

# REMOÇÃO DE ÍONS FLUORETO DE ÁGUAS PARA CONSUMO HUMANO PELO PROCESSO DE ADSORÇÃO UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO

C. SILVEIRA<sup>1</sup>, P. MARIN<sup>1</sup>, Q. L. SHIMABUKU<sup>1</sup>, F. S. ARAKAWA<sup>1</sup>, F. G. BORTOLOZZO<sup>1</sup>, N. R. CRUZ<sup>1</sup>, T. R. T. SANTOS<sup>1</sup>, S. L. BAZANA<sup>1</sup>, A. M. S. VIEIRA<sup>1</sup>, e R. BERGAMASCO<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos

E-mail para contato: carole\_silveira@hotmail.com

**RESUMO** – Alguns mananciais subterrâneos apresentam contrações de fluoretos acima do limite permitido pelas legislações ambientais e em concentrações elevadas podem ser classificados como um contaminante, provocando graves problemas de saúde. O processo de adsorção com carvão ativado tem sido amplamente estudado para desfluoretação das águas. O Objetivo do presente trabalho foi avaliar o processo de adsorção com carvão ativado para remoção de fluoreto das águas. Na caracterização textural do adsorvente foram analisados os parâmetros: área superficial específica (BET), área de microporos (método t), volume e diâmetro de microporos (método HK) e volume e diâmetro de mesoporos (método BJH). Foram realizados testes em sistema batelada variando o pH (2 a 12). Foi preparada uma água fluorada com concentração de  $6\text{mg.L}^{-1}$  e a determinação da concentração de fluoreto na água foi realizada pelo método SPADS. A área BET encontrada foi de  $133,9\text{m}^2/\text{g}$  e também observou-se a presença predominantes mesoporo. A maior quantidade de fluoreto adsorvida foi obtida para a solução com pH igual a 3. Nos dados de adsorção de fluoreto, o melhor ajuste obtido no modelo cinético de pseudo 1ª ordem e a isoterma de Langmuir foi a que melhor representou os dados experimentais de equilíbrio.

## 1. INTRODUÇÃO

A Organização Mundial de Saúde (OMS) classifica o flúor como um dos contaminantes das águas para consumo humano. A maior fonte de flúor na natureza são os minerais de flúor, que ocorrem, principalmente, associados a rochas graníticas (FRANK *et al.*, 2007). O mais importante mineral de flúor, a fluorita ( $\text{CaF}_2$ ), ocorre em pequena proporção nas rochas (como mineral acessório) ou em maior proporção, concentrado principalmente em depósitos de origem magmática e sedimentar (VELÁSQUEZ *et al.*, 2003).

A contaminação por flúor nas águas subterrâneas tem sido reconhecida como um grave problema em todo o mundo (AMINI *et al.*, 2008). Uma das doenças mais comuns relacionadas à ingestão de grandes quantidades de fluoreto presente na água potável é a fluorose, que se desenvolve

na população que depende de água contendo elevadas concentrações de fluoreto para o seu consumo diário (WANG *et al.*, 2007).

O tratamento de água requer muita atenção e exige soluções integradas com outros processos. Várias empresas oferecem tecnologias para avaliar e tratar adequadamente qualquer tipo de efluente. Os processos são compostos de: coagulantes, floculantes, removedores de cor, anti espumante, inibidores de corrosão, desinfecção, controle de odores e outros insumos para tratamento de afluentes e efluentes (CASSINI, 2013).

A desfluoretação da água potável é de extrema importância e interesse público quando ultrapassados os limites admissíveis de flúor. Vários métodos de tratamento da água com excesso de flúor tem sido estudados (TRIKHA E SHARMA, 2014; CHAKROBRTTY, ROY E PAL, 2013; FAKHRI, 2013; KHATIBIKAMAL *et al.*, 2010). Dentre todos os métodos utilizados para a desfluorização de água, a adsorção é uma das técnicas mais utilizadas, principalmente, devido à sua relação custo-eficiência e a facilidade de aplicação (KING *et al.*, 2007).

Três tipos de adsorventes comercialmente disponíveis merecem consideração no tratamento de água: zeólitas, poliméricos adsorventes sintéticos e carvão ativado; destes, o carvão ativado é o adsorvente mais comum, pois ele é menos dispendioso em relação às outras alternativas (CRITTENDEN *et al.*, 2005). Este trabalho apresenta uma avaliação do processo de adsorção em carvão ativado para desfluoretação em águas contendo excesso de íons fluoreto.

