

Alumina ativada para a desfluoretação de águas

J. R. Alchera (1) M. E. P. Seixas (2)
E. Brasil de Moraes (3)
S. J. Almeida Silva (4)

Abstract

A specific activated alumina, obtained from brazilian raw materials and own technology, with a high fluoride ions removal efficiency, chemical regeneration capability and resistance to chemical attack and mechanical abrasion is presented. The introduction of this product into the brazilian market will facilitate the viabilization of the defluoridation of ground waters contaminated with high fluoride concentrations. Experimental results obtained in laboratory scale at Cetesb and in continuous flow state are here described. A scheme of the activated alumina obtention process is also presented.

Resumo

Apresenta um material obtido com tecnologia e matérias-primas nacionais e de baixo custo, que possui elevada eficiência de remoção de íons fluoreto, grande capacidade de regeneração química e resistência à abrasão e ao ataque químico. A introdução deste produto no mercado nacional aumentará a viabilização da prática de desfluoretação de águas subterrâneas contaminadas com elevadas concentrações de íons fluoreto. Descreve os resultados experimentais obtidos em escala de laboratório e em regime de escoamento contínuo. Apresenta um esquema da obtenção da alumina ativada para remoção de fluoretos.

1 Introdução

A presença de elevadas concentrações de íons fluoreto tem sido frequentemente verificada em águas subterrâneas oriundas de diferentes poços situados no Estado de São Paulo.

Esta situação tem representado até o momento um significativo desafio tecnológico e não poucas vezes um sério problema de natureza econômica, devido à necessidade de alocar consideráveis volumes de recursos

destinados à substituição de poços contaminados pela presença em excesso de íons fluoreto.

A indisponibilidade destas fontes alternativas tem-se constituído num problema de saúde pública, originando-se assim sintomas da moléstia conhecida como "fluorose" que apresenta uma perda considerável da saúde dentária da população.

É um fato bastante conhecido que a presença do íon fluoreto na água destinada ao consumo humano pode ser benéfica ou não, dependendo do valor da sua concentração.

O limite máximo recomendável de flúor na água varia de 0,6 a 1,4 mg/l, dependendo da temperatura média do ar e das máximas diárias registradas

para cada dia do ano. A razão desta variação é que temperaturas ambientais mais elevadas estão relacionadas com maior consumo de água pela população e, por conseguinte, resulta numa maior ingestão de fluoretos. É por este motivo que nos dias quentes do verão, por exemplo, o limite máximo recomendável chegará a ser o mínimo valor dessa faixa de variação, isto é, 0,6 mg/l (Portaria do Ministério da Saúde 635/Bsb, de 26/12/75).

Para o Estado de São Paulo, a temperatura média verificada é de 24°C, o que significa que a concentração média recomendável é de 0,7 mg/l. A Tabela 1 apresenta alguns valores de concentração de flúor detectados em águas de poços situados em diversas

Tabela 1 — Valores de concentração de flúor detectados em águas subterrâneas do Estado de São Paulo (Fonte: DAAE):

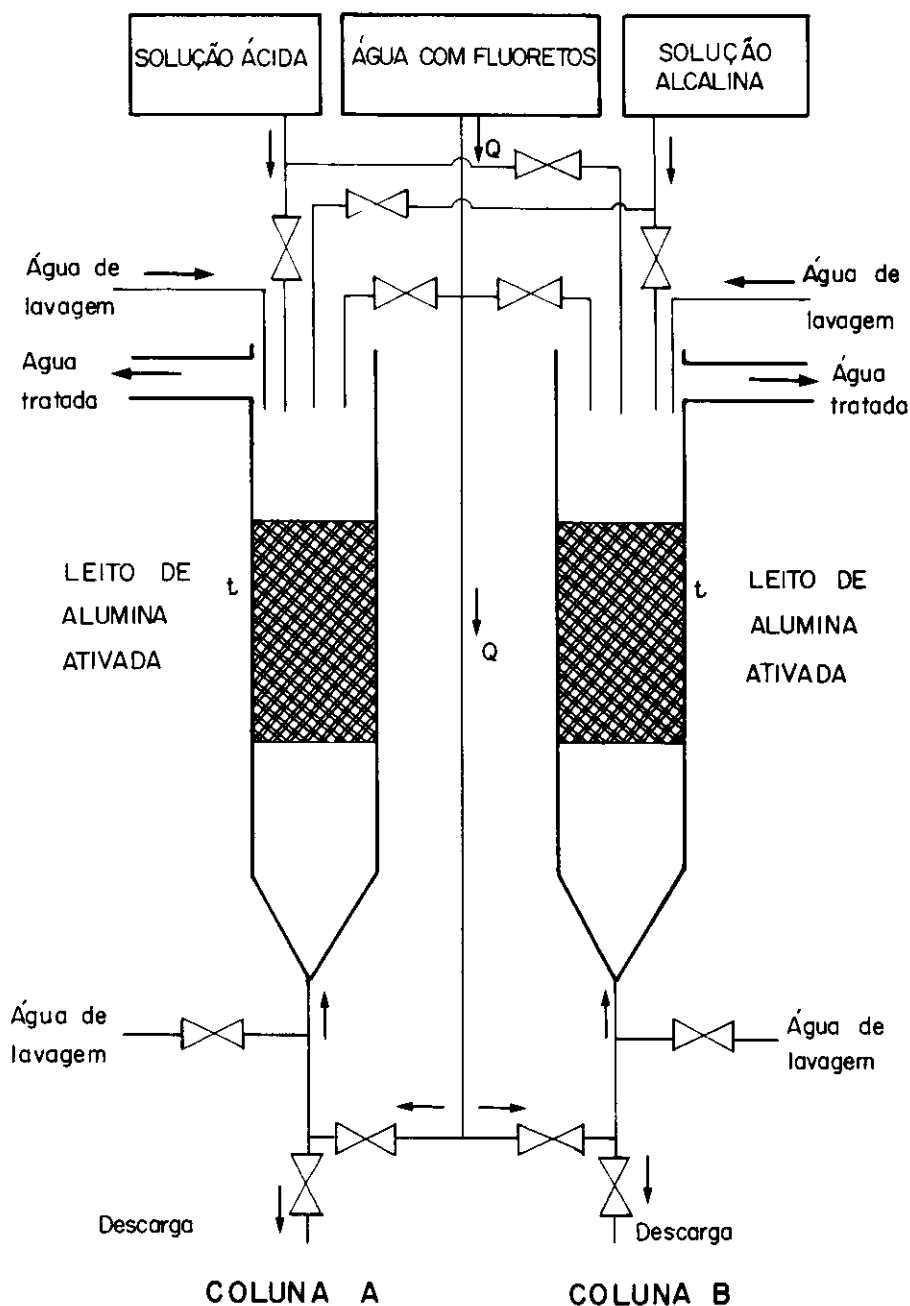
Município	Nº poço	mg F-/l
Riolândia	6/03	8,20
Sta. Albertina	13/14	4,40
Barretos	58/21	2,50
Coroados	91/11	5,00
Itápolis	140/05	2,20
Sto. Expedito	153/04	4,40
Queiróz	158/07	4,40
Arealva	163/07	3,00
Pres. Prudente	177/82	11,60
Pres. Prudente	177/82	10,50
Pres. Prudente	177/82	13,30
Pres. Prudente	177/82	9,80
Leme	193/02	7,10
Leme	193/16	3,50
Teod. Sampaio	200/06	9,20
Rio Claro	247/07	6,60
Rio Claro	218/04	2,10
Araras	220/22	2,68
Piracicaba	246/10	3,60
Piracicaba	247/21	4,90
Cosmópolis	249/11	5,60
Jaguariuna	249/36	6,40
Anhembi	273/03	10,40
Conchas	274/05	8,57
Campinas	277/60	3,90
Bofete	297/06	17,60
Pereiras	298/02	8,00
Pereiras	298/02	3,20
Pereiras	298/12	5,14
Pereiras	298/13	6,80
Campo Limpo	302/278	2,50
Taubaté	307/01	2,50
São Paulo	343/2541	8,90
São Paulo	343/2659	2,60
São Paulo	343/3046	4,40
Carapicuíba	342/921	2,10
Cubatão	363/10	2,20
Colômbia	371/03	2,40

