

ISSN 0101 3084



CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

GOVERNO DO BRASIL

ESTUDO PARA REMOÇÃO DE FLUORETO EM ÁGUAS

Maria Youssef CHARBEL e Alcídio ABRÃO

IPEN Pub 389

MAIO/1992

SÃO PAULO

ESTUDO PARA REMOÇÃO DE FLUORETO EM ÁGUAS

Maria Youssef CHARBEL e Alcides ABRÃO

DEPARTAMENTO DO CICLO COMBUSTÍVEL



Série PUBLICAÇÃO IPEN

INIS Categories and Descriptors

B12 10

FLUORIDES
DRINKING WATER
WATER CHEMISTRY
INORGANIC ION EXCHANGERS
ORGANIC ION EXCHANGERS
INDUSTRY

IPEN Doc-4315

Aprovado para publicação em 18/02/92

Nota: A redação, ortografia, conceitos e revisão final são de responsabilidade do(s) autor(es)

ESTUDO PARA REMOÇÃO DE FLUORETO EM ÁGUAS

Maria Youssef CHARBEL e Alcídio ABRÃO

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - SP
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Caixa Postal 11049 - Pinheiros
05499 - São Paulo - Brasil

RESUMO

Apresenta-se um estudo para remoção de fluoreto em águas, cuja concentração do ânion pode variar de poucos até algumas dezenas de mg/L. A técnica aplica-se ao tratamento de águas municipais, que devem apresentar concentração de fluoreto menor ou igual a 1mg/L. Estudaram-se trocadores orgânicos e inorgânicos, tais como a) Microesferas de alumina, b) Resinas catiônicas na forma de seus sais Al-III, Fe-III, Zr-IV, Ca-II, Mg-II e TR-III, c) Resinas catiônicas como suporte para óxidos hidrosos de Al-III, TR-III, Fe-III e Zr-IV e d) Resinas aniônicas nas formas OH^- , Cl^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , ClO_4^- e sais complexos de zircônio. Dos trocadores estudados apresentaram melhor resultado a resina catiônica na forma de seus sais de zircônio, a resina aniônica na forma hidroxila e a resina aniônica na forma de sulfato complexo de zircônio. Este trocador, especialmente preconcebido e preparado, mostrou-se excelente para a remoção do íon fluoreto. Os resultados permitem sua indicação para o uso industrial.

STUDY ON THE REMOVAL OF FLUORIDE FROM WATER

Maria Youssef CHARBEL e Alcídio ABRÃO

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - SP
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Caixa Postal 11049 - Pinheiros

05499 - São Paulo - Brasil

ABSTRACT

A study for removal of excess fluoride from drinking water is presented. Inorganic and organic ion exchangers were used for this purpose. a) alumina microspheres form, b) strong cation exchange resins as Al-III, Fe-III, Zr-IV, Re-III, Ca-II and Mg-II salt form were examined, c) Retention on hydrous oxide of Al-III, Fe-III, Zr-IV, and Re-III supported on strong cation ion exchanger was performed, d) strong anion exchange resins in the form of OH⁻, Cl⁻, NO₃⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻, ClO₄⁻ and Zr(SO₄)₃²⁻ were examined. Cation exchange resin loaded with zirconium, anion exchange resin as hydroxyl and zirconium sulfate complex form exhibited very good results, but the last performed best and we suggest it for industrial application.

I - INTRODUÇÃO

Devido ao crescente problema do fluoreto em água potável, provocado por usinas poluidoras ou mesmo fontes naturais, surge a necessidade de se fazer tratamento de águas com elevadas concentrações em fluoreto para atingir concentrações a nível de 1mg/L.

Sabe-se hoje que a presença de fluoreto em água potável é essencial para o ser humano, principalmente para prevenir a cárie dentária. Por outro lado, o assunto é polêmico, pois discute-se muito até que concentração o fluoreto não causaria efeitos colaterais(13)

O processo de tratamento dessas águas é realizado em diversos países, porém encontra-se uma série de dificuldades. Quando se trabalha com colunas muito grandes, de aplicação industrial, surge o problema, por exemplo, do empacotamento da coluna, principalmente se o trocador é inorgânico e de granulometria pequena, ou então, a baixa resistência ao ataque ácido ou alcalino dos trocadores inorgânicos, como é o caso da alumina.

Dai o objetivo principal desse trabalho de procurar adsorvedores e desenvolver processos para abaixar a concentração de fluoreto em água destinada ao consumo humano. Para isso experimentou-se trocadores orgânicos e inorgânicos, tais como a) Microesferas de alumina, b) Resinas catiônicas na forma de seus sais Al-III, Fe-III, Zr-IV, Ca-II, Mg-II e TR-III, c) Resinas catiônicas como suporte para óxidos hidrosos de Al-III, TR-III, Fe-III e Zr-IV e, d) Resinas aniônicas nas formas OH^- , Cl^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , ClO_4^{2-} e sais complexos de zircônio.

