

## **I-085 – DESFLUORETAÇÃO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS: ESTUDO DE UM SISTEMA CONTÍNUO DE PRECIPITAÇÃO**

**Manoel Maraschin<sup>(1)</sup>**

Engenheiro Civil pela Universidade Federal de Santa Maria. Mestre em Engenharia Civil (UFSM/PPGEC). Doutorando em Engenharia Civil na UFSM/PPGEC.

**Nátalie de Paula<sup>(2)</sup>**

Engenheira Sanitarista e Ambiental pela Universidade Federal de Santa Maria. Mestre em Engenharia Civil (UFSM/PPGEC). Doutoranda em Engenharia Civil na UFSM/PPGEC.

**Elvis Carissimi<sup>(3)</sup>**

Engenheiro Civil pela Universidade de Passo Fundo. Mestre e Doutor em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Minas (UFRGS/PPG3M). Professor Associado na UFSM.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Universidade Federal de Santa Maria, Av. Roraima, 1000 Anexo I do Centro de Tecnologia Sala 360, Santa Maria, 97105-900, Brasil - e-mail: [maraschinmanoel@gmail.com](mailto:maraschinmanoel@gmail.com)

### **RESUMO**

A principal fonte de íons fluoreto ( $F^-$ ) para os seres humanos está na ingestão de água proveniente de mananciais subterrâneos contaminados. O  $F^-$  é classificado pela Organização Mundial de Saúde (OMS) como um contaminante químico natural capaz de causar graves efeitos adversos na saúde dos seres humanos e animais quando a sua concentração excede os limites permitidos. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) e o Conselho Alemão de Pesquisa o classificam como um poluente prioritário. Ele é considerado uma toxina cumulativa e um dos mais sérios limitadores para utilização da água. O desenvolvimento desta pesquisa, e sua relevância, recaem quanto à necessidade de se obter um sistema de desfluoretação em escala piloto que utiliza a técnica de precipitação química com sulfato de alumínio. Assim, propõem-se investigar a remoção de íons fluoreto auxiliada pela mistura hidráulica em uma Unidade de Agregação Helicoidal (UAH). O sistema dispensa qualquer forma de agitação mecânica, restando apenas necessários parâmetros ligados ao escoamento e as próprias condições do efluente como variáveis a serem consideradas. Este sistema é uma alternativa aos procedimentos usuais de precipitação que utilizam a mistura mecânica em sistemas descontínuos de tratamento. Com a técnica empregada foi possível reduzir a concentração de flúor em aproximadamente 85% com a dosagem de  $3.5 \text{ mg L}^{-1}$  de  $Al^{+3}$ .

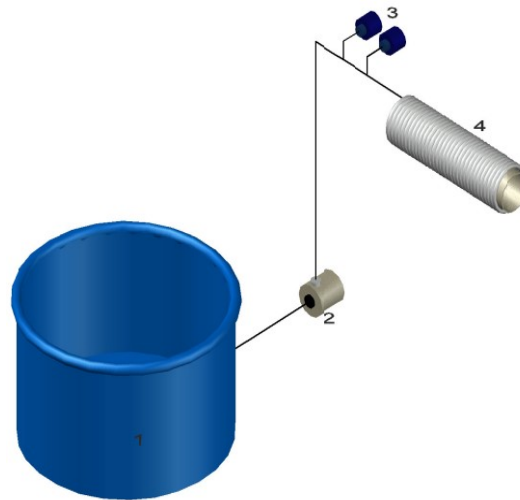
**PALAVRAS-CHAVE:** Flúor, desfluoretação, escala piloto, sulfato de alumínio.

