

I-030 - VIABILIDADE E COMPARAÇÃO DA UTILIZAÇÃO DE ZEÓLITAS E CASCA/SEMENTE DE *MORINGA OLEÍFERA* NA REMOÇÃO DA DUREZA DAS ÁGUAS

Débora Carvalho Boratto⁽¹⁾

Graduanda em Engenharia Ambiental na Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais.

Vanessa Tiago Estevam Zacarias⁽²⁾

Graduanda em Engenharia Ambiental na Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais.

Valter Lúcio de Pádua⁽³⁾

Professor Associado do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Minas Gerais.

Endereço⁽¹⁾: Rua Oriente, 288 - Serra - Belo Horizonte - MG - CEP: 30220-270 - Brasil - Tel: (31) 99219-8584 – e-mail: debora-boratto@hotmail.com

RESUMO

Os métodos alternativos para a remoção ou diminuição da dureza das águas para consumo humano utilizando adsorventes naturais e sintéticos podem ser uma alternativa economicamente viável e mais aplicável em comunidades rurais. Dentre esses adsorventes, destacam-se as zeólitas e a casca e semente da *Moringa oleífera*. Neste trabalho é testado e comparado o uso destes adsorventes em uma coluna de leito fixo com fluxo descendente em uma vazão de $3\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ visando a diminuição da dureza de águas com concentração inicial de $1000\text{ mg CaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$. Os parâmetros utilizados nos testes visam simular uma aplicação simplificada e com redução de custos. Os resultados indicaram que, nas condições experimentais utilizadas, tanto a semente quanto a casca da *Moringa oleífera* não se mostraram eficientes na remoção da dureza da água. Em contrapartida, o uso da zeólita comercial do tipo clinoptilolita foi eficiente na diminuição da dureza, embora a condição encontrada de rápida saturação deste adsorvente configure um importante ponto a ser considerado na análise da viabilidade de aplicação deste método.

PALAVRAS-CHAVE: Tratamento de água, dureza, zeólita, *Moringa oleífera*, método alternativo.

INTRODUÇÃO

De acordo com dados da Pesquisa Nacional por Amostra de Domicílios (PNAD), em 2014 apenas 34,5% dos domicílios nas áreas rurais possuíam rede de abastecimento de água. Por isso, para captar água, o restante dos domicílios rurais utiliza fontes alternativas, como poços subterrâneos, sem submeter a água ao tratamento necessário para o consumo humano (FUNASA, 2016). Considerando, ainda, que cerca de 29,9 milhões de pessoas residem na área rural (IBGE, 2010), a problemática do consumo de água inadequado nessas regiões toma proporções relevantes.

Durante um projeto de extensão realizado pelo Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA) da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), foi realizado o diagnóstico sanitário e ambiental em seis comunidades rurais localizadas no entorno da cidade de São Francisco, em Minas Gerais. O diagnóstico aponta, dentre outros problemas, regiões onde a comunidade utiliza, por meio da captação em poços subterrâneos, água apresentando elevados níveis de dureza total para consumo humano. Situações semelhantes também são encontradas em outras regiões rurais, como consequência do abandono desses locais por parte das políticas governamentais e da dificuldade de implantação e gestão de sistemas convencionais de tratamento de água no meio rural (MACHADO et al., 2016).

Com isso, surge a necessidade de desenvolver sistemas alternativos de tratamento de água que objetivam atender às demandas da população rural e se adequar ao cenário de baixa concentração populacional, pouco adensamento de domicílios, altas distâncias entre as residências, diferentes culturas de cada comunidade e renda dos usuários (FRANCO, 2015; MACHADO et al., 2016). O abrandamento da água dura pode-se dar pelo processo de precipitação de carbonato de cálcio e hidróxido de magnésio, como sugerido por Blumberg e

Netto (1987). Este é considerado um método convencional, no qual pode-se utilizar cal e soda, a partir da variação de pH, para a ocorrência da precipitação. Por outro lado, dentre os métodos alternativos estudados para de remoção de contaminantes na água, destacam-se os processos de troca iônica utilizando adsorventes naturais e sintéticos (KO et al., 2003).

Nesse contexto, o uso da semente e da casca da *Moringa oleífera* e de zeólitas como adsorventes tem demonstrado vantagens e resultados promissores (COSTA e COELHO, 2011; HOMEM, 2001; WERNKE, et al., 2016), o que os torna potenciais adsorventes a serem utilizados visando a diminuição da dureza das águas.

OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo principal verificar a viabilidade e aplicabilidade do uso de zeólitas e da semente e casca da *Moringa oleífera* como adsorventes em uma coluna de leito fixo com fluxo descendente visando a diminuição da dureza das águas.

REVISÃO DE LITERATURA

Qualidade das águas de consumo humano no Brasil

A água está diretamente ligada à saúde humana. A transmissão de enfermidades pode dar-se pela ingestão de componentes nocivos à saúde através da água. Com isso, para a proteção à saúde é necessário ter o controle da qualidade das águas consumidas e de suas características físicas, químicas e biológicas (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2006).

Ainda de acordo o Ministério da Saúde (2006), a dureza é considerada como uma das características químicas da água, indicando a concentração de íons alcalino terrosos, como cálcio (Ca^{2+}) e magnésio (Mg^{2+}), na água. A dureza pode ser advinda de forma natural, por meio da dissolução de rochas calcárias, ou antropogênica, por meio de lançamentos de efluentes industriais. Ademais, a dureza pode ser classificada como branda, moderada, dura e muito dura, sendo respectivamente, menor que 50, entre 50 e 150, entre 150 e 300 e maior que 300, em relação à concentração em miligramas por litro (mg.L^{-1}) de CaCO_3 . A Portaria 518, de 25 de março de 2004-ANVISA/MS, determina como o valor máximo de dureza em águas permitido para aceitação para consumo humano 500 mg.L^{-1} .

