

**Universidade Federal de Minas Gerais  
Escola de Engenharia  
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas**

**Dissertação de Mestrado**

**Uso de Carvão de Osso Bovino na Defluoretação de Água para  
Uso em Abastecimento Público**

**Autor: Marcos Vinicius Ribeiro**

**Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Sônia Denise Ferreira Rocha  
DEMIN/UFMG**

**Universidade Federal de Minas Gerais  
Escola de Engenharia  
Curso de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas**

**Marcos Vinicius Ribeiro**

**Uso de Carvão de Osso Bovino na Defluoretação de Água para  
Uso em Abastecimento Público**

**Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Minas.**

**Área de Concentração: Tecnologia Mineral**

**Linha de Pesquisa: Tratamento de Efluentes**

**Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Sônia Denise Ferreira Rocha  
DEMIN/UFMG**

**Belo Horizonte/MG  
Julho/2011**

**Pedi e vos será dado. Buscai e achareis.  
Batei e vos será aberto. Pois todo o que  
pede, recebe. Quem busca, encontra. A  
quem bate, abrir-se-á. (Mt 7,7-8)**

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	vi
LISTA DE TABELAS.....	viii
LISTA DE ABREVIATURAS.....	ix
AGRADECIMENTOS .....	ix
RESUMO .....	xii
ABSTRACT .....	xiii
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	14
CAPÍTULO 2 - OBJETIVOS.....	19
2.1-Objetivo Geral.....	19
2.2-Objetivos Específicos.....	19
CAPÍTULO 3 - REVISÃO DA LITERATURA.....	20
3.1-O Flúor na Natureza .....	20
3.2-O Flúor nas Águas Subterrâneas .....	22
3.3-Toxicologia do Flúor.....	23
3.4-Processos de Remoção de Fluoreto de Águas.....	26
3.4.1-Troca Iônica.....	26
3.4.2-Coagulação-Precipitação.....	27
3.4.3-Separação por Membranas .....	27
3.4.4-Adsorção .....	29
3.4.5-Isotermas de Adsorção .....	35
3.4.6-Cinética de Adsorção .....	36
3.5-Referências Bibliográficas .....	38

CAPÍTULO 4 - CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, MINERALÓGICA E MORFOLOGIA DO CARVÃO DE OSSO BOVINO.....	42
4.1-Introdução .....	42
4.2- Metodologia .....	43
4.3- Resultados .....	44
4.4-Referências Bibliográficas .....	53
CAPÍTULO 5 - CINÉTICA E MECANISMO DA REMOÇÃO DE FLÚOR POR CARVÃO DE OSSO BOVINO .....	55
5.1-Introdução .....	55
5.2-Metodologia .....	58
5.2.1-Ensaio Cinéticos .....	58
5.2.2-Lavagem Ácida do Carvão de Osso .....	58
5.3-Resultados .....	59
5.3.1- Cinética de Remoção de Flúor .....	59
5.3.2-Isotermas de Adsorção .....	65
5.3.3- Mecanismo de Remoção de Fluoreto pelo Carvão de Osso .....	68
5.4-Referências Bibliográficas .....	71
CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES.....	72
CAPÍTULO 7 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	74
CAPÍTULO 8 - TRABALHOS PUBLICADOS DURANTE A REALIZAÇÃO DO CURSO DE MESTRADO (2009-2011) .....	75

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Diagrama Eh-pH para o sistema F-H <sub>2</sub> O, F=1x10 <sup>-10</sup> mol/L, 25°C, 1 atm (Takeno, 2005).....	21
Figura 3.2: Fluorose dentária em criança em Mocambo/MG (Velásquez <i>et al.</i> , 2005)..	24
Figura 3.3: Classificação de poros segundo a IUPAC.....	31
Figura 3.4: Principais grupos ácidos e básicos na superfície de carvão ativados (Cheremisinoff e Ellerbusch, 1978).....	33
Figura 4.1: Carvão fino e granular obtido por calcinação de osso bovinos a 800°C.....	45
Figura 4.2: Difratoograma do carvão de osso granular.....	46
Figura 4.3: Termograma do carvão de osso em atmosfera de ar comprimido.....	47
Figura 4.4: Espectro de FTIR do carvão de osso em pastilha de KBr.....	47
Figura 4.5: Microfotografia obtida por imagens de elétrons retroespalhados com aumento de 30 vezes do carvão de osso mostrando detalhes de superfície e análise <i>standardless</i> por EDS.....	49
Figura 4.6: Microfotografia obtida por imagens de elétrons retroespalhados com aumento de 30 vezes do carvão de osso mostrando detalhes de porosidade.....	49
Figura 4.7: Microfotografia obtida por imagens de elétrons retroespalhados com aumento de 70 vezes do carvão de osso mostrando detalhes de porosidade.....	50
Figura 4.8: Microfotografia obtida por imagens de elétrons retroespalhados com aumento de 30 vezes do carvão de osso pulverizado.....	50
Figura 4.9: Microfotografia obtida por imagens de elétrons secundários mostrando detalhes da superfície do carvão com aumento de 1000 vezes.....	51
Figura 4.10: Curva de distribuição de tamanho do carvão granular através de peneiramento a seco.....	51
Figura 4.11: Potencial zeta do carvão de osso medida em solução de NaNO <sub>3</sub> 0,001mol/L a 25°C.....	52
Figura 5.1: Microfotografia obtida por imagem de elétrons retroespalhados do carvão de osso antes (a) e após (b) lavagem com solução de HCL 0,1mol/L.....	60
Figura 5.2: Microfotografia obtida por imagem de elétrons retroespalhados do carvão de osso in “natura” (a) e após lavagem com solução de HCL 0,1 mol/L e análise <i>standardless</i> por EDS da região clara (b).....	61

Figura 5.3: Microfotografia obtida por imagem de elétrons retroespalhados do carvão de osso após lavagem da superfície com solução de HCL 0,1 mol/L e análise <i>standardless</i> por EDS da região escura.....	62
Figura 5.4: Quantidade removida de fluoreto por carvão de osso em função do tempo. $C_i=10\text{mg/L}$ de fluoreto, 0,2% m/v, $T=25^\circ\text{C}$ , 130 rpm.....	63
Figura 5.5: Variação da concentração de fluoreto com o tempo em função do tamanho de partícula (granular e fino) e do efeito da lavagem ácida do carvão de osso granular. $C_i=10\text{mg/L}$ de NaF, 0,2% m/v, $T=25^\circ\text{C}$ , 130 rpm.....	63
Figura 5.6: Ajuste do modelo cinético de segunda ordem (Eq. Lagergren) para remoção de flúor com (a) carvão de osso granular “in natura”, (b) carvão de osso fino e (c) carvão de osso granular lavado com solução de HCL 0,1mol/L.....	64
Figura 5.7: Isotermas de adsorção para a remoção do fluoreto com carvão de osso “in natura”, lavado e fino. $T=25^\circ\text{C}$ , 130 rpm, $C_i = 10\text{mg/L}$ de NaF.....	65
Figura 5.8: Ajuste do modelo de Langmuir para remoção de fluoreto com carvão de osso “in natura”, lavado e carvão de osso fino. $T=25^\circ\text{C}$ , 130 rpm, $C_i = 10\text{mg/L}$ de NaF.....	65
Figura 5.9: Ajuste do modelo de Freundlich para remoção de fluoreto com carvão de osso “in natura”, lavado e carvão de osso fino. $T=25^\circ\text{C}$ , 130 rpm, $C_i = 10\text{mg/L}$ de NaF.....	66
Figura 5.10: Microfotografia obtida por imagem de elétrons retroespalhados do carvão de osso após adsorção mostrando a nucleação do fluoreto na superfície e análise <i>standarless</i> por EDS.....	68
Figura 5.11: Microfotografia obtida por imagem de elétrons retroespalhados do carvão de osso com a superfície saturada com fluoreto.....	68
Figura 5.12: Microfotografia obtida por imagem de elétrons retroespalhados do carvão de osso com a precipitação de fluoreto na superfície.....	69
Figura 5.13: Variação do pH durante os ensaios de adsorção com o carvão granular “in natura”, fino e lavado.....	69

## LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1: Composição química por FRX do carvão de osso bovino.....	46
Tabela 5.1: Variação do pH da solução de HCL 0,1mol/L durante a lavagem do carvão de osso e perda por calcinação antes e após a lavagem.....	59
Tabela 5.2: Parâmetros cinéticos segundo a equação de Lagergren para a remoção de fluoreto de água com carvão de osso.....	65
Tabela 5.3: Parâmetros do ajuste do modelo de Langmuir para a remoção de fluoreto em água com carvão de osso.....	67
Tabela 5.4: Parâmetros do ajuste do modelo de Freundlich para a remoção de fluoreto em água com carvão de osso.....	67



## LISTA DE ABREVIATURAS

Å: Angstroms ( $10^{-10}$  m)

APHA: American Public Health Association

ASE: Área superficial específica

BET: Brunauer-Emmett-Teller

CCE: Canadian Council of Ministers of the Environment

CEFET-MG: Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

CHN: Análise elementar

CNPq: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

CONAMA: Conselho Nacional de Meio Ambiente

DEMET: Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

DEMIN: Departamento de Engenharia de Minas

DRX: Difração de raios X

DQ: Departamento de Química

EDS: Espectrometria dispersiva em comprimento de onda

EPA: Environmental Protection Agency

FRX: Fluorescência de raios X

FTIR: Espectrometria na região do infravermelho por transformada de Fourier

IGC: Instituto de Geociências

IUPAC: União Internacional de Química Pura e Aplicada

MEV: Microscopia eletrônica de varredura

OMS: Organização Mundial da Saúde

CPGEM: Curso de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

TG: Termogravimetria

UFMG: Universidade Federal de Minas Gerais

## AGRADECIMENTOS

A cada etapa que finalizamos em nossas vidas, não chegamos sozinhos e gostaria de agradecer a tantas pessoas que me ajudaram a alcançar mais esta vitória:

À **DEUS**, por ser o meu sustento e fortaleza em meio às tribulações, eu sei que em Ti sou mais que vencedor, pois Tu és o meu bem maior. Obrigado por tão grande amor.

Aos meus pais, **Nilson Marques Ribeiro (in memorian)** e **Aleni Maria Ribeiro** por me tornarem do tamanho do meu sonho, com seus ensinamentos, investimentos e exemplos. Amo vocês.

Aos meus irmãos, **Márcia e Mauro**, que são tesouros do meu coração. Obrigado pelos incentivos de sempre. Amo vocês.

À minha orientadora, **Prof<sup>a</sup>. Sônia Denise Ferreira Rocha (DEMIN/UFMG)** pela orientação eficiente, confiança, compromisso, amizade e empenho durante a realização deste trabalho. Obrigado por tudo.

Ao **Paulo Nivaldo Ricci**, Bonechar Carvão Ativado Ltda pela confiança, apoio e investimento neste trabalho.

Aos examinadores, **Prof<sup>a</sup>. Leila Nunes Menegasse Velasquez (IGC/UFMG)**, **Prof. Marcelo Borges Mansur (DEMET/UFMG)** por gentilmente examinarem este trabalho e pelas importantes contribuições dadas a este estudo.

Aos amigos mais que especiais que tanto me ajudaram na realização deste estudo: **Aline Pereira Leite Nunes, Carolina Maria Ferreira dos Santos, Dayane Ferreira dos Santos, Raquel Anonni e Júnia Soares Alexandrino**, deixo aqui a minha gratidão pela ajuda, ensinamentos e momentos inesquecíveis que vivemos juntos durante a realização do curso.

Aos **Prof. Rochel Montero Lago, Prof. Cláudio Luis Donnici e Prof<sup>a</sup>. Maria Irene Yoshida (DQ/UFMG)** pelas análises de CHN, FTIR e TG do carvão de osso bovino.

Ao **Prof. Paulo Roberto Gomes Brandão (DEMIN/UFMG)**, pelos ensinamentos, convivência e oportunidades vividas durante o curso. Você é um exemplo de docente a ser seguido, obrigado por tudo.

