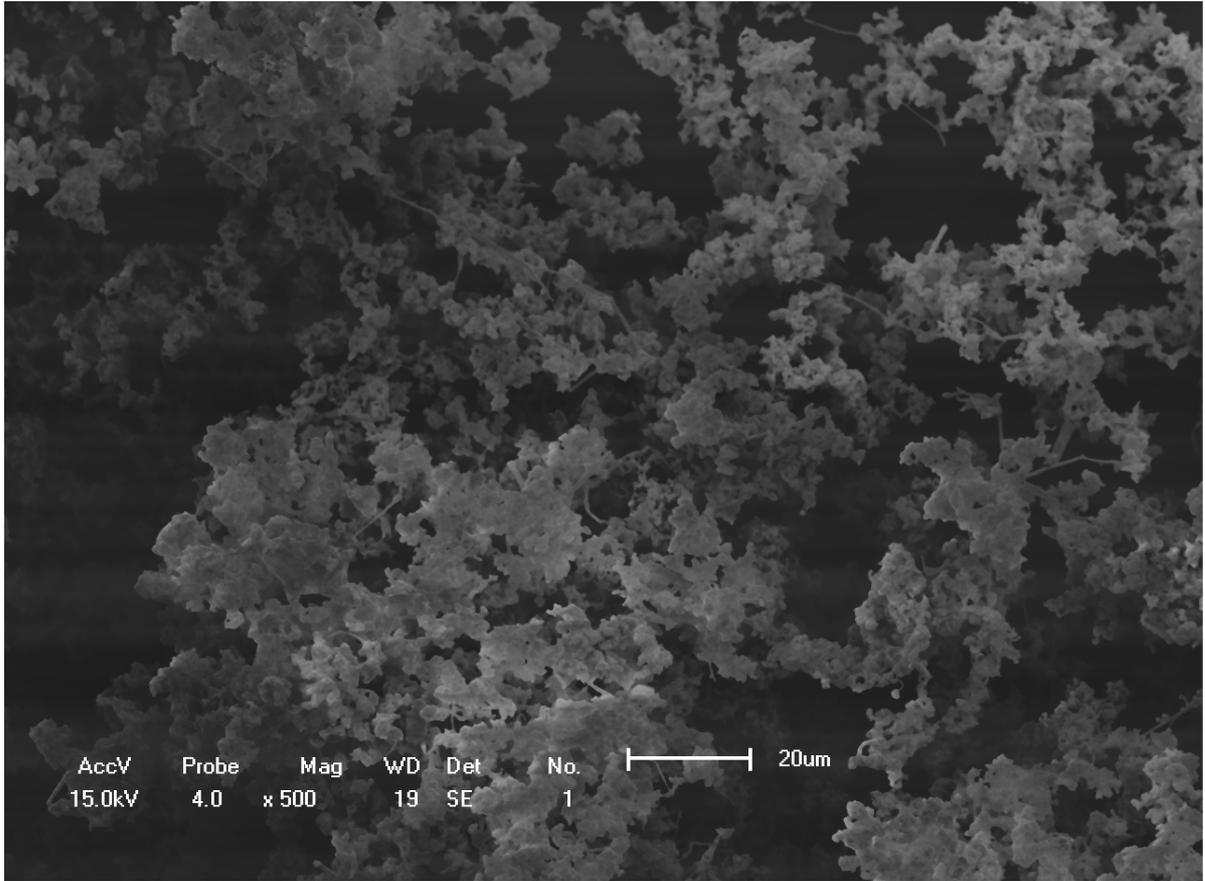


Figura 27 Visualização da solução fluorada

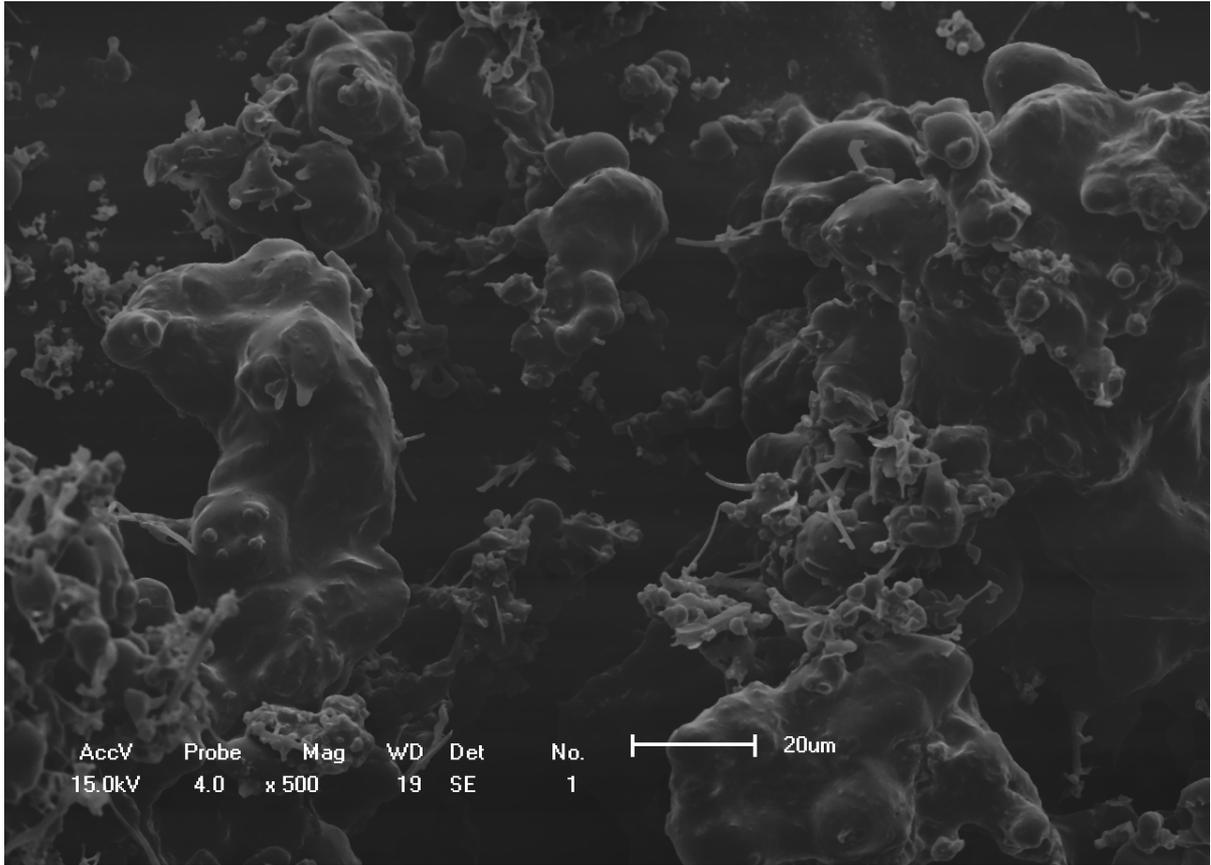


Figura 28 Visualização da solução após o tratamento com extrato filtrado de semente de *Moringa oleifera*

A sequência das Figuras 26, 27 e 28 sugere que o flúor é adsorvido pelo extrato filtrado de semente de *Moringa oleifera*, já que pode-se observar partículas menores - fluoreto - se agregando a área de contato do extrato.

