

Influência da temperatura da água na remoção de flúor¹

Marco Eulindio de Paula Seixas²
Luiz Antonio Valle do Amaral³
Sidney Jorge de Almeida Silva⁴
Jorge Rafael Alchera⁵
Lucio Aurelio Fontes Pavan⁵

RESUMO Este trabalho é fruto do estudo da influência da temperatura da água bruta no processo de remoção de íons fluoreto. Foram empregados dois leitos de alumina ativada obtida nos laboratórios da CETESB: o primeiro foi operado com água bruta à temperatura ambiente; o segundo, com água bruta a 63°C. Os resultados experimentais dos ciclos de remoção e a técnica de regeneração empregada apresentados indicaram um aumento da capacidade de adsorção de íons fluoreto vinculado à elevação da temperatura da água bruta.

Palavras-chave: fluoretos, remoção de fluoreto, remoção de íons, adsorção iônica, desfluoretação.

ABSTRACT This work studied the influence of raw water temperature in the fluoride removal process. Two activated alumina – obtained in CETESB laboratories – beds were used: the first was operated with room temperature raw water and the second utilized raw water at 63°C. Experimental results of treatment runs and the regeneration procedure employed are presented. Results appoint a fluoride ions removal increase with raw water temperature increment.

Key words: fluoride, fluoride removal, ions removal, ionic adsorption, defluoridation.

INTRODUÇÃO

A presença de concentrações elevadas de íons fluoreto em águas subterrâneas de poços situados em diferentes regiões do Estado de São Paulo tem contribuído para reduzir a oferta de água de boa qualidade. No intuito de se aumentar essa mesma oferta, as opções a serem consideradas incluem a substituição desses poços naturalmente contaminados por outros, ou por águas superficiais tratadas convencionalmente, porém ambas as alternativas representam consideráveis investimentos econômicos. Visto isso, a Diretoria de Pesquisa da CETESB vem realizando estudos com a finalidade de avaliar a viabilidade da utilização de uma tecnologia de desfluoretação. Esses estudos levaram ao desenvolvimento de um material adsorvente apropriado, com elevada capacidade de remoção de íons fluoreto. Trata-se de uma alumina ativada obtida nos próprios laboratórios da CETESB (1).

Nos ensaios experimentais realizados até agora com esse material haviam sido empregadas soluções de fluoreto de sódio a partir de água de torneira.

Com a finalidade de avaliar a eficiência de remoção dos fluoretos com água oriunda de um poço contaminado, no Estado de São Paulo, foram realizados ensaios experimentais utilizando uma amostra de água de um

¹ Trabalho apresentado no 21º Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, Menção Honrosa no XV Concurso Nacional do Invento Brasileiro, do Governo do Estado de São Paulo, 1988.

² Químico da CETESB.

³ Farmacêutico-bioquímico da CETESB.

⁴ Analista da CETESB.

⁵ Engenheiros Químicos da CETESB.

poço profundo (1 800 m) localizado na região de Presidente Prudente.

A temperatura da água na boca do poço é de 63°C, aproximadamente. Diante disso, os ensaios de desfluoretação foram realizados nessa temperatura, a fim de se avaliar o efeito desse parâmetro na eficiência de remoção dos fluoretos.

DESENVOLVIMENTO DOS TRABALHOS

Os ensaios experimentais foram realizados em escala de laboratório, sob regime de escoamento contínuo, com fluxo descendente, em uma unidade experimental esquematizada na Figura 1. Foram empregadas duas colunas de adsorção em paralelo. A primeira, de referência, para efetuar os ensaios com água bruta a temperatura ambiente. A segunda, para a realização dos ensaios com água bruta a 63°C. Para se aquecer a água até essa temperatura, foi usado um sistema de troca de calor constituído de uma serpentina de cobre imersa num banho termostatizado.