Há muito tempo a remoção de fluoreto em águas municipais vem sendo estudada. Nos anos subsequentes a descoberta da fluorose dental, causada pelo fluoreto, vários pesquisadores intensificaram seus estudos na tentativa de descobrir novos métodos e materiais para a remoção de

fluoreto em concentrações abaixo de 20mg/L

Diversos trocadores foram experimentados A alumina ativada foi primeiramente estudada por Boruff(7) seguida por outros diversos autores(2,6,9,11,15,20,21,22,23,25) , osso(11), carvão ativado(9,18), magnesia(1), fosfato de cálcio(1,4,29), materiais trocadores sintéticos ou naturais(5,26,27), bauxita(9), farinha de osso(11), serpentina(19)

Emprega-se nos tratamentos de águas, também, métodos aditivos cal(7), cal com magnésio, cal dolomítico ou sulfato de magnésio(24) magnesia(30), fosfato de cálcio(17), sulfato de alumínio com ou sem coagulante(3,8,12,24), sílica gel, bauxita, silicato de sódio, aluminato de sódio e sais férricos(7,18), alúmen(10,24)

Outras técnicas empregadas no tratamento de água osmose reversa(14), eletrólise(16)

Segundo a revisão bibliográfica(25) para a remoção de fluoreto pode-se concluir que a coagulação com alúmen e amolecimento com cal não eram recomendados, apesar de ocorrer a remoção, pois eram de aplicação limitada A osmose reversa devia ser aplicada somente em circunstâncias especiais, uma vez que não foi demonstrada em escala industrial De todas as técnicas, a troca iônica é a mais recomendada Os trocadores à base de alumina ativada, osso carbonizado e fosfato de cálcio já foram utilizados em escala industrial Dos três, a alumina ativada foi a que teve maior sucesso, inclusive é usada até nos tempos de hoje

II PARTE EXPERIMENTAL

Equipamentos

- 1 Coletor de frações-Modelo Fracsil 100, Incibras
- 2 Bomba peristáltica-Modelo BP-100, Incibras
- 3 pHmetro-Modelo 8 274(digital), Micronal
- 4 Eletrodo sensível a íons

Eletrodo para fluoreto Modelo 94-09, Orion
Research

Eletrodo de referência - Modelo 90-01, Orion
Research

Medidor com eletrodos sensível a Ions - Modelo
407 A Orion Research

- 5 Espectrômetro de emissão atômica com fonte de plasma induzido (ICP) Modelo Atom Comp Series 800, Jarrel Ash Co
- 6 Cromatógrafo de íon - Modelo 10 Dionex equipado com detector de Condutividade e registrador

Resinas

- 1 Resina Dowex 50W-X12, 50-100 mesh, trocadora de cations, grupo funcional - SO_3H
- 2 Resina Dowex 1-X10, 50-100 mesh, trocadora de ânions, grupo funcional aniônico quartenário
- 3 Resina Lewatit S-100, 0,3 - 1,2mm, trocadora de cations, grupo funcional - SO_3H
- 4 Resina Ambertlite IR-120, 0,5-0,6mm trocadora de cations, grupo funcional - SO_3H
- 5 Resina Ambertlite IRA-400, 0,4-0,5mm, trocadora de ânions, grupo funcional - $\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$

Soluções Influentes

Emprega-se reagentes químicos de pureza analítica para preparação das soluções

Prepara-se inicialmente, soluções padrões contendo 1mg/mL de cada elemento de interesse E a partir dessa , faz-se as diluições

Solução de fluoreto (20mg/L)

Num balão de 2000mL adicionaram-se 40mL de solução fluoreto de 1mg/mL e completa-se o volume com água destilada

Solução de fluoreto na presença de cátions (20mg/L de F⁻ e 1mg/L de cátions)

Para fins práticos, é necessário conhecer o comportamento do fluoreto na presença de outros íons, uma vez que as águas em tratamento apresentam certamente outros contaminantes. Optou-se em estudar os cátions Cd²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺, Al³⁺, Mn²⁺, Ca²⁺ e UO₂²⁺

Num balão de 2000mL adicionaram-se 40mL de solução de fluoreto de 1mg/mL e 2mL de cada solução do cátion de sejado de concentração de 1mg/mL, completa-se o volume com água destilada

Condições Experimentais para a troca iônica

Dimensões das colunas (vidro) trocadores de íons

Diâmetro interno - 8mm

Comprimento - 300mm

Volume do trocador (orgânico ou inorgânico)

10mL - resina úmida ou outro trocador úmido

Vazão das soluções

1,0-1,5mL/min - controlada por bomba peristáltica

Amostra

Coletam-se amostras para análise com auxílio de um coletor de frações

Análises das amostras

Determinação do íon fluoreto - Eletrodo sensível a íons

Determinação dos cátions - ICP (Espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma induzido)

Break-Through

Em todos os experimentos para a retenção de fluoreto será observado o volume total do efluente com concentrações de fluoreto menor ou igual a 1mg/L . Esse é o volume de "break-through" do trocador iônico, de especial importância para esse trabalho.

Alumina

As microesferas de alumínio utilizadas nos experimentos são produzidas no Departamento de Engenharia Química do IPEN-CNEN/SP.

Experimentam-se microesferas de diferentes granulometria. Na Figura 1 encontra-se as curvas de retenções de fluoreto para microesferas de 0,59 a 0,84mm. Curva A, B e C correspondem respectivamente ao primeiro, segundo e terceiro ciclo de retenção.

Observa-se que a cada ciclo ocorre queda na retenção, que podem ser atribuídas ao envenenamento dos pontos ativos pelo próprio fluoreto ou a dissolução parcial da alumina provocada pelo ácido usado na eluição. Nos experimentos com NaOH para eluição a retenção era reprodutível sem queda no valor, porém, além da eluição ser mais lenta, o mesmo não era indicado para eluir cátions retidos juntamente com o fluoreto quando se experimentava a retenção do fluoreto na presença de outras impurezas.

Experimentos análogos realizados com microesferas de menor diâmetro (0,50 a 0,59mm) reproduzem, de maneira geral, os resultados iniciais, porém com tendência de empacotamento do leito da coluna.

No estudo da retenção de fluoreto na presença de outros íons constata-se que houve uma diminuição na capacidade de retenção, a qual pode ser atribuída à competição dos cátions, uma vez que eles foram parcialmente retidos pela alumina.