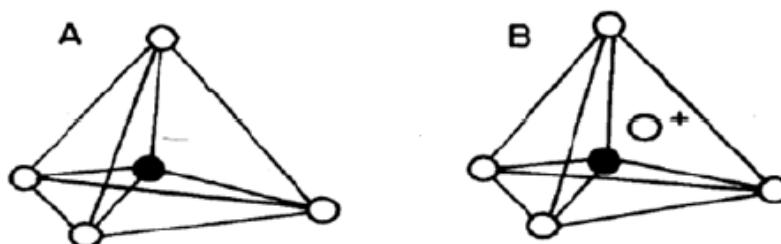
A presença de dureza na água pode ocasionar problemas de incrustações em tubulações, gerando a perda de eficiência da troca de calor pelas superfícies, ou ainda, no caso de armazenamento de substâncias corrosivas entre a camada da tubulação e o bloqueio de sais de cálcio e magnésio, podem provocar corrosão nos tubos (SANTOS FILHO, 1989). Além disso, Von Sperling (1996) também ressalta outras ocorrências relacionadas a altas concentrações de CaCO_3 , como o efeito laxativo, a presença de sabor desagradável e o maior consumo de sabão, uma vez que a presença de dureza reduz a formação de espuma.

De acordo com a Agência Nacional de Águas (2005), a água subterrânea é utilizada como fonte de abastecimento em diversas localidades no Brasil, tanto em comunidades rurais do semiárido nordestino como em populações urbanas, como Manaus, São Paulo e Recife. Todavia, o Brasil não possui rede de monitoramento de águas subterrâneas, sendo as informações obtidas de caráter local, provenientes, principalmente, de trabalhos desenvolvidos pelas universidades. Alguns desses trabalhos apontam águas com durezas acima de 1000 $\text{mg CaCO}_3.\text{L}^{-1}$, a exemplo do estudo efetuado por Veríssimo e Feitosa (2002) na região de Irauçuba, nordeste do estado de Ceará, que identificou o valor médio de dureza nos poços tubulares de 1.094 $\text{mg CaCO}_3.\text{L}^{-1}$, sendo estas consideradas águas impróprias para o consumo humano.

Zeólitas

Originalmente, o termo “zeólita” era empregado para denominar o mineral descoberto em 1756 pelo mineralogista sueco Baron Axel. O nome originou do grego “*zeo*” (ferver) e “*lithos*” (pedra), ou seja, “pedra que ferve”, pois, ao aquecê-la, havia liberação de vapor d’água (GUTIÉRREZ, s.d apud VACLAVIK, 2010). Todavia, atualmente o termo zeólita corresponde a uma classe de minerais, sejam eles naturais ou sintéticos (VACLAVIK, 2010).

Estruturalmente, zeólitas são aluminosilicatos cristalinos formados por uma combinação tridimensional tetraédrica de SiO_4 e AlO_4 unidos por átomos de oxigênio. Considerando, portanto, a alternância entre os átomos de Si e Al nos sítios tetraédricos, a estrutura zeolítica apresenta carga negativa no tetraedro AlO_4 , fato esse justificado pela valência do oxigênio (3^+). Para balancear esta carga, existe um cátion compensatório, sendo ele predominantemente o Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} . Devido ao fato desses cátions possuírem grande mobilidade e estarem situados fora da rede cristalina, eles podem ser trocados por outros cátions de uma solução, acarretando na propriedade da zeólita de trocadora iônica. A estrutura da zeólita está representada esquematicamente na Figura 1. (FIGUEIREDO, 2014; SCHWANKE et al., 2011; VACLAVIK, 2010).



A- Tetraedro com átomo de silício (círculo cheio) no centro e átomos de oxigênio nos vértices.

B- Tetraedro com átomo de Al balanceado com o cátion monovalente

Figura 1: Representação estrutural da zeólita

Fonte: Adaptado de (LUZ, 1995).

A capacidade de troca iônica das zeólitas resulta na sua alta eficiência como adsorvente (BAILEY et al., 1999), visto que possuem volume poroso e diâmetro dos poros seletivos, sendo também conhecidas como “peneiras moleculares” (GIANNETO et al., 2000 apud CARVALHO et al., 2015).

Considerando tais características, as zeólitas podem reter determinados cátions presentes em uma solução por meio, principalmente, do mecanismo de adsorção por troca iônica, que ocorre por meio da troca entre íons que saem da superfície do material adsorvente e íons do meio aquoso que migram para a essa superfície (SHINZATO, 2007). Arelado a essa propriedade, o fato das zeólitas apresentarem, em sua grande maioria, baixo custo, possibilidade de regeneração e seletividade, confere a esse grupo de minerais um alto potencial para exploração em contextos industriais e em alternativas a tratamentos convencionais (CARVALHO et al., 2015; SILVA, 2016).

Para serem utilizadas em tais contextos, é necessário considerar alguns aspectos e propriedades que conferem às zeólitas maior eficiência e menor custo nos processos de adsorção. Alguns desses aspectos englobam possuir elevada área específica, baixa relação Si/Al em sua composição, faixa granulométrica mais fina e alto tempo de contato entre adsorvente/adsorbato. Ademais, a escolha do tipo de zeólita também é um parâmetro a ser analisado de acordo com o objetivo do uso da zeólita, visto que as zeólitas naturais tendem a apresentar menores custos quando comparadas às zeólitas sintéticas (VACLAVIK, 2010).

Segundo Carvalho et al. (2015), dentre mais de 40 espécies naturais de zeólitas, a clinoptilolita, pertencente ao grupo heulandita (HEU), destaca-se como sendo um dos tipos de zeólitas mais estudados e utilizados. Além do fato da zeólita clinoptilolita apresentar baixo custo e boa capacidade de troca catiônica, chegando a apresentar até 2,6 meq/g, tal cenário também é justificado por sua alta disponibilidade, sendo encontrada abundantemente em diversos locais (INGLEZAKIS et al., 2001).

Moringa oleífera

A *Moringa oleífera* Lam é umas das sete espécies da família Moringaceae utilizada para clarificação de água bruta, sendo esta a mais divulgada entre as espécies e de boa eficiência para diminuição de cor e turbidez (MENDES e COELHO, 2007). No Brasil, a planta é difundida principalmente no Nordeste e no cerrado, uma vez que esta apresenta potencialidade de plantio em regiões semiáridas (ALMEIDA, 2010).

As árvores de *M. oleífera* crescem cerca de 4 metros em um ano a partir da plantação. Cada árvore é capaz de produzir 50 a 70 kg de frutos por ano. As diversas partes da árvore *Moringa* possuem aplicabilidade, sendo as

raízes consideradas estimulantes e diuréticas e o óleo originado da semente utilizado na indústria farmacêutica na elaboração de sabonetes e cosméticos, sendo utilizado, também, na preparação de alimentos (SANTANA, et al., 2010).