As dimensões das duas colunas de adsorção utilizadas no presente estudo foram:

diâmetro interno	2,3 cm
seção transversal interna	3,46 cm
altura do leito de alumina	9,0 cm
volume aparente do leito	37,4 ml
massa do leito de alumina	30,0 g

com as seguintes condições de operação:

Parâmetro	Reator 1	Reator 2
Tempo de detenção hidráulico (min)	0,7	0,7
C ₀ (mg F ⁻ /l)	11,98	11,98
Temperatura da água bruta (°C)	23	63
pH da água bruta	5,5	5,5

Os valores da capacidade de remoção de fluoretos (C.R.) indicam, no entanto, uma tendência de sua diminuição ao longo dos sucessivos ciclos (Tabelas 1 a 4A). Os íons contidos na água bruta, adsorvidos parcialmente pelo leito de alumina ativada, poderiam ser responsáveis por esta diminuição, já que aparentemente não são removidos pela técnica de regeneração empregada nos ensaios. Diante desta tendência, modificou-se a técnica, aumentando a concentração de hidróxido de sódio. A consequência desta alteração pode ser verificada pelo aumento da C.R. no quinto ciclo (Tabela 5), à temperatura ambiente.

Por outro lado, nos ciclos realizados à temperatura de 63°C, verificou-se uma tendência permanente à diminuição do valor da C.R. (Tabelas 5A, 6 e 7). Isto é devido provavelmente à adsorção de íons cobre provenientes de incrustações na parede da serpentina utilizada no banho termostatizado. A coluna apresentou uma tonalidade esverdeada mais intensa ao longo dos ciclos. Tratada com ácido nítrico, as análises das águas de lavagem confirmaram a presença do íon cobre.

Parece lógico afirmar que a adsorção de outros íons que não são eliminados pela técnica de regeneração empregada (Tabela 8) contribui para a diminuição da C.R. (2).

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Os resultados experimentais indicam que o processo de desfluoretação empregando a alumina ativada desenvolvida pela CETESB mostrou-se eficiente na remoção de íons fluoreto, de uma água de poço profundo da região de Presidente Prudente, SP.

A elevação da temperatura da água bruta (63°) aumentou a capacidade de remoção da alumina ativada. As águas subterrâneas, contendo maiores concentrações de íons dissolvidos do que as águas superficiais, requerem uma técnica de regeneração específica.

Recomenda-se o prosseguimento dos estudos, utilizando-se a mesma água bruta, com a finalidade de se definir uma metodologia apropriada de regeneração.