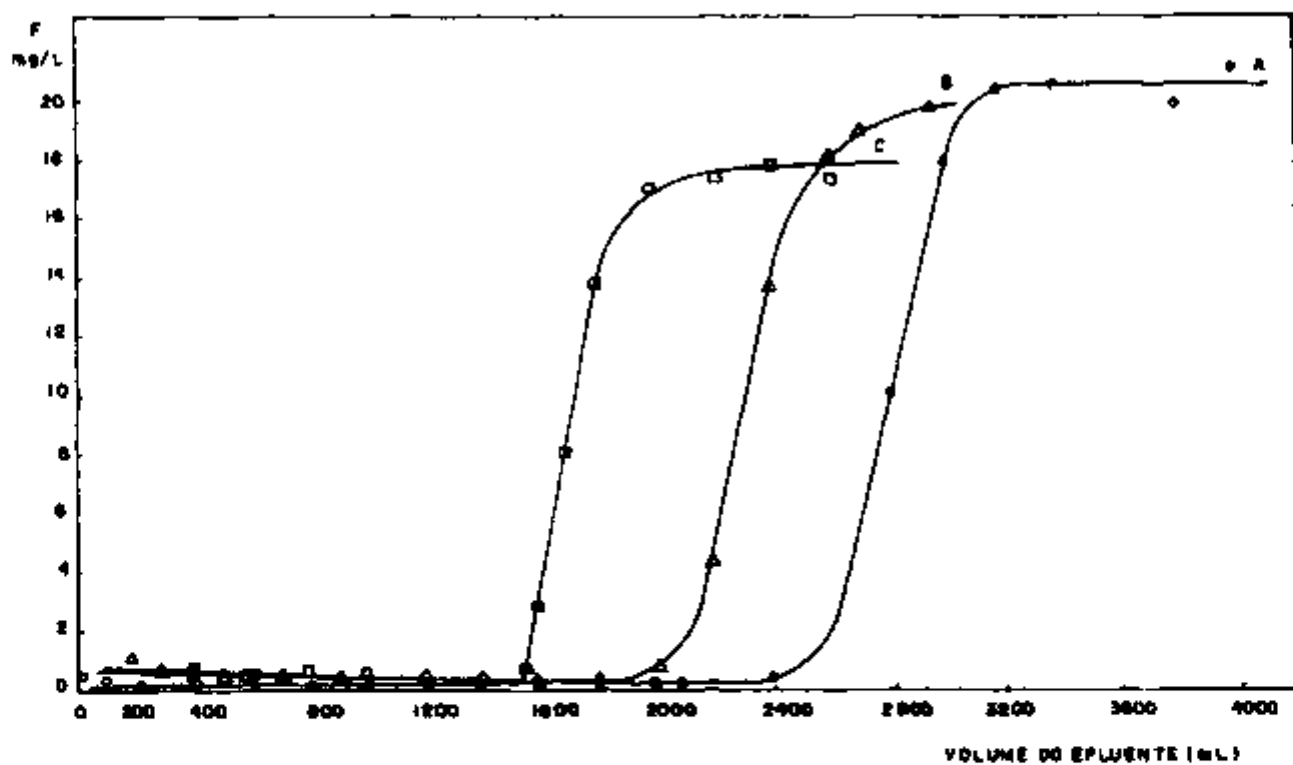


FIGURA 1 - Retençã de fluoreto em 10mL de microesferas de alumina (0,59-0,84mm)
 Vazã - 1mL/min Soluçã influente - ~20mg/L pH 5-6
 Curva A - primeiro ciclo Curva B - segundo ciclo
 Curva C - terceiro ciclo

Sais Metálicos de Resinas Catiônicas

Sabe-se que o íon fluoreto é capaz de formar complexos com vários cátions. Procurou-se explorar esta propriedade de alguns cátions fixando-os previamente em resina catiônica tipo forte, para posterior retenção do fluoreto.

A preparação do suporte é muito simples e consiste apenas em saturar a resina na forma de cátion desejado. Selecionaram-se previamente os cátions Al-III, Fe-III, Zr-IV, Ca-II, Mg-II e TR-III.

A capacidade de retenção do fluoreto para cada um dos trocadores saturados com os correspondentes cátions pode ser vista na Tabela I, considerando como break-through o volume do efluente com concentração de fluoreto menor ou igual a 1mg/L.

Dos íons metálicos estudados e retidos em resinas catiônicas o zircônio apresentou melhor retenção, seguido pelo alumínio, ferro e elementos de terras raras. Cálcio e magnésio praticamente não retiveram o fluoreto.

O zircônio apesar de apresentar melhor retenção, não apresentou boa reprodutibilidade. Sabe-se que a química do zircônio em solução é muito complexa, principalmente por apresentar diversas espécies complexas e produtos de hidrólise que dependem da acidez do meio, podendo mesmo apresentar espécies carregadas negativa ou positivamente.

Fez-se um estudo cuidadoso com relação a acidez do meio e pode-se constatar que para o meio clorídrico a máxima retenção do zircônio ocorria entre 0,3 - 1,5M e para o meio nítrico de 0,8 a 1,7M.

