

Desfluoretação de águas subterrâneas por adsorção e precipitação por contato em carvão ativado de osso

Defluoridation of groundwater by adsorption and precipitation by contact with activated bone charcoal

Adilson Ben da Costa
Gisele Steil Rodrigues
Luiza Baumann
Ronaldo Bastos dos Santos
Rodrigo Augusto Klamt
Fernando Sansone de Carvalho
Alcido Kirst
Eduardo Alexis Lobo

Universidade de Santa Cruz do Sul – UNISC – Santa Cruz do Sul – Rio Grande do Sul – Brasil

Resumo

A ingestão de flúor em excesso via água potável destaca-se como problema de saúde pública. O flúor em concentrações adequadas (6-9 mg L⁻¹) atua na prevenção da cárie dental, entretanto, em quantidades acima do estabelecido pela portaria 2914/2011 do Ministério da Saúde (1,5 mg L⁻¹), causa fluorose dental. Assim, o principal objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de um protótipo para desfluoretação de águas subterrâneas, utilizando carvão ativado de osso como meio adsorvente. Após saturação, foram adicionados sais de cálcio e fósforo para auxiliar na desfluoretação. O sistema foi construído utilizando um tanque de adsorção preenchido com 235 kg de carvão ativado de osso, tendo uma concentração de fluoretos entre 2,1 e 3,7 mg L⁻¹. O sistema foi operado com vazão entre 600 a 1.000 L h⁻¹ tratando 410.535 litros de água, destacando que o nível de fluoretos na água foi ≤ 1,5 mg L⁻¹. As vazões das soluções de cloreto de cálcio (4 g L⁻¹) e dihidrogeno fosfato de potássio (4 g L⁻¹) foram aproximadamente de 1,3 e 2,0 L h⁻¹, respectivamente. Os resultados demonstraram que a técnica de precipitação por contato destaca-se como uma alternativa viável para o desenvolvimento de sistemas de desfluoretação de água para consumo humano.

Abstract

Ingestion of excess fluoride through drinking water highlights as a public health problem. Fluoride in adequate concentrations (6-9 mg L⁻¹) acts in the prevention of dental caries, however, in quantities above that established by ordinance 2914/2011 issued by the Ministry of Health (1,5 mg L⁻¹) causes dental fluorosis. Therefore, this study aimed at developing a prototype for partial groundwater defluoridation using bovine bone activated charcoal as an adsorbent medium. After saturation, calcium and phosphorus salts were added to assist in the defluoridation process. The system was constructed using an adsorption tank filled with 235 kg of activated carbon of bone, having a fluoride concentration between 2.1 and 3.7 mg L⁻¹. The system was operated with a flow rate of 600 to 1,000 L h⁻¹ treating 410,535 liters of water, highlighting that the water fluoride level was ≤ 1,5 mg L⁻¹. The flow rates of calcium chloride solutions (4 g L⁻¹) and potassium dihydrogen phosphate (4 g L⁻¹) were approximately 1.3 and 2.0 L h⁻¹, respectively. The results showed that the contact precipitation technique highlight as a viable alternative for the development of water defluoridation systems for human consumption.

Palavras-chave

Águas subterrâneas.
Precipitação por contato.
Fluoreto. Desfluoretação.
Fluorose dental.

Keywords

Groundwater. Contact
precipitation. Fluoride.
Defluoridation. Dental
fluorosis.

1. Introdução

A água potável pode ser definida como uma água para consumo humano, para qualquer faixa etária, em qualquer condição de saúde e que não ofereça riscos à saúde (COSTA, 2010). Muitas cidades no interior do estado do Rio Grande do Sul utilizam água subterrânea como fonte de abastecimento público, ao invés das águas superficiais. Porém, em muitos casos, essa fonte de abastecimento não apresenta condições adequadas para consumo sem um tratamento prévio, por estar em desacordo com os padrões recomendados de potabilidade (COSTA et al., 2013).