(1) Engenheiro da Diretoria de Pesquisas da Cetesb

(2) Químico da Diretoria de Pesquisas da Cetesb

(3) Engenheiro da Diretoria de Pesquisas da Cetesb

(4) Técnico da Diretoria de Pesquisas da Cetesb



localidades do Estado de São Paulo (Fonte: DAEE).

Cabe ressaltar que a ingestão prolongada de água com concentrações acima de 1,5 mg/l de flúor está relacionada com a hipoplasia (subdesenvolvimento de um órgão por efeito da redução da produção celular) dentária, dentre outras consequências indesejáveis ao organismo humano.

Os valores apresentados na Tabela 1 evidenciam a relevância do problema.

Frente a esta situação, a Diretoria de Pesquisas da Cetesb tem dirigido esforços no sentido da resolução da mesma.

Desta maneira, testaram-se muitos processos que a literatura internacional menciona para utilização na remoção de íons fluoreto em águas de abastecimento público, tais como adsorção

em carvão de osso, coagulação com sulfato de alumínio, adsorção em alumina ativada, abrandamento com cal e adsorção em uma longa série de materiais testados em forma individual conjugada: aluminas hidratadas comerciais, bauxitas, dolomita, sílica, argilas pré-tratadas, magnesita, farinha de osso, vários tipos e marcas comerciais de carvão de osso, gesso, sulfato de magnésio, calcário (CaCO_3), apatita, sulfato de alumínio comercial, cal hidratada, cal dolomítica, caulim, nitrato de cálcio, cloreto férrico e outros, assim como várias combinações dos mesmos.

O processo de tratamento por troca iônica não é considerado viável para remoção de fluoretos de águas para abastecimento público. Resinas aniônicas de base forte possuem a capacidade de remover fluoretos conjuntamente

com todos os outros íons. O custo deste tratamento, porém, não é compatível com os recursos financeiros de uma pequena comunidade. Os resultados obtidos por alguns pesquisadores não foram favoráveis.

O processo de osmose reversa, que emprega membranas semipermeáveis para separar sólidos dissolvidos da água, pode reduzir o teor de fluoretos.

No entanto, as membranas apresentam rejeição aos fluoretos de cerca de 50% em valores baixos de pH (5,5 — 6,0).

Portanto, o método de osmose reversa pode ser aplicado para baixas concentrações de fluoretos na água bruta, a menos que o pH seja elevado. Nesta condição, porém, a precipitação do fluoreto de cálcio acaba causando a obstrução das membranas.

Embora tenham sido desenvolvidas novas membranas que apresentam maior eficiência, os processos de desmineralização tais como osmose reversa e eletrodialise não são (segundo a literatura técnica internacional) economicamente competitivos com o processo da adsorção em alumina ativada para a remoção seletiva de fluoretos em sistemas de tratamento em escala real. Isto se aplica tanto para custos de instalação quanto de operação e de manutenção.

A coagulação com sulfato de alumínio é um processo de precipitação química, onde o íon Al^{+3} reage com a alcalinidade da água, com fluoretos e outros íons em solução, gerando um sólido insolúvel. Este processo, embora tenha-se mostrado eficiente para remover fluoretos da água, é oneroso, já que ensaios experimentais demonstraram um consumo de sulfato de alumínio da ordem de 350 mg/l para se obter uma redução do teor de fluoretos de 3,5 mg/l para 1,0 mg/l.

O tratamento com cal somente se torna eficiente para teores elevados de fluoretos (da ordem de centenas de mg/l).

A remoção de concentrações baixas de fluoretos (da ordem de algumas unidades de mg/l) exige a co-precipitação com hidróxido de magnésio.

A literatura técnica menciona um consumo de 70 mg/l de magnésio para reduzir o nível de fluoretos de 4 mg/l para 1,5 mg/l e de 137 mg/l de magnésio para reduzir fluoretos de 8 mg/l para 1,5 mg/l.

Quando o magnésio não está presente na água nas proporções requeridas, o método exige então a adição de quantidades apropriadas de um sal de magnésio, o que torna a sua aplicação muito limitada. Aplica-se para águas com um moderado teor de fluoretos (na ordem de 4 a 5 mg/l) e que requerem o abrandamento com cal para remover grandes quantidades de magnésio.

Tabela 2 — Capacidade de remoção de fluoretos da alumina ativada "Cetesb — A.A.02". Valores experimentais obtidos em escala de laboratório, em regime de escoamento contínuo (a unidade experimental é mostrada na figura em anexo).

CICLO Nº	TEMPO DE SATURAÇÃO (h)	TEMPO DE DETENÇÃO (min)	CONCENTRAÇÃO INICIAL (mgF ⁻ /ℓ)	CAPACIDADE DE REMOÇÃO (gF ⁻ /ℓ leite)
1	7,7	3,2	12,0 (\bar{x})	1,72*
2	16,5	2,6(\bar{x})	11,2	7,21
3	5,4	1,6	18,4	3,63*
4	6,5	1,6	14,8	3,52*
5	14,3	1,6	14,8	7,72
6	14,1	1,6	13,6 (\bar{x})	6,82
7	15,2	1,6	12,7 (\bar{x})	7,14
8	17,2	1,6	17,2	10,48

* Valores não considerados por problemas operacionais.