Preparou-se resinas carregadas com zircônio nessas faixa de acidez para posterior estudo da retenção de fluoreto e ficou comprovada a não reprodutibilidade

TABELA 1 - Capacidade de retenção do íon fluoreto em resina catiônica saturada com sais metálicos e óxidos hidrosos

Metal	Capacidade de retenção (mg de F ⁻ /mL trocador)	
	Sais Metálicos	Óxidos hidrosos
Al	2,0	1,0
Zr	4,8 - 5,6 (não reproduzível)	não houve retenção
Fe	0,8	não houve retenção
TR	0,4	Efluente > 1mg/L
Mg	não houve retenção	-
Ca	não houve retenção	-

Formação de Óxido Hidroso em Resinas Catiônicas

A idéia é reter na resina catiônica tipo forte cá tions como Al-III, TR-III, Fe-III e Zr-IV, seguidos por um tratamento com hidróxido de sódio ou amônio, precipi tando sobre a resina o correspondente óxido hidroso, su pondo que o mesmo venha se comportar como um trocador inorgânico, com a vantagem de se apresentar como partícu las discretas para uso em colunas

Pela Tabela I pode-se verificar que somente a resina na forma $Al(OH)_3$ é que apresentou alguma retenção do íon fluoreto, os demais hidróxidos praticamente nada retive ram

Resina Aniônica

Para conhecer-se o comportamento de fixação de fluore to em resina aniônica tipo forte, ensaiou-se a troca com a resina na forma de Cl^- , NO_3^- , ClO_4^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , OH^- e sal complexo de zircônio

A resina aniônica na forma sulfato, nitrato e percola to não retiveram o fluoreto e nos casos da resina na for ma carbonato e cloreto a retenção foi muito pequena, 2,3 e 1,5mg de F-/mL de resina, respectivamente

A resina aniônica na forma hidróxido apresentou exce lente retenção do fluoreto cerca de 15,6mg de F-/mL de resina quando o experimento era realizado com solução de fluoreto de sódio. A resina nestas condições apresentou também a vantagem de trabalho em muitos ciclos, inicia n do-se na forma hidróxido, eluindo-se com NaOH e ficando pronta para uso do próximo ciclo. Porém, ao se realizar estudos de retenção de solução sintética de fluoreto com outras impurezas, pode-se constatar algumas dificuldades tais como, a liberação em excesso de fluoreto no efluente a partir de um determinado volume, ou então a obstrução do leito provocada pela precipitação dos cátions no interior da coluna

Formação de Óxido Hidroso em Resinas Catiônicas

A idéia é reter na resina catiônica tipo forte cá tions como Al-III, TR-III, Fe-III e Zr-IV, seguidos por um tratamento com hidróxido de sódio ou amônio, precipi tando sobre a resina o correspondente óxido hidroso, su pondo que o mesmo venha se comportar como um trocador inorgânico, com a vantagem de se apresentar como partícu las discretas para uso em colunas

Pela Tabela I pode-se verificar que somente a resina na forma $Al(OH)_3$ é que apresentou alguma retenção do íon fluoreto, os demais hidróxidos praticamente nada retive ram

Resina Aniônica

Para conhecer-se o comportamento de fixação de fluore to em resina aniônica tipo forte, ensaiou-se a troca com a resina na forma de Cl^- , NO_3^- , ClO_4^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , OH^- e sal complexo de zircônio

A resina aniônica na forma sulfato, nitrato e percola to não retiveram o fluoreto e nos casos da resina na for ma carbonato e cloreto a retenção foi muito pequena, 2,3 e 1,5mg de F-/mL de resina, respectivamente

A resina aniônica na forma hidróxido apresentou exce lente retenção do fluoreto cerca de 15,6mg de F-/mL de resina quando o experimento era realizado com solução de fluoreto de sódio. A resina nestas condições apresentou também a vantagem de trabalho em muitos ciclos, inicia n do-se na forma hidróxido, eluindo-se com NaOH e ficando pronta para uso do próximo ciclo. Porém, ao se realizar estudos de retenção de solução sintética de fluoreto com outras impurezas, pode-se constatar algumas dificuldades tais como, a liberação em excesso de fluoreto no efluente a partir de um determinado volume, ou então a obstrução do leito provocada pela precipitação dos cátions no interior da coluna

Tentou-se um outro artifício para a retenção de fluoreto em resina aniônica. O processo baseia-se na saturação da resina com um ânion complexo de zircônio, cujo ligante fosse trocado preferencialmente com o fluoreto. Uma revisão da química de zircônio(28) nos indicou a possibilidade de se usar a resina na forma de sulfatos complexos de zircônio.

Em estudos realizados, constata-se que a máxima retenção do zircônio sobre a resina aniônica tipo forte, ocorre na acidez de 0,29M em meio sulfúrico (conforme Figura 2).

Trataram-se dez mililitros da resina Amberlite IRA-400 com H_2SO_4 2M, lavou-se com água destilada e H_2SO_4 0,3M. Em seguida preparou-se a solução de zircônio pela dissolução de 3g de $Zr(OH)_4$ em 8,33mL de ácido sulfúrico concentrado, com aquecimento. O volume foi completado a 500mL com água destilada, resultando numa acidez de 0,29M.

Cerca de 350mL dessa solução foram percolados pela resina aniônica na forma sulfato, com uma vazão de 1mL/min, lavou-se a resina com água para eliminar o volume intersticial.

Depois de preparado o suporte, percolou-se solução com aproximadamente 20mg/L de fluoreto e pH em torno de 5,5. Obteve-se a curva apresentada na Figura 3A onde se pode observar uma ótima retenção do íon fluoreto, ou seja, uma capacidade de retenção de 8,9mg de F^- /mL de resina.

Para verificar a reprodutibilidade da retenção do fluoreto nesse tipo de suporte fez-se a eluição do fluoreto e repetiu-se todo o procedimento, desde a retenção do zircônio. A curva resultante encontra-se na Figura 3B, (capacidade de retenção = 8,3mg de F^- /mL de resina).