## 2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo avaliar o processo de adsorção em batelada com carvão animal ativado na desfluoretação de águas que apresentam excesso de íons fluoreto e fazer o estudo da cinética e equilíbrio de adsorção.

## 3. MATERIAIS E METODOS

As soluções de íons fluoreto foram preparadas em laboratório utilizando-se 2,210 g de fluoreto de sódio (NaF) diluídos em 1000 mL de água destilada, resultando em uma solução padrão de fluoreto com concentração de 1000 mg L<sup>-1</sup>. A partir desta solução foram realizadas diluições para obtenção de soluções com concentração inicial desejada de 6 mg L<sup>-1</sup>. Visando assim simular águas subterrâneas com excesso de fluoretos.

Foi realizada caracterização textural das amostras de carvão ativado em um Sistema de sorção de gases Quantachrome, pela adsorção/dessorção de nitrogênio (N<sub>2</sub>) a 77K, seguindo a técnica básica recomendada pela IUPAC para a caracterização da estrutura porosa de adsorventes. A partir desta caracterização, foram área superficial BET, área de microporos (método t), distribuição de tamanho

de poros (métodos DA e HK), volume e diâmetro de microporos (método HK) e volume e diâmetro de mesoporos (método BJH).

Para investigação do efeito do pH da solução no processo, preparou-se, separadamente, soluções de fluoreto com pH variando de 2 a 12 e concentração inicial de  $6 \text{ mg L}^{-1}$ . O pH foi ajustado utilizando-se soluções de NaOH  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e HCl  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . Posteriormente, adicionou-se 50 mL de cada uma destas soluções em erlenmeyers contendo 0,1 g de adsorvente, deixando-as, em seguida, em incubadora com agitação orbital (Marconi - MA 420) à temperatura e rotação fixas de  $30^\circ\text{C}$  e 160 rpm, respectivamente, por um período de 6 h. Após esse período, retirou-se uma alíquota do sobrenadante e analisou-se a concentração final do fluoreto presente na solução em espectrofotômetro UV-VIS. O teste foi realizado em duplicata e a quantidade fluoreto adsorvido foi determinada a partir de um balanço de massa representado pela Equação 01.

$$q_{eq} = \frac{V(C_0 - C_{eq})}{m} \quad (01)$$

Em que  $q_{eq}$  a concentração de equilíbrio do flúor na fase sólida ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $V$  o volume de solução (L);  $C_0$  a concentração inicial de flúor na solução ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $C_{eq}$  a concentração do flúor no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $m$  a massa de adsorvente (g).

O estudo da cinética de adsorção foi realizado utilizando-se 0,15 g do adsorvente e 50 mL da solução de íons fluoreto com concentração inicial de  $6 \text{ mg L}^{-1}$ , previamente preparada. O teste cinético foi realizado em duplicata, com temperatura controlada de  $30^\circ\text{C}$  e pH ajustado em  $3 \pm 0,2$ , sob agitação orbital de 160 rpm. As amostras foram coletadas em intervalos de tempo pré-determinados (10 a 480 min) e as concentrações de flúor das amostras analisadas em espectrofotômetro UV-VIS. Aos dados experimentais foram ajustados os modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens, representados pelas Equações 02 e 03, respectivamente.

$$q_t = q_{eq}(1 - \exp(-k_{pl}t)) \quad (02)$$

$$q_t = \frac{k_{ps}q_{eq}^2t}{1 + k_{ps}q_{eq}t} \quad (03)$$

Em que  $q_t$  é a concentração de flúor na fase sólida no tempo  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $k_{pl}$  a constante da taxa de adsorção do modelo pseudo-primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ ) e  $k_{ps}$  é a constante da taxa de adsorção do modelo pseudo-segunda ordem ( $\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ).

