

286 - ENSAIO EM COLUNAS DE FILTRAÇÃO DESCENDENTE PARA A ANÁLISE DO COMPORTAMENTO DO PH, COMPARANDO A ALUMINA ATIVADA E O CARVÃO DE OSSO COMO MATERIAIS ADSORVENTES, NA IMPLEMENTAÇÃO DE FILTROS PARA TRATAMENTO DE ÁGUA DE CONSUMO HUMANO

Viviana Parada Reina⁽¹⁾

Engenheira Ambiental e Sanitarista na Universidad de La Salle (Bogotá, Colômbia). Mestre em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental pelo IPH/ Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

Vinícius Duarte Soroka⁽¹⁾

Engenheiro Ambiental pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Mestrando em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental pelo IPH/UFRGS.

Daniel Campos Moro⁽¹⁾

Estudante de Engenharia Ambiental na Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

Maria Cristina de Almeida Silva⁽¹⁾

Engenheira de Bioprocessos e Biotecnologia pela Universidade Estadual do Rio Grande do Sul (UFRGS). Mestre e Doutora em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental pelo IPH/UFRGS.

Antônio Domingues Benetti⁽¹⁾

Engenheiro Civil pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Mestre em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental pelo IPH/UFRGS. Doutor em Civil and Environmental Engineering pela Cornell University. Pós-doutorado em Process Engineering no Swiss Federal Institute of Aquatic Science and Technology – EAWAG.

Endereço⁽¹⁾: Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Avenida Bento Gonçalves, 9500 – Porto Alegre – Rio Grande do Sul - CEP: 91501-970 - Brasil - Tel: +55 (51) 3308-6686 e-mail: vivi.par@hotmail.com

RESUMO

A fluoretação das águas de abastecimento, prática disseminada globalmente, tem como objetivo principal a prevenção de doenças dentárias. Entretanto, a ingestão excessiva de fluoreto é prejudicial ao organismo e está associada a uma série de manifestações patológicas. No Brasil, e particularmente no estado do Rio Grande do Sul, há regiões nas quais as fontes de água subterrânea ultrapassam em dezenas de vezes os limites normativos nacionais e estaduais para este elemento (1,5 e 0,9 mg F/L, respectivamente). Portanto, fazem-se essenciais tecnologias que possibilitem a redução dos níveis de F⁻ para permitir a potabilização de fontes que, embora impróprias, são utilizadas regularmente, com sérios prejuízos à saúde, pelos estratos socioeconômicos mais desfavorecidos da população. Um dos métodos mais simples e convenientes para atender a essa finalidade consiste na filtração em colunas de Alumina Ativada (AA) ou Carvão de Osso (CO), materiais adsorventes que são capazes de reter o excesso de F⁻ e outros contaminantes da água. Nesse contexto, o presente estudo buscou avaliar como a filtração descendente em colunas de AA ou CO é capaz de interferir no pH do filtrado. Para isso, foram empregadas quatro colunas de vidro de 1 cm de diâmetro, preenchidas por 20 cm de AA ou CO, e alimentadas diariamente com água da torneira, duas delas sem e duas com a adição de excesso de (20 mg F/L). Foram monitorados os parâmetros de temperatura, pH e condutividade elétrica. Adicionalmente, foi realizado um ensaio de lavagem dos materiais com água deionizada, sob monitoramento do pH e da condutividade. Os resultados obtidos indicam que a filtração com esses materiais pode elevar os valores de pH a patamares acima do máximo estabelecido na Portaria GM/MS nº 888, de 4 de maio de 2021 (pH = 9,0). Uma vez que esse resultado foi confirmado no ensaio realizado com água deionizada, o aumento de pH é atribuído a características dos materiais adsorventes, e não da água utilizada. Os fabricantes da AA e CO empregados alegam desconhecimento sobre o efeito de aumento exacerbado de pH e, portanto, recomenda-se a condução de estudos mais aprofundados sobre o tema.

PALAVRAS-CHAVE: tratamento de água, filtração, desfluoretação, alumina ativada, carvão de osso.

INTRODUÇÃO

No Brasil, os atuais critérios de controle, padrão de potabilidade e vigilância da qualidade da água para consumo humano estão estabelecidos na Portaria GM/MS nº 888, de 4 de maio de 2021, além do Anexo XX da Portaria de Consolidação GM/MS nº 5, de 28 de setembro de 2017. Esses documentos fixam como faixa aceitável de pH o intervalo de 6 a 9, também definindo como 1,5 mg F/L a concentração limite de íon fluoreto (Brasil, 2021).