Os fluoretos estão presentes nas águas de abastecimento desde um nível baixo até um nível alto de concentração destes íons (SINGH et al., 2016). Em baixas concentrações, o flúor é benéfico, especialmente em crianças pequenas, devido ao fato de proteger os dentes contra a cárie dentária, como também desenvolver a calcificação do esmalte dentário. Contudo, em níveis acima do permitido causa uma patologia chamada fluorose dental, causada pela exposição ao flúor durante a formação do esmalte (LIMA et al., 2014; LOGANATHAN et al., 2013; PETERSEN e OGAWA, 2016). A Portaria nº 2914/2011 do Ministério da Saúde define que a água é considerada como potável quando atende aos parâmetros físicos, químicos, microbiológicos e radioativos. O limite máximo permitido para fluoretos pela legislação é de $1,5 \text{ mg L}^{-1}$ (BRASIL, 2011).

O flúor pode ser liberado para as águas subterrâneas através dos minerais presentes no subsolo, porém, essa liberação depende de processos químicos e físicos que ocorrem entre as águas subterrâneas e seu ambiente geológico. (AMINI et al., 2008). Contudo, em muitas regiões ocorre o fornecimento de água à população com níveis de fluoretos acima do permitido pela legislação, em virtude disso, novos estudos e métodos vêm sendo estudados para a remoção do excesso de fluoretos da água (COSTA et al., 2018).

Neste contexto, o objetivo deste estudo foi o desenvolvimento de um protótipo de sistema para desfluoretação parcial de águas subterrâneas, utilizando carvão ativado de osso como meio adsorvente, ao qual são adicionados compostos de cálcio e fósforo a fim de auxiliar no processo de desfluoretação.

2. Material e métodos

Montagem do sistema de desfluoretação

O sistema de desfluoretação foi construído utilizando um tanque Poly Glass[®], de 57 cm de diâmetro interno, com revestimento de polietileno transparente de alta densidade e encapsulado com polímero de engenharia. Este tanque foi preenchido com 235 kg de carvão ativado de osso de diâmetro de partícula de $20 \times 50 \text{ mesh}$, formando uma coluna de 160 cm de altura (Figura 1). O carvão ativado de osso, utilizado no processo é produzido pela empresa Bonechar - Carvão Ativado do Brasil Ltda, sendo selecionado como meio adsorvente, cuja eficiência na desfluoretação foi comprovada em estudos anteriores (Costa et al., 2013). Para a adição dos reagentes foram usadas duas bombas dosadoras marca EXATTA[®] modelo EX0507.

O sistema de desfluoretação foi instalado no Bloco 12 do campus sede da Universidade de Santa Cruz do Sul (UNISC), o qual é abastecido com água subterrânea que apresenta concentração de fluoreto entre $2,1$ e $3,7 \text{ mg L}^{-1}$, e foi submetido a uma vazão de operação que variou de 600 a 1.000 L h^{-1} .

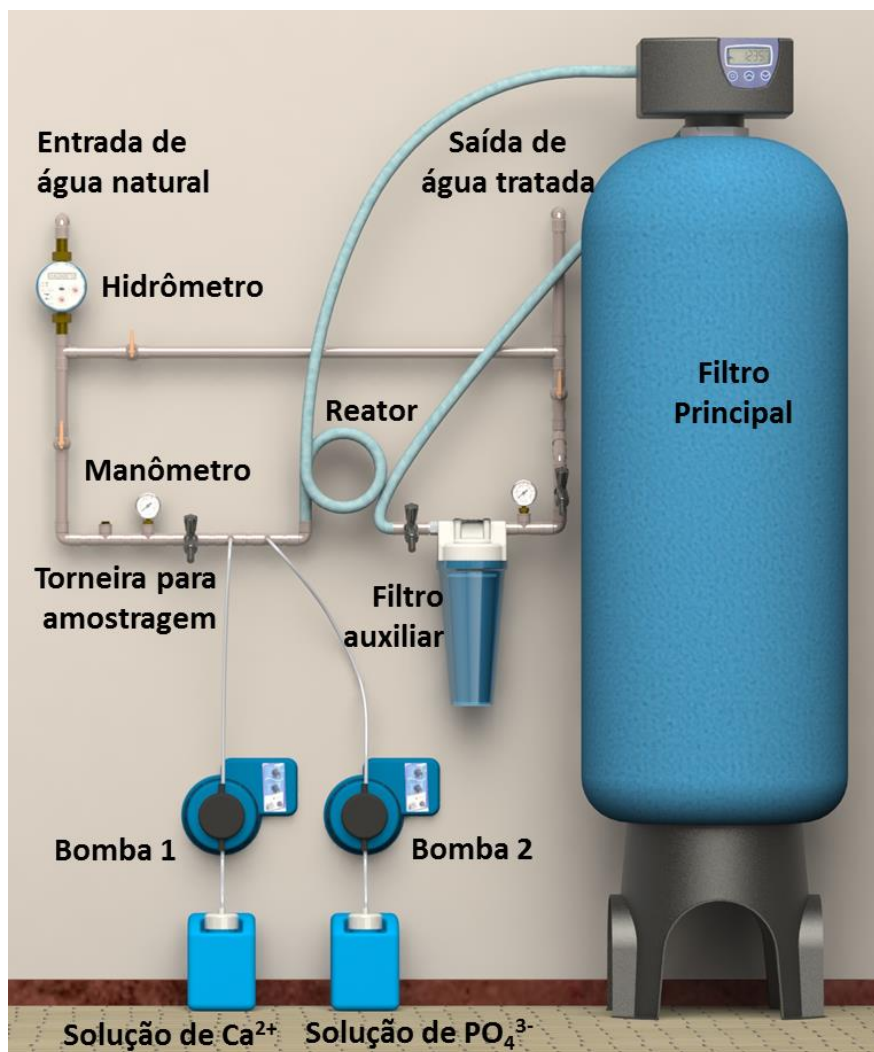
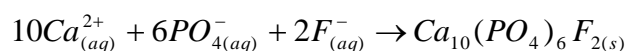
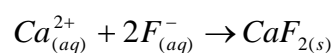