O equilíbrio de adsorção foi avaliado variando-se a massa de adsorvente de 0,01 a 1 g. A estas massas, adicionou-se 50 mL de solução de fluoreto com concentrações de  $6 \text{ mg L}^{-1}$  e pH  $3 \pm 0,2$ . Os experimentos foram conduzidos sob agitação orbital e temperatura controlada em  $30^\circ\text{C}$  por um período de 6 h. Após, retirou-se uma alíquota do sobrenadante e analisou-se a concentração final de flúor em espectrofotômetro UV-VIS. Aos dados experimentais de equilíbrio foram ajustadas as isotermas de Langmiur e Freundlich, representadas pelas Equações 04 e 05, respectivamente.

$$q_{eq} = \frac{q_{max} b_L C_{eq}}{1 + b_L C_{eq}} \quad (04)$$

$$q_{eq} = k_F (C_{eq})^{n_F} \quad (05)$$

Em que  $q_{max}$  é a capacidade máxima de adsorção do adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $b_L$  é a constante de afinidade de Langmuir ( $\text{L mg}^{-1}$ ),  $k_F$  e  $n_F$  são as constantes de Freundlich.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Tabela 1 estão os parâmetros da caracterização textural do carvão ativado. Os parâmetros analisados foram, área superficial específica BET, área de microporos (método t), volume de microporos (método HK), volume de mesoporo (método BJH) e o diâmetro de poros. Os valores foram obtidos através do programa Quantachome.

**Tabela 1** Parâmetro da caracterização textural

Adsorvente	$S_{BET}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$S_{micro}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$S_{meso}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_{micro}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{meso}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$D_p$ (Å)
Carvão ativad	133,9	133,9	128,6	0,0708	0,3095	49,5

Para o carvão ativado estudado a área BET encontrada foi de  $133,9 \text{ m}^2/\text{g}$ . Observamos também a presença predominantes de mesoporo, que são importantes para a adsorção de moléculas grandes.

O pH da solução pode tanto contribuir como prejudicar o processo de adsorção, por isso é importante ajustá-lo de acordo com o adsorvente e adsorvato que será utilizado. O pH da solução aquosa é um fator importante no processo de adsorção de flúor (TOMAR *et al.*, 2014).

Para entender melhor o efeito do pH no processo de adsorção, a Figura 1 mostra a concentração de flúor na fase líquida no equilíbrio em função do pH da solução.

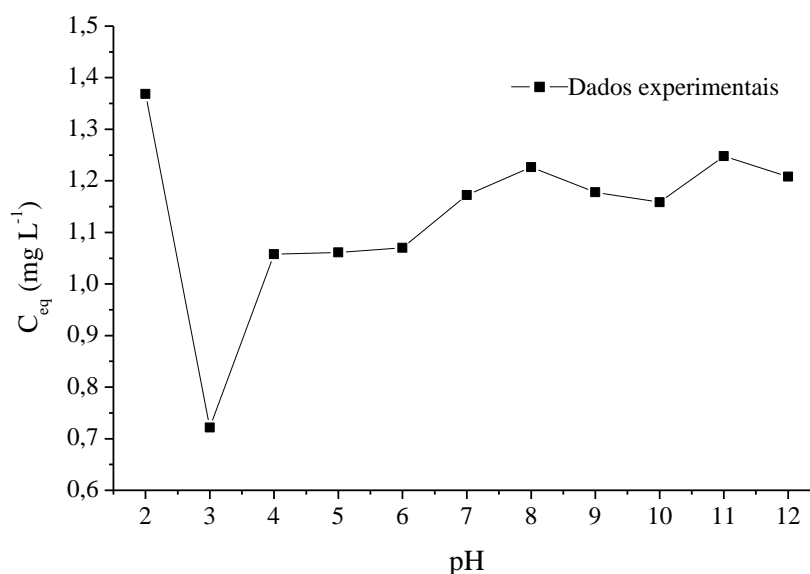
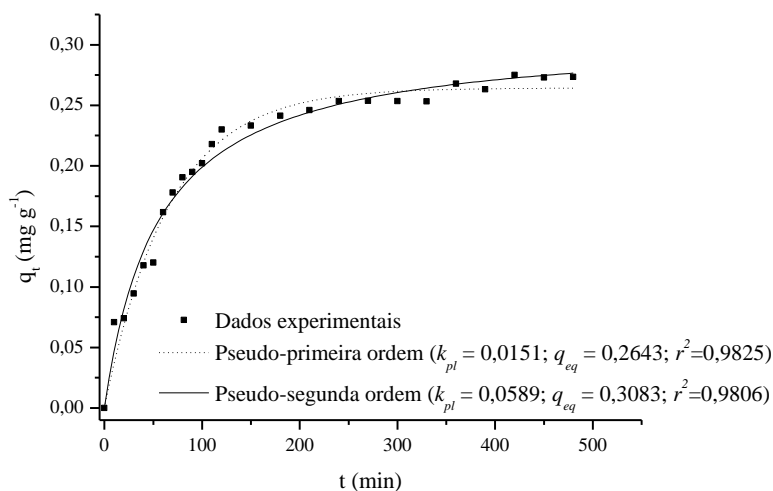


Figura 1. Concentração de flúor na fase líquida no equilíbrio em função do pH da solução.