A semente de *M. oleífera* é composta em 40% de óleo. O óleo da semente possui aproximadamente 73% de ácido oleico (SILVA e MATOS, 2008). Além disso, segundo Lima (2015, p.34), as sementes “contêm proteínas com baixo peso molecular; quando seu pó é dissolvido em água adquirem cargas positivas, que atraem partículas negativamente carregadas tais como, argilas e siltes, formando flocos densos, que sedimentam”. Essa característica faz com que a semente seja usada como coagulante.

Ademais, com base no estudo desenvolvido por Gueyrard, et al. (2000), a *M. oleífera* tem em sua estrutura uma faixa de 8% a 10% de glucosinolatos. Essa substância é um composto amídico que, de acordo com Almeida (2010), é o provável fator responsável pela ação coagulante da semente.

Em experimentos realizados por diversos autores, foi possível averiguar que, analisando um mesmo parâmetro, diferentes formas de uso da semente geram resultados distintos. Em estudo desenvolvido por Ribeiro (2010), ao comparar o efeito coagulante do extrato aquoso ativo e da semente em bruto da *M. oleífera* no tratamento de água para o consumo humano, verificou-se que a eficiência da semente em bruto como coagulante é superior à eficiência obtida pelo extrato.

Além do uso da semente como coagulante, a polpa da semente da *M. oleífera* foi empregada para a remoção de prata e manganês em trabalho realizado por Mendes e Coelho (2007). Os testes mostraram que ao utilizar 50 mg de *Moringa* em uma solução com concentração inicial de 5,25 mg. L⁻¹ de prata há uma redução de 77% do metal. Já em solução de manganês, com o uso de 75 mg de polpa de *Moringa* houve a redução de 59,0% e de 54,2% de manganês para as concentrações de 2,0 mg.L⁻¹ e 5,0 mg.L⁻¹, respectivamente. Em outro estudo, desenvolvido por Costa e Coelho (2011), visando a remoção de cádmio e cromo foi observado a remoção completa de cádmio e de 93,6 % de cromo com a utilização de 2000 mg de polpa da semente às soluções padrões de 4,0 mg.L⁻¹ de Cd⁺² e Cr⁺³.

METODOLOGIA

Equipamentos e métodos

Todos os ensaios foram realizados em laboratórios do DESA, situados na UFMG. Devido à maior aplicabilidade, redução de custos e simplicidade visando uma possível execução em escala real, optou-se pelo sistema de coluna de leito fixo com fluxo descendente, esquematizado na Figura 2. Para isso, utilizou-se uma bureta de 50 ml da marca Vidrolabor ® com aproximadamente 12mm de diâmetro interno e 80cm de altura. Além disso, todos os ensaios foram realizados à temperatura ambiente.

A vazão, tanto para os testes de troca quanto para as regenerações, foi fixada em, aproximadamente, 3ml.min⁻¹, visando aumentar o tempo de contato da solução com o adsorvente. Para garantir tal vazão, a abertura da saída da bureta foi regulada manualmente e experimentalmente por meio da cronometragem do tempo necessário para passar determinada quantidade de solução.

Com base no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (2012), as concentrações de cálcio e magnésio presentes nas amostras foram determinadas por meio dois métodos distintos. Para os ensaios com a zeólita, utilizou-se o método de cromatografia iônica, por meio do aparelho da marca METROHM® com detector amperométrico e detector UV-Vis. Desta forma, a partir das concentrações de cálcio e magnésio encontradas, determinou-se a dureza total utilizando a Equação 1 abaixo:

$$\text{Dureza Total (mg CaCO}_3\text{.L}^{-1}) = [\text{Ca (mg.L}^{-1}) \times 2,497] + [\text{Mg (mg.L}^{-1}) \times 4,118] \quad \text{equação (1)}$$

Para a equação 1, os valores 2,497 e 4118 correspondem, respectivamente, ao fator de conversão de teor de cálcio em carbonato de cálcio e ao fator de conversão de teor de magnésio em carbonato de cálcio.

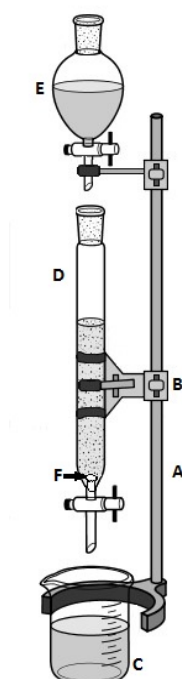
“Ca (mg.L⁻¹)” é a concentração de cálcio obtida em mg.L⁻¹ e “Mg (mg.L⁻¹)” a concentração de magnésio obtida em mg.L⁻¹.

Todavia, devido a problemas de indisponibilidade do equipamento e demora no processamento de resultados, não foi possível utilizar a Cromatografia Iônica para os ensaios com a semente de *Moringa*. Com isso, para a determinação da concentração de carbonato de cálcio nas amostras, utilizou-se o método titulométrico, a partir da padronização do EDTA 0,01mol/L. A dureza total foi determinada utilizando a Equação 2 abaixo:

$$\text{Dureza total (mg CaCO}_3\text{.L}^{-1}) = (A \times B \times 1000) / \text{volume da amostra} \quad \text{equação (2)}$$

Para a equação 2, a incógnita “A” corresponde ao volume gasto em mililitros (mL) na titulação e “B” indica a quantidade em miligramas (mg) de CaCO₃ equivalente a 1 mililitro de EDTA.

Para a posterior análise dos resultados, todas as curvas de ruptura foram obtidas por meio da razão concentração final(Cf)/concentração inicial(Ci) de dureza pela quantidade de solução passada.



A- Suporte B- Garras C-Béquer D- Bureta volumétrica
E- Funil de decantação F- Algodão

Figura 2: Representação esquemática do sistema de coluna de leito fixo utilizado nos ensaios.

Preparo da solução

A solução sintética foi preparada visando simular uma amostra de água dura considerada imprópria para o consumo humano. Ademais, levando em conta que existem regiões do Brasil com águas subterrâneas apresentando valores de dureza acima de 1000mg CaCO₃.L⁻¹, como a região de Irauçuba, localizada no nordeste do Estado do Ceará (VERÍSSIMO e FEITOSA, 2002), foi fixado o valor de dureza de 1000mg CaCO₃.L⁻¹.