A adição de flúor no tratamento de água para consumo tem como objetivo auxiliar na prevenção de cáries dentárias. No entanto, a ingestão excessiva desse elemento está associada a diversas doenças. Existem regiões no Brasil onde a concentração de flúor na água de consumo ultrapassa os valores máximos permitidos pela legislação vigente. Especificamente no estado do Rio Grande do Sul, a Secretaria de Saúde estabelece 0,8 mg F/L como a concentração ideal na água destinada ao consumo humano, não devendo estar abaixo ou acima de, respectivamente, 0,6 e 0,9 mg F/L (RIO GRANDE DO SUL, 1999).

No ano de 2016, o Centro Estadual de Vigilância em Saúde (CEVS) publicou relatório com os resultados das análises dos teores de fluoreto em amostras de água coletadas em 483 dos 497 municípios do estado do Rio Grande do Sul, abrangendo 98,96% da população abastecida (CEVS, 2016). O tratamento e distribuição da água nas cidades estudadas são de responsabilidade da Companhia Rio-Grandense de Saneamento (CORSAN), de autarquias municipais, empresas privadas e de prefeituras municipais.

O referido relatório do CEVS mostrou que, das 53.536 amostras analisadas, 23.388 foram do Sistema de Abastecimento de Água (SAA), enquanto as outras 30.148 amostras corresponderam à Solução Alternativa Coletiva (SAC) e Solução Alternativa Individual (SAI). No entanto, foram avaliadas somente 44.220 amostras, correspondentes à totalidade das informações disponíveis no Sistema de Informação de Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano (SISAGUA) quanto aos teores de fluoreto. Verificou-se que 80,7% da população recebia água com adição de flúor. Deste percentual, 1,6% recebiam água fluoretada naturalmente e 98,4% de forma artificial. Segundo o CEVS (2016), do total de 1.030.457 habitantes do estado do RS que dispõem de SAC ou SAI como sistemas de abastecimento, 1,67% da população (17.208 habitantes) tem acesso à água com concentrações de flúor acima dos padrões estabelecidos pela norma vigente e, no SAA, 4,75% da população (435.922 habitantes) consomem água com concentrações de flúor acima dos valores recomendados.

Nessas situações, é imprescindível que sejam adotados sistemas complementares de tratamento para remover o flúor em excesso. Para isso, existem métodos de desfluoretação da água, que consideram aspectos de operação, custos, eficiências de remoção e população atendida. Entre as metodologias mais promissoras para uso doméstico, destacam-se a utilização de carvão de osso (CO) e a alumina ativada (AA) como materiais adsorventes (FEENSTRA; VASAK; GRIFFIOEN, 2007).

A adsorção em AA é um tratamento aplicável tanto em nível doméstico quanto comunitário (SHINZATO et al., 2018). A AA é um grão de óxido de alumínio (Al_2O_3) preparado para ter superfície adsorviva. Quando a água passa por uma coluna de AA, poluentes e outros componentes na água são adsorvidos na superfície dos grãos (KARUNANITHI; AGARWAL; QANUNGO, 2019).

A superfície da AA é anfotérica por natureza, conseguindo reagir com comportamento ácido ou básico, além de existir nas formas de $AlOH^+$, $AlOH$ e AlO^- . A ligação do flúor à alumina ativada é possível devido à troca de grupos hidroxila da superfície, que podem ser representados pelas equações 1 e 2:



A adsorção de fluoreto pela AA varia em função do pH da solução, que influencia as interações eletrostáticas entre a superfície da alumina e as espécies de fluoreto dominantes na solução. A alumina ativada apresenta alta capacidade de remoção de flúor, chegando a 1560 mg/kg, em pH de solução entre 4,0 e 6,0 (HABUDA-STANIĆ et al., 2014).

O CO é obtido pelo processo de ativação física a elevadas temperaturas, sob condições controladas, proporcionando uma alta área superficial, formada por poros distribuídos uniformemente (BONECHAR, 2022). Quando a água passa por uma coluna preenchida por materiais adsorventes, os poluentes e outros componentes na água passam por

transferência de fase líquido-sólido e são adsorvidos na superfície dos grãos (KARUNANITHI; AGARWAL; QANUNGO, 2019).