Ao **Prof. Paulo Roberto de Magalhães Viana (DEMIN/UFMG)** pelos ensinamentos, convivência e pela oportunidade de participação em um congresso internacional na Argentina. Um momento inesquecível e importante para o meu crescimento pessoal, intelectual e cultural.

Aos alunos de iniciação científica do DEMIN/UFMG, **Daniel Carvalho Rocha Curi, Balmer de Almeida do Nascimento e Saulo Sabino de Moraes**, pela ajuda valiosa e essencial na realização deste trabalho.

Aos docentes do **Departamento de Engenharia Ambiental do CEFET-MG**, obrigado pela oportunidade, aprendizado e apoio durante a realização deste trabalho.

Aos **Alunos do Curso Técnico em Meio Ambiente do CEFET-MG**, com os quais aprendo a ser um professor melhor na correria de nossa sala de aula, obrigado pela compreensão e ajuda de vocês. *Tenho apenas duas mãos e todo o sentimento do mundo.*

À **Maria Aparecida Pacheco**, secretária do CPGEM/UFMG pela paciência, atenção e ajuda em todos os momentos.

Aos técnicos dos mais variados laboratórios da UFMG, **Patrícia Mara Trigueiro de Azevedo, Isabel de Sousa Batista Carvalho, Ilda de Souza Batista, Andréia Bicalho Henriques, Alberto Lúcio Afonso, Roberto Loureiro Lois** pelas análises realizadas durante a preparação deste estudo, obrigado pela paciência, ajuda e atenção de todos vocês.

Ao **CNPq**, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pelo financiamento da pesquisa.

À todos que contribuíram direta e indiretamente para o sucesso deste trabalho, eu deixo aqui meus agradecimentos e gratidão.

**Os que com lágrimas semeiam, com júbilo ceifarão. (Sl 126,5)**

## RESUMO

O flúor é um elemento que pode ser encontrado em pequenas quantidades nas águas naturais (0,1-2,0mg/L) e sua ocorrência se deve, principalmente, ao intemperismo de alguns minerais, por exemplo a fluorita ( $\text{CaF}_2$ ). A crescente poluição dos mananciais superficiais tem inviabilizado o seu uso, levando a necessidade de utilização de águas subterrâneas. A água com concentrações de íons fluoreto acima de 1,5mg/L ocasionam problemas tais como fluorose dentária e acima de 6mg/L causa fluorose óssea. Neste trabalho avaliou-se o carvão de osso bovino Bonechar® como alternativa para a remoção do excesso de fluoreto presente em água para abastecimento público. O carvão foi caracterizado através de DRX, FRX, FTIR, MeV/EDS, ASE por metodologia BET, TG/DTG e CHN. Os resultados indicaram que a fase majoritária do carvão é a hidroxiapatita [ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ] e em menor proporção a calcita ( $\text{CaCO}_3$ ). A área superficial específica determinada foi de  $119\text{m}^2/\text{g}$  associada a uma alta porosidade, com poros de diâmetro até  $18406\text{Å}$ , na faixa de macroporos. A capacidade de remoção de fluoreto pelo carvão foi avaliada em ensaios de adsorção em erlenmeyers em mesa agitadora de frascos. A concentração de fluoreto na água foi determinada por eletrodo de íon específico. As isotermas foram obtidas para carvão de osso granular “in natura”, carvão granular lavado com HCL 0,1mol/L e carvão fino, em temperatura ambiente. Os modelos clássicos de Langmuir e Freundlich foram ambos adequados para representar a remoção. Os resultados indicaram uma capacidade de adsorção de 2,96mg/g para o carvão granular “in natura” e 3,44mg/g para o carvão granular lavado. O modelo cinético de 2º ordem de Lagergren representou bem os resultados, indicando a natureza química do mecanismo de adsorção. Esse resultado foi corroborado pela observação da superfície do carvão carregado portando elevados teores de flúor e cálcio, os quais indicaram a presença de fluoreto de cálcio na superfície do adsorvente. Os resultados alcançados serão importantes para dimensionar os equipamentos para defluoretação de água em escala doméstica e industrial.

**Palavras-chaves:** flúor, adsorção, precipitação, defluoretação, carvão de osso

## ABSTRACT

Fluoride is a chemical element which can be found in small quantities in natural waters (0,1 to 2,0 mg/L) and its occurrence is mainly due to weathering of some minerals such as fluorite ( $\text{CaF}_2$ ). The increasing pollution of surface waters has hindered its use for drinking, leading to the interest and needings to use groundwater. The fluoride concentration in drinking water up to 2,0mg/L causes problems such as bone and dental fluorosis in the population. This work reports an alternative method for the removal of the excess of fluoride in water using bone charcoal supplied by Bonechar®. The bonechar was characterized by XRD, FTIR, SEM/EDS, ASE methodology for BET, TG/DTG and determination of CHN. The results indicated that hydroxyapatite [ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ] is the main crystalline phase on bonechar. Minor amounts of calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) was detected. The specific surface area determined was 119  $\text{m}^2/\text{g}$  as well as it was observed high porosity (macropores). The fluoride removal capacity of charcoal has been evaluated in t batch adsorption tests. The concentration of fluoride was determined by specific ion electrode. The isotherms were constructed using granular bone charcoal "in natura", granular coal washed with HCL 0,1mol/L and coal "fresh" ground at room temperature. The classical models of Langmuir and Freundlich were both suitable to represent the results. Adsorption capacities of 2,96mg/g for granular coal "in nature" and 3,44mg/g for granular coal washed were obtained. The Lagergren kinetic equation of 2<sup>nd</sup> order represented well the results, thus indicating the important chemical contribution of adsorption mechanism. This result was corroborated by the observation of the surface of the loaded coal bearing high amounts of fluoride and calcium, which indicated the presence of calcium fluoride on the surface of the adsorbent. The results is important to design the system for water defluoridation in domestic and industrial scales.

**Keywords:** Fluoride, adsorption, precipitation, defluoridation, bonechar

## CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

A água é essencial para a existência e bem-estar do ser humano. Além de ser ingerida pelo homem em quantidade superior a todos os outros alimentos, ela é imprescindível para a sua higiene. Para tanto, é necessário que atenda aos padrões de potabilidade, que são as quantidades limites dos diversos elementos químicos presentes na água de abastecimento, definidas por legislação específica, no Brasil pelo Ministério da Saúde (Portaria do Ministério da Saúde nº 518, de 2004).

Segundo Silva *et al.* (2006), o flúor é um elemento que pode ser encontrado em pequenas quantidades nas águas naturais (0,1-2,0mg/L); sua ocorrência se deve principalmente ao intemperismo de alguns minerais, dentre os quais se destacam a fluorita, apatita, turmalina, topázio e mica. Como produto da ação antrópica, as contaminações por flúor podem ser advindas de diversas atividades industriais, que são responsáveis pela introdução do flúor no ciclo hidrológico e também pelo sua emissão na atmosfera.

Em pequenas quantidades, o flúor é o agente químico mais eficiente na prevenção da cárie dentária, sendo muito utilizado em sistemas de abastecimento de água em todo mundo. A fluoretação da água no Brasil começou na década de 50 e, desde então, tem apresentado bons resultados. Entretanto, se a concentração em água for acima de 1,5mg/L, o flúor torna-se prejudicial à saúde.

O excesso de flúor dissolvido em águas subterrâneas pode causar a fluorose dentária, que é uma anomalia ligada à estética do esmalte dentário em consequência da ingestão prolongada de flúor em concentrações superiores a 1,5mg/L. Segundo a Organização Mundial da Saúde (2005), as características da fluorose vão desde finas linhas brancas cruzando os dentes em forma de traços até várias formas de erosão. Os efeitos dependem da concentração e tempo de exposição ao fluoreto, durante a infância no período de formação dos dentes permanentes.

Em pesquisas realizadas por Velásquez *et al.* (2005) em 5 comunidades rurais do município de São Francisco, norte do Estado de Minas Gerais, foram detectados elevados índices de fluorose dentária na população, que é abastecida pela captação de

água subterrânea de poços profundos. Cerca de 90% da população entre 15 e 22 anos apresentou fluorose dentária, sendo 30% em estágio grave.

A presença de fluoretos na água decorre de uma contaminação natural oriunda de processos de mineralização da rocha que constitui o aquífero. Problemas com excesso de flúor também ocorrem em outros países, tais como Índia, China, Tanzânia, Canadá devido ao consumo de água subterrânea naturalmente contaminada. Basicamente, os processos utilizados para a defluoretação da água em várias partes do mundo são baseados em membranas (nanofiltração, osmose reversa, diálise e eletrodialise) e adsorção (alumina, argila, carbono, hidroxiapatita, resinas e zeólitas). A remoção de flúor da água tem sido estudada principalmente utilizando-se a técnica de adsorção (Albertus *et al.*, 2000; Abe *et al.*, 2004; Medellín-Castillo *et al.*, 2007; Leyva-Ramos *et al.*, 2010).

Tradicionalmente, o carvão de osso é utilizado na remoção de cor na indústria do açúcar, entretanto tem despertado grande interesse em diversas aplicações no tratamento de águas contaminadas com compostos tanto orgânicos quanto inorgânicos (Ribeiro *et al.*, 2011). O carvão pode ser produzido pela calcinação dos ossos secos e moídos a 800°C em atmosfera com concentração limitada de oxigênio. Os carvões ativados convencionais apresentam majoritariamente carbono, ao passo que o carvão de osso apresenta somente cerca de 10% em massa de carbono e já despertou a atenção de vários pesquisadores, dentre eles: Cheung *et al.*, 2004; Dahbi *et al.*, 2002, Wilson *et al.*, 2003; Choy e McKay, 2005; Rocha *et al.*, 2005. A maior parte é principalmente hidroxiapatita e quantidades menores de CaCO<sub>3</sub> são comumente encontradas, o que confere uma característica alcalina, tornando-o bastante interessante para a aplicação em tratamento de efluentes ácidos.

No tratamento de efluentes líquidos contendo metais, por exemplo, o uso do carvão de osso vem sendo investigada, principalmente devido às suas características como alta porosidade, área superficial específica e características alcalinas da superfície devido aos carbonatos presentes em sua composição. (Wilson *et al.*, 2003; Dahbi *et al.*, 2002; Cheung *et al.*, 2004)

A utilização do carvão de ossos na defluoretação de águas foi recentemente estudada por Medellín-Castillo *et al.* (2007) e Leyva-Ramos *et al.* (2010), entretanto a aplicação industrial ainda demanda o conhecimento de vários aspectos da operação, principalmente aqueles relacionados com a cinética e mecanismos de remoção. Esse conhecimento é fundamental para dimensionar os sistemas industriais e também para propor a destinação correta do material após sua vida útil.

Neste trabalho objetiva-se o desenvolvimento de aplicação para o carvão de osso bovino, que é um produto disponível no mercado brasileiro na defluoretação de águas para consumo humano e viabilização de sua utilização principalmente em comunidades carentes deste recurso.

O material estudado neste trabalho apresenta excelentes características para um adsorvente: alta porosidade e área superficial específica, características essenciais para a sua aplicação em sistemas tais como colunas (chamadas comercialmente como filtros) para defluoretação de águas tanto na indústria produtora de água para abastecimento quanto para sistemas domésticos em regiões com epidemias de fluorose.

**Palavras-chaves:** fluoretos, remoção, adsorção, carvão de osso



### Referências Bibliográficas:

Abe, I., Iwasaki, S., Tokimoto, T., Kawasaki, N., Nakamura, T., Tanada, S. Adsorption of fluoride ions onto carbonaceous materials. *Journal of Colloid and Interface Science*, 275, 35-39, 2004.

Albertus, J., Bregnhøj, H. e Kongpun, M. Bone char quality and defluoridation capacity in contact precipitation. In: Proceedings of the 3<sup>rd</sup> International Workshop on Fluorosis Prevention and Defluorination of Water. Chiang Mai, Thailand, 20-24, 2000.

Brasil, Ministério da Saúde. Portaria 518, de 25 de março de 2004. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade e dá outras providências.