Para tal, utilizou-se como solvente água destilada e como reagentes Sulfato de Magnésio Heptahidratado e Sulfato de Cálcio Dihidratado, sendo a concentração de cálcio na solução 2,5 vezes maior do que a concentração de magnésio. Além disso, seguindo as recomendações da ficha técnica do fornecedor da zeólita, foi adicionado à solução duas gotas de água sanitária.

Adsorvente - zeólita

A zeólita empregada foi uma zeólita comercial do tipo clinoptilolita funcionalizada com óxido de manganês, ZF-0410, da empresa Celta Brasil® (Figura 3). De acordo com os dados fornecidos pela empresa (Anexo A), suas propriedades incluem uma densidade de $0,98 \text{ g.cm}^{-3}$, granulometria entre 0,4 e 1,0 mm, coloração marrom e a seguinte composição majoritária: $\text{SiO}_2 = 66,86\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 11,40\%$. Além disso, o fato da zeólita ser funcionalizada com uma camada de óxido de manganês potencializaria a capacidade de remoção dos íons Fe^{2+} e Mn^{2+} da zeólita, caso esses fossem os íons de interesse de remoção (CELTA BRASIL, 2017).

Para os ensaios, preencheu-se a coluna de leito fixo com 35g dessa zeólita, correspondendo a uma altura de aproximadamente 35 cm, sendo 1 cm preenchido pelo algodão e 34 cm pelo adsorvente.



Figura 3: Zeólita Comercial ZF-0410

Fonte: autoria própria (2017)

Estudo de adsorção - zeólita

Os estudos com a zeólita iniciaram-se com o seu pré-tratamento (a). Posteriormente, foram realizados quatro testes de troca, intercalados por três processos de regeneração (b). No primeiro teste, passou-se 3 litros de solução no leito, sendo que a passagem dos 2 primeiros litros foi ininterrupta e o último litro foi passado no dia seguinte. No segundo teste, passou-se 2 litros de solução, enquanto que nos dois últimos testes passou-se apenas 1 litro de solução em cada teste. A diminuição da quantidade de solução utilizada em cada teste tem como principal justificativa o aumento da velocidade de saturação da zeólita após cada ciclo de troca-regeneração (VACLAVIK, 2010).

Nos dois primeiros testes, amostras na saída da coluna foram tomadas a cada 100 ml de solução que passava pelo leito para posterior análise no equipamento de cromatografia iônica. Já nos últimos dois testes, as amostras foram coletadas a cada 200 ml, devido à indisponibilidade de análise de maiores quantidades no equipamento. Todavia, vale ressaltar que a mudança de volume da amostra coletada não interferiu na análise do resultado, uma vez que foi possível continuar a verificação e comparação do ponto de saturação e da remoção de dureza entre os testes.

a) Pré-tratamento:

Além de objetivar a eliminação de qualquer impureza presente na zeólita, o pré-tratamento tem a importante finalidade de substituir determinados íons compensatórios por outros que apresentam maior facilidade de mobilidade, aumentando, assim, a eficiência na capacidade de troca iônica (INGLEZAKIS et al., 2001; OSTROSKI et al., 2009).

Tendo como base as recomendações de Keane (1998) acrescidas de novas etapas que, após testes experimentais, se mostraram mais eficazes, foi feito o pré-tratamento com 100 gramas de zeólita. A zeólita foi colocada em um recipiente contendo 1 litro de solução de $\text{NaCl } 1 \text{ mol.L}^{-1}$ a 60°C por 15 minutos. Em seguida, a mesma solução permaneceu 15 minutos sob agitação magnética, otimizando a liberação de impurezas e a substituição dos cátions. Por fim, a amostra de zeólita foi separada da solução, por meio de filtração com coador de café, lavada com 2 litros de água ultrapura a 60°C e seca em estufa a 100°C por, aproximadamente, 2 horas e 30 minutos. Este procedimento foi repetido por quatro vezes.

b) Regeneração:

Dentre as vantagens do uso de zeólitas para remoção de íons em soluções, está o fato delas serem aptas a sofrer regeneração. Ou seja, quando ela atinge sua completa saturação, é possível utilizar um método de regeneração que possibilita sua posterior reutilização, diminuindo os custos do tratamento e minimizando a geração de resíduos (DEMIR, A.; GUNAY, A.; DEBIK, E., 2002; VACLAVIK, 2010).

De acordo com Vaclavik (2010), dentre os inúmeros métodos existentes de regeneração, aqueles que possuem maior eficiência para a regeneração da zeólita saturada são os que utilizam solução de NaCl. Ademais, estudos realizados por Belincanta et al. (2008) testaram soluções regenerantes de NaCl em diferentes concentrações, obtendo o resultado de melhor eficiência regenerante para a concentração de 2mol.L^{-1} de NaCl. A partir desses dados, elaborou-se o método de regeneração utilizado no presente estudo. Tal método é realizado por meio da passagem de uma solução de NaCl 2mol.L^{-1} pelo leito saturado por um período de 2 horas ininterruptas.

Adsorvente – *Moringa oleífera*

As sementes da *Moringa oleífera* utilizados no experimento foram coletadas no Município de São Francisco, no Norte de Minas Gerais. O primeiro processo realizado foi descasca-la manualmente, armazenando a casca e a semente em diferentes recipientes, conforma a Figura 4.

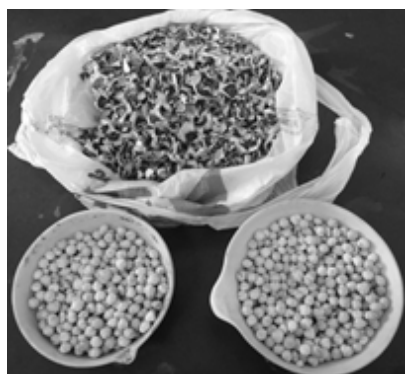


Figura 4: Semente e casca da *M. oleífera*
Fonte: autoria própria (2017)

Estudo de adsorção – *Moringa oleífera*

Para verificar a aplicabilidade do uso da *Moringa*, foi realizado o seguinte processo com a semente e a casca da *Moringa*: moagem (a); pré-tratamento (b) e análise granulométrica da massa (c).