### **INTRODUÇÃO**

Com o comprometimento qualitativo crescente, em especial das reservas de fácil captação (mananciais superficiais), bem como a necessidade de disponibilizar mais desse recurso à população, as reservas de água subterrânea têm sido cada vez mais demandadas. (COMAN et al., 2018; LAPWORTH et al., 2018; MOHAN et al., 2019; ORONA-N et al., 2018). Contudo, o aumento no consumo das águas subterrâneas expôs um problema intrínseco dessas reservas: o elevado teor de íons fluoreto ( $F^-$ ) que tende a estar presente (HABUDA-STANIĆ; RAVANČIĆ; FLANAGAN, 2014; HE et al., 2020; JAGTAP et al., 2012). De acordo com diretrizes pactuadas pela Organização Mundial da Saúde (OMS), concentrações de fluoreto, em água potável, superiores a  $1,5 \text{ mg/L}$  associam-se à diversos malefícios a saúde de usuários que estarão expostos a essas contaminações ao longo do tempo (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2017; PIGATTO et al., 2021; GASPAROTTO et al., 2021; SANINI et al., 2022). Os procedimentos de remoção do excesso de flúor que prevalecem atualmente podem ser vistos como o grande limitador para a ampliação dos processos de desfluoretação, e essas limitações podem estar associadas a dois dos principais fatores impeditivos: custo de implantação de um equipamento em uma área pouco atrativa economicamente; procedimentos onerosos ligados à operação.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Os procedimentos metodológicos adotados são objeto de constante pesquisa, em que se procura aperfeiçoar as operações e conduzir ao tratamento adequado na remoção do excesso de íons fluoreto de águas de abastecimento, com vista aos parâmetros de eficiência e economicidade. Os estudos básicos tiveram por finalidade conduzir aos parâmetros operacionais adequados a serem utilizados na etapa de aplicação. Com isso, foi prefixada a concentração de íons fluoreto da água bruta para que possa haver representatividade em toda a etapa experimental abrangente ao tópico. A concentração de  $F^-$  fixada foi de 3,5 mg/L, corrigida com fluoreto de sódio anidro (NaF) ou diluída com água de abastecimento, procedimentos alternativos adotados a depender da concentração da amostra coletada. A quantificação dos íons fluoreto foi realizada por um eletrodo seletivo (ISE Fluoreto WD-35812-18, Oakton Instruments). A Figura 1 simplifica o sistema projetado para o tratamento descrito.



**Figura 1 - Circuito hidráulico do tratamento por precipitação de  $F^-$ : (1) reservatório do efluente; (2) bomba centrífuga; (3) bombas peristálticas; (4) UAH.**

O procedimento de análise das amostras consiste em leituras de  $F^-$  transcorridos 30 segundos da coleta. O procedimento experimental foi conduzido por uma matriz de planejamento com avaliação por Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR). Além de possibilitar otimização dos testes, com o planejamento experimental executado e com os resultados obtidos, torna-se possível estabelecer um modelo matemático que expressa o comportamento do tratamento, com isso, obtém-se a superfície de resposta indicando os limites ideais, somado a isso, dispõem-se ainda da análise de variância ANOVA, todos os procedimentos planejados serão obtidos por intermédio do software *Statsoft Statistica 7.0®*.

A matriz de planejamento dispõe de três variáveis independentes - concentração de coagulante (c), vazão de alimentação do sistema (Q) e pH, e uma variável dependente, a eficiência de remoção de íons fluoreto. Os valores reais e codificados das variáveis são apresentados na Tabela 1. O coagulante utilizado neste estudo foi o sulfato de alumínio.

**Tabela 1 - Valores utilizados no DCCR para avaliação da remoção de  $F^-$ .**

Variável independentes	-1,68	-1	0	1	1,68
Vazão de Alimentação (L/min)	15,0	17,0	20,0	23,0	25,00
Dosagem de $Al^{+3}$ (mg/L)	2,0	13,6	31,0	48,3	60,0
pH	4,0	5,2	7,0	8,8	10,0

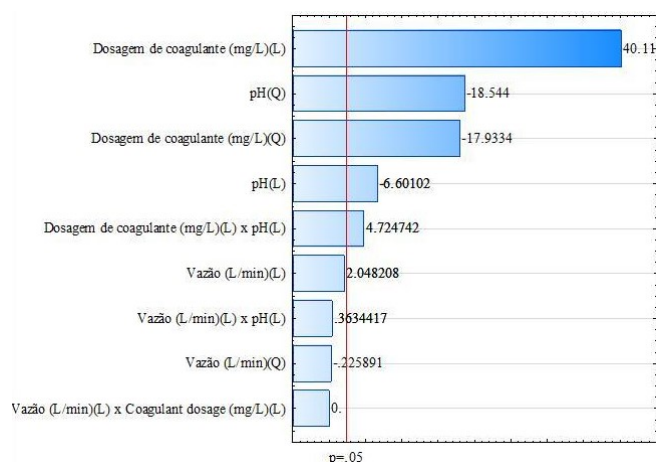
## RESULTADOS

Os resultados obtidos por meio do DCCR são mostrados na Tabela 2. A eficiência na remoção de íons fluoreto variou de 15 % a 83%.