Castilho, N.A.M., Ramos, R.L., Perez, R.O., Cruz, R.F.G., Pina, A.A., Rosales, J.M.M., Coronado, R.M.G. e Rubio, L.F. Adsorption of fluoride from water solution on bone char. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46, 9205-9212, 2007.

Cheung, C.W.; Choy, K.K.H.; Ko, D.C.K.; McKay, G.; Porter, J.F. Sorption equilibria of metal ions on bone char. *Chemosphere*, 54(3), 273-281, 2004.

Cheung, C.W.; McKay, G.; Porter, J.F. Sorption kinetics for the removal of copper and zinc from effluents using bonechar. *Separation and Purification and Technology*, 19, 55-64, 2000.

Choy, K.K.H.; McKay, G. Sorption of cadmium, cooper, and zinc ions onto bone char using Crank diffusion model. *Chemosphere*, 60(8), 1141-1150, 2005.

Dahbi, S., Azzi, M., De la Guardia, M. Removal of hexavalent chromium from wastewaters by bone charcoal. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 363, 404-407, 1999.

Leyva-Ramos, R., Rivera-Utrilla, J., Medellin-Castillo, N.A., Sanchez-Polo, M.. Kinetic modeling of fluoride adsorption from aqueous solution onto bone char. *Chemical Engineering Journal*, 158, 458-467, 2010.

Ribeiro, M.V.; Rocha, S.D.F.; Viana, P.R.M.; Mansur, M.B. Bone char: An alternative for removal of diverse organic and inorganic compounds from industrial wastewater. In: Amit Bhatnagar (org.). Application of Adsorbents for Water Pollution. Bentham Science Publishers. Chapter 17, 2011.

Rocha, S.D.F., Guedes, T.S., Magalhães, F.S. Potencial de adsorção de metais pesados por carvão de ossos bovinos. In: Anais do XXI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Natal/RN, 2005.

Silva, C.A., Miranda, F.M., Oliveira, P.L., Coelho, N.M.M. Uso da *Moringa oleifera* para remoção de flúor em águas, *Analytica*, 21, 72-75, 2006.

Velasques, L.N.M., Fantinel, L.M., Ferreira, L.S.F., Castillo, L.S., Uhlein, A., Vargas, A.M.D. e Aranha, P.R.A. Fluorose dentária e anomalias de flúor na água subterrânea no município de São Francisco, Minas Gerais, Brasil, *Geologia Médica*, 1, 110-117, 2005.

Wilson, J.A.; Pulford, I.D.; Thomas, S. Sorption of Cu and Zn by bone charcoal. *Environment Geochemistry and Health*, 25, 51-56, 2003.

## **CAPÍTULO 2 - OBJETIVOS**

### **2.1-Objetivo Geral**

Estudar o processo de defluoretação de água com concentrações de flúor acima do limite de potabilidade utilizando-se o carvão de osso bovino.

### **2.2-Objetivos Específicos**

Caracterizar o carvão de osso bovino quanto à sua composição química, mineralógica e sua morfologia;

Investigar a cinética e o equilíbrio da remoção do fluoreto pelo carvão de osso bovino;

Propor mecanismos de remoção de íons fluoreto pelo carvão de osso bovino;

Propor alternativas para regeneração/destinação do carvão de osso bovino ao final de seu ciclo de vida.

## **CAPÍTULO 3 - REVISÃO DA LITERATURA**

### **3.1-O Flúor na Natureza**

Na natureza, o flúor é liberado das rochas por meio de intemperismo, migrando posteriormente para as águas. Neste processo os fatores mais importantes são a solubilidade e a hidrólise de espécies minerais portadoras do flúor. Os minerais com maior solubilidade e alterabilidade disponibilizam maiores quantidades de flúor para a solução percolante. Em minerais argilosos também pode ocorrer à retenção temporária do flúor (Lucas, 1988).

Por esta razão, as águas continentais têm baixas concentrações de fluoretos e o seu transporte dos continentes aos oceanos é mais eficiente através de partículas em suspensão dos rios do que em solução. O íon fluoreto é trazido aos oceanos pelas chuvas e rios, sendo posteriormente removidos pela sua incorporação em organismos carbonáticos ou fixados por argilas. A formação de fosforitos em ambiente marinho constitui-se em importante depósito de origem sedimentar composto geralmente de fluorapatita (Lucas, 1988).

O flúor é o mais eletronegativo de todos os elementos químicos e em solução aquosa forma íons fluoreto,  $F^-$ . Outros estados de oxidação não são encontrados em sistemas aquosos naturais, logo, deve-se monitorar em corpos hídricos a concentração deste íon livre. Em soluções ácidas ( $pH < 3,1$ ), a espécie  $HF$  é mais estável (Takeno, 2005; Figura 3.1). Entretanto, o fluor pode também se associar com átomos de sílica formando estruturas octaédricas,  $SiF_6$  ou tetraédricas  $SiF_4$ , mas as condições necessárias para a estabilidade destas espécies é raramente alcançada em águas naturais (Lucas, 1988).

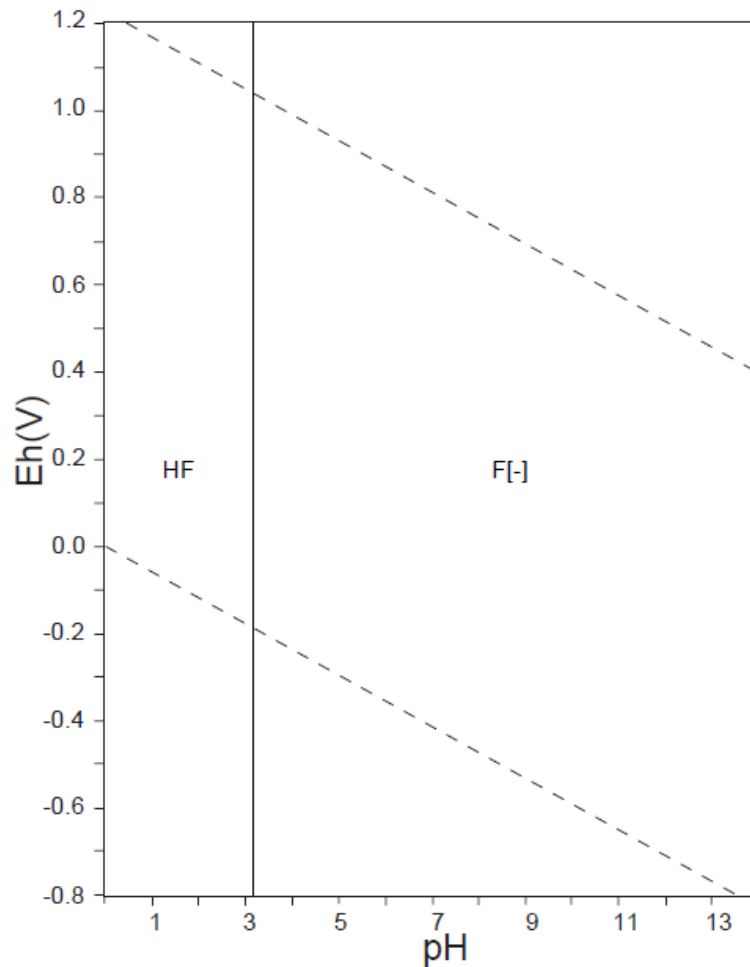


Figura 3.1: Diagrama Eh-pH para o sistema F-H<sub>2</sub>O, F = 1 x 10<sup>-10</sup> mol/L, 25°C, 1 atm (Takeno, 2005)

Em minerais, os íons fluoreto F<sup>-</sup> e a hidroxila OH<sup>-</sup> têm raios iônicos muito parecidos, o que facilita a ocorrência de substituição isomórfica na posição do OH na estrutura cristalina de diversos minerais tais como fluorita (CaF<sub>2</sub>), topázio (Al<sub>2</sub>F<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)), muscovita (KAl<sub>2</sub>(AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>)(OH)<sub>2</sub>), tremolita (Ca<sub>2</sub>Mg<sub>5</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>22</sub>(OH)<sub>2</sub>), dentre outros. Por esta razão, muitos minerais contêm ou podem conter flúor. Em alguns casos, o flúor está na posição do OH de um componente do cristal misto variando entre o OH e F, como por exemplo, a apatita Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>,CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(OH,F). Em geral, o flúor é encontrado em pequenas quantidades em substituição ao grupo OH (Lucas, 1988).

Em geral, os minerais de flúor são pouco solúveis em água. Entre todos os minerais ricos em flúor, a fluorita (CaF<sub>2</sub>) é o mais abundante. A presença de flúor dissolvido é possível somente sob condições físico-químicas favoráveis e quando o tempo de contato entre a rocha e a água é bastante longo (Saxena e Ahmed, 2001). Na água, fluoretos

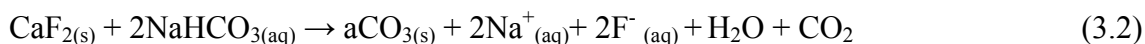
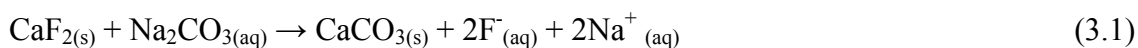
inorgânicos permanecem em solução em condições ácidas, baixa dureza e na presença de materiais trocadores de íons, tais como argilas bentoníticas, ácidos húmicos e na presença de íons cálcio e alumínio (Coker e Shilts, 1979; Pickering *et al.*, 1988; Sahu e Karim, 1989).

Em decorrência do intemperismo, a interação rocha-solo-água pode favorecer o enriquecimento em fluoreto das águas subterrâneas, em muitos casos constituindo um problema de saúde pública. Em águas subterrâneas da região de São Francisco/MG foram encontradas concentrações da ordem de 3,9mg/L (Diniz, 2006). Adicionalmente, fatores antropogênicos como os processos industriais para obtenção de alumínio por eletrólise e uso de fertilizantes na agricultura podem aumentar substancialmente a concentração de fluoreto em águas subterrâneas.

### 3.2-O Flúor nas Águas Subterrâneas

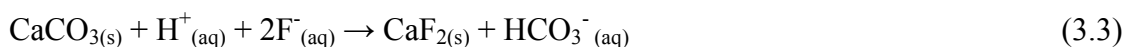
Em geral, os minerais de flúor são pouco solúveis em água. A presença de flúor dissolvido é possível somente sob condições físico-químicas favoráveis e quando o tempo de contato entre a rocha-água é longo. Entre todos os minerais ricos em flúor, a fluorita é o mais abundante e ocorre em quase todas as rochas e minerais detríticos (Saxena e Ahmed, 2001).

No intemperismo, reações de hidrólise, dissociação e dissolução ocorrem ao longo do tempo e levam ao aporte de íons fluoreto para as águas subterrâneas. Por exemplo, se o lençol freático é rico em íons carbonatos ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) e bicarbonatos ( $\text{HCO}_3^-$ ), as seguintes reações ocorrem durante a interação água-fluorita:



As reações acima indicam que uma água rica em carbonatos e bicarbonatos favorece uma maior dissolução do  $\text{CaF}_2$  e, conseqüentemente, uma maior liberação de flúor nas águas subterrâneas ao longo do tempo. Nestas reações são importantes as concentrações de espécies iônicas dissolvidas e o pH da água. Rochas ricas em calcita ( $\text{CaCO}_3$ )

também favorecem a dissociação do flúor a partir de minerais ricos em flúor e isso pode ser evidenciado pelas seguintes reações:



A constante de equilíbrio (k) da reação 3.3 é dada por  $k = a_{\text{HCO}_3^-} / a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{F}^-}$ , onde  $a$  é a atividade da espécie iônica em solução. É evidente que se o pH for constante a atividade do flúor é diretamente proporcional à atividade dos íons bicarbonato. Esta relação é independente da concentração de íons cálcio, devido à baixa solubilidade do  $\text{CaF}_2$ .