Figura 1. Representação do sistema de desfluoretação por adsorção e precipitação por contato.

Processo de desfluoretação

O processo de desfluoretação iniciou pelo mecanismo de adsorção até a saturação do carvão ativado, que é identificada no instante em que a concentração de fluoretos na água tratada se aproxima dos valores originais da água bruta. A partir deste momento o processo de desfluoretação foi conduzido pelo mecanismo de precipitação por contato. Para isso, foram acionadas as bombas dosadoras das soluções de cloreto de cálcio (4 g L^{-1}) e de dihidrogenofosfato de potássio (4 g L^{-1}), com vazões de $1,9$ e $2,8 \text{ L h}^{-1}$, respectivamente. Um reator em espiral foi utilizado para auxiliar na mistura dos reagentes que, ao entrarem no filtro principal, promovem a reação de precipitação catalisada pelo de carvão ativado, formando fluorita (CaF_2) e fluorapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$), insolúveis em água, conforme a reação abaixo (Dahi, 1997; WHO, 2006).



Durante o processo de monitoramento de desfluoretação, as variáveis pH, condutividade elétrica, turbidez, fluoretos, cloretos, fosfatos, sódio, cálcio e potássio foram monitoradas na água subterrânea bruta e tratada, segundo as metodologias analíticas descritas em (APHA, 2005).

3. Resultados e discussões

Ao todo foram tratados 410.500 litros de água, dos quais 308.000 litros pelo mecanismo de adsorção e 102.500 litros pelo mecanismo de precipitação por contato. Do volume total de água tratada pelo mecanismo de adsorção, 111.500 litros permaneceram dentro do limite permitido para consumo humano. Ao atingir o limite máximo ($1,5 \text{ mg L}^{-1}$), o processo de tratamento foi mantido até a saturação completa do meio adsorvente que ocorreu aos 308.000 litros de água tratada, momento no qual iniciou o processo de precipitação por contato. Os resultados do monitoramento da concentração de fluoreto da água subterrânea bruta e tratada pelo sistema de desfluoretação estão apresentados na Figura 2. A região em amarelo identifica a parte do processo que ocorreu apenas com o mecanismo de adsorção, enquanto a região em azul identifica a parte do processo que atuou com o sistema de precipitação por contato.