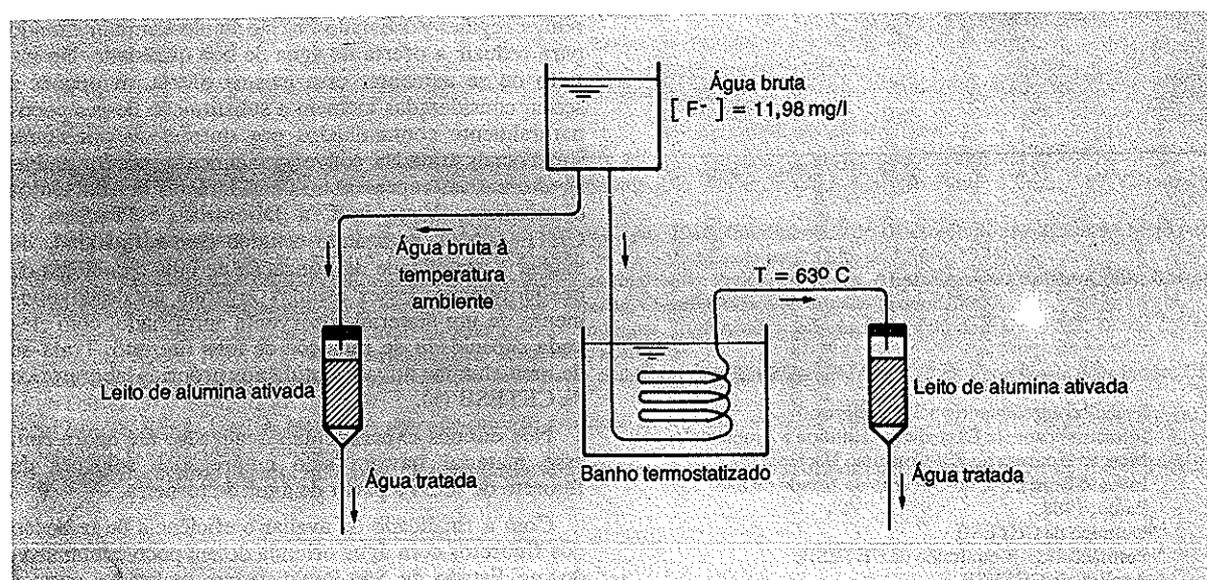


Figura 1 - Esquema da unidade experimental de desfluoretação.

Tabela 1 – Primeiro ciclo de remoção de fluoretos.
Temperatura da água bruta = 63°C

Tempo de operação (min)	C _f (mg F ⁻ /l)
1	0,04
3	0,05
10	0,06
15	0,06
20	0,06
25	0,05
30 *	0,05
31	0,16
45	0,12
60	0,11
90	0,10
105	0,09
135	0,10
335	0,31
375	0,36
385	0,40
400	0,50
415	0,60
445	0,67

(*) Ensaio interrompido

$t_d = 0,73 \text{ min}$; $C_o = 11,98 \text{ mg F}^-/\text{l}$; $C.R. = 5,50 \text{ g F}^-/\text{l leito}$

Tabela 2 – Segundo ciclo de remoção de fluoretos.
Temperatura da água bruta = 63 °C

Tempo de operação (min)	C _f (mg F ⁻ /l)
10	0,37
15	0,32
20	0,28
35	0,23
50	0,20
60	0,21
80	0,19
120	0,23
150 *	0,25
160	0,27
170	0,27
190	0,36
220	0,65
290 **	1,75
310	2,07
345	2,84
365	3,37
380	3,75
395	4,06

(*) Ensaio interrompido; (**) Break-point

$t_d = 0,73 \text{ min}$; $C_o = 11,98 \text{ mg F}^-/\text{l}$; $C.R. = 5,36 \text{ g F}^-/\text{l leito}$

Tabela 1 A – Primeiro ciclo de remoção de fluoretos.
Temperatura da água bruta = 22 °C

Tempo de operação (min)	C _f (mg F ⁻ /l)
3	0,10
16	0,14
20	0,20
30 *	0,51
43	0,75
45	0,66
50	0,48
55	0,44
59	0,40
65	0,37
75	0,34
140	1,01

(*) Ensaio interrompido

$t_d = 0,67 \text{ min}$; $C.R. = 2,38 \text{ g F}^-/\text{l leito}$

Tabela 2 A – Segundo ciclo de remoção de fluoretos.
Temperatura da água bruta = 28°C

Tempo de operação (min)	pH saída	C _f (mg F ⁻ /l)
10	–	0,35
15	–	0,28
20	–	0,26
35	6,65	0,27
50	–	0,27
60	–	0,29
80	6,42	0,49
90	–	0,64
120	–	1,31
150	–	1,41

$C_o = 11,98 \text{ mg F}^-/\text{l}$; $C.R. = 2,79 \text{ g F}^-/\text{l leito}$

Tabela 3 - Terceiro ciclo de remoção de fluoretos.
Temperatura da água bruta = 63 °C

Tempo de operação (min)	pH saída	C _f (mg F ⁻¹ /l)
5	-	0,69
15	-	0,68
25	-	0,62
30	-	0,58
40	-	0,53
50*	6,72	0,49
55	-	0,36
65	5,50	0,37
70	-	0,37
75	-	0,33
85	-	0,31
95	5,50	0,30
120	-	0,29
140	-	0,28
155	-	0,29
200*	-	0,39
210	5,50	0,24
245	-	0,54
282	-	1,24
287	-	1,50**
292	-	1,75