Segundo um estudo realizado em 58 diferentes áreas na Índia foi possível confirmar que a condutividade elétrica, pH, concentrações de Ca e  $\text{HCO}_3^-$  são parâmetros químicos importantes para a presença de fluoretos em águas subterrâneas de minerais ricos em flúor. A formação geológica dessas regiões é principalmente de granito e gnaisses cobertos por solo argiloso, rico em matéria orgânica. Condições alcalinas médias (pH=7,6-8,6), altas concentrações de  $\text{HCO}_3^-$  (em torno de 350-450mg/L) e uma condutividade elétrica moderada (cerca de 750-1750 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) se revelaram favoráveis para a presença do fluoreto. O conteúdo de flúor na água subterrânea é, principalmente, devido à contaminação de origem não-antrópica, ou seja, natural. Entretanto, o processo de dissolução ainda não é bem compreendido. Além disso, a fonte de contaminação não é pontual e, muitas vezes é desconhecida, o que dificulta o monitoramento e os processos de controle desse contaminante na água subterrânea, ao longo do tempo e do espaço (Saxena e Ahmed, 2001; 2003).

### 3.3-Toxicologia do Flúor

Os benefícios e malefícios da presença de fluoretos na água têm sido extensivamente discutidos. Em pequenas quantidades conhece-se o efeito da fluoretação da água na prevenção de cáries dentárias, mas o limite entre a quantidade adequada e aquela que causaria danos à saúde humana ainda não está bem estabelecido. Devido à ingestão excessiva de flúor, o esmalte do dente perde o seu brilho. Em sua forma leve, a *fluorose dentária* é caracterizada pela cor branca e opaca na superfície do dente. Na forma grave

a fluorose apresenta-se como manchas que variam do marrom-amarelado ao preto (Figura 3.2). A descoloração pode ser na forma de manchas ou raias horizontais. Em geral, o grau de fluorose dentária depende do tempo de exposição ao flúor até a idade de 8-10 anos, enquanto os dentes estão sendo formados no osso maxilar e ainda estão sob a gengiva (Pires, 2001; Meenakshi e Maheshwri, 2006; OMS, 2005).

A fluorose dentária pode não ocorrer se os dentes já estão plenamente desenvolvidos antes da exposição ao flúor. Portanto, o fato de um adulto não apresentar sinais de fluorose dentária não significa necessariamente que a sua ingestão de flúor está dentro do limite de segurança. Já a fluorose esquelética afeta tanto crianças quanto adultos. O fluoreto se deposita nas articulações do pescoço, joelho, pelve e ossos do ombro e torna-se difícil a movimentação destas partes do corpo. Os sintomas da fluorose esquelética são semelhantes aos da artrite. Os sintomas iniciais incluem dores esporádicas, a rigidez traseira, queimação e sensação de formigamento nos membros, fraqueza muscular, fadiga crônica, depósitos de cálcio nos ossos e ligamentos anormais. No estágio avançado ocorre osteoporose em ossos longos e excrescências ósseas onde as vértebras podem se unir e, eventualmente, a vítima pode ficar aleijada. Em casos mais raros pode ocorrer um câncer ósseo, osteosarcoma e, finalmente, coluna, articulações, músculos e o sistema nervoso podem ser danificados pelo excesso de fluoreto (Meenakshi e Maheshwri, 2006; OMS, 2005).



Figura 3.2: Fluorose dentária em criança de Mocambo/MG  
(Velasquez *et. al*, 2005)



Além da fluorose dentária e esquelética, o consumo excessivo de flúor pode levar à degeneração das fibras musculares, atingir a hemoglobina, causar deformidades nas hemácias, sede excessiva, dor de cabeça, erupções cutâneas na pele, nervosismo, manifestações neurológicas (que afetam tecidos do cérebro semelhantes às alterações patológicas encontradas em humanos como a doença de Alzheimer), depressão, problemas gastrointestinais, mau funcionamento do aparelho urinário, náuseas, dor abdominal, sensação de formigamento nos dedos das mãos e pés, redução da imunidade, abortos, esterilidade masculina, etc. O fluoreto também é responsável por alterações nos mecanismos funcionais do fígado, rim, sistemas digestivo, respiratório, excretor, reprodutivo e sistema nervoso central. O uso contínuo de água com alta concentração de flúor também afeta o crescimento de várias culturas na agricultura (Meenakshi e Maheshwri, 2006).

Exatamente neste ano de 2011, a EPA (*Environmental Protection Agency*) está reavaliando os padrões de fluoretos admissíveis na água para consumo. O padrão atual de fluoreto na água de consumo humano nos EUA é de 4,0mg/L, definido para evitar a fluorose esquelética, caracterizada por dor e inchaço nas juntas. O EPA solicitou ao NRC (*National Research Council of the National Academies of Science (NAS)*) uma revisão sobre os efeitos benéficos e adversos da presença de flúor na água de consumo humano. Em 2006, o NRC publicou um relatório intitulado “*Fluoride in Drinking Water: A Scientific Review of EPA's Standards*” e recomendou ao EPA atualizar novos dados à análise de riscos à exposição ao fluoreto. Este valor está em revisão, baseado em avaliação apresentada no documento da HHS (*Department of Health and Human Services*) que recomendou que o valor de 0,7mg/L substitua a recomendação atual da faixa de 0,7 a 1,2mg/L (prevenção da fluorose dentária). Isso se baseia em avaliação recente visando equilibrar os benefícios e efeitos indesejáveis da presença de flúor na água e é um balizador para o EPA alterar o valor atual de 4mg/L. Problemas com flúor ocorrem em outros países, tais como Índia, China, Canadá e o uso de água subterrânea para fins de consumo exigem a sua defluoretação. No Canadá, a concentração de fluoreto em águas subterrâneas varia de 0,02 a 1,2mg/L, mas valores altos como 15mg/L já foram observados (CCME, 2002).

No Brasil, a resolução 430/2011 do Conselho Nacional de Meio Ambiente estabelece um valor máximo de 10mg/L de fluoretos para o lançamento de efluentes líquidos. Para

a água de consumo humano, um valor de 1,5mg/L está estabelecido na Portaria 518/2004 do Ministério da Saúde. Entretanto, a demanda crescente de águas subterrâneas em regiões onde água superficial não está disponível é uma realidade em diversos países, inclusive no Brasil. Viabilizar essa fonte de água depende da adequação dos níveis de fluoretos, que usualmente estão acima do admissível (Velasquez *et al.*, 2005).

### **3.4-Processos de Remoção de Fluoreto de Águas**

São vários os métodos conhecidos e utilizados para a defluoretação de água. Esses processos são baseados em troca iônica, precipitação-coagulação, separação por membranas, adsorção e serão brevemente discutidos a seguir neste capítulo.

#### **3.4.1-Troca Iônica**

O fluoreto pode ser removido da água por meio de uma resina trocadora de ânions e a remoção do fluoreto nesse processo ocorre de acordo com a reação 3.5, onde os íons fluoreto substituem os íons cloreto da resina até que todos os sítios da resina estejam ocupados. Após esta etapa, a resina é lavada com solução supersaturada de NaCl revertendo a reação. Os novos íons cloreto (Cl<sup>-</sup>) substituem os íons fluoreto (F<sup>-</sup>) permitindo assim a reutilização da resina. A força motriz dessa substituição é a forte eletronegatividade dos íons fluoreto.



Nesse processo, 90-95% dos íons fluoreto podem ser removidos e o gosto e a cor da água permanecem intactos. Em contrapartida, a eficiência é reduzida na presença de outros íons, como sulfatos, carbonatos e fosfatos. Ademais, a regeneração da resina é um problema porque gera um resíduo rico em flúor que deve ser tratado separadamente. É uma técnica cara por causa do custo da resina e requer pré-tratamento para que o pH seja mantido na faixa adequada. Ao final, a água tratada possui pH muito baixo e altos níveis de cloreto (Mohapatra *et al.*, 2009).

### 3.4.2-Coagulação-Precipitação

Na primeira etapa do processo efetua-se a reação de precipitação do fluoreto através da adição de água de cal (equação 3.6), o pH da água se eleva para a faixa entre 11 e 12, o que gera a necessidade de uso de um coagulante, que pode ser o alumínio (sulfato duplo de potássio e alumínio). Em geral, para aumentar os níveis de remoção de flúor, a coagulação deve ser realizada em pH variando entre 5,5 e 7,5. (Mohapatra *et al.*, 2009)



Como principais limitações do processo, podem ser citadas: (a) o uso de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , sulfato de alumínio, que aumenta consideravelmente a concentração de íon sulfato na água e em alguns casos pode causar danos à saúde humana, (b) o alumínio residual em excesso na água tratada pode causar demência bem como outras doenças patofisiológicas, neurocomportamentais, alterações estruturais e bioquímicas, podendo afetar também os sistemas muscular, respiratório, cardiovascular, endócrino e reprodutivo, (c) o paladar da água após esse processo de tratamento é desagradável, (d) é necessária análise da água antes e depois do tratamento para cálculo da dosagem correta de produtos químicos a serem adicionados, (e) o custo de manutenção dessa planta é bastante elevado, (f) o processo requer um acompanhamento contínuo da adição dos produtos químicos e controle da água pós-tratamento, (g) a secagem do lodo demanda uma área grande e (h) a temperatura também pode afetar a eficiência do processo. (Meenakshi e Maheshwri, 2006)

### 3.4.3-Separação por Membranas

As técnicas de separação por membranas incluem diálise, eletrodiálise, osmose reversa (OR) e nanofiltração (NF), sendo os dois últimos os mais comumente utilizados para a remoção de fluoretos. Nos últimos anos, os processos de separação por membranas vêm se destacando como alternativa preferida para o tratamento de efluentes, sendo capazes de fornecer água potável sem muitas limitações ou problemas como os apresentados por outros métodos (Meenakshi e Maheshwri, 2006).

No processo de diálise o soluto é transferido através da membrana ao invés de permanecer retido na membrana como na OR e NF. Os poros da membrana são menos restritivos do que os da NF. Já a eletrodiálise é a remoção dos componentes iônicos de

soluções aquosas por meio de membranas de troca iônica sob a influência da força de um campo elétrico.

A osmose reversa ou inversa é um processo físico onde os contaminantes são removidos por meio de aplicação de uma pressão que força a passagem do efluente através de uma membrana semipermeável. Essa pressão é aplicada no lado mais concentrado, fazendo com que o processo de osmose ocorra de forma inversa (por isso o termo inverso tem sido considerado mais adequado). Essa membrana rejeita íons em função do seu tamanho e sua carga elétrica e os fatores que influenciam a escolha da membrana são custo, recuperação, rejeição, características da água e pré-tratamento. Na osmose inversa, altas pressões são utilizadas e uma remoção de praticamente todos os sólidos dissolvidos é alcançada. Muitos autores relataram eficiências de até 98% na remoção de fluoretos por meio de processos de separação por membranas (Mohapatra *et al.*, 2009; Meenakshi e Maheshwri, 2006; Di Bernardo, 2005).

A nanofiltração (NF) é um processo onde o mesmo mecanismo da osmose inversa é utilizado. A pressão utilizada é relativamente baixa e somente os sólidos dissolvidos de maiores diâmetros são removidos quando comparados com o processo de osmose inversa, uma vez que os poros da membrana de NF são maiores do que os poros da membrana utilizada na osmose inversa. Como consequência, o consumo de energia é reduzido, a remoção do soluto é facilitada e os fluxos são mais rápidos. A seletividade da NF é uma vantagem e muitos estudos vêm sendo realizados para explicar os mecanismos de retenção do soluto.

Antigamente, a tecnologia de separação por membranas para tratamento da água não era considerada economicamente interessante quando comparada com outros métodos. Entretanto, atualmente, em função dos maiores padrões de qualidade da água exigidos, do aumento da geração de efluentes e das limitações dos outros métodos de tratamento, os processos de separação por membranas voltaram a ser avaliados. Alguns progressos tecnológicos foram alcançados em termos de design e materiais utilizados nas membranas, de forma que hoje os processos de separação por membranas são industrialmente bastante competitivos (Meenakshi e Maheshwri, 2006).