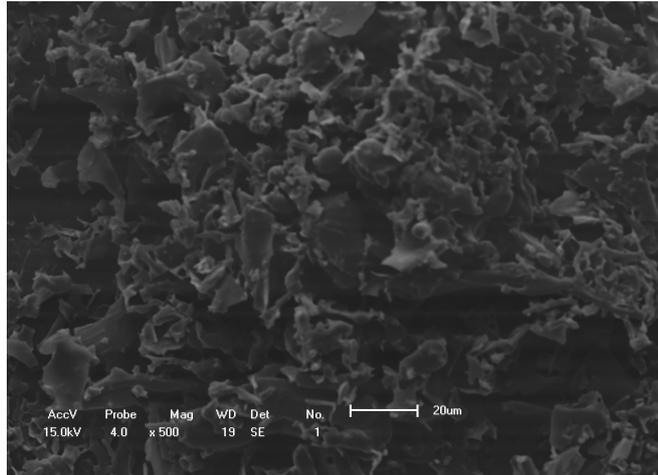


Figura 26 Visualização do extrato filtrado de semente de *Moringa oleifera*

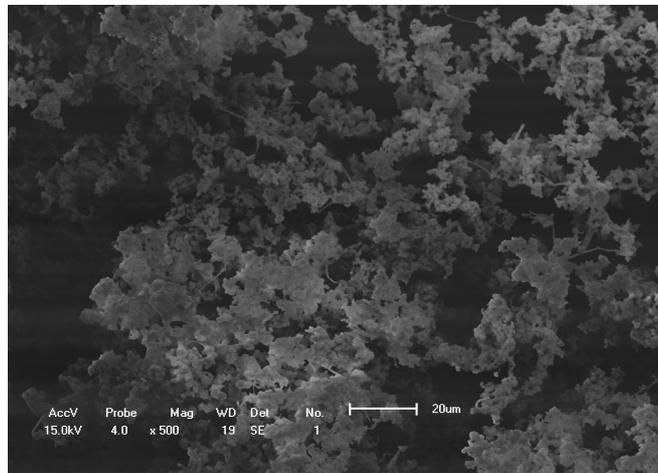


Figura 27 Visualização da solução fluorada

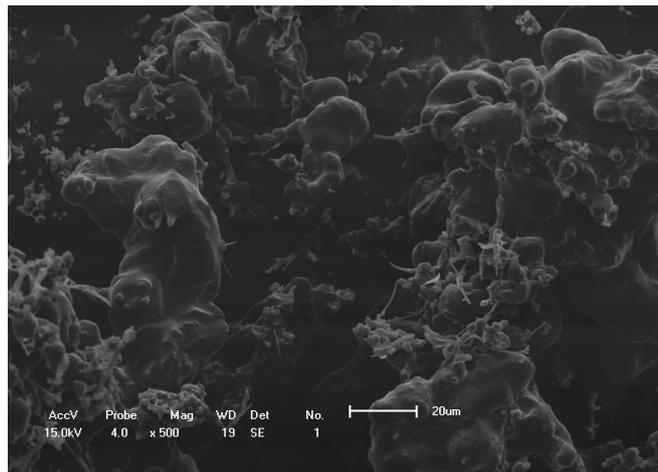


Figura 28 Visualização da solução após o tratamento com extrato filtrado de semente de *Moringa oleifera*

Portanto, pode-se dizer que o provável mecanismo de coagulação, no caso específico de retirada de flúor da água é adsorção e formação de pontes, conforme metodologia citada no item 2.4.1.1.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÃO

A constante necessidade do aprimoramento de técnicas existentes e o desenvolvimento de novas tecnologias, além da necessidade de estudos em relação a alternativas de tratamentos que visam retirar o excesso de flúor de águas subterrâneas, foi a motivação inicial ao presente estudo.

Verificou-se que nem todos os coagulantes naturais foram eficientes no processo de desfluoração da água, somente a *Moringa oleifera* foi efetiva no processo, apesar de ter a desvantagem de produzir uma água com os parâmetros de cor e turbidez fora das normas exigidas pela legislação.

Neste sentido, pode-se dizer que, tal tratamento mostrou-se promissor para a remoção de flúor em águas subterrâneas, visto que, tal tratamento produziu água fluorada dentro do padrão de potabilidade, em relação ao flúor, com remoções de até 90,9%.

O processo de separação por membranas através do módulo de ultrafiltração não foi efetivo para remoção do flúor.

Entretanto, o fato do tratamento com extrato de semente de *Moringa oleifera* produzir uma água com parâmetros de cor e turbidez fora do máximo permitido pela legislação, demonstra a necessidade de um tratamento posterior ao tratamento com extrato, afim de deixá-la dentro dos padrões por completo. Aliado à efetividade do processo com membranas, na clarificação, surgiu-se a idéia de combinar o processo de coagulação com o processo de ultrafiltração, a fim de produzir água potável.

Os resultados obtidos com o processo combinado demonstraram que tal processo produziu uma água fluorada dentro do padrão de potabilidade (1,02 mg F/L).

Portanto, de maneira geral, pode-se concluir que o processo proposto mostrou-se promissor à desfluoretação de águas subterrâneas.