**Tabela 2 – Matriz do DCCR com os valores reais e codificados (entre parênteses).**

Teste	Vazão (L/min)	Al <sup>3+</sup> (mg/L)	pH	Remoção de F <sup>-</sup> (%)
1	17 (-1)	13,7 (-1)	5 (-1)	51,0
2	23 (1)	13,7 (-1)	5 (-1)	61,3
3	17(-1)	48,3 (1)	5 (-1)	72,9
4	23 (1)	48,3 (1)	5 (-1)	81,1
5	17 (-1)	13,7 (-1)	8 (1)	36,4
6	23 (1)	13,7 (-1)	8 (1)	48,6
7	17 (-1)	48,3 (1)	8 (1)	59,4
8	23 (1)	48,3 (1)	8 (1)	69,6
9	15 (-1,68)	31 (0)	6,5 (0)	45,1
10	25 (1,68)	31 (0)	6,5 (0)	62,3
11	20 (0)	2 (-1,68)	6,5 (0)	58,0
12	20 (0)	60 (1,68)	6,5 (0)	93,9
13	20 (0)	31 (0)	4 (-1,68)	67,5
14	20 (0)	31 (0)	9 (1,68)	45,6
15	20 (0)	31 (0)	6,5 (0)	94,4
16	20 (0)	31 (0)	6,5 (0)	94,4
17	20 (0)	31 (0)	6,5 (0)	94,4

Os dados da Tabela 2 foram utilizados para determinar o efeito das variáveis lineares e quadráticas e as interações obtidas com a remoção de F<sup>-</sup>. Os resultados foram ilustrados pelo gráfico de Pareto (Figura 2). É possível verificar, conforme a Figura 2, que a dosagem do coagulante quadrática e linear, bem como o pH quadrático e linear e a interação entre a dosagem e o pH, tiveram efeito significativo ( $p < 0,05$ ) na remoção de F<sup>-</sup>.



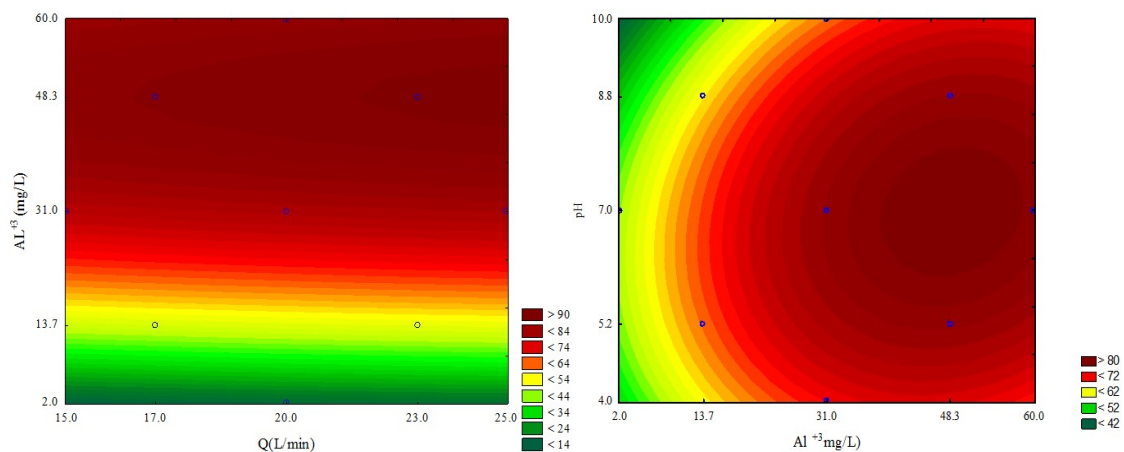
**Figura 2 – Diagrama de Pareto: precipitação de F<sup>-</sup> com Al<sup>3+</sup>.**

O modelo proposto, validado estatisticamente pelo teste de variância, é apresentado na Tabela 3. Considerando-se o intervalo de confiança de 95%, 9 graus de liberdade de regressão e 7 de resíduo, o  $F_{\text{tabelado}}$  é de 3,68, sendo assim, o  $F_{\text{calculado}}$  é cerca de 63 vezes maior, com isso, tem-se a validade do modelo proposto.