O processo é efetivo para a remoção de fluoretos além de apresentar excelente remoção de sólidos suspensos, poluentes inorgânicos, micropoluentes orgânicos, pesticidas e

microorganismos, entre outros. É um processo em etapa única, garante água de boa qualidade, não demanda aplicação de produtos químicos e o sistema demanda pouca manutenção. A vida útil da membrana é bastante longa, não sendo necessária a reposição muito frequente e a faixa de pH de uso é ampla. Outra vantagem do processo é que não apresenta interferência de outros íons.

Como limitações do processo, pode-se citar a remoção de quase todos os íons presentes na água, incluindo alguns minerais, demandando a remineralização em alguns casos, a água necessita de correção de pH. Além disso, o processo ainda é mais caro que outros processos e a disposição final da salmoura é um problema ambiental, além da perda de água na forma de salmoura.

#### **3.4.4-Adsorção**

A adsorção é um fenômeno físico-químico onde o componente em uma fase gasosa ou líquida é transferido para a superfície de uma fase sólida. Os componentes que se unem à superfície são chamados adsorvatos, enquanto que a fase sólida que retém o adsorvato é chamada adsorvente. A saída das moléculas a partir da superfície é chamada dessorção (Masel, 1996).

Existem basicamente dois tipos de adsorção: fisiossorção ou adsorção física e a quimiossorção ou adsorção química. No entanto, em certas ocasiões, os dois tipos podem ocorrer simultaneamente (Cheremisinoﬀ e Ellerbusch, 1978). A adsorção física ocorre por uma diferença de energia e/ou forças de atração, chamadas forças de Van der Waals, que tornam as moléculas fisicamente presas ao adsorvato. Estas interações têm um longo alcance, porém são fracas. A energia produzida quando uma espécie é fisicamente adsorvida é da mesma ordem da entalpia de condensação. Este tipo de adsorção é sempre exotérmica e reversível.

O equilíbrio é estabelecido rapidamente a menos que ocorra a difusão através da estrutura porosa do adsorvente. A fisiossorção corresponde a uma interação de natureza puramente eletrostática entre o adsorvato e os átomos superficiais do adsorvente. Origina-se pela atração entre dipolos permanentes ou induzidos, sem alteração dos orbitais atômicos ou moleculares das espécies comprometidas. Recebe também o nome de adsorção de Van der Waals (Droguett, 1983).

Ao contrário a quimiosorção corresponde a uma interação química na qual os elétrons de enlace entre as moléculas e o sólido experimentam um reordenamento e os orbitais respectivos mudam de forma, de modo similar a uma reação química. Mas nem sempre a alteração eletrônica é completa no sentido das ligações químicas comuns, covalentes ou iônicos, podendo ocorrer somente uma modificação ou deformação parcial dos orbitais (Droguett, 1983). A entalpia de adsorção química é muito maior que a da adsorção física. Com exceção de alguns casos, a adsorção química é exotérmica e reversível.

Carvões ativados constituem a classe de adsorventes conhecidos e largamente utilizados industrialmente. Os carvões ativados são materiais carbonosos porosos que apresentam uma forma microcristalina, não grafítica, que sofreram um processamento para aumentar a porosidade interna. Uma vez ativado o carvão apresenta uma porosidade interna comparável a uma rede de túneis que se bifurcam em canais menores e assim sucessivamente. Esta porosidade diferenciada é classificada segundo o tamanho em macro, meso e microporosidades. Carvões microporosos apresentam inúmeras aplicações (Rodríguez-Reinoso e Molina-Sabio, 1998). Na área de tratamento de efluentes, o carvão ativado é usado em processos em fases líquidas e gasosas, por exemplo, na remoção de moléculas orgânicas que causam sabor, odor e toxicidade aos efluentes líquidos (Letterman, 1999).

A característica incomparável do carvão é a elevada área superficial interna localizada dentro da rede de poros estreitos onde ocorre o processo de adsorção. O tamanho e a forma destes poros influenciam a seletividade da adsorção através do efeito de peneira molecular (Rodríguez-Reinoso e Molina-Sabio, 1998).

No Brasil, predominantemente, empregam-se madeira, carvão betuminoso e subbetuminoso, osso e casca de coco. Uma vez preparada a granulometria desejada, a produção envolve, basicamente, a carbonização e ativação (ou oxidação) para desenvolvimento dos poros internos. A carbonização ou pirólise é usualmente feita na ausência de ar, em temperaturas compreendidas entre 500-800°C, enquanto a ativação é realizada com gases oxidantes em temperaturas variando de 800 a 900°C (Di Bernardo, 2005).

Segundo a IUPAC (1982), um material apresenta macroporos se o diâmetro de poros for maior que 50 nm e mesoporos se o diâmetro estiver compreendido entre 2 e 50 nm (Figura 3.2). Microporos são classificados em secundários (diâmetro entre 0,8 e 2 nm) e microporos primários (diâmetro inferior a 0,8 nm).

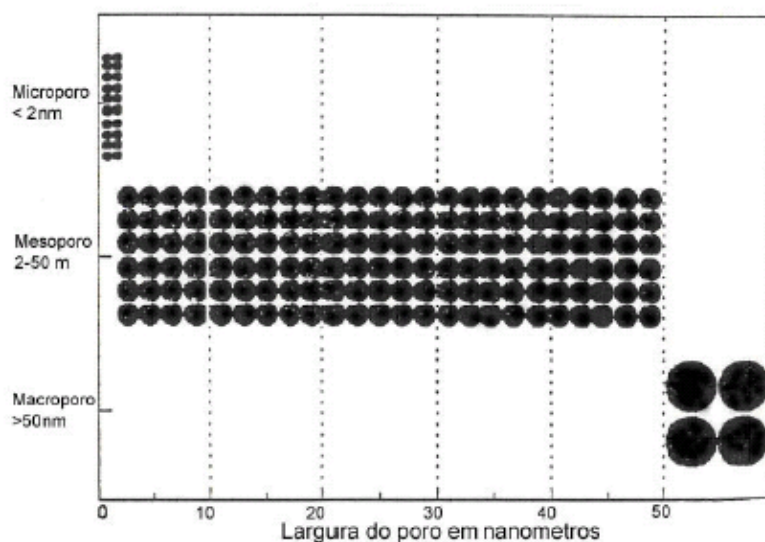


Figura 3.3: Classificação de poros segundo a IUPAC

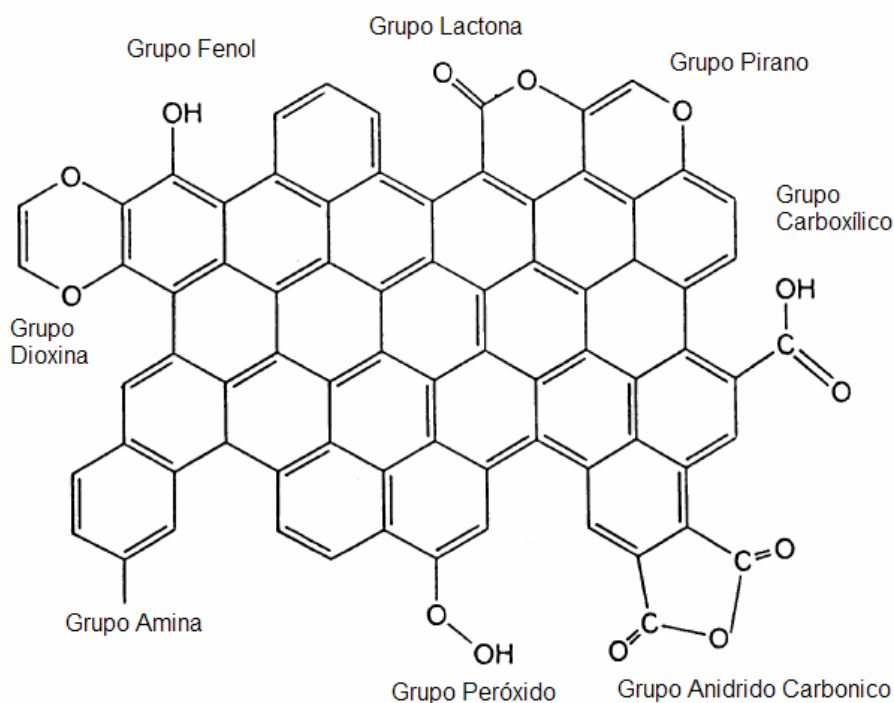
A aplicação industrial dos materiais carbonosos porosos se baseia principalmente em suas propriedades texturais e em sua natureza química, portanto, a caracterização destes materiais é de grande importância (Rodriguez-Reinoso e Molina-Sabio, 1998). As características físicas e químicas dos adsorventes afetam seu desempenho e sua afinidade por diferentes adsorvatos.

Segundo a IUPAC (1982) as propriedades texturais dos carvões ativados se fundamentam em duas características importantes que são: distribuição do tamanho de poros e a área superficial específica. A metodologia de medida da área superficial específica descrita por Brunauer-Emmett-Teller (BET) é largamente empregada e se baseia na determinação da isoterma de adsorção do material adsorvente por moléculas de gás Nitrogênio (IUPAC, 1982; Letterman, 1999).

A interação adsorvato/adsorvente na adsorção física é uma função da polaridade da superfície do sólido e de sua adsortividade. O caráter não polar da superfície de carvões ativados é fator preponderante na adsorção de moléculas não polares por um mecanismo

não específico, podendo ser incrementada pela adequada modificação da natureza química da superfície do carvão (por exemplo: oxidação), desde que este produza um incremento na interação superfície-adsorvato (Ying *et al.*, 2007).

As propriedades do carvão ativado dependem de suas estruturas porosas e dos grupos químicos presentes em sua superfície. As propriedades físicas da superfície são descritas pela área superficial específica e porosidade, enquanto que as propriedades químicas dependem da presença ou ausência de grupos ácidos ou básicos (figura 3.4) sobre sua superfície (Castilla, 2004). A superfície ácida é formada quando uma solução oxidante é colocada em contato com o carvão em temperaturas em torno de 300 a 400°C; esta superfície caracteriza o carvão-L. As superfícies ácidas são caracterizadas pela presença de grupos funcionais tais como grupos carboxílicos, fenólicos, carbonilas, anidrido carboxílicos e ciclo peróxido. Por outro lado, a superfície básica é formada em atmosfera inerte em temperaturas acima de 700°C; esta superfície caracteriza o carvão-H. A superfície básica é caracterizada pela presença de um grupo funcional pirano. (Cheremisinoff e Ellerbusch, 1978)





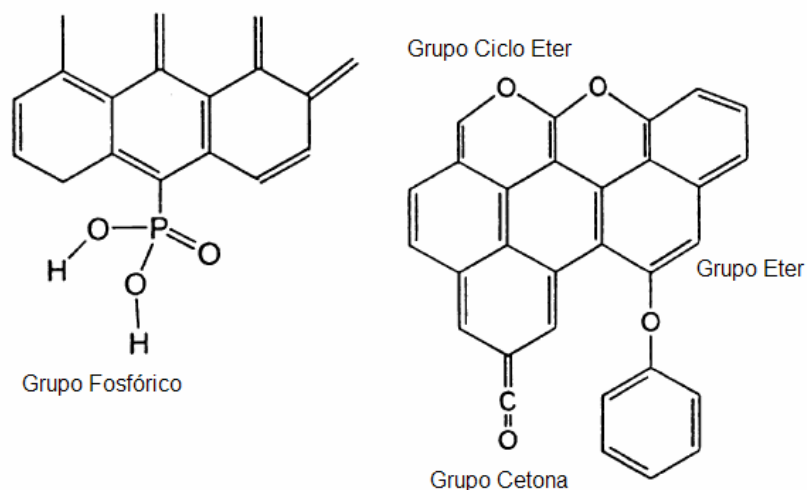


Figura 3.4: Principais grupos ácidos e básicos na superfície de carvão ativado (Cheremisinoff e Ellerbusch, 1978)

O uso de carvão de osso como meio adsorvente vem sendo estudado por vários autores (Albertus *et al.*, 2000; Abe *et al.*, 2004; Medellín-Castillo *et al.*, 2007; Gao *et al.*, 2009; Reyes e Rios, 2010; Leyva-Ramos *et al.*, 2010) apresentando resultados satisfatórios de remoção de íons fluoreto além de apresentar vantagens principalmente econômicas em relação aos demais meios adsorventes (Abe *et al.*, 2004). Uma discussão mais detalhada dos resultados obtidos até o presente momento na literatura é apresentada no capítulo 5.