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

REFERÊNCIAS

- ABE, et al. Adsorption of fluoride ions onto carbonaceous materials. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 275, p. 35–39, 2004.
- AGÊNCIA NACIONAL DAS ÁGUAS. Cadernos de Recursos Hídricos. **Panorama da qualidade das águas subterrâneas no Brasil**. Brasília, DF, 2005.
- ALCHERA, J. R. et al. Alumina ativada para a desfluoretação das águas. *Revista DAE*, São Paulo, v. 47, n. 148, p. 59-70, mar. 1987.
- AL-MALACK, M. H.; ABUZAIID, N. S.; EL-MUBARAK, A. H. Coagulation of polymeric wastewater discharged by a chemical factory. *Water Res.*, London, v. 33, no. 2, p. 521-529, 1999.
- ALVARINHO, S. B.; MARTINELLI, J. R. The use of alumina to remove fluorine from water and effluents. *Cerâmica*, São Paulo, v. 46, no. 298, p.104-117, abr./jun. 2000.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard Methods for the Examination for Water and Wastewater**. 19th ed. Washington, D.C., 1995.
- ANGELI, M. R. **Influência do dentifrício fluoretado na Prevalência da Fluorose no Brasil**. 2003. Dissertação (Mestrado)-Faculdade de Odontologia, Piracicaba, 2003.
- ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Legislação**. 2004. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/legis/portarias/518_04.htm>. Acesso em: 4 jul. 2009.
- BACCAR, N. M. **Estudo da qualidade da água de poços artesianos da região do Vale do Rio Pardo, RS, Brasil, com destaque para a concentração de fluoretos**. Santa Cruz do Sul: UNISC, 1998.
- BANDINI, T. B.; VILELA, M. A. P.; MACÊDO, J. B. Utilização do método colorimétrico spadns para análise de fluoreto em águas de abastecimento em Juiz de Fora (MG). *Revista Analytica*, São Paulo, n. 4, p. 59-64, maio 2003.
- BARRADAS, J. L. D. **Tanino**: uma solução ecologicamente correta: agente floculante biodegradável de origem vegetal no tratamento de água. Novo Hamburgo: [s.n.], 2004.
- BAZANELLA, A. A. **A tutela jurídica das áreas de preservação permanente urbanas – Maringá**. 140 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Direito)- Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2006.
- BEZERRA, A. M. E. et al. Avaliação da qualidade das sementes de *Moringa oleifera* Lam. durante o armazenamento. *Rev. Ciência Agrotécnica*, Lavras, v. 28, n. 6, p. 1240-1246, 2004.

BORBA, L. R. **Viabilidade do uso da *moringa oleifera* lam no tratamento simplificado de água para pequenas comunidades**. 2001. 80 f. Dissertação (Mestrado)-Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, Paraíba, 2001.

BORGHETTI, N. R. B.; BORGHETTI, J. R.; ROSA-FILHO, E. F. da. **Aqüífero Guarani**. 1. ed. Curitiba: [s.n.], 2004.

BRAGA, B. et al. **Introdução à engenharia ambiental**. 2. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2007.

BRASIL. Constituição (1988). **Constituição da República Federativa do Brasil**: promulgada em 5 de Outubro de 1988. São Paulo: Atlas, 2007.

BROWNING, B. L. **The chemistry of wood**. New York: Interscience, 1963. p. 58-60.

CANGUSSU et al. A fluorose dentária no Brasil: uma visão crítica. **Cad. Saúde Pública**, Rio de Janeiro, v. 18, n. 1, p. 7-15, jan-fev, 2002.

CASTRO-SILVA, M. A. et al. Microorganismos associados ao tratamento de águas de abastecimento com coagulante orgânico vegetal (Tanato Quaternário de Amônio) – I. Microorganismos Filamentosos. **Estud. Biol.**, Curitiba, v. 26, n. 54, p. 21-27, jan./mar. 2004.

CEDESTRON, D. J. **Água subterrânea**: uma introdução. Rio de Janeiro: USAID, 1964.

CENTENARO, V. D. A.; SPOLADORE, Â. Problemas culturais relacionados à deposição dos resíduos sólidos urbanos no Município de Astorga, PR. **Revista Geografia**, Londrina, v. 13, n. 1, p. 91-109, jan./jun. 2004.