Posterior a estas etapas, o filtro foi preenchido com a massa do adsorvente até a altura de aproximadamente 35 cm, sendo 1 cm preenchido pelo algodão e o restante pelo adsorvente, correspondendo a 15 g de semente e 5,03 g de casca. Para a determinação de dureza da solução após a passagem do filtro foi utilizado o método de titulação. Para isso, foram coletados 20 ml de amostras da solução após a passagem pelo material adsorvente, com intervalos de 200 ml.

a) Moagem:

Tanto a casca como a semente foram moídas em um liquidificador de uso doméstico (Marca Britânia/Modelo Cristal 700). A moagem da semente foi realizada através de duas pulsações rápidas no liquidificador. Já no caso da casca foram efetuadas três pulsações, cada um com tempo de aproximadamente 14 segundos.

b) Pré-tratamento:

A fim de retirar a umidade contida na semente, esta foi aquecida em estufa a 70°C por 30 minutos, conforme procedimento adotado por Ramos (2005). Tal procedimento foi efetuado anterior ao processo de moagem da semente.

O pré-tratamento da casca foi realizado após o processo de moagem da mesma. Assim, aproximadamente 30,0 g de casca foram lavadas com 4,5 litros de água ultrapura a 50°C, volume este que garantiu que a água após lavagem da casca se tornasse incolor. Em seguida, a casca foi levada à estufa para secagem a uma temperatura de 105°C por aproximadamente 24 horas (TAVARES et al., 2016).

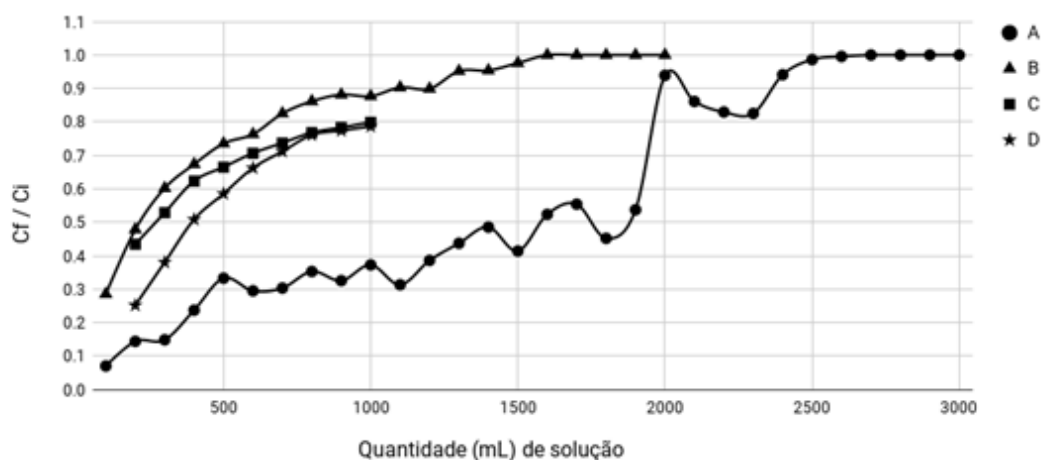
c) Análise granulométrica:

A análise granulométrica teve como o objetivo principal obter a casca com a mesma faixa granulométrica da zeólita, de 0,4 a 1 mm. O procedimento foi realizado no Laboratório de Tratamento de Minérios do Departamento de Engenharia de Minas (DEMIN) da UFMG. Foram utilizadas séries de peneiras Tyler com malhas de 16, 20, 28 e 35 *mesh* para o peneiramento da semente e, para o procedimento com a casca, adicionou-se mais uma malha de 10 *mesh*. Tanto para a semente quanto para a casca foi realizada a pesagem da massa inicial. Em seguida toda a massa foi depositada sobre a peneira com maior diâmetro para posterior agitação da série de peneiras por 15 minutos em um peneirador. Após a agitação, foi realizada a pesagem das massas presentes em cada peneira utilizada, armazenando-as em diferentes embalagens com sua respectiva granulometria indicada.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ensaio com a zeólita

A partir dos ensaios realizados com a zeólita ZF-0410, foram obtidas as curvas de ruptura, representadas na Figura 5, referentes aos quatro testes de troca realizados. Devido a problemas possivelmente relacionados com as condições operacionais de análise pela cromatografia iônica ou erros experimentais, algumas das amostras analisadas foram desconsideradas devido à discrepância de resultados em relação às demais amostras.



- A – Primeiro teste de troca
- B – Segundo teste de troca (após 1 regeneração)
- C – Terceiro teste de troca (após 2 regenerações)
- D – Quarto teste de troca (após 3 regenerações)

Figura 5: Curvas de ruptura obtidas a partir dos ensaios com a zeólita.

Baseado no trabalho de Figueiredo (2014) tomou-se como ponto de ruptura o ponto onde a concentração da dureza da coluna era próxima a 5% da concentração inicial e o ponto de saturação o ponto onde a concentração de dureza é igual a 95% da concentração inicial. Nesse sentido, observa-se que, em todos os casos, os testes ultrapassaram o ponto de ruptura antes mesmo da primeira coleta, realizada após os primeiros 100 mililitros passarem pela coluna.

Com relação ao ponto de saturação, após passados 2500 ml de solução, a primeira troca (curva A) atingiu concentração de dureza na saída igual a 986 mg $\text{CaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$, correspondendo a 98,6% da concentração inicial. Após a primeira regeneração foi observada uma piora na capacidade de adsorção da zeólita, que atingiu o

ponto de saturação em 1300 ml com um valor de dureza de $952 \text{ mg CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ (curva B). Analisando este cenário, esperava-se que, após mais regenerações, as trocas C e D atingissem o ponto de saturação antes de 1 litro. No entanto, após 1 litro de solução, as amostras coletadas ainda apresentavam, respectivamente, durezas de 799 e 787 $\text{mg CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$. Do mesmo modo, devido ao maior tempo de uso, também era esperado que a saturação da zeólita na quarta troca (curva D) ocorresse mais rapidamente do que na terceira troca (curva C), todavia, os dados obtidos demonstram o oposto. Tais eventos podem ser explicados pela diminuição da resistência difusional na coluna à medida que os ensaios eram feitos, resultado de uma melhor acomodação do leito e remoção de eventuais bolhas de ar presentes (Belincanta et al., 2008).