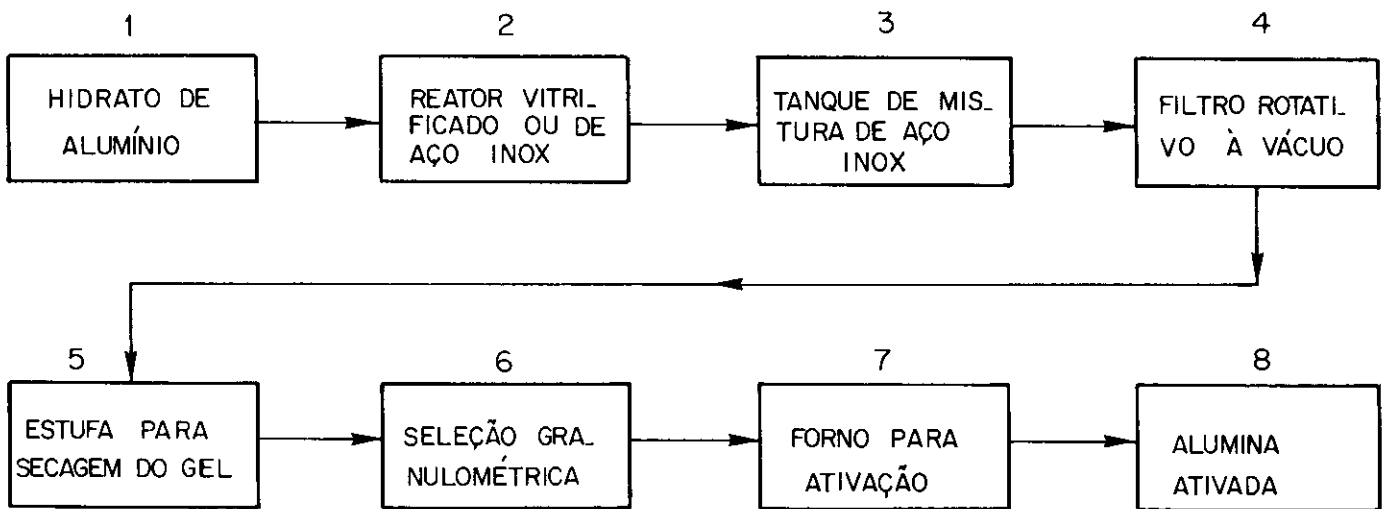
Fizeram-se tentativas no sentido de modificar a metodologia de regeneração sem se obterem resultados satisfatórios.

Após muitos insucessos, conseguiu-se o desenvolvimento de uma alumina ativada que foi denominada "Cetesb-A.A.02".

Este produto apresentou resultados altamente estimulantes, os quais foram confirmados após a realização de vários ciclos de remoção e regeneração. O processo de obtenção do produto se encontra com pedido de privilégio de patente junto ao Instituto Nacional de Propriedade Industrial.

O funcionamento do processo de desfluoretação pode ser facilmente compreendido, através da descrição do esquema constante na figura em anexo, na fase experimental em escala de laboratório.

A água de abastecimento contendo ions fluoreto e com vazão "Q" atravessa o leito de alumina ativada, per-



Esquema da obtenção de alumina ativada para remoção de fluoretos

Em síntese, dentre os muitos métodos pesquisados e testados experimentalmente, a alumina ativada mostrou ser muito superior aos outros. Desta maneira, os trabalhos foram dirigidos no sentido do uso da alumina ativada como agente desfluoretador.

2 Desenvolvimento dos trabalhos

Porém, a falta de disponibilidade desse material no mercado nacional levou o direcionamento da pesquisa ao desenvolvimento de uma alumina ativada própria, com capacidade de remoção de fluoretos e características (resistência à abrasão, ao ataque químico etc.) análogas às das melhores aluminas ativadas testadas, de origem

americana ("Alcoa F-1" da Aluminum Company of America Alcoa) e alemã ("Compalox — AN/V-813" da Martinswerk GmbH).

Assim, durante o ano de 1985 e o primeiro trimestre de 1986, foram realizados ensaios experimentais em escala de laboratório, onde foram testados diversos produtos obtidos nos laboratórios da Cetesb.

As amostras desenvolvidas apresentaram uma elevada capacidade de remoção de fluoretos. Contudo, as mesmas não apresentaram resultados satisfatórios após os primeiros ciclos de regeneração.

Verificou-se, desta maneira, a perda acentuada da atividade como também uma baixa resistência ao ataque químico.

manecendo em contato com o mesmo por um tempo "t" (tempo de detenção hidráulico médio). O sentido do fluxo da água fluoretada nas colunas A e B pode ser tanto ascendente quanto descendente, pois os valores de remoção obtidos são equivalentes. Após a passagem da água fluoretada através do leito obtém-se uma água tratada com concentrações médias em torno de 0,2 mg/l de ions fluoreto.

Na medida em que o leito de alumina ativada vai apresentando uma diminuição na sua capacidade de adsorção, os valores de concentração de fluoretos vão aumentando acentuadamente até atingir um nível da ordem de 1,0 mg/l. Quando isto acontece considera-se a coluna saturada e, a par-

Tabela 3 — Primeiro ciclo de remoção de fluoretos

Alumina: "A.A.-02"; 65,6 g ;

Coluna (leito): seção= 3,46 cm²; altura = 18,5 cm

Água bruta: vazão= 20 ml/min; t_d = 3,2 min

C₀ = 15,14 mg F⁻/l

C₀ = 11,23 mg F⁻/l (após 160 min de operação)

Tempo de Operação (min)	Intervalo de Tempo (min)	C ₀ (mgF ⁻ /l)	C _f (mgF ⁻ /l)	(C.R.) (gF ⁻ /l leito)
5	5	15,14	0,09	0,0235
10	5	15,14	0,19	0,0234
40	30	15,14	0,21	0,1400
70	30	15,14	0,24	0,1397
130	60	15,14	0,29	0,2784
160	30	15,14	0,33	0,1388
280	120	11,23	0,40	0,4061
340	60	11,23	0,50	0,2012
370	30	11,23	0,53	0,1003
430	60	11,23	0,88	0,1941
450	20	11,23	1,00	0,0639
490	40	11,23	3,60	N.C.