CENTERS FOR DISEASE CONTROL AND PREVENTION. Achievements in Public Health, 1990-1999 – Fluoridation of drinking water to prevent dental caries. **MMWR Morb. Mortal. Wkly. Rep.**, Washington, D. C., v. 48, no. 41, p. 933-940, Oct. 1999.

CHARBEL, M. Y. **Estudo para a remoção de fluoreto em águas e efluentes**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 1990.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. 2007a. **Águas subterrâneas**. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/agua_sub/importancia.asp>. Acesso em: 14 ago. 2009.

_____. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Variáveis químicas**: Fluoretos. 2007b. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/variaveis.asp#fluoreto>>. Acesso em: 14 ago. 2009.

CRUZ, J. G. H. et al. Aplicação de coagulante vegetal à base de tanino no tratamento por coagulação/floculação e adsorção/coagulação/floculação do efluente de uma lavanderia industrial. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL., 23, Recife, 2005. **Anais...Recife**: [s.n.], 2005.

CURY, J. A. Dentifrícios fluoretados no Brasil. **RGO. Rev. gaucha odontol.**, Porto Alegre, v. 37, n.2, p. 139-142, 1989.

_____. Uso do flúor e controle da cárie como doença. In: BARATIERI, L. N. et al. **Odontologia restauradora: fundamentos e possibilidades**. São Paulo: Ed. Santos, 2001. cap. 1, p. 33-68.

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

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. 2. ed. São Carlos: Rima, 2005. v. 1.

DI LUCCIO, M. **Membranas microporosas planas e do tipo fibra-oca a partir de sistemas contendo policarbonato como polímero base**. 1997. 131 f. Dissertação (Mestrado)-Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1997.

DIAS, A. C. V. et al. Estudo comparativo entre os efeitos do tanino e de um coagulante convencional sobre a filtração rápida usada no tratamento de água para abastecimento. In: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. **Saneamento ambiental brasileiro: utopia ou realidade?** Rio de Janeiro: ABES, 2005. p.1-9.

EPA, Environmental Protection Agency, USA. – **Water Treatment Technology Feasibility Support Document for Chemical Contaminants; In Support of EPA Six-Year Review of National Primary Drinking Water Regulations**. Washington, D.C.: 2003. Disponível em: <http://www.epa.gov/ogwdw000/standard/review/pdfs/support_6yr_treatment_final.pdf>. Acesso em: 07 out. 2009.

FEJERSKOV, O. et al. **Fluorose dentária: um manual para o profissional de saúde**. São Paulo: Ed. Santos, 1994.

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

FURLAN, L. **Adsorção de corantes reativos e fotossensíveis por aminopolissacarídeos naturais**. 1997. Tese (doutorado em Química)-Universidade Federal de Santa Catarina-Florianópolis, 1997.

GALLÃO, M. I. et al. Avaliação química e estrutural da semente de moringa. **Revista Ciência Agrônômica**, Fortaleza, v. 37, n.1, p.106-109, 2006.

GERMER, S. **Grupo especial se volta para a questão ambiental**. Entrevista concedida à Assessoria de Comunicação do ITAL, 2 jun. 2006. Disponível em: <<http://www.ital.sp.gov.br/html/principal.php>> Acesso em: 1 mar. 2009.