**Tabela 3 – Valores de  $F_{\text{calculado}}$  e  $F_{\text{tabelado}}$ : precipitação de  $F^-$  com  $Al^{+3}$ .**

Fonte de Variação	Soma dos quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	$F_{\text{calculado}}$	p-valor	$F_{\text{tabelado}}$
Regressão	8589,39	9	954,38	252,13	<0,05	3,68
Resíduos	26,50	7	3,79			
Total	8615,88	16				

As Figuras 3 ilustra as superfícies de resposta para a avaliação do efeito ocasionado pela dosagem de  $Al^{+3}$ , pelo efeito da agitação (Q) e pela mudança do pH.



**Figura 3 – Efeito do pH e da concentração de  $Al^{+3}$  na remoção de íons fluoreto. Condições experimentais  $F^-$ : 3,5 mg/L.**

Em nosso estudo, como demonstrado na Figura 3, há acréscimo de eficiência com o aumento na dosagem de  $Al^{+3}$ . A concentração de  $Al^{+3}$  acima de 30 mg/L costuma estar associada a formação de fluoreto complexado, quando o meio estiver com pH entre 6-7 (AOUDJ et al., 2012; BUDYANTO; KUO; LIU, 2015; TOLKOU et al., 2019). Além disso, em pH levemente ácido o hidróxido de alumínio é a forma predominante e responsável pela remoção de  $F^-$ , por meio de diversos mecanismos, entre eles a adsorção (AOUDJ et al., 2012).

## CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

O sistema proporcionou boa remoção de fluoreto com baixo tempo de detenção, o que torna a unidade concebida um excelente meio para desfluoretação, e como alternativa aos sistemas mecânicos de mistura para precipitação de íons fluoreto. A dosagem do coagulante a partir 31 mg/L em meio levemente ácido reduziu, aproximadamente, 85% da concentração de íons fluoreto da água bruta.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AOUDJ, S. et al. Coagulation as a post-treatment method for the defluoridation of photovoltaic cell manufacturing wastewater. **Procedia Engineering**, v. 33, p. 111–120, 2012.
2. BUDYANTO, S.; KUO, Y. L.; LIU, J. C. Adsorption and precipitation of fluoride on calcite nanoparticles: A spectroscopic study. **Separation and Purification Technology**, v. 150, p. 325–331, 2015.
3. COMAN, C. et al. Investigating antibiotics, antibiotic resistance genes, and microbial contaminants in groundwater in relation to the proximity of urban. v. 236, p. 734–744, 2018.
4. GASPAROTTO, J. et al. A novel Fe-Al-La trioxide composite: synthesis, characterization, and

- application for fluoride ions removal from the water supply. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, p. 106350-1, 2021.
5. HABUDA-STANIĆ, M.; RAVANČIĆ, M.; FLANAGAN, A. A Review on Adsorption of Fluoride from Aqueous Solution. **Materials**, v. 7, n. 9, p. 6317–6366, 2014.
  6. HE, J. et al. **Review of fluoride removal from water environment by adsorption**. [s.l.] Elsevier B.V., 2020. v. 8
  7. JAGTAP, S. et al. Fluoride in drinking water and defluoridation of water. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 4, p. 2454–2466, 2012.
  8. LAPWORTH, D. J. et al. Deep urban groundwater vulnerability in India revealed through the use of emerging organic contaminants and residence time tracers \*. v. 240, p. 938–949, 2018.
  9. MOHAN, B. et al. Health and ecological risk assessment of emerging contaminants ( pharmaceuticals , personal care products , and arti fi cial sweeteners ) in surface and groundwater ( drinking water ) in the Ganges River. **Science of the Total Environment**, v. 646, p. 1459–1467, 2019.
  10. ORONA-N, A. C. et al. Adsorptive removal of emerging pollutants from groundwater by using modified titanate nanotubes. **Biochemical Pharmacology**, 2018.
  11. PIGATTO, R. et al. Thermally treated sludge obtained from a coagulation-flocculation water treatment process as a low-cost and eco-friendly adsorbent for water defluorination. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 1, p. 1, 2021.
  12. SANINI, B. et al . Impregnation of activated alumina with CeO<sub>2</sub> for water defluoridation. **Materials Chemistry and Physics**, v. 291, p. 126648, 2022.
  13. TOLKOU, A. K. et al. Fluoride removal from water by composite Al/Fe/Si/Mg pre-polymerized coagulants: Characterization and application. **Chemosphere**, v. 231, p. 528–537, 2019.
  14. WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Guidelines for Drinking-water Quality**. 4th. ed. Geneva: Cataloguing-in-Publication, WHO Library, 2017.