(*) Ensaio interrompido; (**) Break point
 $t_d = 0,75 \text{ min}$; $C_o = 11,98 \text{ mg F}^-/l$; $C.R. = 4,40 \text{ g F}^-/l \text{ leito}$

Tabela 4 - Quarto ciclo de remoção de fluoretos.
Temperatura da água bruta = 63 °C

Tempo de operação (min)	pH saída	C _f (mg F ⁻¹ /l)
5	-	0,71
15	-	0,70
25	-	0,68
30	-	0,65
40	-	0,62
50	-	0,57
55	-	0,54
65	5,5	0,52
70	-	0,50
75	-	0,48
85	-	0,47
95	-	0,46
120	-	0,45
140	-	0,45
155	-	0,45
200	-	0,50
210	-	0,50
245	-	0,50
282	-	0,50
287	-	0,50
292	-	0,50

(*) Ensaio interrompido
 $t_d = 0,76 \text{ min}$; $C_o = 11,98 \text{ mg F}^-/l$; $C.R. = 3,37 \text{ g F}^-/l \text{ leito}$

Tabela 3 A - Terceiro ciclo de remoção de fluoretos.
Temperatura da água bruta = 23 °C

Tempo de operação (min)	pH saída	C _f (mg F ⁻¹ /l)
5	-	0,25
15	-	0,25
25	-	0,25
30	-	0,25
40	-	0,25
50*	7,50	0,25
55	-	0,25
65	5,50	0,25
70	-	0,25
75	-	0,25
85	-	0,25
95	5,50	0,25
120	-	0,25
140	-	0,25
155	-	0,25
200*	-	0,25
210	5,50	0,25
245	-	0,25
282	-	0,25
287	-	0,25
292	-	0,25

(*) Ensaio interrompido
 $t_d = 0,75 \text{ min}$; $C_o = 11,98 \text{ mg F}^-/l$; $C.R. = 2,76 \text{ g F}^-/l \text{ leito}$

Tabela 4 A - Quarto ciclo de remoção de fluoretos.
Temperatura da água bruta = 23 °C

Tempo de operação (min)	pH saída	C _f (mg F ⁻¹ /l)
5	-	0,25
15	-	0,25
25	-	0,25
30	-	0,25
40	-	0,25
50	-	0,25
55	-	0,25
65	5,5	0,25
70	-	0,25
75	-	0,25
85	-	0,25
95	-	0,25
120	-	0,25
140	-	0,25
155	-	0,25
200	-	0,25
210	-	0,25
245	-	0,25
282	-	0,25
287	-	0,25
292	-	0,25

(*) Ensaio interrompido
 $t_d = 0,76 \text{ min}$; $C_o = 11,98 \text{ mg F}^-/l$; $C.R. = 2,43 \text{ g F}^-/l \text{ leito}$

Tabela 5 - Quinto ciclo de remoção de fluoretos.
Temperatura da água = 28°C

Tempo de operação (min)	pH saída	C _f (mg F ⁻¹ /l)
5	5,76	0,15
20	-	0,17
40	5,75	0,16
60	-	0,17
120	6,44	0,35
130	6,72	0,32
150	6,78	0,75
165	6,83	1,39
180	6,93	2,16

$t_d = 0,62 \text{ min}$; $C_o = 11,98 \text{ mg F}^{-1}/\text{l}$; $C.R. = 3,47 \text{ g F}^{-1}/\text{l leito}$

Tabela 6 - Sexto ciclo de remoção de fluoretos.
Temperatura da água = 28°C

Tempo de operação (min)	pH saída	C _f (mg F ⁻¹ /l)
10	5,69	0,18
20	-	0,19
40	5,70	0,20
60	-	0,20
90	5,72	0,24
120	5,96	0,28
150	-	0,57
165	6,46	0,97
180	-	1,43