A Figura 1 mostra que maior remoção de flúor foi obtida para a solução a pH 3, em que a concentração final na fase líquida foi de  $0,72 \text{ mg L}^{-1}$ . A solução de pH 2 foi a que apresentou o menor remoção ( $C_{eq} = 1,37 \text{ mg L}^{-1}$ ). No entanto, mesmo para esta solução, obteve-se concentração final de fluoreto na solução mais baixa do que o valor máximo permitido pela legislação para água potável ( $1,5 \text{ mg L}^{-1}$ ).

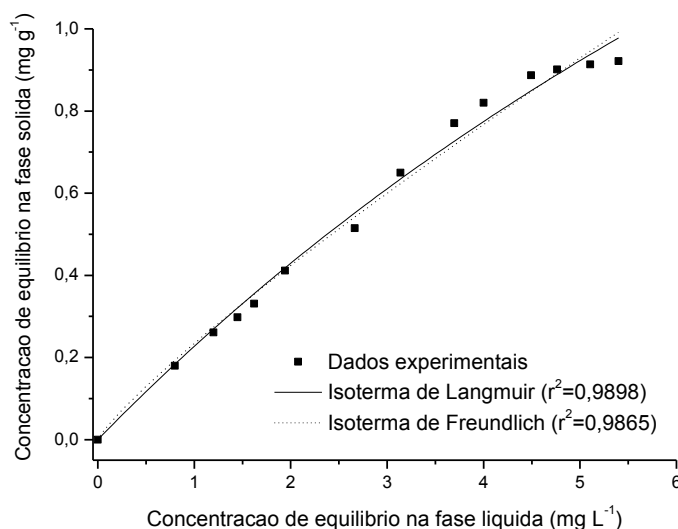
O ajuste dos dados experimentais aos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens, bem como os parâmetros obtidos a partir deste ajuste, são apresentados na Figura 2.

Analisando as curvas cinéticas apresentadas na Figura 2 observa-se que a adsorção ocorre mais rapidamente nos estágios iniciais do processo, ao passo que é mais lenta próxima ao equilíbrio, alcançado em aproximadamente 5 horas de operação. A cinética de adsorção foi descrita satisfatoriamente por ambos os modelos avaliados, contudo, ainda que os coeficientes de correlação obtidos para os dois modelos sejam próximos, o modelo cinético pseudo-primeira ordem apresentou  $r^2$  (0,9825) superior ao obtido pelo modelo cinético pseudo-segunda ordem (0,9806).



**Figura 2.** Ajuste dos dados experimentais aos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens.

As isotermas de adsorção mostram a relação de equilíbrio entre a concentração do adsorvato na solução e na fase sólida para uma temperatura específica. Os dados experimentais utilizados para construção da isoterma foram obtidos a 30°C.



**Figura 3.** Ajuste das isotermas de Langmuir e Freundlich aos dados experimentais.

Pela análise da Figura 3, observa-se que a isoterma de Langmuir apresentou melhor ajuste aos dados experimentais de equilíbrio ( $r^2 = 0,9898$ ) se comparada a isoterma de Freundlich ( $r^2 = 0,9865$ ).

Este resultado está de acordo com os encontrado por RAICHUR E BASU (2001). Tal fato sugere que o processo de adsorção para o sistema avaliado ocorre em monocamada.

A partir do parâmetro de equilíbrio da isoterma de Langmuir ( $R_L$ ) é possível tirar conclusões sobre o processo de adsorção, uma vez que para  $R_L > 1$ , o processo é não favorável, para  $R_L = 1$  é linear, para  $0 < R_L < 1$  é favorável e para  $R_L = 0$  é irreversível.