N.C. = valor não considerado para os cálculos

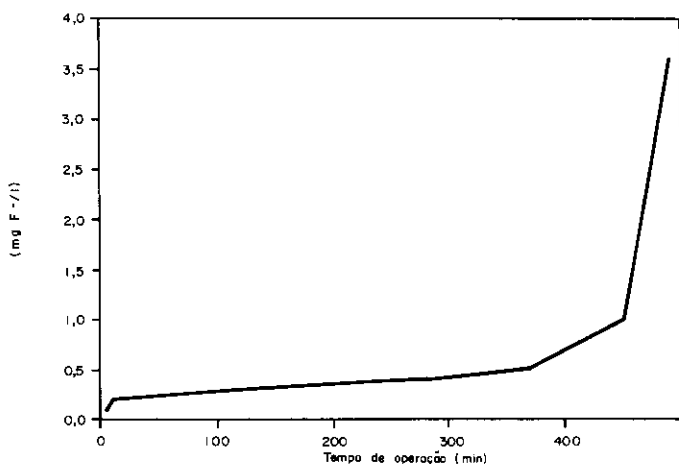


Gráfico 3 — Primeiro ciclo de remoção de fluoretos

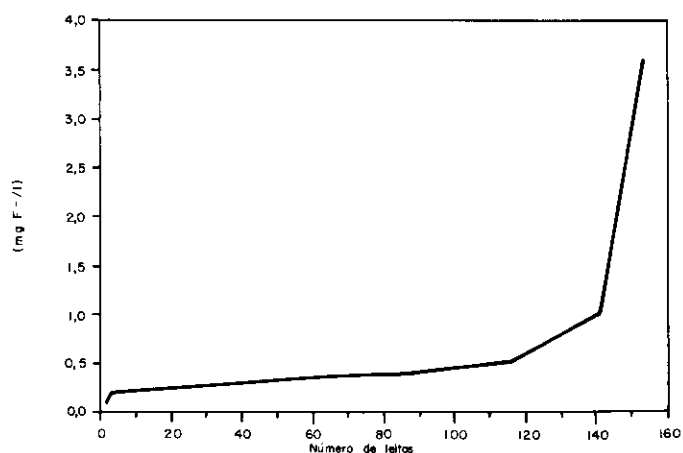


Gráfico 3A — Primeiro ciclo de remoção de fluoretos

tir deste instante, inicia-se a regeneração química do leito de alumina.

A concentração final de íons fluoreto é função dos seguintes fatores: o tempo de contato na solução fluoretada com o leito adsorvente; a granulometria do leito; os íons competitivos presentes na solução (qualitativa e quantitativamente); a temperatura e o pH da solução.

A vazão de solução fluoretada "Q" é definida como:

$$Q = \frac{\text{volume de vazios do leito}}{\text{tempo de contato}} = \frac{V}{t}$$

Para regeneração do leito, interrompe-se o fluxo na coluna A, passando a operar a coluna B e assim alternadamente. A regeneração, isto é, a remoção dos íons fluoreto adsorvidos pelo leito é realizada pela lavagem com uma solução alcalina, cuja concentração pode ser calculada através do seguinte balanço de massa.

Massa de fluoreto (F⁻) =
retida no leito

= Massa de Sódio (Na⁺)
contida na solução de NaOH^xf

(C₀ - C_r) x Q x t_{op} = V_{so1} x C_{Na+} x f
onde:

C₀ = concentração inicial de íons (F⁻)

C_r = Concentração média de íons (F⁻), na saída do leito

Q = vazão da água contendo íons (F⁻)

t_{op} = tempo de operação

V_{so1} = volume da solução de NaOH

C_{Na+} = concentração de (Na⁺) na solução de NaOH

f = fator de correção (1,25)

Tabela 4 — Segundo ciclo de remoção de fluoretos

Alumina: "A.A.-02": 65,6 g ;

Coluna (leito): seção= 3,46 cm²; altura = 18,5 cm

Água bruta: vazão= 20 ml/min; t_d = 3,2 min
 vazão= 30 ml/min; t_d = 2,13 min
 vazão= 50 ml/min; t_d = 1,28 min
 C₀ = 11,23 mg F-/l ; pH = 5,5

Tempo de Operação (min)	Intervalo de Tempo (min)	C ₀ (mgF-/l)	C _f (mgF-/l)	(C.R.) _l (gF-/l leito)
5	5	11,23	0,19	0,0175
10	5	11,23	0,23	0,0172
15	20	11,23	0,30	0,0171
35	20	11,23	0,37	0,0679
55	20	11,23	0,34	0,0681
285	230	11,23	0,18	0,7942
305	20	11,23	0,19	0,0690
340	35	11,23	0,22	0,1204
370	30	11,23	0,20	0,1034
380 *	10	18,36	0,07	0,0572
390	10	18,36	0,08	0,0571
410	20	18,36	0,12	0,1140
420	10	18,36	0,15	0,0569
430	10	18,36	0,17	0,0568
450	20	18,36	0,19	0,1136
480	30	18,36	0,19	0,1703
540	60	18,36	0,21	0,3403
660	120	18,36	0,18	0,6818
720	60	18,36	0,18	0,5113
780	60	18,36	0,28	0,8475
800	20	18,36	0,29	0,2823
840	40	18,36	0,26	0,5656
860	20	18,36	0,26	0,2828
875 *	15	18,36	0,07	0,2143
950	75	18,36	0,51	1,0459
990	40	18,36	1,09	0,5397
1120	130	18,36	6,16	N.C.

* Interrupção

N.C.= valor não considerado para os cálculos

(C.R.) = 7,21 gF-/l leito (Capacidade de remoção total)

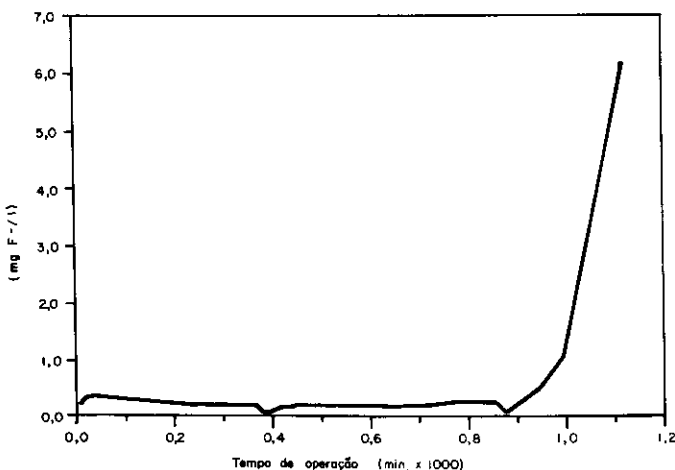


Gráfico 4 — Segundo ciclo de remoção de fluoretos

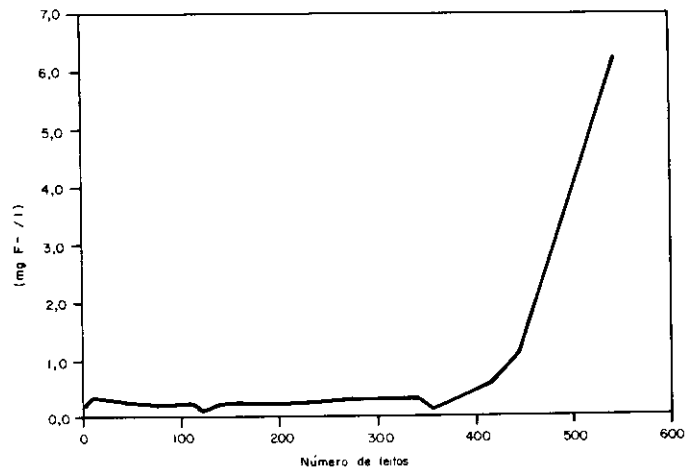


Gráfico 4A — Segundo ciclo de remoção de fluoretos

A Tabela 2 mostra os resultados obtidos com a alumina ativada nos testes realizados em escala de laboratório.