- GILBERG, A.; STENBERG, E. A new process for advanced utilization of shrimp waste. **Process Biochem.**, Barking, v. 36, p. 809-812, 2001.
- HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de separação com membranas**. Rio de Janeiro: E-papers, 2006.
- JAFFERY, F. N. et al. **Impact of nutrition on fluorosis**: a desk review. New Delhi: Industrial Toxicology Research Centre, 1998.
- KARTHIKEYAN, G.; SUNDARRAJ, A. S. **Defluoridation process**. Tamil Nadu: Deemed University, 1999. Disponível em: <http://twadboard.gov.in/photos/nletjune02_08.pdf>. Acesso em: 10 jan. 2010.
- KAWAMURA, S. Design of basic treatment process units. In: _____. **Integrated design and operation of water treatment facilities**. 2nd ed. New York: John Wiley, 2000. p. 59-342.
- KHOR, E.; LIM, L.Y. Implantable applications of chitin and chitosan. **Biomaterials**, Guilford, v. 24, p. 2339-2349, 2003.
- KIMURA, I. Y. **Remoção de corantes reativos contendo grupos vinilsulfona e triazina por adsorção e coagulação/floculação com quitosana**. 2001. Tese (Doutorado em Engenharia Química)-Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.
- KONRADT-MORAES, L. C. Estudo **dos processos de coagulação e floculação seguidos de filtração com membranas para a obtenção de água potável**. 2009. Tese (doutorado em Engenharia Química)-Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2009.
- KUMAR, M. N. V. R. A review of chitin and chitosan applications. **React. Funct. Polym**, Amsterdam, v. 46, p. 1-27, 2000.
- LIMA, U. A. et al. **Biotecnologia industrial**: processos fermentativos e enzimáticos. São Paulo: E. Blucher, 2001. v. 3.
- LIUMING, R. S. et al. Elimination of excess fluoride in potable water by electrolysis using an aluminum anode. **Fluoride**, Detroit, v.20, no. 2, p. 54-63, 1987.
- LOBO, E.; BEM, C. Análise descritiva da concentração de íons fluoretos em poços artesianos a região do vale do rio Pardo e rio Taquari, no Estado do Grande do Sul. **Revista Tecnológica**, Santa Cruz do Sul, v. 2, n. 2, p. 29-35, jul./dez. 1998.
- LOKSHIN, E. P. and BELIKOV, M. L. Water Purification with Titanium Compounds To Remove Fluoride Ions. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 76, n. 9, p. 1466-1471, 2003.
- MACÊDO, J. A. B. de. **Águas e águas**. 2. ed. Belo Horizonte: CRQ-MG, 2004.

- MARIAPPAN, P. **The studies on the defluridation of water**. 2001. Thesis. Alagappa University, Karaikudi, 2001.
- 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**. 2006. 246 f. Tese (Doutorado em Geociências)-Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.
- McLACHLAN, C. R. D. Aluminium and the risk for Alzheimer Disease. **Environmetrics**, London, v. 6, p. 233–275, 1995.
- MILARÉ, É. **Direito do ambiente: doutrina, jurisprudência**. 4. ed. São Paulo: R. dos Tribunais, 2005.
- MIRLEAN, N.; CASARTELLI, M. R.; GARCIA, M. R. D. Propagação da Poluição Atmosférica por Flúor nas Águas Subterrâneas e Solos de Regiões Próximas às Indústrias de Fertilizantes (Rio Grande, RS). **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 2, p. 191-195, mar./abr. 2002.
- MJENGERA, H.; MKONGO, G. Appropriate deflouridation technology for use in flourotic areas in Tanzania. **Phys. Chem. Earth**, Oxford, v. 28, no. 20/27, p. 1097-1104, Sept. 2003.
- MULDER, M. Basic Principles of Membrane Technology. **Kluwer Academic Publishers**. 2nd ed. Netherlands, 1991.
- MURRAY, J. J. **O uso correto de fluoretos na saúde pública**. São Paulo: Ed. Santos, 1992.
- NDABIGENGESERE, A. et al. Active agents and mechanism of coagulation of turbid waters using Moringa oleifera. **Water Res.**, New York, v. 29, no. 2, p. 703-710, 1995.
- NGHIEM, L. D.; SCHAFER, A. I. Fouling autopsy of hollow-fibre MF membranes in wastewater reclamation. **Desalination**, Amsterdam, v.185, no. 1-3, p. 113-121, 2005.
- O PAPEL essencial das águas subterrâneas. **Revista Saneas**, São Paulo, ano IX, n. 29, abr./jun. , p. 6-17, 2008. Disponível em: <<http://www.aesabesp.org.br/arquivos/saneas29.pdf>>. Acesso em: 5 jun. 2009.
- OKUDA, T. et al. Isolation and characterization of coagulant extracted from Moringa oleifera seed by salt solution. **Water Res.**, Oxford, v. 35, no. 2, p. 405-410, Feb. 2001.
- 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: Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química, 2003.
- PETRUS, J. C. C. **Preparação, modificação e caracterização de membranas assimétricas para clarificação de sucos de frutas**. 1997. Tese (Doutorado)-Unicamp, Campinas, SP, 1997.