$t_d = 0,80 \text{ min}$; $C_o = 11,98 \text{ mg F}^{-1}/\text{l}$; $C.R. = 2,89 \text{ g F}^{-1}/\text{l leito}$

Tabela 5 A - Quinto ciclo de remoção de fluoretos.
Temperatura da água = 63°C

Tempo de operação (min)	pH saída	C _f (mg F ⁻¹ /l)
5	5,48	0,15
20	-	0,15
80	5,51	0,19
130	-	0,63
180	5,64	1,55

$t_d = 0,87 \text{ min}$; $C_o = 11,98 \text{ mg F}^{-1}/\text{l}$; $C.R. = 2,18 \text{ g F}^{-1}/\text{l leito}$

Tabela 7 - Sétimo ciclo de remoção de fluoretos.
Temperatura da água = 25°C

Tempo de operação (min)	pH saída	C _f (mg F ⁻¹ /l)
5	-	0,22
9	5,60	0,24
32	-	0,30
62	-	0,44
102	-	0,66
142	5,62	0,98
154	-	1,50
180	-	3,26

$t_d = 0,85 \text{ min}$; $C_o = 11,98 \text{ mg F}^{-1}/\text{l}$; $C.R. = 1,83 \text{ g F}^{-1}/\text{l leito}$

Tabela 8 - Técnica de regeneração utilizada nos ensaios experimentais.

Etapa	Vazão (ml/min)	Tempo (min)
Água em fluxo ascendente	110	10
NaOH 1% em fluxo ascendente	6	30
NaOH 1% em fluxo descendente *	6	30
Água em fluxo ascendente	110	60
Solução pH 2,5 em fluxo ascendente	8	56

(*) A partir do quinto ciclo utilizou-se Na OH 4%

REFERÊNCIAS

- 1 - ALCHERA, J.R. et alii Alumina ativada para a desfluoretação de águas *Revista DAE*, São Paulo, SABESP, 47(148): 55-70, mar. 1987.
- 2 - SINGH, G. & CLIFFORD, D.A. *The equilibrium fluoride capacity of activated alumina*. Environmental Engineering Program. The University of Houston. Houston, Texas 77004.

goto bruto de forma a alimentar uma planta piloto com esgoto bruto representativo. Na verdade, às vezes nem se deseja fazer isto, para evitar problemas operacionais "paralelos" na planta piloto. Questiono, pois, se um reator anaeróbico em escala operacional não seria muito vulnerável aos problemas de entupimento por objetos? Em segundo lugar, permitam-me questionar a constatação dos autores de que a área utilizada seja menor do que aquela de um tratamento mais tradicional. Os primeiros três métodos, cujas áreas unitárias estão representadas na Figura 1, são tecnologias rudimentares, hoje largamente abandonadas pela razão, entre outras, das grandes áreas requeridas. Sua inclusão no diagrama leva a uma certa "distorção", mascarando as diferenças entre as demais tecnologias. Não obstante, vê-se uma área sensivelmente menor para o tratamento anaeróbico em fluxo ascendente, o que me surpreende, pois, a meu ver, um sistema de decantação primária mais lodo ativado pode ser operado com um tempo de residência hidráulica de aproximadamente quatro horas, resultando em pelo menos volume unitário, senão área unitária, igual ao do sistema anaeróbico. A operação e manutenção de tal sistema é fácil, porém implica em mais trabalho que o sistema proposto. Gostaria de ler os comentários dos autores sobre esta comparação. Terceiro ponto: gostaria de saber se os autores têm alguns dados sobre o efluente sólido produzido pelo sistema: massa/volume esgoto tratado ou massa/massa DBO, porcentagem de sólidos no lodo, propriedade de espessamento e filtragem.