Além disso, em contraste com a maioria das curvas de ruptura referentes à estudos com zeólitas encontradas na literatura, que possuem o formato em “S” bem acentuado, os resultados dos ensaios deste estudo apresentaram curvas com o formato longo e aberto. Tal característica é explicada por Homem (2001) como resultado de uma maior resistência à transferência de massa. Com isso, considerando que o formato da curva de ruptura e a eficiência dos processos de adsorção dependem das propriedades do adsorvente, da composição e concentração da solução alimentadora e das condições experimentais (FIGUEIREDO, 2014; VACLAVIK, 2010), vê-se necessário analisar tais parâmetros, a fim de justificar o resultado obtido.

a) Efeito das propriedades da zeólita

Apesar de apresentar características que maximizam a eficiência de troca iônica, a zeólita escolhida também possui algumas propriedades que podem ter influenciado na rápida saturação do leito. Como um aspecto favorável, destaca-se a faixa granulométrica na qual a zeólita está inserida (0,4 a 1 mm), que é considerada intermediária. Para sistemas contínuos de leito fixo, tamanhos de partículas intermediários resultam em uma maior eficiência, já que evitam a alta resistência ao fluxo causado quando partículas menores são utilizadas (PERGHER et al., 2005). Todavia, a baixa porcentagem de Al_2O_3 , correspondendo a apenas 11,40% da composição da zeólita, restringe a quantidade de cátions compensatórios disponíveis para realizar a troca iônica, destacando-se como um dos principais aspectos responsáveis pela diminuição da eficiência.

b) Efeito da solução alimentadora

Segundo Figueiredo (2014), devido a capacidade de adsorção finita da zeólita, uma maior concentração inicial da solução alimentadora tem como consequência a redução no tempo necessário para atingir o ponto de ruptura e uma saturação mais rápida do leito. Com isso, conclui-se que a utilização da solução com dureza de $1000 \text{ mg CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$, o que corresponde a uma concentração muito elevada, teve um impacto direto no formato da curva de ruptura obtido e na saturação rápida do leito.

c) Efeito das condições experimentais

A simplificação das condições operacionais utilizadas neste estudo, visando uma maior aplicabilidade em comunidades pequenas, resultou em uma diminuição da eficiência da zeólita. A falta de controle do pH e da temperatura da solução e da zeólita pode ter minimizado a eficiência do processo de adsorção, visto que tais parâmetros são considerados essenciais para a otimização do processo (HOMEM, 2001; PERGHER et al., 2005). Ademais, a utilização do leito com fluxo descendente minimizou a capacidade de regeneração da zeólita, visto que, mantidas as mesmas condições, a utilização do fluxo ascendente resulta em uma maior efetividade de regeneração das zeólitas clinoptilolitas. (GUANGSHENG et al., 1998 apud INGLEZAKIS et al., 2001).

Ensaio com a *Moringa*

Com relação à utilização da semente da *M. oleífera* no filtro, após a passagem da amostra de dureza, foi verificado que a mesma não é adequada para o uso em filtro de leito fixo. Conforme apontado por Ribeiro (2010), quando em contato com uma solução, a semente produz um líquido esbranquiçado, o que a torna inviável para o presente estudo, uma vez que a água a ser tratada tem a finalidade de consumo humano. Outro fator que interfere na aplicação da semente, ainda de acordo com o autor supracitado, é a espuma gerada durante o processo, pois ela dificulta a passagem da água pelo leito.

De acordo com Meneghel (2013), a casca tem a presença de grupos funcionais essenciais para a formação de complexos com metais pesados. Assim, como o cálcio e o magnésio são classificados como metais essenciais, a retenção destes na estrutura da casca era esperada. No entanto, através da titulação foi identificado que não houve remoção de dureza da solução após a passagem de 400 ml de solução de dureza pelo filtro. Ao contrário do resultado apresentado aqui, outros estudos mostraram a eficácia do uso da casca como adsorvente. No estudo em batelada desenvolvido por Tavares et al. (2016) a casca da semente da *M. oleífera* foi utilizada como bioadsorvente para a remoção de chumbo, apresentando alto potencial de remoção do cátion. Outro estudo que avaliou o uso da casca como adsorvente foi o de Wernke, et al. (2016), que verificou uma boa eficiência na remoção do herbicida Diuron em amostras aquosas em uma coluna de leito fixo, sendo ainda mostrado que em menores vazões a capacidade de bioadsorção tende a aumentar. Diante dessa comparação, conclui-se que a capacidade de adsorção da casca não foi afetada pelo uso do leito fixo. Além disso, conclui-se ainda que a capacidade de adsorção da casca também não foi afetada pelas condições de temperatura e pH, visto que os testes de adsorção de dureza utilizando a casca foram realizados em temperatura ambiente e na faixa de pH de 5-10, o que foi considerado por Tavares et al. (2016) os parâmetros que obtiveram os melhores resultados de adsorção.

Ademais, o uso da titulação ao invés da cromatografia iônica não interferiu na obtenção dos resultados, dado que tanto a semente quanto a casca da *M. oleífera* não mostraram nenhuma capacidade de remoção dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} . Caso contrário, se o resultado tivesse sido positivo em relação a remoção, o uso da cromatografia seria necessário para uma análise de dados comparativa ao método utilizado com a zeólita.

CONCLUSÃO E RECOMENDAÇÕES

Considerando a ampla distribuição, abundância e facilidade de plantio da árvore de *M. Oleífera* no Brasil, o uso de sua semente ou de sua casca como adsorvente para diminuição da dureza da água seria, a princípio, uma alternativa mais viável para aplicação em comunidades pequenas quando comparada com as zeólitas. Todavia, os resultados dos ensaios utilizando a *M. Oleífera* não apresentaram nenhuma eficiência na diminuição da dureza da água. Com isso, considerando que os ensaios com a zeólita obtiveram resultados favoráveis, ela se apresenta como um adsorvente mais viável que a *M. Oleífera* para o tratamento de água objetivando a diminuição da dureza.