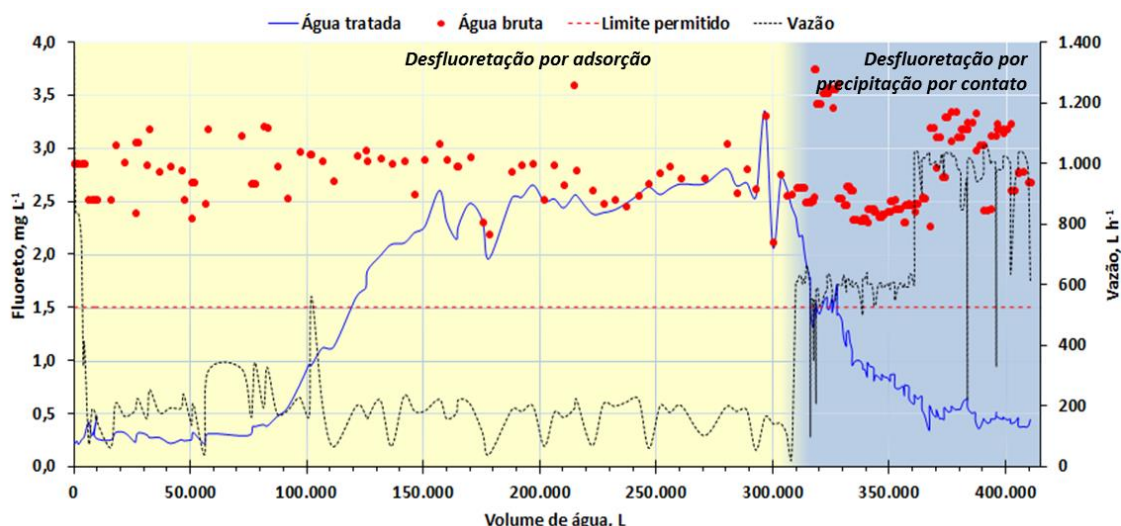


Figura 2. Resultados do monitoramento da concentração de fluoreto na água subterrânea bruta e tratada pelo sistema de desfluoretação.

O mecanismo de desfluoretação por adsorção, apesar da eficiência no tratamento de água até o momento da saturação do carvão, não apresentou uma linearidade nos valores da concentração de fluoretos na água tratada (área amarela do gráfico $\approx 110.000 \text{ L}$) e, após atingir o limite determinado pela Portaria nº 2914, esta concentração manteve um crescimento exponencial até saturação do carvão ($\approx 170.000 \text{ L}$). O intervalo entre a saturação e o início do processo de precipitação por contato ocorreu devido ao atraso na chegada dos reagentes.

No processo de desfluoretação pelo mecanismo de precipitação por contato (área azul do gráfico) foi possível observar que ao iniciar a adição de sais de cálcio e fósforo ocorreu uma rápida redução da concentração de fluoreto na água tratada, atingindo valores adequados (\leq

1,5 mg L⁻¹) a partir dos 315.000 litros tratados e, permanecendo assim, até o final do monitoramento do sistema. Cabe destacar, que o processo de precipitação por contato iniciou com um volume de tratamento de 600 L h⁻¹ e, posteriormente, aumentado para 1000 L h⁻¹ com o respectivo ajuste dos volumes de reagentes adicionados, conforme descrito na metodologia.

Durante o período de funcionamento do processo de desfluoretação, não foram identificados problemas de perda de carga no sistema, resultante da formação de CaF₂ e Ca₁₀(PO₄)₆F₂ dentro da coluna carvão de ativado, o que permite inferir que o sistema apresenta condições para filtrar um volume significativamente superior ao estudado neste trabalho. No entanto, um procedimento de retrolavagem poderá ser necessário caso um volume muito maior seja tratado. Esta previsão é devido a experimentos anteriores com tanques menores, os quais operaram na sua capacidade máxima, tendo sido evidenciada a presença de cristais de coloração branca de fluoroapatita e fluorita.

As Tabelas 1 e 2 apresentam os resultados de tendência central e dispersão das determinações de flúor, pH, condutividade elétrica, turbidez, fosfatos, cloretos, sódio, cálcio e potássio na forma de estatística descritiva. Quanto a concentração de flúor, os resultados na água bruta variaram entre 2,1 e 3,7 mg L⁻¹ (2,8 ± 0,4 n=205), significativamente (p<0,05) superior aos apresentados na água tratada (1,1 ± 0,8, n=120). É importante destacar que, como se trata de um estudo experimental, os valores médios da água tratada incluem os resultados obtidos durante os processos de saturação da coluna, os quais não ocorrem em processos normais de operação. Já os parâmetros fosfatos, cloretos, sódio, cálcio e potássio, com exceção dos resultados para sódio, em todas as outras espécies químicas há um acréscimo de concentração em função do processo de desfluoretação. Contudo, a medida que o processo de precipitação por contato se estabelece, a concentração destes na água tende a reduzir.