A eficiência de remoção de flúor sempre depende da qualidade da água bruta, concentração inicial de flúor, pH, temperatura, tempo de contato e dosagem do adsorvente (BHATNAGAR et al., 2011) (TOMAR; DINESH, 2013). O pH é um dos parâmetros mais importantes na remoção de flúor na água por adsorção na AA e no CO. Para a AA, o pH deve estar na faixa entre 5,0 e 6,0 uma vez que, em $\text{pH} > 7$, silicatos (SiO_4^{4-}) e hidróxidos (OH^-) tornam-se competidores diretos dos íons fluoreto, enquanto em $\text{pH} < 5$ pode ocorrer dissolução da estrutura da alumina (BISHOP; SANSOUCY, 1978).

OBJETIVO

Avaliar o comportamento do pH no processo de filtração descendente com água da torneira e água fluoretada com concentração de 20mg F/L, utilizando AA e CO como materiais adsorventes.

METODOLOGIA UTILIZADA

Foram instaladas quatro colunas de filtração com 20 cm de comprimento por 1 cm de diâmetro. Dessas, duas receberam AA como material adsorvente, a primeira para filtração de água da torneira (AA1) e a segunda para filtração de água da torneira fluoretada com concentração de 20 mg F/L (AA2), i.e., mais de 10 vezes a concentração limite para potabilidade. As outras duas foram preenchidas com CO, a primeira para filtração de água da torneira (CO1) e a segunda para filtração de água da torneira fluoretada com concentração de 20 mg F/L (CO2). As quatro colunas foram instaladas separadamente e os materiais adsorventes foram previamente lavados 12 vezes com água deionizada em abundância (Figura 1).

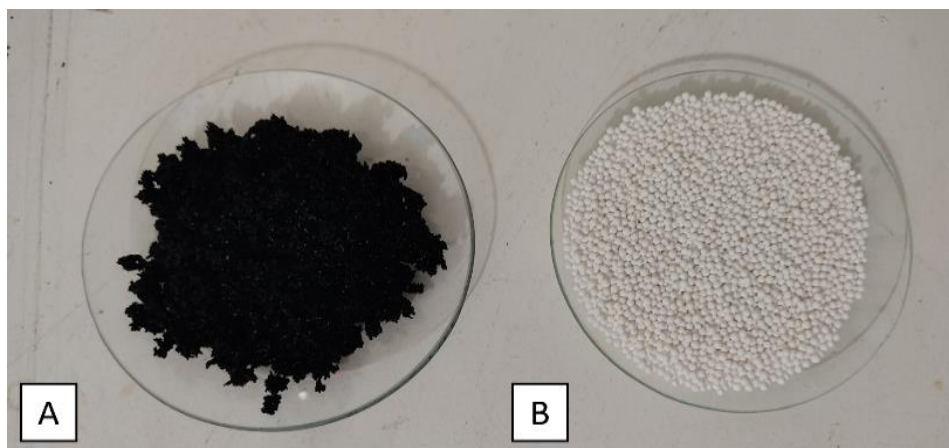


Figura 1. Materiais adsorventes utilizados nas colunas de filtração. A) carvão de osso, B) alumina ativada

As colunas foram preenchidas inicialmente com 3 cm de cascalho de separação, de diâmetro 0,7 mm - 6 mm, previamente lavado com água deionizada. Em seguida, foi adicionada a AA ou o CO, de forma a obter uma altura de 20 cm em cada uma das colunas de filtração, conforme pode ser observado na Figura 2.