No entanto, mesmo apresentando resultados favoráveis para a remoção de cálcio e magnésio, os ensaios com a zeólita mostraram uma rápida tendência de saturação do leito, configurando uma importante questão a ser levada em conta na análise da viabilidade de aplicação fora do laboratório. Outro fator referente a dificuldade da aplicação da zeólita em meio rural é a sua complexidade de operação, implicando na necessidade de mão de obra qualificada para a realização de pré-tratamento e regeneração.

Para futuros trabalhos, é recomendado que fossem feitos novos testes sob condições diferentes daquelas utilizadas neste estudo, visto que variações em parâmetros, como tipo do adsorvente, método de pré-tratamento utilizado e estrutura da coluna do leito, podem acarretar em um aumento da eficiência e viabilidade da troca iônica. Além disso, recomenda-se a realização de testes acrescentando uma etapa preliminar à coluna de leito fixo, como a precipitação dos íons por meio do aumento do pH, objetivando-se a diminuição da dureza da água antes de passar pela coluna e, consequentemente, o aumento do tempo de saturação do adsorvente.

Por fim, destaca-se a necessidade da ampliação dos estudos e da divulgação acerca da utilização de adsorventes naturais e sintéticos no tratamento de águas, visto que eles podem ser métodos economicamente mais viáveis e de soluções descentralizadas, tornando-se potenciais soluções para atender às demandas das regiões rurais do Brasil.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. Panorama da qualidade das águas subterrâneas no Brasil. Brasília, 2005, p 74. Disponível em: <http://portalpnqa.ana.gov.br/Publicacao/PANORAMA_DA_QUALIDADE_DAS_AGUAS.pdf>. Acesso em 14 jun. 2017.

2. ALMEIDA, I.L.S. Avaliação da capacidade de adsorção da torta de Moringa Oleífera para BTEX em amostras aquosas. Uberlândia, 2010. Dissertação de mestrado em Química-Universidade Federal de Uberlândia, 2010.
3. BAILEY S.E.; OLIN, T.J.; BRICKA R.M.; ADRIAN D.D. *A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. Water Research*, v.33, n.11, p. 2469-79, 1999.
4. BELINCANTA, J.; SANTOS, O.A.A.; SOUSA-AGUIAR, E.F.; ARROYO, P.A.; BARROS, M.A.S.D. *Avaliação da viabilidade de regeneração de colunas de zeólita NaY na troca iônica dinâmica de Cr 3+. Acta Scientiarum Technology*, v.24, p. 1673-1679, 2008.
5. BLUMBERG, E.; AZEVEDO NETTO, J.M. *Alcalinidade e dureza das águas naturais: processos de redução da dureza. Revista do Departamento de Águas e Esgoto*, ed. 28, p. 63-79, 1987.
6. BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. Portaria 518, de 25 de março de 2004-ANVISA/MS. Brasília: Editora do Ministério da Saúde, 2005. 28 p. Disponível em: <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/publicacoes/portaria_518_2004.pdf>. Acesso em 16 jun. 2017.
7. CARVALHO, C.V.M.; CAMARGO, A.J; CAMPOS, J.D.R.; SOUZA, J.A.R.; MOREIRA, D.A. *Zeólita Clinoptilolita: Estudo da sua interação com íon cálcio usando dinâmica molecular de Car-Parrinello. Multi-Science Journal*, v.1, n.1, p. 115-119, 2015.
8. CELTA BRASIL. Oxidação do manganês na zeólita. Disponível em: <<http://www.celtabrasil.com.br/noticias/oxidacao-do-manganes-na-zeolita/>>. Acesso em 17 jun 2017.
9. COSTA, B. E. S.; COELHO, L. M. *Avaliação das sementes de Moringa oleífera como biosorvente aplicado a remoção de cádmio e cromo em sistemas aquíferos. In: Congresso de Pesquisa, Ensino e Extensão da Universidade Federal de Goiás*, 8., 2011, Goiânia. Anais eletrônicos. Goiânia: UFG, 2011. Disponível em: <http://www.sbpnet.org.br/livro/63ra/conpeex/pibic/trabalhos/BRUNO_EL.PDF>. Acesso em: 16 jun. 2017.
10. DEMIR, A.; GUNAY, A.; DEBIK, E. *Ammonium removal from aqueous solution by ion-exchange using packed bed natural zeolite. Water SA*, v.28, n.3, p. 329-336, 2002.
11. FIGUEIREDO, R.D.S. Estudo da adsorção de manganês em batelada e coluna de leito fixo utilizando zeólita sintética. Ouro Preto, 2014. Dissertação de mestrado em Engenharia dos Materiais-Universidade Federal de Ouro Preto, 2014.
12. FRANCO, C.S. Sistema alternativo de tratamento de água em escala descentralizada. Lavras, 2015. Tese de doutorado em Saneamento Ambiental-Universidade Federal de Lavras, 2015.
13. FUNASA. *Panorama do Saneamento Rural no Brasil*. 2016. Disponível em: <<http://www.funasa.gov.br/site/engenharia-de-saude-publica-2/saneamento-rural/panorama-do-saneamento-rural-no-brasil/>>. Acesso em 29 jun. 2017.
14. GUEYRARD, D.; BARILLARI, J.; IORI, R.; PALMIERI, S.; ROLLIN, P. *First synthesis of an O-glycosylated glucosinolate isolated from Moringa Oleífera. Tetrahedron Letters*, v.41, n.43, p. 8307-8309, 2000.
15. HOMEM, E. M. Remoção de chumbo, níquel e zinco em zeólita utilizando sistema de leito fluidizado. São Paulo, 2001. Dissertação de mestrado em Engenharia Química-Universidade Estadual de Campinas, 2001.
16. IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Censo demográfico 2010. Disponível em: <<http://www.censo2010.ibge.gov.br/sinopse/index.php?dados=11&uf=00>>. Acesso em 29 jun. 2017.
17. INGLEZAKIS, V.J.; HADJIANDREOU, K.J.; LOIZIDOU, M.D.; GRIGOROPOULOU, H.P. *Pretreatment of natural clinoptilolite in a laboratory-scale ion exchange packed bed. Water Research*, v.35, n.9, p. 2161-2166, 2001.
18. KEANE, M. A. *The Removal of Copper and Nickel from Aqueous Solution Using Y Zeolite Ion Exchangers. Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects*, n.138, p. 11-20, 1998.
19. LIMA, N.M. Aplicação da Moringa oleífera no tratamento de água com turbidez. Recife, 2015. Dissertação de mestrado em Desenvolvimento de Processos Ambientais-Universidade Católica de Pernambuco, 2015.
20. MACHADO, A. V. M.; SANTOS, J. A. N.; NOGUEIRA, L. T.; NOGUEIRA, M. T.; OLIVEIRA, P. A. D. *Acesso ao abastecimento de água em comunidades rurais: o desafio de garantir os direitos humanos à água. In: XII Congresso Nacional de excelência em gestão*, 12., 2016, Rio de Janeiro. Anais eletrônicos. Rio de Janeiro: 2016. Disponível em: <<http://www.inovarse.org/node/4771>>. Acesso em 10 jul.2017.
21. MENDES, F.M., COELHO, N.M.M. *Estudo do uso da Moringa oleífera para remoção de prata e manganês em águas. Horizonte Científico*, v.1, n.1, p. 1-18, 2007.