Todos os parâmetros analisados não indicaram alterações que comprometessem a potabilidade da água, permanecendo, quando aplicável, dentro dos padrões de potabilidade determinados pela Portaria nº 2914 (BRASIL, 2011). No entanto, cabe destacar alguns aspectos característicos deste sistema. Os resultados das determinações de pH indicaram que a água subterrânea bruta se caracteriza pela elevada alcalinidade e, apesar do meio adsorvente apresentar caráter alcalino, os valores de pH na água tratada apresentam um pequeno decréscimo. Outro fator importante diz respeito aos residuais de fosfatos, potássio e cloretos na água tratada, os quais apesar de não estar citados na Portaria nº 2914 (BRASIL, 2011), apresentaram uma elevação considerável. Os resultados médios para fosfatos, potássio e cloretos na água tratada foram aproximadamente superiores a 5, 15 e 2 vezes o valor médio identificado na água bruta.

Estes resultados podem ser explicados em função da natureza do meio adsorvente, pois o carvão ativado de ossos é composto, tipicamente, por 76% de fosfato de cálcio, Ca₃(PO₄)₂, 11% de carbono e 9% de carbonato de cálcio, CaCO₃, e pelos reagentes adicionados no mecanismo de precipitação por contato (cloreto de cálcio e dihidrogenofosfato de potássio).

Tabela 1. Resultados do monitoramento dos parâmetros referentes à água subterrânea bruta e tratada pelo sistema de desfluoretação e precipitação por contato (media, desvio-padrão, mediana, moda, máxima, mínima e quartis Q1, Q2 e Q3).

| | Flúor, mg L ⁻¹ | | pH | | C.E., µS | | Turbidez, UT | | PO ₄ ³⁻ , mg L ⁻¹ | |
|----------------------|---------------------------|------|------|------|----------|-----|--------------|------|--|------|
| | T | B | T | B | T | B | T | B | T | B |
| Média | 1,12 | 2,79 | 8,62 | 8,88 | 653 | 554 | 1,03 | 0,01 | 1,19 | 0,23 |
| Desvio-Padrão | 0,82 | 0,36 | 0,45 | 0,42 | 467 | 69 | 14,67 | 0,17 | 1,32 | 0,71 |
| Mediana | 0,84 | 2,73 | 8,52 | 8,97 | 597 | 540 | 0,00 | 0,00 | 1,01 | 0,01 |
| Moda | 0,32 | 2,86 | 8,30 | 8,95 | 625 | 552 | 0,00 | 0,00 | 1,17 | 0,00 |
| Máximo | 3,35 | 3,75 | 9,85 | 9,38 | 5.640 | 956 | 210,00 | 2,50 | 11,63 | 3,38 |
| Mínimo | 0,21 | 2,12 | 6,66 | 6,61 | 477 | 457 | 0,00 | 0,00 | 0,10 | 0,00 |
| n | 205 | 205 | 205 | 205 | 205 | 205 | 205 | 205 | 120 | 120 |
| Q1 | 0,45 | 2,51 | 8,30 | 8,87 | 542 | 509 | 0,00 | 0,00 | 0,93 | 0,00 |
| Q2 | 0,84 | 2,73 | 8,52 | 8,97 | 597 | 540 | 0,00 | 0,00 | 1,01 | 0,01 |
| Q3 | 1,68 | 3,05 | 8,99 | 9,09 | 644 | 573 | 0,00 | 0,00 | 1,13 | 0,07 |

Onde: T - Água subterrânea tratada; B - Água subterrânea bruta; C.E. - Condutividade Elétrica; PO₄³⁻.

Tabela 2. Resultados do monitoramento dos parâmetros referentes à água subterrânea bruta e tratada pelo sistema de desfluoretação e precipitação por contato (media, desvio-padrão, mediana, moda, máxima, mínima e quartis Q1, Q2 e Q3).