PIZZI, A. Tanin-Based adhesives. In: PIZZI, A. (Ed.). **Wood adhesives: chemistry and technology**. New York: Marcel Dekker.1993. p. 177-246.

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

RAMOS, N. B. et al. Riscos de fluorose dentária em crianças com 2, 3 e 4 anos de idades, que consomem água fluoretada, apresentando concentrações de 0,1 a 0,7 ppm de íons flúor, e utilizam creme dental fluoretado. **Revista do Instituto de Ciências da Saúde**, São Paulo, v. 22, n. 2, p. 149-154, abr./jun. 2004.

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.

SANTOS, J. E. et al. Caracterização de quitosanas comerciais de diferentes origens. **Polímeros**, São Carlos, v. 3, n. 4, p. 242-249, 2003.

SCHMUHL, R.; KRIEG, M. H.; KEIZER, K. Adsorption of Cu (II) and Cr (VI) ions by chitosan: kinetics and equilibrium studies. **Water SA**, Rietfontein, v. 27, p. 1-7, 2001.

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.

SILVA, C. A. da et al. Uso da *Moringa oleifera* para remoção de flúor em águas. **Revista Analytica**, São Paulo, n. 21, p. 72-75, fev./mar. 2006.

SILVA, C. A. **Estudos aplicados ao uso da *moringa oleifera* como coagulante natural para melhoria da qualidade de águas**. 2005. Dissertação (Mestrado)-Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2005.

SILVA, J. L. S.; FLORES, E. M.; BERTAZZO, V. M. **Estudo hidroquímico das águas subterrâneas da Região de Santa Maria**. Rio Grande do Sul: [s.n.], 2000. Apresentado no XXVII Congresso Internacional de Engenharia Sanitária e Ambiental. 1 CD-ROM, v. 9, p. 10.

SILVA, J. L. S. et al. **Novas hipóteses sobre a origem do flúor no sistema aquífero Guarani na depressão central gaúcha**. Florianópolis: ABAS, 2003. Apresentado no XII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas.

SILVA, T. S. S. **Estudo de tratabilidade físico-química com uso de taninos vegetais em água de abastecimento e esgoto**. 1999. Dissertação (Mestrado)-Fundação Oswaldo Cruz, Escola Nacional de Saúde Pública, Rio de Janeiro, 1999.

SIMÕES, C. M. O.; FALKENBERG, M. B.; SANTOS, R. I. Introdução à análise fitoquímica. In: SIMÕES, C. M. O.; SCHENKEL, E. P.; GOSMANN, G.; MELLO, J. C. P.; MENTZ, L. A.; PETROVICK, P. R. (Org.). **Farmacognosia: da planta ao medicamento**. 5. ed. Porto Alegre: Ed. da UFRGS, 2003.

- SIRVINSKAS, L. P. **Manual do Direito Ambiental**. 3. ed. São Paulo: Saraiva, 2005.
- 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.
- THOMPSON, J.; MACGARVEY, F. Y. Ion Exchange treatment of water supplies. **J. Water Works Assoc.**, New York, v. 45, no. 2, p. 145-152, 1953.
- TRUGILLHO, P. F. et al. Avaliação do conteúdo em taninos condensados de algumas espécies típicas do cerrado mineiro. **CERNE**, Lavras, v. 3, n. 1, p. 1-13, 1997.
- VELIZAROV, S.; CRESPO, J. G.; REIS, M. A. Removal of inorganic anions from drinking water supplies by membrane bio/processes. **Reviews in Environmental Science & Bio/Technology**, v. 3, p. 361–380, 2004.
- WESNER, G. Mixing, coagulation, and flocculation. In: _____. **Water Treatment Plant Design**. 3rd ed. New York: MacGraw-Hill, 1998. p. 87-110.
- WORD HEALTH ORGANIZATION. **Preventive methods and programs for oral disease**. Geneva, 1984.
- ZAKARIA, Z.; HALL, G. M.; SHAMA, G. Lactic acid fermentation of scampi waste in a rotating horizontal bioreactor for chitin recover. **Process Biochem.**, Barking, London v. 33, no. 1, p. 1-6, 1998.
- 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.