A concentração média de fluoretos no efluente até se atingir o ponto de saturação, tanto da coluna A quanto da coluna B, é em torno de 0,2 mg/l.

A capacidade de remoção de fluoretos (C.R.) da alumina ativada é calculada pela seguinte expressão:

$$C.R. = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} (C_o - C_i) \times (\Delta t)_i}{V_L \times 1000}$$

onde:

- C.R. = capacidade de remoção de fluoretos (gF⁻/l leito)
- i = instante de coleta de amostra (no tempo t = t_i)
- n = ponto de saturação do leito (t = t_n)
- C_o = concentração inicial de fluoretos (mgF⁻/l)
- C_i = concentração de fluoretos na saída da coluna, no instante t = t_i (mgF⁻/l)
- Δ t = intervalo de tempo transcorrido entre duas coletas sucessivas de amostras (t_{i-1} t t_i) (min)
- Q = vazão da água contendo íons (F⁻) (ml/min)
- V_L = volume aparente do leito de alumina (ml)

A análise dos resultados experimentais constantes da Tabela 2 é extremamente estimulante, visto que os valores obtidos são praticamente iguais aos valores obtidos com as aluminas ativadas importadas pela Alcoa e pela Martinswerk, ou seja, uma capacidade de remoção que se situa na faixa de 4,5 gF⁻/l leito e, em alguns casos específicos, de até 9,0 gF⁻/l leito.

Tabela 5 — Terceiro ciclo de remoção de fluoretos

Alumina: "A.A.-02": 65,6 g ;

Coluna (leito): seção= 3,46 cm²; altura = 18,5 cm

Água bruta: vazão= 40 ml/min; t_d = 1,60 min
C_o = 18,36 mg F⁻/l ; pH = 5,5

Tempo de Operação (min)	Intervalo de Tempo (min)	C _o (mgF ⁻ /l)	C _f (mgF ⁻ /l)	(C.R.) (gF ⁻ /l leito)
10	10	18,36	0,10	0,1141
15	5	18,36	0,12	0,0570
20	5	18,36	0,14	0,0569
25	5	18,36	0,15	0,0569
35	10	18,36	0,15	0,1138
50	15	18,36	0,16	0,1706
90	40	18,36	0,30	0,4515
105	15	18,36	0,36	0,1688
135 *	30	18,36	0,27	0,3392
145	10	18,36	0,28	0,1130
265	120	18,36	0,56	1,3350
295	30	18,36	0,89	0,3278
325	30	18,36	1,21	0,3216
355	30	18,36	1,78	N.C.
385	30	18,36	2,37	N.C.
415	30	18,36	3,23	N.C.
445	30	18,36	5,00	N.C.
465	20	18,36	7,15	N.C.

* Interrupção

N.C. = valor não considerado para os cálculos

(C.R.) = 3,63 gF⁻/l leito (Capacidade de remoção total)

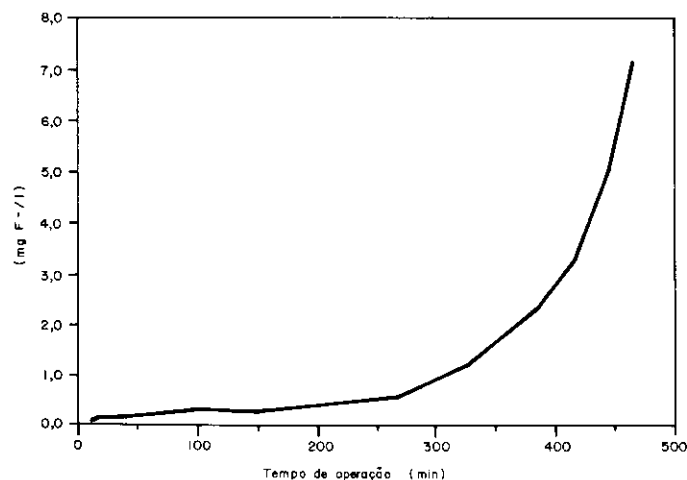


Gráfico 5 — Terceiro ciclo de remoção de fluoretos

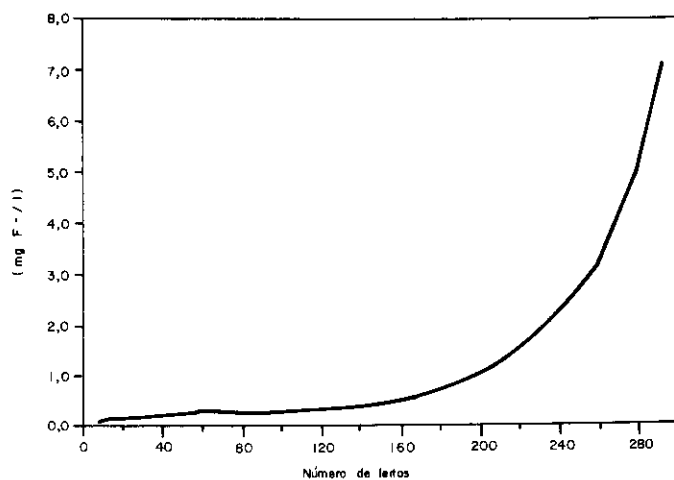


Gráfico 5A — Terceiro ciclo de remoção de fluoretos

Tabela 6 — Quarto ciclo de remoção de fluoretos

Alumina: "A.A.-02"; 65,6 g ;

Coluna (leito): seção= 3,46 cm²; altura = 18,5 cm

Água bruta: vazão= 40 ml/min; $t_d \approx 1,60$ min
 $C_0 = 14,76$ mg F-/l ; pH = 5,5

Tempo de Operação (min)	Intervalo de Tempo (min)	C ₀ (mgF-/l)	C _f (mgF-/l)	(C.R.) (gF-/l leito)
155	155	14,76	0,16	1,4144
160	5	14,76	0,16	0,0456
210	50	14,76	0,17	0,4559
245	35	14,76	0,18	0,3189
295 *	50	14,76	0,28	0,4525
335	40	14,76	0,37	0,3598
375	40	14,76	0,70	0,3515
390 **	15	14,76	1,15	0,1276
415	25	14,76	3,05	N.C.

N.C.= valor não considerado para os cálculos.