Eluiu-se novamente o fluoreto e repetiu-se todo o ciclo de retenção. Pela terceira vez, empregando a mesma resina, verificou-se que há reprodutibilidade. A Figura

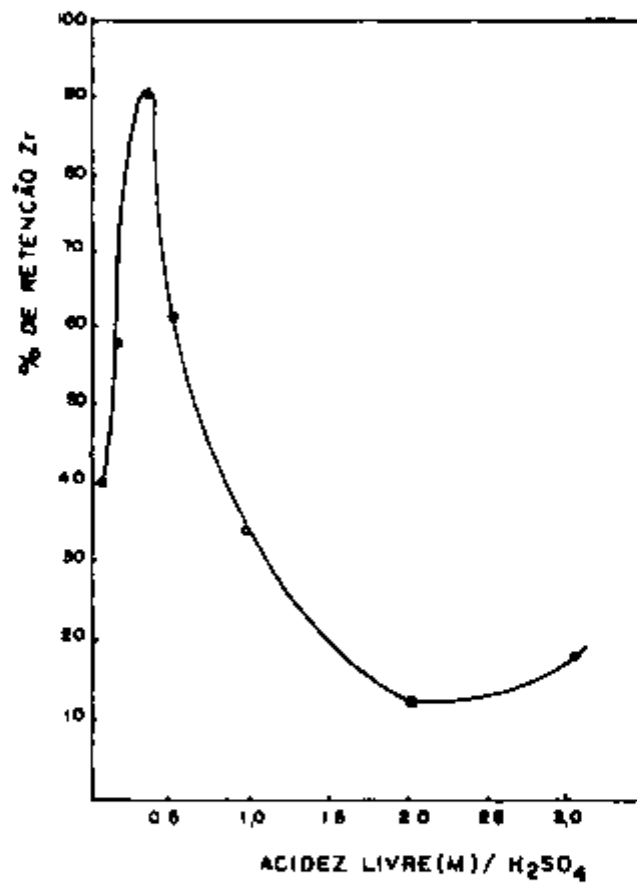


FIGURA 2 - Retenção de zircônio em função da concentração de H₂SO₄ Resina Amberlite IRA-400 (10mL)

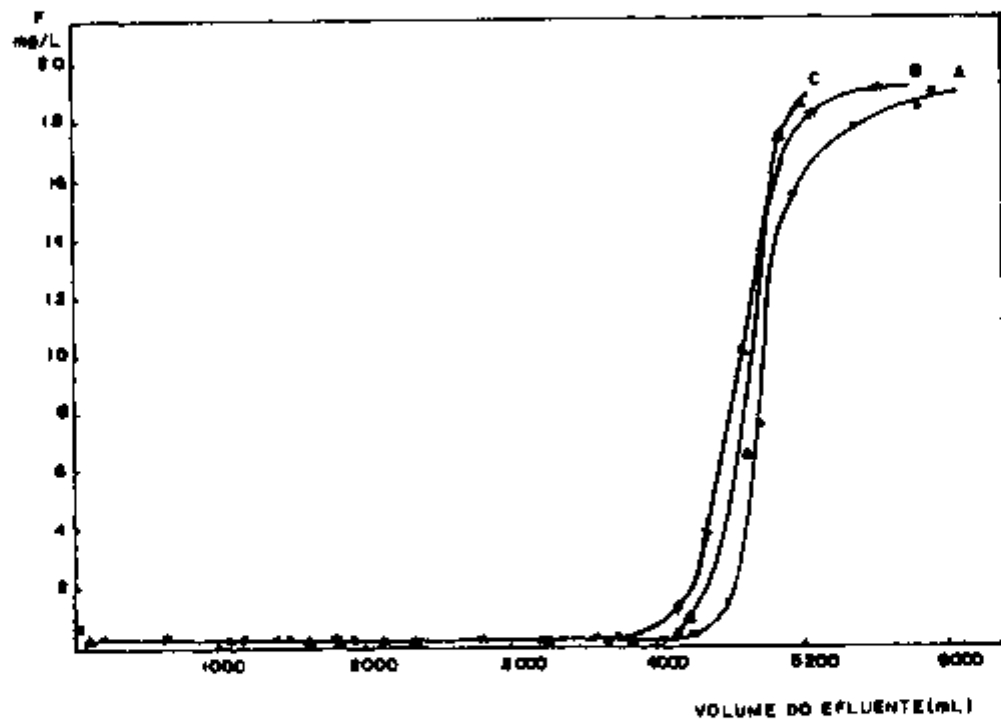


FIGURA 3 - Retenção de fluoreto em 10mL de resina Amberlite IRA-400 forma zircônio com plexado com sulfato (retido em meio sulfúrico em acidez de 0,25M)
Vazão - 1mL/min
Solução influente - ~ 20mg/L, pH = 5,5
Curva A - primeiro ciclo
Curva B - segundo ciclo
Curva C - terceiro ciclo

3C mostra uma capacidade de retenção de 8,5mg de F-/mL de resina

Verificou-se que ao percolar solução de fluoreto com pH menor do que o experimentado anteriormente, obtinha-se uma retenção muito maior do Ion fluoreto A Figura 4A mostra os resultados obtidos com uma solução de fluoreto com aproximadamente 20mg/L e pH 3,0 A capacidade de retenção é de aproximadamente 39mg de F-/mL de resina Repetiu-se todo o processo para verificação da reprodutibilidade e constatou-se que ela realmente ocorria (Figura 4B)

Para verificar o comportamento da retenção do fluoreto na presença de outras impurezas, preparou-se uma série de soluções a diferentes pH Soluções com pH 1, não ocorria retenção de fluoreto, em pH 3 a capacidade de retenção é de 20mg de F-/mL de resina, em pH 4,2 tem-se 8,5mg de F-/mL de resina Para soluções com 5mg/L de fluoreto e cerca de 1mg/L de cada cátion em estudo e pH 3 a capacidade de retenção era de 10,4mg de F-/mL de resina