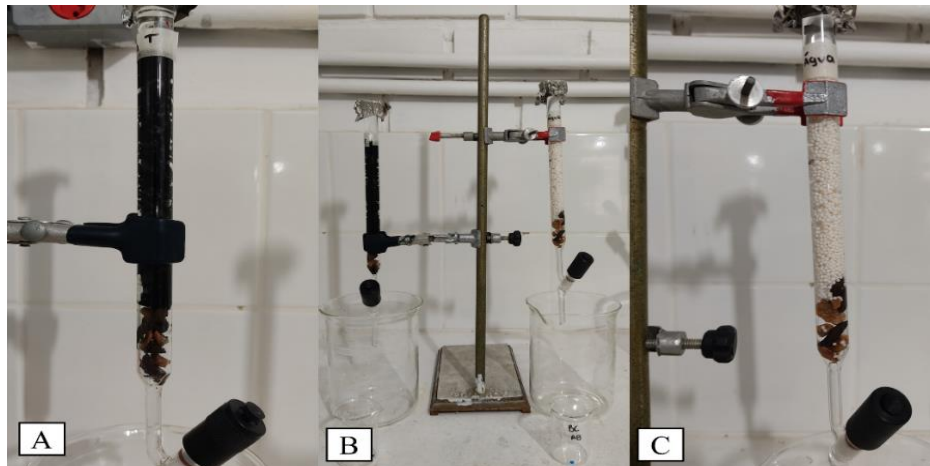


Figura 2. Desenho experimental do ensaio de pH. A) coluna de carvão de osso, B) montagem completa C) coluna de alumina ativada

Foram analisados o pH e a temperatura anteriormente ao processo de filtração. Na sequência, adicionou-se 100 ml de água da torneira ou 100 ml água da torneira fluoretada, em cada sistema. Após a filtração, foram novamente medidos o pH e a temperatura no efluente de cada uma das quatro colunas. Este ensaio em batelada foi realizado diariamente, durante 12 dias consecutivos, e foram realizadas as análises de pH e temperatura duas vezes por dia.

Adicionalmente, foi realizado a posteriori um ensaio de monitoramento de pH e condutividade durante o processo de lavagem inicial dos materiais adsorventes. Para isto, foram utilizadas quatro colunas, assim como no primeiro experimento, preenchidas de AA ou CO não lavados, porém alimentadas, no primeiro dia, com um litro de água deionizada, dividido em duas frações de 500 ml, seguido de 100 ml diários durante sete dias. A partir do segundo dia, foram também monitorados separadamente o pH e a condutividade de volume de água que era mantido estagnado nas colunas, anteriormente à filtração dos 100 mL diários. Os ensaios foram realizados em duplicata e a média dos valores obtidos é apresentada.

As análises de monitoramento do pH foram realizadas conforme o método analítico 4500-H+B-Método Eletrométrico e para a temperatura da água foi implementado o método laboratorial e de campo 2550 B, descritos no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA; AWWA; WEF, 2017). O equipamento utilizado para as medições, tanto do pH quanto da temperatura, foi o pHmetro de campo da marca KASVI, modelo K39-0014PA. Os eletrodos do pHmetro foram calibrados diariamente com solução padrão de pH 4, 7 e 10.

RESULTADOS OBTIDOS

Nas Figuras 3 e 4 são apresentados os valores de pH e temperatura obtidos ao longo do ensaio. Foram comparados os valores obtidos para a filtração com a água da torneira, assim como água da torneira fluoretada com concentração de 20 mg F/L, nos processos de filtração com alumina ativada ou carvão de osso, além dos valores mínimos e máximos permitidos de pH segundo o estabelecido pela legislação nacional vigente.

Os valores de pH nos efluentes das colunas AA1, AA2, CO1 e CO2 ficaram além dos valores máximos permitidos para água potável, estabelecidos na Portaria GM/MS nº 888, de 4 de maio de 2021. O aumento do pH é atribuído às características químicas próprias dos materiais adsorventes e não à água afluente das colunas de filtração, devido aos ensaios realizados com água deionizada (Figuras 5 e 6), nos quais foi evidenciado o mesmo aumento de pH após a filtração com estes materiais adsorventes.

É importante destacar que os fabricantes dos materiais adsorventes, tanto da alumina ativada (ÁguaPro Purificação de Águas) e do carvão de osso (Bonechar - Carvão Ativado do Brasil LTDA), indicaram não ter conhecimento sobre este comportamento de aumento considerável do valor de pH na água tratada.