22. MENEGHEL, A. P.; GONÇALVES, A. C.; STREY, L.; RUBIO, F.; SCHWANTES, D.; CASARIN, J. *Biosorption and removal of chromium from water by using moringa seed cake (Moringa oleifera Lam.)*. *Química Nova*, v.36, n.8, p. 1104-1110, 2013. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422013000800005>. Acesso em 23 jun 2017.
23. Ministério da Saúde. Vigilância e controle da qualidade da água para consumo humano. Brasília. 2006. p. 212. Disponível em: <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/publicacoes/vigilancia_controle_qualidade_agua.pdf>. Acesso em 14 jun. 2016.
24. OSTROSKI, I.C.; DANTAS, J.H.; MARTINS, T.D.; SILVA, E.A.; BARROS, M.A.S.D. *Avaliação do mecanismo de troca-regeneração de coluna de leito fixo da zeólita NaY*. In: *Seminário Internacional de Ciência, Tecnologia e Ambiente*, 1., 2009, Paraná. Anais eletrônicos. Paraná: Unioeste, 2009. Disponível em: <http://cac.php.unioeste.br/eventos/ctsa/tr_completo/098.pdf>. Acesso em: 10 jul. 2017.
25. PERGHER, S. B.; CAOVIALLA, M.; DETONI, C.; MACHADO, N. R. F. *Remoção de Cu em soluções aquosas em zeólita NaX. Efeito da granulometria*. *Quim. Nova*, v.28, n.3, p. 397-401, 2005.
26. RAMOS, O.R. Clarificação de água com turbidez baixa e cor moderada utilizando sementes de Moringa Oleifera. Campinas, 2005. Tese de doutorado em Engenharia Agrícola-Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, 2005.
27. RIBEIRO, A.T.A. Aplicação da Moringa Oleifera no tratamento de água para consumo humano. Remoção de poluentes por coagulação-floculação. Porto, 2010. Dissertação de mestrado em Engenharia do Ambiente-Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, 2010.
28. RICE, E.W.; BAIRD, R.B.; EATON, A.D.; CLESCERI, L.S. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 22 ed. Washington: Ed. American Public Health Association, 2012. Método 2340B/2340C.
29. SANTANA, C.R.; PEREIRA, D.F.; ARAÚJO, N.A.; CAVALCANTI, E.B.; SILVA, G.F. *Caracterização físico-química da moringa (Moringa oleifera Lam)*. *Revista Brasileira de Produtos agroindustriais*. Campina Grande. v.12, n.1, p. 55-60, 2010.
30. SANTOS FILHO, D.F. *Tecnologia de tratamento de água: água para indústria*. 3. ed. São Paulo: Nobel. 251, p. 1989.
31. SCHWANKE, A.J.; SPAZZINI S.T.; PENHA, F.G.; PERGHER S.B. *Síntese da zeólita cancrênita a partir de caulim: Uma alternativa viável à redução de impactos ambientais*. *Tecno-Lógica*, v.15, n.1, p. 11-14, 2011.
32. SHINZATO, M. C. *Remoção de metais pesados em solução por zeólitas naturais: revisão crítica*. *Revista do Instituto Geológico*, v.27, p. 65 – 78, 2007.
33. SILVA, D.D. Neutralização e remoção de cátions poluentes da drenagem ácida de minas (DAM) utilizando calcários e zeólitas. Canoas, 2016. Dissertação de mestrado em Avaliação de Impactos Ambientais-Centro Universitário La Salle, 2016.
34. SILVA, F.J.A.; MATOS, J.E.X. *Sobre dispersões de moringa oleifera para tratamento de água*. In: *Revista Tecnologia*. Fortaleza, v.29, n.2, p.157-163, 2008.
35. TAVARES, F.O.; PINTO, L.A.D.M.; VICENTINI, J.C.M.; VIEIRA, M.F.; BERGAMASCO, R.; VIEIRA, A.M.S. *Avaliação do uso da casca de sementes de Moringa Oleifera Lam como bioissorvente na remoção de Pb (II) de águas contaminadas*. In: *Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, 21., 2016, Fortaleza. Anais eletrônicos. Fortaleza: 2016. Disponível em:<<https://proceedings.galoa.com.br/cobeq/cobeq-2016/trabalhos/avaliacao-do-uso-da-casca-de-sementes-de-moringa-oleifera-como-bioissorvente-na-remocao-de-chumbo-de>>. Acesso em: 15 jun. 2017.
36. VON SPERLING, M., 1996. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, 243 p.

ANEXOS

Anexo A

Produto: WATERCEL ZF-0410

Lote: 216.2015.06/61

Fabricação: 06/2015

Validade: 06/2018



LAUDO 26091

Composição Química

Análise Quantitativa por Espectrometria de Fluorescência de Raios X

Perda ao fogo	10,00 %	Na₂O	1,36 %
SiO₂	66,86 %	K₂O	2,45 %
Al₂O₃	11,40 %	MnO	2,18 %
Fe₂O₃	1,81 %	P₂O₅	0,02 %
TiO₂	0,20 %	ZnO	0,07 %
CaO	2,17 %	CuO	0,05 %
MgO	0,70 %		

Composição Física

Cor	Marrom	Ponto de fusão	1.300 °C
Granulometria	0,4 – 1,0 mm	Densidade aparente	0,98 g/cm ³
pH	3,8		

Giovanna Calabria

Supervisora de Qualidade