* Interrupção durante 15 horas

** o seu baixo valor indica deficiência na regeneração.

(C.R.) = 3,53 gF-/l leito (Capacidade de remoção total)

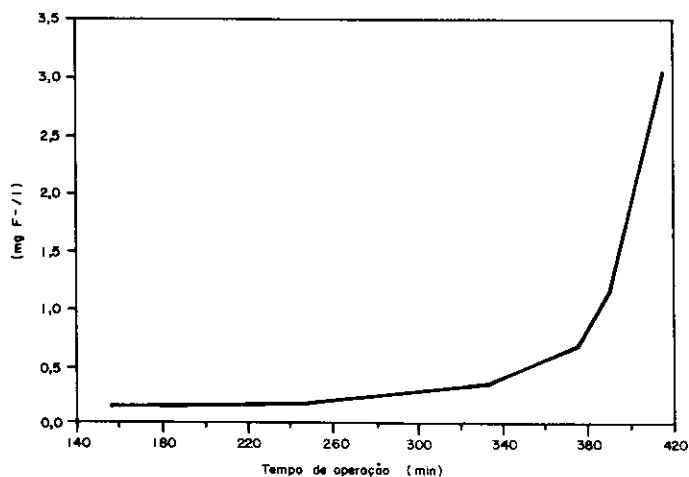


Gráfico 6 — Quarto ciclo de remoção de fluoretos

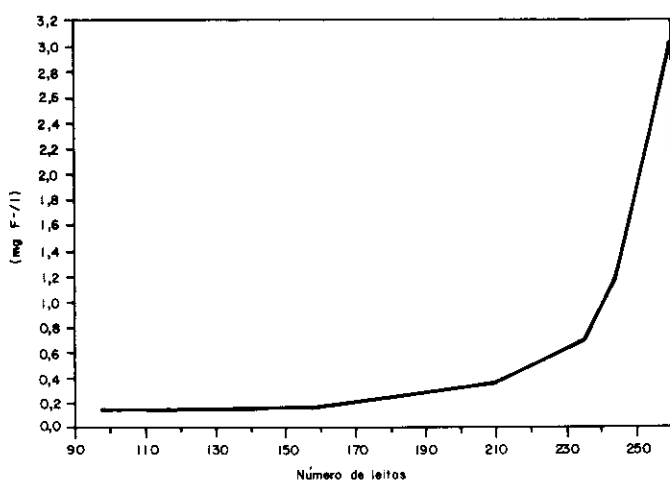


Gráfico 6A — Quarto ciclo de remoção de fluoretos

Tabela 7 — Quinto ciclo de remoção de fluoretos

Alumina: "A.A.-02": 65,8 g ;

Coluna (leito): seção= 3,46 cm²; altura = 18,5 cm

Água bruta: vazão= 40 ml/min; t_d = 1,60 min

C₀ = 14,76 mg F⁻/l ; pH = 5,5

Tempo de Operação (min)	Intervalo de Tempo (min)	C ₀ (mgF ⁻ /l)	C _f (mgF ⁻ /l)	(C.R.) _i (gF ⁻ /l leito)
5	5	14,76	0,07	0,0459
20	15	14,76	0,09	0,1375
35	15	14,76	0,13	0,1372
65 *	30	14,76	0,19	0,2732
75	10	14,76	0,39	0,0898
95	20	14,76	0,42	0,1793
150	55	14,76	0,36	0,4950
210	60	14,76	0,24	0,5445
335	125	14,76	0,28	1,1313
410	75	14,76	0,35	0,6755
470	60	14,76	0,26	0,5438
530 *	60	14,76	0,23	0,5449
615	85	14,76	0,13	0,7772
710	95	14,76	0,15	0,8675
840	130	14,76	0,92	1,1245
860	20	14,76	1,26	0,1688

* Interrupção

(C.R.) = 7,73 gF⁻/l leito (Capacidade de remoção total)

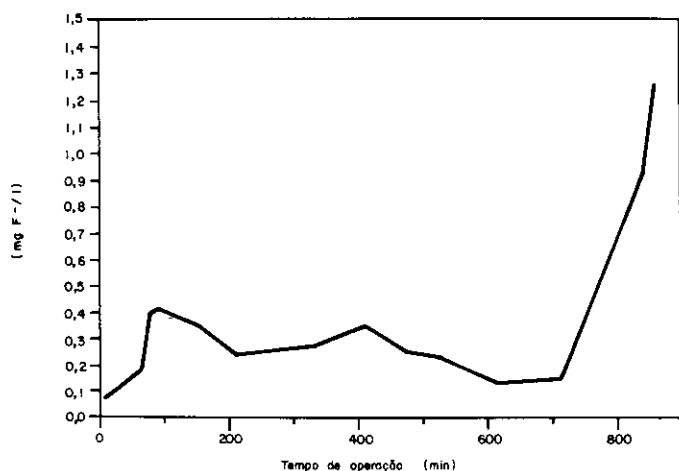


Gráfico 7 — Quinto ciclo de remoção de fluoretos

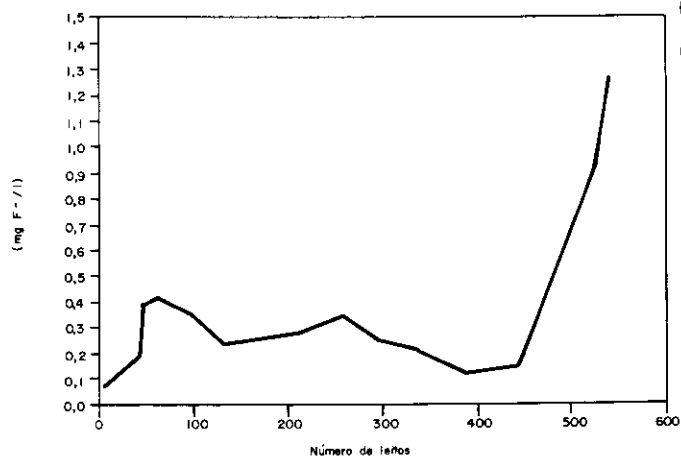


Gráfico 7A — Quinto ciclo de remoção de fluoretos

Tabela 8 — Sexto ciclo de remoção de fluoretos

Alumina: "A.A.-02": 65,6 g ;

Coluna (leito): seção= 3,46 cm²; altura = 18,5 cm

Água bruta: vazão= 40 ml/min; td = 1,60 min

Co= 14,76 mg F-/l ; pH = 5,5

Tempo de Operação (min)	Intervalo de Tempo (min)	C _o (mgF-/l)	C _f (mgF-/l)	(C.R.) _l (gF-/l leito)
10	10	14,76	0,06	0,0919
30	20	14,76	0,07	0,1836
60	30	14,76	0,08	0,2753
90	30	14,76	0,11	0,2747
120	30	14,76	0,14	0,2741
140 *	20	14,76	0,16	0,1825
150	10	14,76	0,12	0,0915
170	20	14,76	0,15	0,1826
200	30	14,76	0,19	0,2732
230	30	14,76	0,24	0,2723
260	30	14,76	0,30	0,2711
290	30	14,76	0,32	0,2708
320 *	30	14,76	0,36	0,2700
335	15	12,52	0,06	0,1168
355	20	12,52	0,07	0,1556
385	30	12,52	0,07	0,2334
625	240	12,52	0,17	1,8525
695	70	12,52	0,18	0,5399
715	20	12,52	0,12	0,1550
740	25	12,52	0,13	0,1936
755	15	12,52	0,79	0,1100
800	5	12,52	0,72	0,0369
830	30	12,52	0,92	0,2175
845	15	12,52	1,26	0,1056