Para o adsorvente estudado o parâmetro de equilíbrio apresentou valor de 0,739 ou seja,  $0 < R_L < 1$ , indicando que o processo de adsorção é favorável.

## 5. CONCLUSÕES

Através dos resultados obtidos neste trabalho, verificou-se que o Carvão animal ativado possui grande potencial de remoção de íons fluoreto, visto que houve uma redução significativa na quantidade de flúor presente na solução.

A área BET encontrada foi de  $133,9\text{m}^2/\text{g}$  para carvão ativado, também observou-se a presença predominantes mesoporo.

Na avaliação do efeito do pH da solução na adsorção, observou-se que a maior capacidade de remoção de fluoreto foi obtida para solução com pH 3.

Ambos os modelos cinéticos avaliados representaram satisfatoriamente os dados experimentais. Porém, o modelo de pseudo-primeira ordem apresentou um coeficiente de correlação levemente superior ( $r^2 = 0,9825$ ) ao obtido pelo modelo pseudo-segunda ordem ( $r^2 = 0,9806$ ), sendo, portanto, o mais adequado para descrever os dados cinéticos.

Na interpretação dos dados experimentais de equilíbrio, ambas as isotermas avaliadas foram satisfatórias. Contudo, baseando-se nos valores do coeficiente de correlação ( $r^2 = 0,9898$ ), a isoterma de Langmuir foi a que apresentou melhor ajuste.

Estudando o valor de  $R_L$  pode concluir que o processo de adsorção é favorável para a remoção de íons fluoreto com valores  $0 < R_L < 1$ .

## 6. REFERÊNCIAS

- AMINI, M.; MUELLER, K.; ABBASPOUR, K.C.; ROSENBERG, T.; AFYUNI, M.; MØLLER, K.N.; SARR, M.; JOHNSON C. A. *Statistical modeling of global geogenic fluoride contamination in groundwaters*. Applied Clay Science, v. 42, p. 3662–3668, 2008.
- CASSINI, S. T. *Digestão de Resíduos Sólidos Orgânicos e Aproveitamento do Biogás*. Rio de Janeiro: PROSAB3, 2003.

CRITTENDEN J. C., Trussell R. R., Hand D. W., Tchobanoglous K. J. G.. *Water Treatment: Principles and Design*. 2 ed. MWH, 2005.

CHAKRABORTTY, S.; ROY, M.; PAL P. *Removal of fluoride from contaminated groundwater by cross flow nanofiltration: Transport modeling and economic evaluation*. *Desalination*. v. 303, p. 115-124, 2013.

FAKHTI, A. *Application of response surface methodology to optimize the process variables for fluoride ion removal using maghemite nanoparticles*. *Journal of Saudi Chemical Society*, Available online 9 November 2013.

KHATIBIKAMAL, V.; TORABIAN, A.; JANPOOR, F., HOSHYARIPOUR, G.. Fluoride removal from industrial wastewater using electrocoagulation and its adsorption kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, v. 179, p. 276-280, 2010.

King P., Rakesh N., S. Beenalahari, Kumar Y., V.S.R.K. Prasad *Removal of lead from aqueous solution using Syzygium cumini L.: equilibrium and kinetic studies* *J. Hazard. Mater.*, 142, pp. 340–347, 2007.

RAICHUR A.M., BASU M.J.. *Adsorption of fluoride onto mixed rare earth oxides* *Sep. Purif. Technol.*, 24, pp. 121–127, 2001.

SRIVASTAV, A. L.; SINGH, P. K.; SRIVASTAV, V.; SHARMA, Y. C. *Application of a new adsorbent for fluoride removal from aqueous solutions*. *Journal of Hazardous Materials*. Article in press, 2013.

TOMAR, V.; PRASAD, S.; KUMAR, D. Adsorptive removal of fluoride from aqueous media using *Citrus limonum* (lemon) leaf. *Microchemical Journal*, v. 112, p. 97-113, 2014.

TRIKHA, R.; SHARMA, B. K. *Studies on factors affecting fluoride removal from water using passive system*. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 2, p. 172-176, 2014.

WANG, H. T.; CHEN, J.; CAI, Y. F.; JI, J. F.; LIU, L. W.; TENG H. H.. *Defluoridation of drinking water by mg/al hydrotalcite-like compounds and their calcined products*. *Applied Clay Science*, v. 5, p. 59–66, 2007.