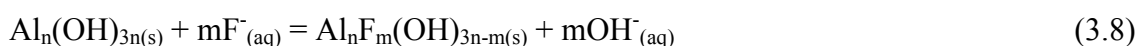
Por ser um processo acessível e de baixo custo, a adsorção é o processo mais usado e onde se concentram grande parte das pesquisas relacionadas à defluoretação de águas (Mohapatra *et al.*, 2009). Pode ser altamente eficaz e seletivo. Entretanto, em alguns casos sua eficiência é limitada pela baixa capacidade de adsorção do adsorvente, baixa integridade física, necessidade de acidificação e pré-tratamento. A sua efetividade é usualmente reduzida após cada etapa de regeneração. Além disso, a efetividade do processo é dependente do pH, apresentando bons resultados somente em pH=3 ou inferior, o que pode, em alguns casos, elevar os custos do processo. A remoção de até 90% do fluoreto presente pode ser alcançada e o processo apresenta um bom custo benefício, podendo variar consideravelmente dependendo do meio adsorvente a ser usado.

De maneira teórica o processo de adsorção ocorre em três etapas, a saber: (a) transferência de massa dos íons fluoreto presentes na fase líquida até a superfície

externa do meio adsorvente, ou seja, até a camada limite do meio adsorvente, (b) adsorção dos íons na superfície do adsorvente, e (c) os íons fluoreto adsorvidos provavelmente trocam de lugar com os elementos estruturais da parte interna do meio adsorvente ou os íons adsorvidos são transferidos para superfícies internas dos materiais porosos (difusão interna).

A escolha do meio adsorvente deve levar em consideração a capacidade de adsorção em soluções diluídas, o efeito do pH, o tempo para remoção dos íons fluoreto, a estabilidade do adsorvente, a possibilidade de regeneração e a capacidade de carga na presença de outros ânions e cátions. Todos esses fatores afetam o custo total do processo. Uma variedade de adsorventes tem sido usada para remoção de íons fluoreto da água, como alumina ativada, sílica, terras raras, materiais carbonáceos, resíduos sólidos industriais, entre outros. Os meios adsorventes mais usados são alumina e carvões ativados.

A remoção de fluoretos pela adição de compostos portadores de íons alumínio tem sido reportada na literatura. Tanto a adsorção ou co-precipitação podem ocorrer quando um sal de alumínio é adicionado a uma solução contendo fluoretos, segundo as reações 3.7 e 3.8 (Hu *et al.*, 2003). A eficiência da remoção dos fluoretos por uma quantidade fixa de sal de alumínio depende da alcalinidade, pH, outros ânions presentes e obviamente das características do efluente a ser tratado.



Para que a alumina seja um bom meio adsorvente, este material deve ser ativado por aquecimento. Em geral, os processos utilizados são a pirólise ou calcinação em altas temperaturas objetivando-se aumentar a porosidade. O processo de adsorção com alumina ativada é realizado em meio ácido, o que pode favorecer a dissolução de alguns óxidos e hidróxidos presentes no material.

De maneira geral, as principais limitações do processo de adsorção são (a) as possíveis incrustações no leito de alumina em função da alta concentração de sais dissolvidos (alumina ativada), (b) competição iônica quando sulfato, carbonato ou fosfato estão presentes, (c) a regeneração é requerida a cada 4 ou 5 meses e a efetividade de adsorção

do fluoreto é reduzida após cada regeneração e (d) a disposição final do lodo de fluoreto e do concentrado regenerante são também problemas ambientais (Meenakshi e Maheshwri, 2006).

### 3.4.5-Isotermas de Adsorção

O adsorvato livre e adsorvido estão em equilíbrio dinâmico e o grau de recobrimento da superfície depende da concentração do adsorvato em equilíbrio. A variação do grau de recobrimento com a concentração, a uma temperatura constante, é denominada isoterma de adsorção (Atkins, 2004).

A isoterma de Langmuir é considerada a mais simples e se baseia nas seguintes hipóteses: (a) a adsorção ocorre em monocamada, (b) todos os sítios de adsorção são equivalentes uns aos outros; (c) superfície uniforme e (d) a capacidade de uma molécula ser adsorvida num certo sítio é independente da ocupação dos sítios vizinhos.

A isoterma de Langmuir é definida pela equação (3.9):

$$q_e = \frac{V_m K C_e}{1 + K C_e} \quad (3.9)$$

onde  $q_e$  é a quantidade de adsorvato concentrada na superfície por unidade de massa de adsorvente ( $\text{mgg}^{-1}$ );  $V_m$  é o volume da monocamada;  $k$  é a constante de equilíbrio e  $C_e$  é a concentração da solução no equilíbrio.

A equação (3.9) pode ser linearizada na forma da equação (3.10):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K V_m} + \frac{C_e}{V_m} \quad (3.10)$$

Uma hipótese da isoterma de Langmuir é a independência e equivalência dos sítios de adsorção. Os desvios de resultados experimentais que se observam em relação a esta isoterma podem ser atribuídos, geralmente à inexatidão desta hipótese. Outra isoterma muito utilizada na representação de dados experimentais é a isoterma de Freundlich, modelo empírico cujo princípio fundamental é a distribuição heterogênea dos sítios de adsorção.

A isoterma de Freundlich é empírica e definida pela equação (3.11):

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (3.11)$$

onde  $K_f$  é a constante de Freundlich ( $\text{mgg}^{-1}$ ) e  $1/n$  é a intensidade de adsorção.

A linearização da equação (3.11) gera a equação (3.12):

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3.12)$$

Em alguns casos as isotermas de Langmuir e Freundlich são inadequadas para representar os dados experimentais da adsorção. Outros modelos tais como o de Dubinin-Radushevich (D-R) apresenta analogia com a isoterma de Langmuir, porém é mais geral, uma vez que rejeita a homogeneidade da superfície, considerando que os sítios de adsorção são diferentes e ainda que uma molécula adsorvida afeta a adsorção de outras moléculas.

A isoterma D-R é expressa pela equação (3.13):

$$\ln q_e = \ln V_m - K \epsilon^2 \quad (3.13)$$

Onde  $q_e$  é a quantidade de adsorvato ( $\text{mgg}^{-1}$ ) que é removido por unidade de adsorvente,  $V_m$  é a capacidade de adsorção de D-R ( $\text{mgg}^{-1}$ ),  $K$  é uma constante relacionada com a energia de adsorção ( $\text{mol}^2 \text{KJ}^2$ ) e  $\epsilon$  é o potencial de Polanyi.

O potencial de Polanyi é definido pela equação (3.14):

$$\epsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (3.14)$$

onde  $R$  é a constante universal dos gases ( $\text{kJ.K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ ) e  $T$  é a temperatura em kelvin (K). A energia de adsorção ( $E$ ) ( $\text{kJmol}^{-1}$ ) pode ser calculada utilizando-se a equação 3.15:

$$E = (2K')^{-0,5} \quad (3.15)$$

### 3.4.6-Cinética de Adsorção

O estudo da cinética de adsorção visa estabelecer o tempo de equilíbrio e a taxa de adsorção, além de fornecer informações úteis para o entendimento dos mecanismos de adsorção. Ho (2004) propôs uma equação de primeira ordem para representar a variação da quantidade adsorvida com o tempo (equação 3.16):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (3.16)$$

O valor de  $k_1$  é a constante de adsorção para a equação de primeira ordem,  $q_t$  é a quantidade de adsorvato adsorvido por unidade de massa de adsorvente em função do tempo ( $t$ ) ( $g^{-1}$ ) e  $q_e$  é a quantidade de adsorvato adsorvido por unidade de massa do adsorvente no equilíbrio ( $g^{-1}$ ).

A integração da equação (3.16) resulta na seguinte equação (3.17):

$$\ln(q_e - q_t) = -k_1 t + C_1 \quad (3.17)$$

Onde  $C_1$  é a constante de integração da reação de primeira ordem. Supondo-se  $t = 0$ ,  $q = 0$ , tem-se a equação (3.18):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3.18)$$

Uma equação de pseudo-segunda ordem foi utilizada por Ho e Mckay (1998) e apresentada abaixo na equação 3.19:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3.19)$$

Onde  $k_2$  é a constante de adsorção para o modelo de segunda ordem. A integração da equação (3.19) fornece a equação (3.20):

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = k_2 t + C_2 \quad (3.20)$$

O valor de  $C_2$  é a constante de integração de reação de segunda ordem. A equação (3.20) rearranjada fornece a Equação de Lagergren (3.21):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3.21)$$

Essas equações têm sido frequentemente empregadas em diversos estudos e serão utilizadas na avaliação dos resultados obtidos no presente trabalho e apresentados no capítulo 5.

### 3.5-Referências Bibliográficas:

Abe, I., Iwasaki, S., Tokimoto, T., Kawasaki, N., Nakamura, T., Tanada, S. Adsorption of fluoride ions onto carbonaceous materials. *Journal of Colloid and Interface Science*, 275, 35-39, 2004.

Albertus, J., Bregnhøj, H. e Kongpun, M. Bone char quality and defluoridation capacity in contact precipitation. In: Proceedings of the 3<sup>rd</sup> International Workshop on Fluorosis Prevention and Defluorination of Water. Chiang Mai, Thailand, 20-24, 2000.

Atkins, P.W. Físico-química. 7<sup>o</sup> edição, Rio de Janeiro: LTC, volume 2, 427 pags, 2004.

Brasil, Ministério da Saúde. Portaria 518 de 25 de março de 2004. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade e dá outras providências.

Brasil, Ministério de Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução 430 de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamentos de efluentes; complementa e altera a Resolução CONAMA n<sup>o</sup> 357, de 17 de março de 2005.

Canadian Council of Ministers of the Environment - CCME, 2002. Canadian water quality guidelines for the protection of aquatic life: Inorganic fluorides. In: Canadian environmental quality guidelines, 1999, Canadian Council of Ministers of the Environment, Winnipeg, Canadian.

Castilha, C.M. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon*, 42, 83-94, 2004.

Castilho, N.A.M., Ramos, R.L., Perez, R.O., Cruz, R.F.G., Pina, A.A., Rosales, J.M.M., Coronado, R.M.G. e Rubio, L.F. Adsorption of fluoride from water solution on bone char. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46, 9205-9212, 2007.

Cheremisinoff, P.N., Ellerbusch, F. Carbon Adsorption Handbook. Ann Arbor Science 1<sup>st</sup> Edition, 1978.

Di Bernardo, L. Métodos e Técnicas de Tratamento de Água - 2 volumes. Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1566 pags. 2º edição, 2005.

Diniz, L.G. O Flúor nas águas subterrâneas do estado de Minas Gerais. Dissertação de Mestrado em Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal de Minas Gerais, 2006.

Droguett, S. Elementos de Catalisis Heterogênea. Serie de Química. Secretaria General de La Organizacion de Los Estados Americanos, Monografia, 26, 1983.

Gao, S., Cui, C., Wei, Z.. Study on the fluoride adsorption of various apatite materials in aqueous solution. *Journal of Fluorine Chemistry*, 130, 1035–1041, 2009.

Ho, Y. Review of second order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Material B*, 136, 681-689, 2006.

Ho, Y.S. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics*, 59, 171-177, 2004.

Ho, Y.S., McKay, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Journal of Engineering Chemistry*, 41(70), 115-124, 1998.

Hu, C.Y., Lo, S.L., Kuan, W.H. Effects of co-existing anions on fluoride removal in electrocoagulation (EC) process using aluminum electrodes. *Water Research*, 37, 4513-4523, 2003.

Letterman, R.D. Water Quality and Treatment: a Handbook of Community Water Supplies. 5<sup>st</sup> Edition. New York: McGraw-Hill: American Water Works Association, 1999.