Na seleção do melhor eluente pode-se verificar que o H_2SO_4 2M é o mais indicado na eluição do fluoreto retido na resina aniônica forma sulfato de zircônio

As águas municipais em tratamento estão normalmente com pH entre 5 e 6, elas podem ser percoladas diretamente nesse suporte se bem que, em pH um pouco mais baixo, a retenção do fluoreto é melhor Em vista disso, deve-se optar pelo processo mais econômico, ou seja, ajustar o pH da água a ser tratada ou perder na retenção do fluoreto, dispensando o ajuste do pH

Em todos os casos estudados da retenção de fluoreto em resina aniônica na forma sulfato complexo de zircônio houve reprodutibilidade do ciclo A presença de outras impurezas, apesar da causar diminuição na capacidade de retenção, não apresentou qualquer espécie de

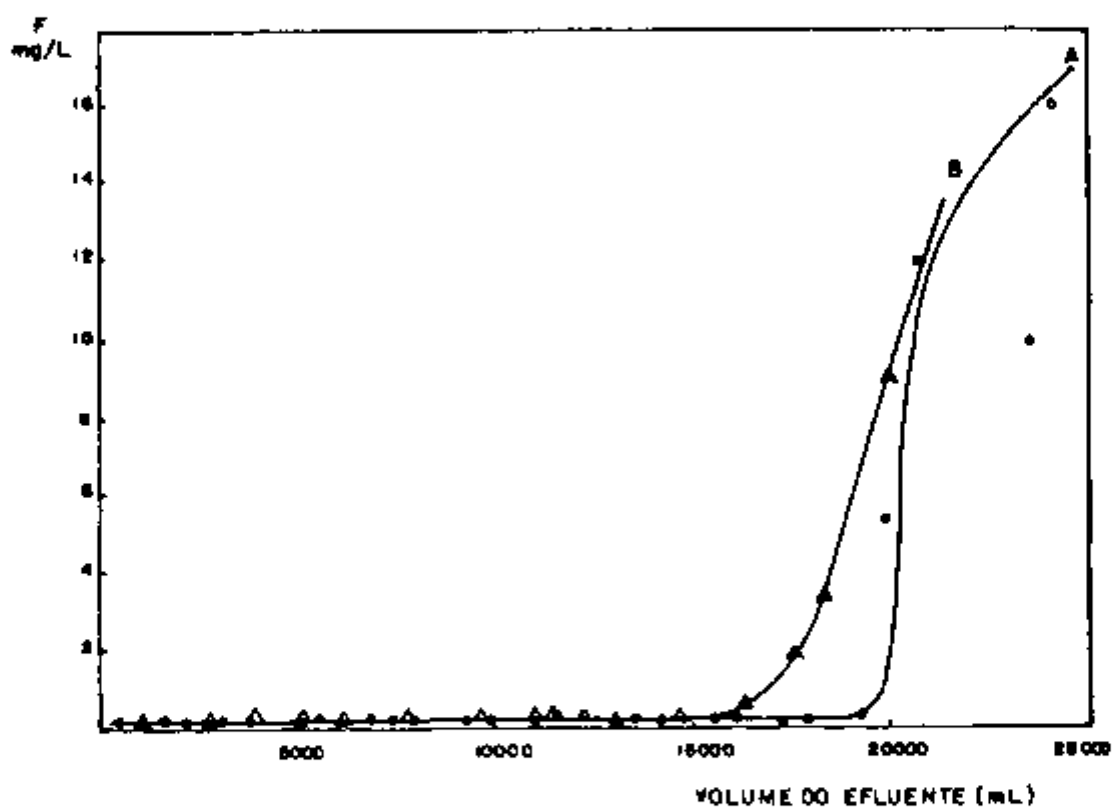


FIGURA 4 - Retenção de fluoreto em 10mL de resina Amberlite IRA-400 forma zircônio complexado com sulfato

Vazão - 1mL/min

Solução influente - ~20mg/L pH = 3,0

Curva A - primeiro ciclo

Curva B - segundo ciclo

problema As impurezas catiônicas praticamente não foram retidas na resina

Uma vez que o trabalho foi desenvolvido visando ser empregado em tratamento de águas municipais foi essencial controlar no efluente os íons prejudiciais à saúde

Os íons controlados, nesta etapa, foram o SO_4^{2-} , que não deve ultrapassar 250mg/L e zircônio, apesar de não ser considerado tóxico

O efluente coletado durante a retenção de fluoreto na resina aniônica na forma zircônio complexado com sulfato foi analisado, determinando-se o zircônio por ICP e o sulfato por cromatografia de íons Os resultados estão na Tabela II Nota-se que nenhum volume do efluente os íons apresentam concentrações prejudiciais, seja de zircônio ou de sulfato

III - COMENTÁRIOS E CONCLUSÃO FINAL

O objetivo desse trabalho foi encontrar um trocador capaz de remover fluoreto de águas destinadas ao consumo humano Vários trocadores foram experimentados e cada um deles apresenta suas vantagens e desvantagens

a Alumina(microesferas)

Retenção razoável, compatível com o mercado, porém, à medida em que é utilizada vai se dissolvendo e a partir de alguns ciclos surge o problema de empacotamento

b Sais metálicos de resina catiônica

Alumínio Retenção baixa para aplicação industrial, principalmente se presente cátions na solução a ser tratada, o que é comum no caso de águas
Zircônio Retenção razoável, porém não apresenta reprodutibilidade

c Óxido hidroso em resina catiônica

Melhores resultados obteve-se com o óxido hidroso de alumínio, mas mesmo assim é considerado de baixa retenção