* Interrupção

(C.R.) = 6,63 gF-/l leito (Capacidade de remoção total)

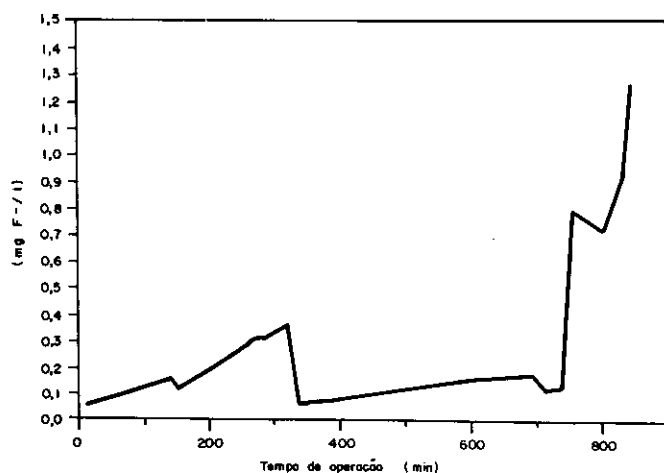


Gráfico 8 — Sexto ciclo de remoção de fluoretos

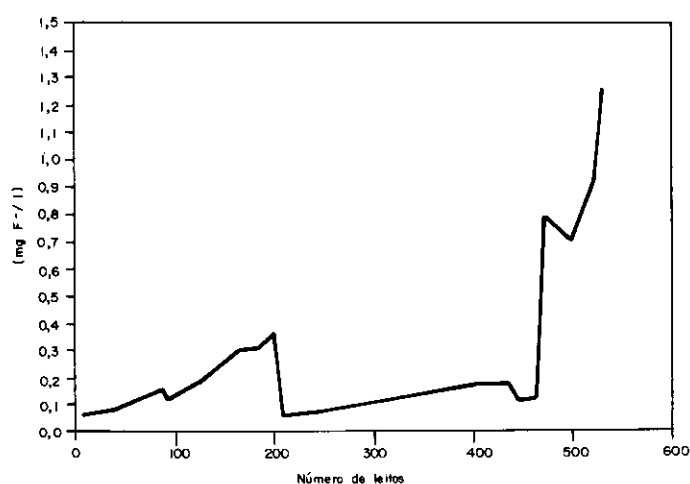


Gráfico 8A — Sexto ciclo de remoção de fluoretos

Tabela 9 — Sétimo ciclo de remoção de fluoretos

Alumina: "A.A.-02"; 65,6 g ;

Coluna (leito): seção= 3,46 cm²; altura = 18,5 cm

Água bruta: vazão= 40 ml/min; td = 1,60 min
 $C_0 = 12,52 \text{ mg F-}/\text{l}$; pH = 5,5

Tempo de Operação (min)	Intervalo de Tempo (min)	C_0 (mgF-/l)	C_f (mgF-/l)	(G.R.) I (gF-/l leito)
5	5	12,52	0,10	0,0388
20	15	12,52	0,11	0,1163
50	30	12,52	0,15	0,2319
80	30	12,52	0,11	0,2327
95	15	12,52	0,11	0,1163
110	15	12,52	0,10	0,1164
160 *	50	12,52	0,11	0,3878
205	45	12,52	0,11	0,3490
240	35	12,52	0,12	0,2713
310	70	12,52	0,09	0,5438
435	125	12,52	0,09	0,9711
580 *	145	12,52	0,10	1,1256
595	15	12,52	0,10	0,1164
610	15	12,52	0,11	0,1163
670 *	60	12,52	0,12	0,4650
680	10	12,95	0,10	0,0803
820	140	12,95	0,10	1,1244
825	5	12,95	0,19	0,0399
865	40	12,95	0,38	0,3143
885	20	12,95	0,52	0,1554
895	10	12,95	0,57	0,0774
900	5	12,95	0,69	0,0383
905	5	12,95	0,75	0,0381
915	10	12,95	1,20	0,0734

* Interrupção

(G.R.) = 7,14 gF-/l leito (Capacidade de remoção total)

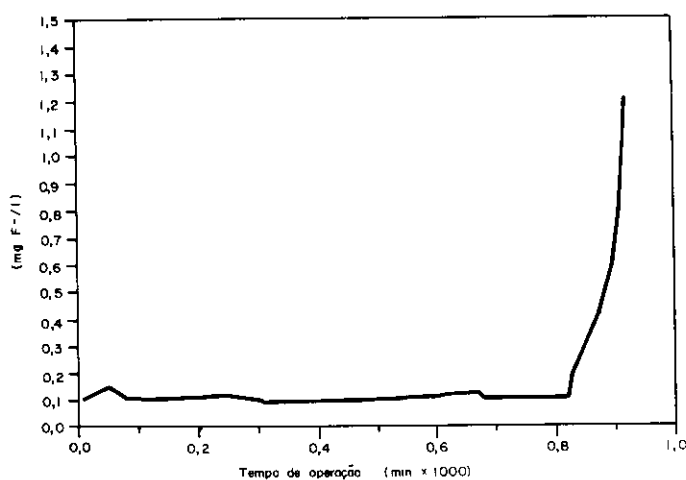


Gráfico 9 — Sétimo ciclo de remoção de fluoretos

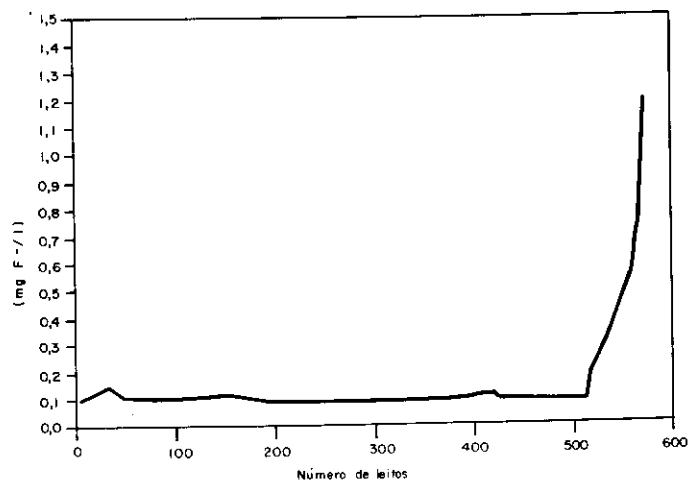


Gráfico 9A — Sétimo ciclo de remoção de fluoretos

Tabela 10 — Oitavo ciclo de remoção de fluoretos

Alumina: "A.A.-02": 65,6 g ;