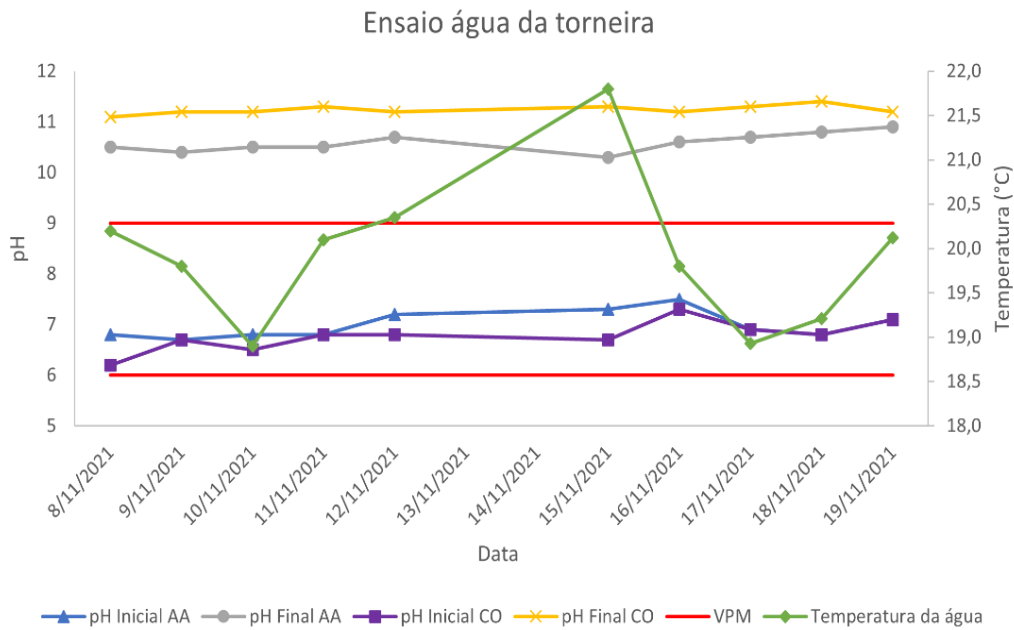


Figura 3. Ensaio de pH com água da torneira sem adição de excesso de fluoreto nos materiais adsorventes de alumina ativada (AA1) e carvão de osso (CO1) (VPM: valor máximo permitido, conforme Portaria GM/MS nº 888 de 2021)

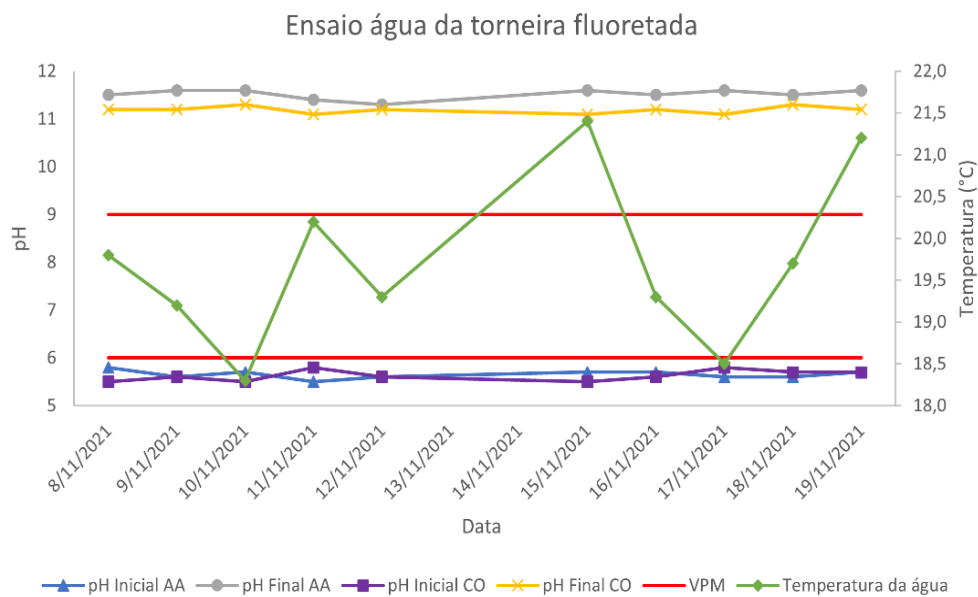


Figura 4. Ensaio de pH com água da torneira com adição de excesso de fluoreto nos materiais adsorventes de alumina ativada (AA2) e carvão de osso (CO2) (VPM: valor máximo permitido de pH, conforme Portaria GM/MS nº 888 de 2021)