| | Cl ⁻ , mg L ⁻¹ | | Na ⁺ , mg L ⁻¹ | | Ca ²⁺ , mg L ⁻¹ | | K ⁺ , mg L ⁻¹ | |
|----------------------|--------------------------------------|-------|--------------------------------------|--------|---------------------------------------|------|-------------------------------------|-------|
| | T | B | T | B | T | B | T | B |
| Média | 41,52 | 18,70 | 101,98 | 99,56 | 0,17 | 0,12 | 8,01 | 0,54 |
| Desvio-Padrão | 12,21 | 11,24 | 23,59 | 22,93 | 0,46 | 0,28 | 4,00 | 2,54 |
| Mediana | 42,10 | 16,30 | 95,08 | 92,01 | 0,00 | 0,00 | 7,66 | 0,00 |
| Moda | 42,10 | 12,70 | 95,23 | 99,21 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| Máximo | 74,40 | 94,90 | 171,12 | 166,89 | 3,19 | 1,27 | 20,47 | 19,79 |
| Mínimo | 10,80 | 5,90 | 77,40 | 76,35 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| n | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 |
| Q1 | 41,52 | 18,70 | 101,98 | 99,56 | 0,17 | 0,12 | 8,01 | 0,54 |
| Q2 | 12,21 | 11,24 | 23,59 | 22,93 | 0,46 | 0,28 | 4,00 | 2,54 |
| Q3 | 42,10 | 16,30 | 95,08 | 92,01 | 0,00 | 0,00 | 7,66 | 0,00 |

Onde: T - Água subterrânea tratada; B - Água subterrânea bruta; Cl⁻ - Cloreto; Na⁺ - Sódio; Ca²⁺ - Cálcio e K⁺ - Potássio.

4. Conclusões

Estes resultados vêm corroborar trabalhos de monitoramento ambiental em sistemas hídricos regionais realizados pela UNISC (COSTA, 2010; COSTA et al., 2013; 2018). Além disto, comprovam que a utilização do mecanismo de precipitação por contato é uma alternativa promissora para auxiliar no processo de desfluoretação. Todavia, os parâmetros de qualidade da água determinados não indicaram alterações que comprometessem a potabilidade da água, permanecendo, quando aplicável, dentro dos padrões de potabilidade determinados pela Portaria nº 2914 (BRASIL, 2011).

Referências

1. AMINI, M.; MUELLER, K.; ABBASPOUR, K.C.; ROSENBERG, T.; AFYUNI, M.; MØLLER, K.N.; JOHNSON, C.A. Statistical Modeling of Global Geogenic Fluoride Contamination in Groundwaters. *Environmental Science & Technology*, v. 42, n. 10, p. 3662-3668, 2008.
2. APHA. *American Public Health Association. Standard Methods: for the examination of water and wastewater* (C. Edition Ed. 21 ed.). 2005.
3. BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 2914, de 12 de dezembro de 2011. Diário Oficial União, Brasília, v. 239, p. 39-46, 2011.
4. COSTA, A. B. *Água & Saúde*. 1 ed. Santa Cruz do Sul: EDUNISC, 2010.
5. COSTA, A.B.; LOBO, E.A.; SOARES, J.; KIRST, A. Desfluoretação de águas subterrâneas utilizando filtros de carvão ativado de osso. *Águas Subterrâneas*, v. 27, n. p. 11, 2013.
6. COSTA, A.B.; SANTOS, R. B.; RODRIGUES, G.S.; KIRST, A.; LOBO, E.A. *Manual para remoção do excesso de flúor em águas naturais*. Ministério da Saúde, Fundação Nacional de Saúde. Universidade de Santa Cruz do Sul: UNISC. 2018.
7. DAHI, E. *Development of the contact precipitation method for appropriate Defluoridation of water*. Paper presented at the 2nd international workshop on fluorosis prevention and defluoridation of water. 1997.
8. LIMA, L.S.; DANTAS-NETA, N.B.; MOURA, W.S.; MOURA, M.S.; MANTESSO, A.; MOURA, L; LIMA, M.M. Impact of dental fluorosis on the quality of life of children and adolescents. *Revista de Odontologia da UNESP*, v. 43, n. 5, p. 7, 2014.
9. LOGANATHAN, P.; VIGNESWARAN, S.; KANDASAMY, J.; NAIDU, R. Defluoridation of drinking water using adsorption processes. *Journal of Hazardous Materials*, v. 248-249. p. 1-19, 2013.
10. PETERSEN, P. E.; OGAWA, H. Prevention of dental caries through the use of fluoride - the WHO approach. *Community Dental Health*, v. 33, n. 3, 2016.
11. SINGH, J.; SINGH, P.; SINGH, A. Fluoride ions vs removal technologies: A study. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 9, n. 6, p. 815-824, 2016..
12. WHO. World Health Organization. Fluoride in drinking-water. Geneva: 134 p., 2006.