Leyva-Ramos, R., Rivera-Utrilla, J., Medellin-Castillo, N.A., Sanchez-Polo, M.. Kinetic modeling of fluoride adsorption from aqueous solution onto bone char. *Chemical Engineering Journal*, 158, 458–467, 2010.

Lucas, J. Fluorine in the natural environment. *Journal of Fluorine Chemistry*, 41, 1-8, 1988.

Masel, R. Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces. Wiley Series in Chemical Engineering. 1<sup>st</sup> Edition. 1996.

Meenakshi, R., Maheshwri, C. Fluoride in drinking water and its removal. *Journal of Hazardous Materials*, 137, 456-463, 2006.

Mohapatra, M., Anand, S., Misha, B.K., Giles, E.D., Singh, P. Review of fluoride removal from drinking water. *Journal of Environmental Management*, 91, 67-77, 2009.

Organizacion Mundial de La Salud - OMS. Guia para la calidad del agua potable. Genebra, 2º edicion, 2005.

Pickering, W.F., Slavek, J., Waller, P. The effect of ion exchange on the solubility of fluoride compounds. *Water Air Soil Pollution*, 39(3-4), 323-336, 1988.

Pires, O.M.B. Fluorose dentária endêmica: revisão da literatura. *Unimontes Científica*, Montes Claros/MG, 2(2), 2001.

Reyes, M.J., Rios, M.S. Sorption behavior of fluoride ions from aqueous solutions by hydroxyapatite. *Journal of Hazardous Materials*, 180, 297-302, 2010.

Reinoso, F.R., Sabio, M.M. Textural and chemical characterization of microporous carbons. *Advances in Colloid and Interface Science*, 76-77, 271-294, 1998.

Ribeiro, M.V.; Rocha, S.D.F., Viana, P.R.M.; Mansur, M.B. Bone char: An alternative for removal of diverse organic and inorganic compounds from industrial wastewater. In: Amit Bhatnagar (org.). Application of Adsorbents for Water Pollution. Bentham Science Publishers. Chapter 17, 2011.

Rocha, S.D.F., Magalhães, F.S. e Guedes, T.S. Potencial de adsorção de metais pesados por carvão de ossos bovinos. In: Anais do XXI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Natal/RN, 2005.

Sahu, N.K., Karim, M.A. Fluoride incidence in natural waters in Amreli district Gujarat. *Journal of Geological Society of India* 33(5), 450-456, 1989.



San Miguel, G., Lambert, S.D., Graham, N.J.D. A practical review of the performance of organic and inorganic adsorbents for the treatment of contaminated waters. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 81(10), 1685-1696, 2006.

Saxena, V.K., Ahmed, S. Dissolution of fluoride in groundwater: a water-rock interaction study. *Environmental Geology*, 40, 1084-1087, 2001.

Saxena, V.K., Ahmed, S. Inferring the chemical parameters for the dissolution of fluoride in groundwater. *Environmental Geology*, 43, 731-736, 2003.

Takeno, N. Atlas of Eh-pH diagram. Geological Survey of Japan, Open File, Report n°. 419, 2005.

União Internacional de Química Pura e Aplicada – IUPAC. Reporting physisorption data for gas/solid systems, 54, 2201-2218, 1982.

Velasquez, L.N.M., Fantinel, L.M., Ferreira, L.S.F., Castillo, L.S., Uhlein, A., Vargas, A.M.D. e Aranha, P.R.A. Fluorose dentária e anomalias de flúor na água subterrânea no município de São Francisco, Minas Gerais, Brasil, *Geologia Médica*, 1, 110-117, 2005.

Ying, C.; Aroua, M.K., Daud, W.M.A.W. Review of modification on activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions. *Separation and Purification Technology*, 52, 403-415, 2007.

Wilson, J.A.; Pulford, I.D.; Thomas, S. Sorption of Cu and Zn by bone charcoal. *Environment Geochemistry and Health*, 2003, 25, 51-56.

## CAPÍTULO 4 - CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, MINERALÓGICA E MORFOLOGIA DO CARVÃO DE OSSO BOVINO

### 4.1-Introdução

Os carvões ativados são preparados a partir de variados materiais e utilizados em diversas aplicações industriais e ambientais. Os materiais com alto teor de carbono e com algumas substâncias inorgânicas como madeira, casca de frutas, turfa, lignita, xisto betuminoso e coque de petróleo são utilizados para a produção de carvão ativado. Algumas propriedades são importantes na seleção da matéria-prima, dentre estas o baixo teor de matéria orgânica, custo e facilidade de ativação. A área superficial e a porosidade são as principais características físicas dos carvões ativados e dependem da preparação da matéria-prima e do processo de ativação utilizado na produção (Rodriguez-Reinoso, 1997).

O carvão de osso é um material carbonoso onde se distribui uma estrutura porosa de hidroxiapatita ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  ou HAP), sendo conhecido também por outras denominações como carvão de osso, carvão negro ou pigmento preto. O número de identificação CAS (Chemical Abstract) para o carvão de osso é 98615-67-9. A produção do carvão de osso pode ser feita através de dois processos distintos quanto à presença de ar no sistema: calcinação e pirólise. Na calcinação, o osso é ativado em suprimento contínuo de oxigênio do ar atmosférico. Já durante a pirólise tem-se a ausência de oxigênio no sistema. A calcinação é conduzida em atmosfera limitada de ar atmosférico, em temperaturas de 500 a 800°C, o produto é denominado carvão de osso com cerca de 10% de carbono e esta característica distingue dos demais tipos de carvão convencionais que são constituídos apenas de carbono orgânico.

Aproximadamente 70 a 75% do carvão de osso é hidroxiapatita ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ), o principal constituinte inorgânico dos ossos de animais, além de pequenas quantidades de calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) devido à presença de  $\text{CO}_2$  no forno durante o processo de produção. O carbonato presente confere características alcalinas e de tampão ao carvão de osso, o que é interessante em tratamento de efluentes. Apesar do uso deste material no refino de açúcar como agente de descoloração ser conhecido há mais de um século (Bennett e Abram, 1967), a sua utilização como adsorvente para diversos poluentes tem sido o foco

de muitos estudos na atualidade (Dabhi *et al.*, 1999; Chueng *et al.*, 2000, 2004; Wilson *et al.*, 2003; Choy *et al.*, 2005; Rocha *et al.*, 2005).

O trabalho de Bhargave e Killedar (1997) relata o uso do carvão de osso para a remoção de flúor na estação de tratamento de água de Dakota do Sul nos Estados Unidos, que operou de 1948 a 1971, e utilizava uma fonte de captação de água subterrânea. Recentemente, o carvão de osso foi estudado para remover antimônio e radioisótopos de európio de resíduos radioativos (Raouf e Daifullah, 1997), urânio (Fuller *et al.*, 2003) e íons de cromo hexavalente de águas residuais (Dahbi *et al.*, 1999; Wilson *et al.*, 2001). Embora o uso de carvão de osso para remover íons metálicos de efluentes ainda estar em fase de investigação, o potencial de uso industrial de carvão de osso em sistemas de tratamento de águas residuais apontam boas perspectivas, com o avanço das pesquisas sobre a etapa de regeneração e eliminação dos resíduos sólidos produzidos nestes processos citados anteriormente.

Ossos mais duros, tais como o fêmur do boi, são geralmente utilizados na produção do carvão de ossos. O processo produtivo consiste na coleta, secagem, limpeza, trituração e calcinação em um forno com ajuste do suprimento de ar, em temperaturas que variam de 500-800°C. A quantidade de oxigênio é um parâmetro importante no controle de qualidade do produto final. A origem do osso afeta a estrutura porosa e a resistência mecânica do produto. Posteriormente o carvão é classificado por tamanho e comercializado em dois tamanhos distintos: granular e fino.

#### **4.2- Metodologia**

Neste trabalho são apresentadas as principais características do carvão de osso granular (Figura 4.1), fornecido pela Bonechar Carvão Ativado do Brasil Ltda, localizada em Maringá/PR. A amostra granular foi recebida em sacos de 25 kg. Inicialmente foi homogeneizada e quarteada em alíquotas de 500 gramas através de divisor de rifles. Em seguida, o sólido foi lavado com água destilada, onde o carvão foi colocado em um tabuleiro, na razão de 2 litros de água para cada 500 gramas de carvão visando-se a retirada dos finos aderidos à superfície do carvão. O procedimento foi repetido 4 vezes para cada alíquota do material e os finos foram descartados. A seguir o carvão foi seco em estufa a 120°C por 2 horas. As amostras lavadas e secas foram amostradas por

quarteamento em alíquotas de 50 gramas para as etapas seguintes de caracterização e ensaios de adsorção/dessorção, sendo armazenadas em dessecador.

O carvão de osso foi caracterizado com relação à sua composição química por FRX (Fluorescência de Raios-X) através da fusão do carvão com tetraborato de lítio e alumínio em cadinho de platina (Philips PANalytical), quanto à sua composição química elementar em CHN (Analisador CHN Perkin-Elmer), densidade real através de picnometria de gás Hélio (SPY Quantachrome Stereopycnometer 3), morfologia (Microscópio Eletrônico de Varredura, JEOL, modelo 6360LV acoplado a um Espectrômetro Dispersivo em Comprimento de Onda-EDS), presença de fases cristalinas por difração de raios X (X-Ray Philips PW1710 PANalytical Diffractometer), área superficial específica e porosidade pelo método de multipontos por BET (Quantachrome Nova 1200), potencial zeta para avaliação da carga de superfície do material (Zetameter 3.0). A análise termogravimétrica foi realizada em atmosfera de ar e taxa de aquecimento de 10°C/min (Shimadzu TGA 50). Os grupos de superfície foram determinados por espectrometria na região do infravermelho (Perkin Elmer FTIR 1760X) usando um disco de KBr anidro.

A massa específica do carvão foi determinada através de picnômetro a gás Hélio. Já a densidade aparente do carvão de osso foi medida, utilizando um béquer de 200mL, preenchendo-o com carvão até o volume de 100mL e determinando-se a massa em uma balança analítica, após a descontar-se o peso do béquer. Após a retirada dos finos, a amostra foi submetida à análise granulométrica a seco em peneirador vibratório suspenso utilizando-se peneiras da Série Tyler de 20cm de diâmetro e 7cm de altura durante 15 minutos. A série de peneiras usadas foi de 212µm até 38µm de abertura.

### **4.3- Resultados**

Na Tabela 4.1 é apresentada a composição química do carvão de osso obtida por FRX, onde os principais elementos são o cálcio e fósforo, um resultado coerente com a origem do material. A análise elementar (CHN) indicou 12,92% de C, 0,37% de H e 1,12% de N. A perda por calcinação determinada, 19,84%, é explicada pela presença de carbono orgânico e carbonatos no carvão. A fase mineralógica portadora de fósforo identificada através da análise de difração de raios-X (Figura 4.2) é a hidroxiapatita ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ). Pequenas quantidades de calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) foram também

identificadas pela difração de raios X (pico principal em 3,099882 Å) e também pela análise termogravimétrica (Figura 4.3).

Na análise por TGA, a perda de CO<sub>2</sub> para calcita começa em 675°C e a desgaseificação é completa em 900°C (Todor, 1976), o que explica o comportamento mostrado na Figura 4.3. A partir dos dados mostrados na análise de TGA, um conteúdo aproximado de 2,5% de carbonato foi determinado no carvão de osso. O conteúdo de carbonato pode variar dependendo da atmosfera oxidante no forno durante a produção do carvão. As propriedades medidas nestas análises são coerentes com a matéria-prima do osso e também com dados da literatura (Wilson *et al.*, 2003).

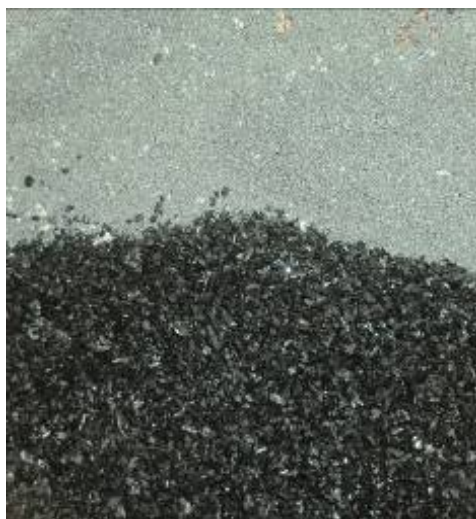


Figura 4.1: Carvão fino e granular obtido por calcinação de ossos bovinos a 800°C.