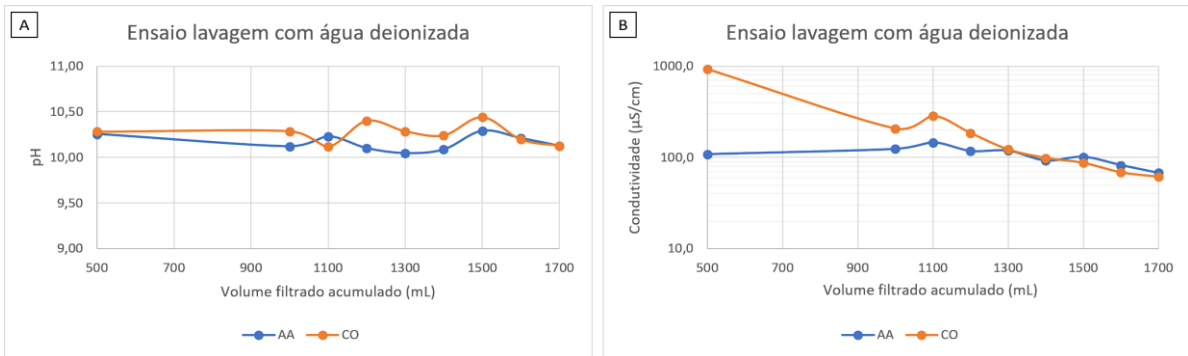


Figura 5. Ensaio de pH (A) e condutividade (B) durante a lavagem dos materiais adsorventes AA e CO com água deionizada

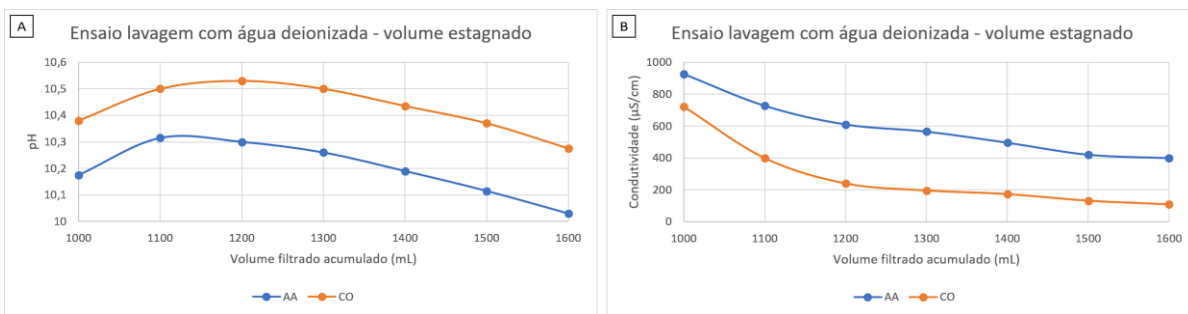


Figura 6. Ensaio de pH (A) e condutividade (B) do volume estagnado diariamente nas colunas durante a lavagem dos materiais AA e CO

ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Apesar de amplamente empregados no tratamento de água, com diversas finalidades além da própria redução dos níveis de fluoreto, os resultados do presente ensaio sugerem limites à aplicabilidade de AA e CO cuja finalidade seja filtração de água potável. Do início ao final do experimento, o pH efluente de todas as quatro colunas (ou seja, tanto das que receberam apenas água da torneira quanto das que foram alimentadas com excesso de fluoreto) permaneceu acima de 10, muito acima do limite de potabilidade. Isto significa que, para obter água de qualidade conforme a legislação vigente estabelece, seria necessário adotar etapas adicionais (e.g, adição de ácido), complexificando o tratamento e aumentando custos.

Uma hipótese para o fenômeno observado é a presença de hidroxilas fracamente aderidas à estrutura dos materiais adsorventes, que são liberadas em contato com a água. Enquanto teoriza-se que, na adsorção, os ânions simplesmente aderem à superfície dos materiais, é também possível que uma parcela seja trocada por grupos funcionais hidroxila ali presentes (como acontece em resinas de troca iônica). Ambas possibilidades são não-excludentes e podem explicar o aumento de pH.

Ressalta-se que a AA e o CO utilizados passaram por abundante pré-lavagem com água deionizada e, ainda assim, exibiram efluente com pH muito elevado comparado com os requerimentos da Portaria GM/MS nº 888, de 4 de maio de 2021, e sem tendência de decaimento durante todo o primeiro ensaio. No segundo experimento, observa-se uma débil tendência de decaimento, entretanto o pH do volume filtrado permanece acima de 10 até o final. Portanto, o efeito observado no pH muito dificilmente poderia ser atribuído a questões como manuseio incorreto dos materiais ou efeitos temporários (por exemplo, exibidos apenas no estabelecimento inicial dos filtros).