Dr. John E. L. Maddock
Departamento de Geoquímica
Universidade Federal Fluminense
Niterói, RJ

Os autores respondem:

Com relação à operação do digestor de 106 l, deve-se salientar que a captação do esgoto bruto foi realizada por bomba centrífuga submersível, de rotor aberto, que permite a passagem de objetos com dimensão de até 40 mm. O esgoto era enviado continuamente para um reservatório de 500 l, mantido homogêneo por agitação mecânica, para que se obtivesse o esgoto mais representativo possível. Daí se bombeava a alimentação para o digestor por bomba tipo Nemo, através de tubulações com diâmetro de 12 mm. A observação dos problemas de entupimento do sistema de alimentação apenas foi possível no reator de 120 m³, em escala de demonstração. É necessário efetuar-se a limpeza da caixa de distribuição de alimentação diariamente e, ainda, para minimizar estes problemas, foram incluídas na caixa de areia mais duas grades com espaçamento de 9 mm, entre as barras. Desta forma, evitaram-se as

eventuais obstruções que ocorriam no sistema. Outros processos de pré-tratamento poderão ser utilizados, como, por exemplo, peneira estática.

Com relação ao diagrama apresentado, ele compara áreas de sistemas de tratamento de esgotos tidos como opções de baixo custo. Auxilia na escolha entre diversas alternativas, que dependem, entre outros fatores, das necessidades e condições locais.

A questão relativa à alternativa envolvendo aplicação de esgotos no solo não é tão rudimentar e sua utilização ainda tem sido proposta em várias situações, tanto na literatura brasileira quanto na internacional.

A sugestão de se realizar a comparação do digestor anaeróbico com um sistema composto por decantador primário e lodos ativados, sob as mesmas condições de tempo de residência hidráulica, foi executada utilizando-se as seguintes hipóteses:

- Composição do esgoto: DQO⁻ 400 mg/l; DBO⁻ 200 mg/l e SS⁻ 150 mg/l
- Vazão do esgoto: 20 m³/h (valor médio)
- Tempo de residência hidráulica: 6 horas para os dois sistemas
- Tempo de residência hidráulica no decantador primário: 1 hora
- Tempo de residência hidráulica no decantador secundário: 2 horas
- Digestor de 120 m³ existente na CETESB
- Lodos ativados tipo Aeração Modificada
- Remoção de DBO para os dois sistemas: 70%

Os volumes encontrados para os dois sistemas, obviamente, são iguais, e as áreas requeridas apenas pelos tanques resultaram em valores de cerca de 50 m² para o digestor e entre 35 m² e 45 m² para o sistema proposto. Ressalte-se que o sistema proposto é constituído por três tanques contra apenas um digestor, acarretando uma área para sua instalação razoavelmente maior que a indicada anteriormente.

A produção de excesso de lodo pelo sistema composto por decantação primária e lodos ativados é da ordem de 90 a 140 kg SS/dia, enquanto a do digestor anaeróbico prevê descartes de lodo entre 30 e 60 kg SS/dia. Além da diferença em termos das quantidades de lodo a serem descartadas, haverá ainda a necessidade de se estabilizar o lodo gerado pelo sistema decantador/lodos ativados. Numa estimativa preliminar, a estabilização deste lodo por digestão anaeróbica demandaria um volume adicional de cerca de 80 m³ com uma área extra de 15 m² a 20 m². Deve-se levar em conta também que, para a operação do digestor de fluxo ascendente, não há necessidade de consumo de energia, exceto para o sistema de recalque do esgoto bruto, enquanto que para o sistema proposto há consumo de energia para a aeração do sistema de lodos ativados e para a bom-

ba de recirculação de lodo do decantador secundário para o tanque de aeração. O digestor, em contrapartida, pode gerar cerca de 20 Nm³ biogás/dia, contendo cerca de 70% de metano.

As características de desidratação do lodo gerado pelo digestor ainda não foram avaliadas. A concentração do lodo descartado varia na faixa de 3% a 6% SS. São produzidos entre 0,15 e 0,30 kg SS/kg DQO^{aplic}, sendo que o valor mais consistente encontrado até o momento é 0,2 kg SS/kg DQO^{aplic}.