Coluna (leito): seção= 3,46 cm²; altura = 18,5 cm

Água bruta: vazão= 40 ml/min; td = 1,60 min

Co= 16,98 mg F-/l ; pH = 5,5

Tempo de Operação (min)	Intervalo de Tempo (min)	C ₀ (mgF-/l)	C _f (mgF-/l)	(C.R.) (gF-/l leito)
20	20	16,98	0,08	0,2113
40	20	16,98	0,11	0,2109
70	30	16,98	0,15	0,3156
100 *	30	16,98	0,14	0,3158
150	50	16,98	0,17	0,5253
445	295	16,98	0,16	3,1012
590 *	145	16,98	0,17	1,5234
630	40	16,98	0,16	0,4205
1030	400	16,98	1,55	3,8575

* Interrupção

(C.R.) = 10,48 gF-/l leito (Capacidade de remoção total)

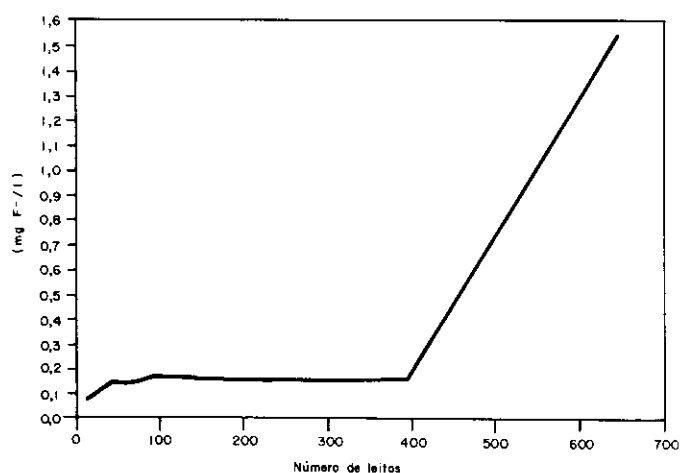
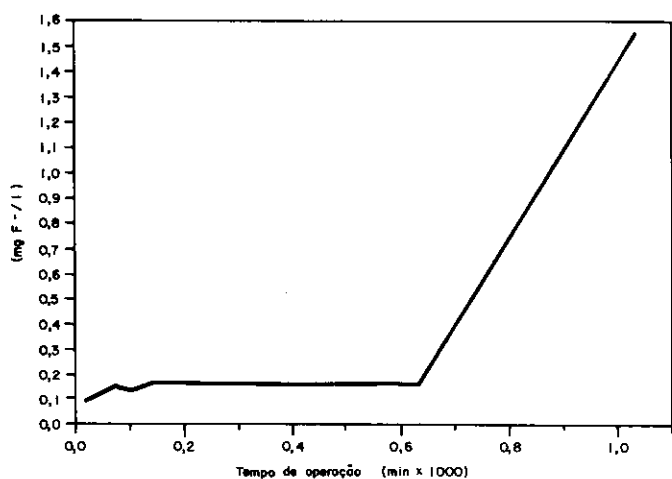


Tabela 11 — Valores comparativos da capacidade de remoção de fluoretos da alumina ativada "A.A-02", produzida na Cetesb (obtidos experimentalmente nos sucessivos ciclos de remoção realizados em regime de escoamento contínuo).

Ciclo	C.R. (gF-/l leito)	t _{sat.} (h)	t _d (min)	C ₀ (mg F-/l)
1	1,71	7,7	3,2	15,14 e 11,23
2	7,21	16,5	1,3 a 3,2	11,23
3	3,63	5,4	1,6	18,36
4	3,53	6,5	1,6	14,76
5	7,73	14,3	1,6	14,76
6	6,63	14,1	1,6	14,76 e 12,52
7	7,14	15,2	1,6	12,52 e 12,95
8	10,48	17,2	1,6	16,98

Observação : A alumina "Alcoa F-1" (U.S.A.) apresenta

C.R. = 4,5 a 9,0 g F-/l leito

Tabela 12 — Perda de carga da alumina ativada "A. A-02" (Tyler 28/48) (leito: comprimento = 30 m; diâmetro = 2,5 cm)

t _d (min)	Vazão (l/h)	Vazão (ml/min)	Perda de carga	
			(c.c.Hg)	(c.c.a.)
1,80	5,5	92	0,0	0,0
1,18	7,5	125	0,0	0,0
0,98	9,0	150	1,0	13,6
0,49	18,0	300	11,0	149,6
0,34	25,8	430	20,0	272,0

3 Conclusões e recomendações

Levando-se em consideração os resultados experimentais obtidos após

sucessivos ciclos de remoção e de regeneração, realizados em regime de escoamento contínuo, pode-se concluir que a alumina ativada produzida nos laboratórios de pesquisa da Cetesb se

mostrou eficiente na remoção de íons fluoreto de soluções preparadas sinteticamente a partir de água da rede pública e fluoreto de sódio, em concentrações variando entre 12,0 e 18,4 mg/l de fluoretos.

Portanto, recomenda-se o prosseguimento dos estudos no sentido de se obter subsídios para a determinação da viabilidade econômica do tratamento de águas destinadas ao consumo pela aplicação da tecnologia de adsorção em alumina ativada.

Os estudos visarão numa primeira etapa ao dimensionamento de uma unidade de produção de alumina ativada e abordarão as variáveis que incidirão nos custos de implantação, manutenção e operação de maneira a se obter subsídios que permitam a definição do local da implantação, assim como a entidade envolvida na execução do projeto.

Em anexo, mostra-se um esquema dos principais equipamentos envolvidos no processo de obtenção de alumina ativada.

Numa segunda etapa, os estudos visarão ao dimensionamento de uma unidade de tratamento (desfluoretação) em escala real.

Os parâmetros preliminares serão fornecidos a firmas de projeto para a elaboração do projeto final da estação de tratamento.

4 Bibliografia consultada

- SEIXAS, M. E. e ALCHERA, J. R. Determinação da capacidade de adsorção de fluoretos de vários materiais nacionais. Cetesb, janeiro 1986.
- Patent Specification 1,085,822. Process for the production of alumina. The Patent Office. London.
- Patent Specification 3,264,062. Alumina product and its method of preparation. United States Patent Office.
- Patent Specification 1,396,597. Improvements in or relating to the adsorption of fluoride and fluorine compounds on alumina. The Patent Office. London.
- SINGH, G. and CLIFFORD, D. A. The equilibrium fluoride capacity of activated alumina. Environmental Engineering Program. The University of Houston. Houston, Texas 77004.
- Pollution Technology Review N.º 5. N. D. C. - Noyes Data Corporation. 1973. Páginas 179-186.
- CHOI, W. W. and CHEN, K. Y. The removal of fluoride from waters by adsorption. 1979. J. A. W. W. A., (10):562-570.
- WU, Y. C.. Activated alumina removes fluoride ions from water. 1978. Water and Sewage Works, (16):76-82.
- ZABBAN, W. and JEWETT, H. W.. The treatment of fluoride wastes. 22nd. Purdue Industrial Waste Conference, 706-716.