CONCLUSÕES/RECOMENDAÇÕES

Os valores elevados de pH na água efluente de ambos os filtros, de AA e CO, foram inesperados, sendo que os fabricantes não puderam oferecer uma explicação para este fenômeno. Levanta-se a hipótese de que tenha havido

perda de íons hidroxila dos adsorventes ao meio líquido. Esse aumento de pH foi confirmado em testes usando água deionizada. Portanto, o aumento de pH não esteve relacionado as características da água afluyente ao tratamento, sendo devido às características dos materiais adsorventes.

Recomenda-se a condução de investigações adicionais quanto às causas específicas do aumento substancial de pH, de 7,5 para 10 -12, após filtração com os materiais AA e CO. Além disso, a percolação de soluções ácidas nas colunas pode ser estudada como alternativa de pré-tratamento de AA e CO, buscando responder até que ponto esse procedimento pode ser capaz de melhorar o pH do filtrado sem comprometer as propriedades dos adsorventes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA; AWWA; WEF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 23. ed. Washington: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 2017.
2. BHATNAGAR, AMIT A; KUMAR, EVA A; SILLANPÄÄ, MIKA. *Fluoride removal from water by adsorption - A review*. *Chemical Engineering Journal*. v. 171, p. 811 - 840, 2011.
3. BISHOP, PAUL L; SANSOUCY, GEORGE. *Fluoride removal from drinking water by fluidized activated alumina adsorption*. *American Water Works Association*. v. 70, p. 554 - 559, 1978.
4. BONECHAR. Bonechar Carvão de Osso. Disponível em: <<https://www.bonechar.com.br>>. Acesso em: 20 jan. 2022.
5. BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria GM/MS nº 888, de 4 de maio de 2021: Altera o Anexo XX da Portaria de Consolidação GM/MS nº 5, de 28 de setembro de 2017, para dispor sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. *Diário Oficial da União, Brasília*, ed. 85, sec. 1, p. 127, 2021.
6. CEVS. Centro Estadual de Vigilância em Saúde. *Sistema de Vigilância do Teor de Fluoreto na Água Para Consumo Humano no Estado Do Rio Grande Do Sul (vigiflúor)*, 2016. Disponível em: <<https://cevs.rs.gov.br/upload/arquivos/201705/10122236-vigiagua-relatorio-anual-fluor-2015.pdf>>. Acesso em: 15 set. 2020.
7. FEENSTRA, L; VASAK, L; -GRIFFIOEN, J. *Fluoride in groundwater: Overview and evaluation of removal methods*. *Utrecht: International Groundwater Resources Assessment Centre*, 2007.
8. HABUDA-STANIĆ, MIRNA; RAVANČIĆ, MAJA E; FLANAGAN, ANDREW. *Review on adsorption of fluoride from aqueous solution*. *Materials*, v. 7, p. 6317 - 6366, 2014.
9. KARUNANITHI, MARGANDAN; AGARWAL, RACHNA; QANUNGO, KUSHAL. *A Review of fluoride removal from groundwater*. *Periodical Polytechnical Chemical Engineering*, v. 63, p. 425 - 437, 2019.
10. RIO GRANDE DO SUL. Portaria No. 10/99 - *Define Teores de Concentração do Íon Fluoreto nas Águas para Consumo Humano Fornecidas por Sistemas Públicos de Abastecimento*". Estado do Rio Grande do Sul, Secretaria Estadual da Saúde, 1999.
11. SHINZATO, MIRIAM C; EZAKI, SIBELE; SARAIVA, ÍSIS C; GIRARDI, GABRIELA B. *Métodos de remoção de íons fluoreto em água*. *Revista do Instituto Geológico*, v.39, p. 71 - 89, 2018.
12. TOMAR, VAISHALI; DINESH, KUMAR. *A critical study on efficiency of different materials for fluoride removal from aqueous media*. *Chemistry Central Journal*, v. 7, p. 1 - 15, 2013.

“Este trabalho recebeu o apoio financeiro parcial da CAPES - Brasil”.