TABELA II - Retenção de fluoreto em resina Amberlite IRA-400 forma zircônio complexado com sulfato Concentração de sulfato e zircônio no efluente

Efluente (mL)	Concentração de zircônio (mg/L)	Concentração de sulfato (mg/L)
21,4	0,66	239,2
214	-	225,5
642	0,02	86,3
1498	0,03	62,7
2354	0,02	64,7
3210	0,03	54,9
4066	0,03	54,9
4708	0,04	36,9
5778	0,04	7,8

d Resina Aniônica

Forma hidróxido Obteve-se excelentes resultados para remoção de fluoreto quando ausentes cátions que formam precipitados com hidróxido

Forma zircônio complexado com sulfato Ótimo retentor de fluoreto, apresenta reprodutibilidade nos ciclos mesmo na presença de outras impurezas É de aplicação industrial A resina submetida aos experimentos (Amberlite IRA-400) é de preço moderado e facilmente encontrada no mercado A capacidade de retenção obtida com esse trocador é superior a qualquer outro trocador na literatura Rubel e Woosley(20) demonstraram que a máxima retenção de fluoreto em alumina ativada podia atingir até 7000g de F-/m³ de trocador A capacidade alcançada pela resina aniônica na forma de zircônio complexado com sulfato experimentado nesse trabalho variou de 20-38mg de F-/mL de resina, dependendo da composição da solução

IV COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS COM A LITERATURA

Desde muito tempo várias usinas operam para a remoção de fluoreto, principalmente em águas municipais Usam-se vários materiais trocadores, porém nos dias atuais a alumina é a mais empregada Várias modificações vem sendo realizadas sobre a alumina com o objetivo de se obter um aumento na capacidade de remoção de fluoreto

Para avaliação dos resultados obtidos nesse trabalho pode-se fazer uma comparação com os dados fornecidos pela literatura É comum expressar a capacidade de remoção do trocador em gramas de fluoreto removido por m³ do trocador Os experimentos realizados no presente trabalho são apenas em escala de laboratório, porém a título de comparação faz-se uma extrapolação para tal unidade

Na Tabela III estão relacionadas as capacidades de remoção para os diversos trocadores encontrados na literatura, enquanto que na Tabela IV estão os resultados

TABELA III - Capacidade de remoção dos trocadores fornecidos pela literatura

Usina	Data de Operação	Material trocador	Capacidade de remoção (g/m ³)	Referência
Britton, SD USPHS	1953-1971	osso carbonizado	102	25
Britton, SD USPHS	1948-1951	fosfato de cálcio	685	25
Barlett, Tex USPHS	1952 -1977	alumina	920 (3mg/L) 1590 (8mg/L)	25
-	-	res an XE-75	88	26
Desert Center (Calif) Rincon Water CO (ARIZ) Gila Bend, (ARIZ)	início em 1978	alumina	4600 ¹	20
-	-	alumina fluidizada	2300	6
-	-	alumina	7000 ²	2

¹ Podendo atingir até 7000g/m³² Autores fornecem em g fluoreto/L leito (~7g/L)

TABELA IV - Capacidade de remoção dos trocadores experim_{en}tados no presente trabalho¹

Material trocador	Capacidade de remoção ² (g/m ³)	Capacidade de remoção ³ (g/m ³)
alumina(microesfera)	5000(1ª ret)	3300(1ª ret)
Resina catiônica (forma zircônio)	4800(não repro dutível)	4800
Resina catiônica (forma alumínio)	1900	720
Resina aniônica (forma hidróxido)	15640	13000
Resina aniônica (forma zircônio complexado com sulfato)	8400(pH = 5,5) 38000(pH = 3,0)	7900(pH = 5,9) 20200(pH = 3,0) 8500(pH = 4,2) 6900(pH = 8,1) 10400(pH = 5mg/L de fluoreto e pH = 3,0)
ZrO ₂ (técnica batelada)	10320	9700

¹ Os valores resultam da extrapolação dos experimentos reali_zados em 10mL de trocador para 1m³

² Solução influente com apenas fluoreto

³ Solução influente com fluoreto e outras impurezas

obtidos nesse trabalho

Levando em consideração a capacidade de remoção pode-se dizer que dos materiais experimentados o de pior resultado é a resina catiônica na forma de alumínio, porém comparando com a literatura ela ainda é melhor com relação aos trocadores osso carbonizado, fosfato de cálcio e resina aniônica XE-75 na forma cloreto

A alumina(microesfera) e a resina catiônica na forma zircônio apresentam capacidade de remoção comparáveis com a alumina empregada nas usinas em operação nas regiões de Califórnia e Arizona, nos EUA Porém, como mencionado anteriormente, a alumina perde capacidade a cada ciclo e a resina catiônica na forma zircônio não é reprodutível

A resina aniônica Amberlite IRA-400 na forma hidróxido apresenta capacidade de remoção superior aos valores da literatura, porém existe o problema de obstrução do leito quando na água em tratamento estão presentes cátions que precipitam com hidróxido

O óxido de zircônio também apresenta capacidade de remoção superior aos valores encontrados na literatura , porém é indicado para uso pela técnica por batelada e para um único ciclo de retenção

Finalmente, a resina aniônica na forma zircônio complexado com sulfato tem capacidade de remoção do fluoreto superior à indicada na literatura e não apresenta dificuldades em seu uso Para soluções influentes com pH entre 5-6 sua capacidade é de 7900g/m^3 quando estão presentes cátions como impureza e 8400g/m^3 quando se tem somente o fluoreto como impureza Essa capacidade é aumentada em pH 3,0 , em soluções contendo somente fluoreto, com capacidade de remoção de 38000g/m^3 Na presença de cátions ocorre uma queda na capacidade para 20000g/m^3 Apesar da queda , a capacidade de retenção é muito superior aos valores achados na literatura

V - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 01 - ADLER, H , KLEIN, G , LINDSAY F K Removal of fluorides from potable water by tricalcium phosphate *Ind Eng Chem* , 30(2) 163-5, 1938
- 02 - ALCHERA, J R , SEIXAS, E P , MORAES, E B , SILVA, S J A Alumina ativada para desfluoretação de águas *Rev DAE*, 47 59-70, 1989
- 03 - BAYLIS, J R Sicates as aids to coagulation *J Am Water Works Assoc* , 29(9) 13-96, 1937
- 04 - BEHRMAN, A S & GUSTAFSON, H Removal of fluorine from water *Ind Eng Chem* , 30 1011-3, 1938
- 05 - BEHSON, R E , PORTH, D L , SWEENEY, O R The removal of fluorides from water by ion exchange *Proc Iowa Acad Sci* , 47 221, 1940
- 06 - BISHOP, P L & SANSOUCY, G Fluoride removal from drinking water by fluidized activated alumina adsorption *J Am Water Works Assoc* , 70 554-9, 1978
- 07 - BORUFF, C S Removal of fluorides from drinking waters *Ind Eng Chem* , 26(1) 69-71, 1934
- 08 - BORUFF, C S , BUSWELL, A M , UPTON, W V Adsorption of fluoride from salts by alum floc *Ind Eng Chem* , 29(10) 1154, 1937
- 09 - CHOI, W W & CHEN, K Y The removal of fluoride from waters by adsorption *J Am Water Works Assoc* , 71(10) 562-71, 1979

- 10 - CULP, R L & STOLTENBERG, H A Fluoride reduction at La Crosse, Kan *J Am Water Works Assoc* , 50(3) 423-31, 1958
- 11 - HARMON, J A & KALICHMAN, S G Defluoridation of drinking water in Southern California *J Am Water Works Assoc* , 57(2) 245-54, 1965
- 12 - HAY, H R Improving water plant operation with activated silica Part II *Water Sewage Works* , 93(10) 398-2, 1946
- 13 - HILEMAN, B Fluoridation of water *Chem Eng News* , 66(31) 26-42, 1968
- 14 - HINDIN, E , DUSTAN, G H , BENNETT, R J Water reclamation by reverse osmosis *Washington State Univ Pullman*, 1968 apud SORG, T J Treatment technology to meet the interim primary drinking water regulations for inorganics *J Water Works Assoc* , 70(2) 105-12, 1978
- 15 - LEE, J A Cheap way to remove fluoride from water *Chem Eng* , 59 211, 1952
- 16 - LUIMING, RUIYI S , JUNHUA, Z , YUAN, B , WEILEI, LUIPING, CHIROFUWA, K Elimination of excess fluoride in potable water with coaervation by electrolysis using an aluminium anode *Fluoride* , 20(2) 54-63, 1987
- 17 - MACINTIRE, W H & HAMMOND J W Removal of fluoride from natural waters by calcium phosphates *Ind Eng Chem* , 30(2) 160-2, 1938

- 18 - MACKEE, R H & JOHNSTON, W S Removal of fluorides from drinking water *Ind Eng Chem* , 26(8) 849-51, 1934
- 19 - RAO, K V , PURUSHOTAM, D , VAIDYANADHAM, D Uptake of fluoride by serpentine *Geochim Cosmochim Acta*, 39 1403-11, 1975
- 20 - RUBEL JR , F & WOOSLEY, R D The removal of excess fluoride from drinking water by activated alumina *J Am Water Works Assoc* , 71(1): 45-9, 1979
- 21 - SAVINELLI, E A & BLACK, A P Defluoridation of Water with activated alumina *J Am Water Assoc* , 50(1) 33-44, 1958
- 22 - SCHOEMAN, J J & LEACH, G W An investigation of the performance of two newly installed defluoridation plants in South Africa and some factors affecting their performance *Water Sci Technol* 19 953-65, 1987
- 23 - SCHOEMAN , J J & MACLEOD, H The effect of particle size and interfering ions on fluoride removal by activated alumina *Water SA*, 13 229-34, 1987
- 24 - SCOTT, R D , KIMBERLY, A E , VAN HORN, A L EY, L F ; WARING, F H Fluoride in Ohio water supplies its effect ocurrence and reduction *J Am Water Works Assoc* , 29 9-25, 1937
- 25 - SORG, T J Treatment technology to meet the interim primary drinking water regulations for inorganics *J Water Works Assoc* , 70(2) 105-12, 1978

- 26 - THOMPSON, J & MACGARVEY, F Y Ion exchange treatment of water supplies *J Water Works Assoc* 45(2) 145-52, 1953
- 27 - VENKATARAMANN, K , KRISHNASWAMY, K , RAMAKRISHMAN, T Removal of fluorides from water *Indian J Med Res* , 39(2) 211-22, 1951
- 28 - YATSIMIRKII, K B & VASIL'EV, V P Instability constant of complex compounds *Moscow, S C P* , 1959
- 29 - WALLAEYS, R & CHAUDRON, G Substitution in hydroxyapatite of the hydroxyl radical by chlorine or fluorine *Compt Rend* 230 1867, 1950
- 30 - ZETTLEMOYER, A C , ZETTLEMOYER , E A , WALKER, W C Active magnesia II Adsorption of fluorides from aqueous solutions *J Am Chem Soc* , 69(6) 1312-5, 1947