Na caracterização foi determinada uma massa específica de 1,3g/cm<sup>3</sup> e uma densidade aparente de 0,63g/cm<sup>3</sup> para o carvão granular. Na figura 4.4 é apresentado o espectro de FTIR do carvão de osso, onde as principais bandas observadas são usuais para a estrutura do osso (Purevsuren *et al.*, 2004), o grupo fosfato apresenta bandas do grupo carbonato (1463, 875 cm<sup>-1</sup>) e as bandas localizadas em 1037, 603 e 565 cm<sup>-1</sup> são devido à absorção pelo grupo fosfato (Farmer, 1974; Nakamoto, 1977). Bandas associadas à água adsorvida no disco KBr utilizada para preparar a amostra são identificadas em 3426 e 1630 cm<sup>-1</sup>.

Tabela 4.1: Composição química por FRX do carvão de osso bovino granular

Componente	Peso (%)	Componente	Peso (%)
CaO	43.50	TiO <sub>2</sub>	0.05
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	33.59	Na <sub>2</sub> O	0.92
S	0.08	K <sub>2</sub> O	0.05
SiO <sub>2</sub>	0.62	MnO	0.01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.27	Perda por Calcinação	19.84
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.37		
MgO	0.69	Total	100.00

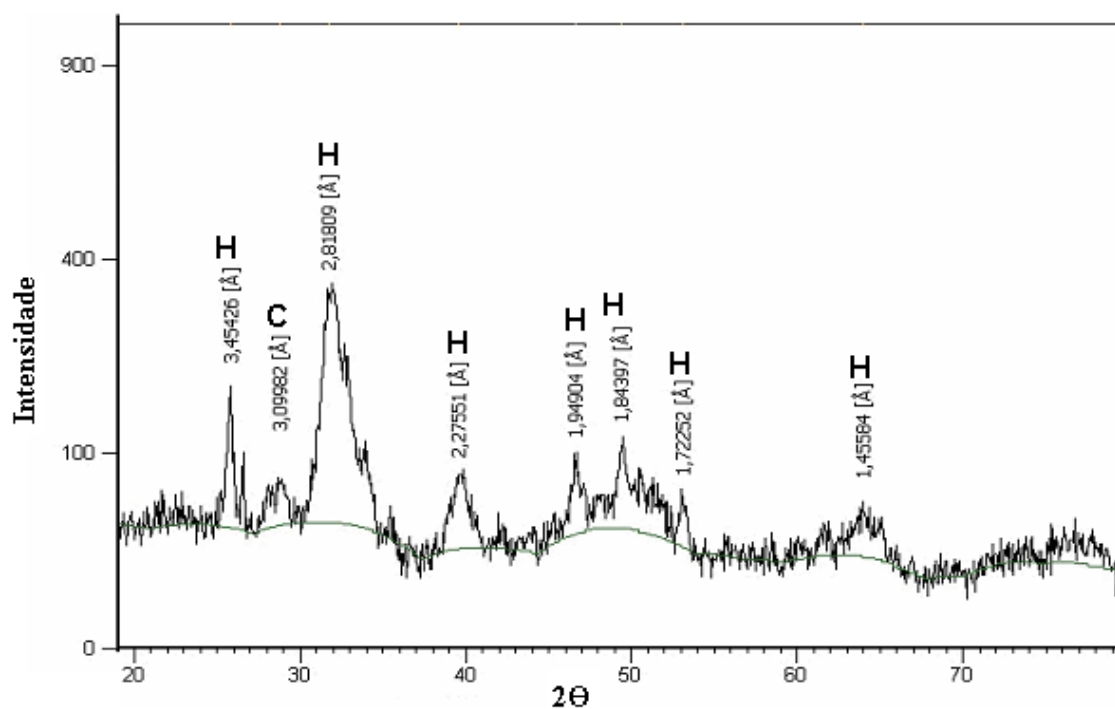


Figura 4.2: Difratograma do carvão de osso granular  
H = hidroxiapatita ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) e C = calcita ( $\text{CaCO}_3$ )

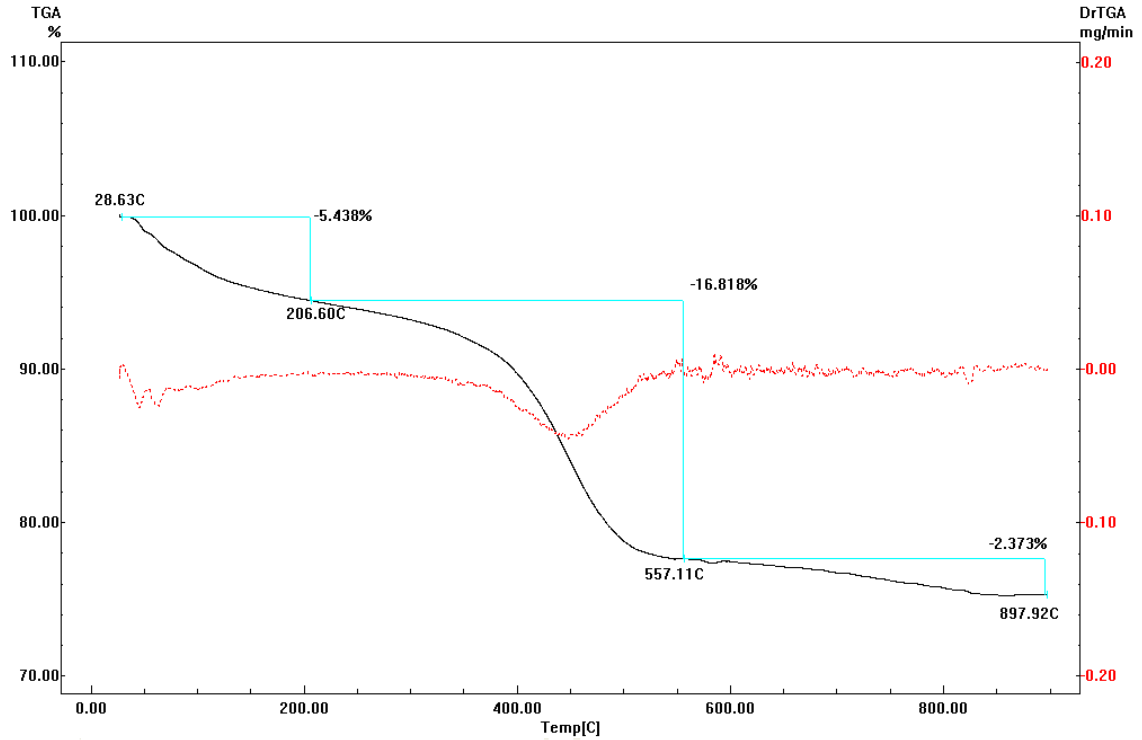


Figura 4.3: Termograma do carvão de osso em atmosfera de ar comprimido

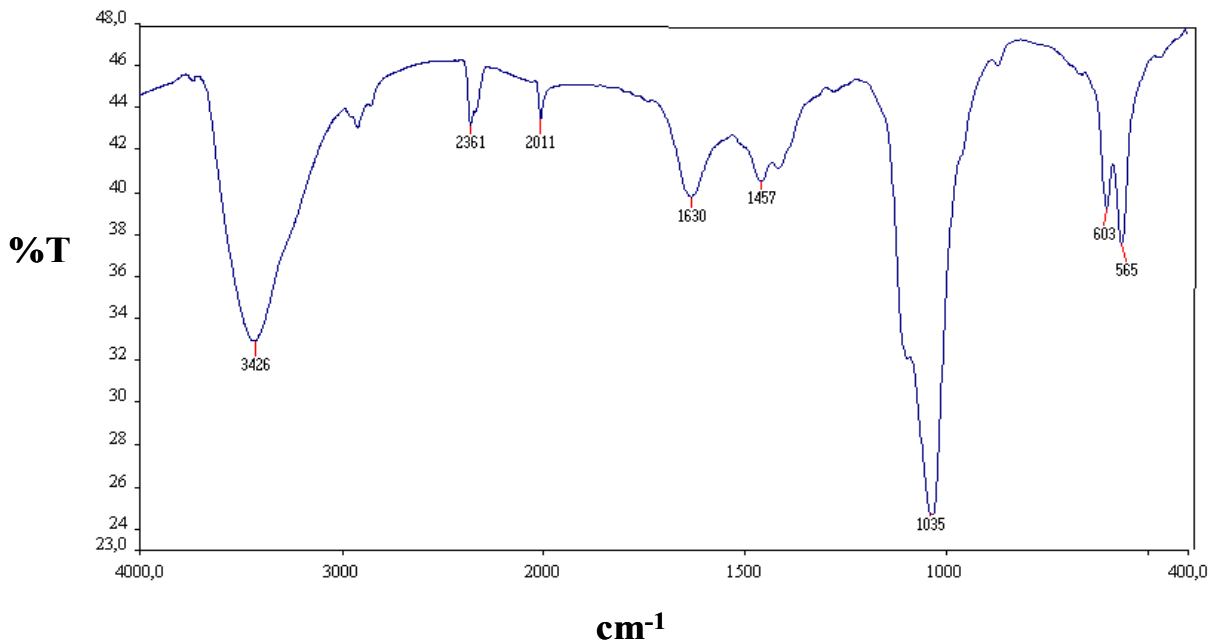


Figura 4.4: Espectro de FTIR do carvão de osso em pastilha de KBr

As bandas de vibrações na região de 500 a 750  $\text{cm}^{-1}$  são características da associação do grupo hidroxila com o fosfato na ausência de flúor (Framer, 1974; Nakamoto, 1977), o que confirma a presença de hidroxiapatita como fase majoritária no carvão de osso

bovino e em menor proporção a calcita. As bandas em 871 e 1457  $\text{cm}^{-1}$  referentes ao grupo carbonato são devido a ligações estruturais da molécula de hidroxiapatita (ligação entre o Ca e  $\text{CO}_3$ ), pois as mesmas são confirmadas na difração de raios-X com o pico em 3,09982°A referente ao mineral calcita, logo a fase majoritária presente no carvão é de fórmula  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_3(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_2$ .

A morfologia do carvão de osso foi investigada através de microscopia eletrônica de varredura (MeV) acoplada a espectrometria dispersiva em comprimento de onda (EDS). Os resultados indicaram alta porosidade, irregularidade da superfície e partículas finas de carbono ligadas à superfície, apesar da lavagem prévia com água destilada para a retirada dos finos. A identificação das espécies químicas sobre a superfície do carvão por um espectrômetro dispersivo em comprimento de onda (EDS) evidenciou elevados teores de cálcio e fósforo, como esperado devido à fase majoritária ser a hidroxiapatita. Os resultados observados estão de acordo com a matéria-prima do carvão de osso e também com os dados apresentados na literatura (Wilson *et al.*, 2003; San Miguel *et al.*, 2006) e são apresentados nas figuras 4.5, 4.6, 4.7, 4.8 e 4.9.

A área superficial específica e a porosidade do carvão foram obtidas pelo método de múltiplos pontos da metodologia BET, na faixa de pressão de  $\text{N}_2$  entre 0,05 e 0,30  $p/p_0$ . A temperatura de realização da análise foi de 60°C, para evitar degradação dos grupos superficiais do carvão de osso. Os resultados indicaram uma ASE (área superficial específica) de 119 $\text{m}^2/\text{g}$ . Os poros do carvão apresentaram volume de 0,273 $\text{cm}^3/\text{g}$  e diâmetro médio de 18406 Å, que estão na faixa de macroporos segundo a classificação da IUPAC. A alta porosidade é uma das características mais desejáveis para a aplicação deste material em ensaios de adsorção no tratamento de efluentes.



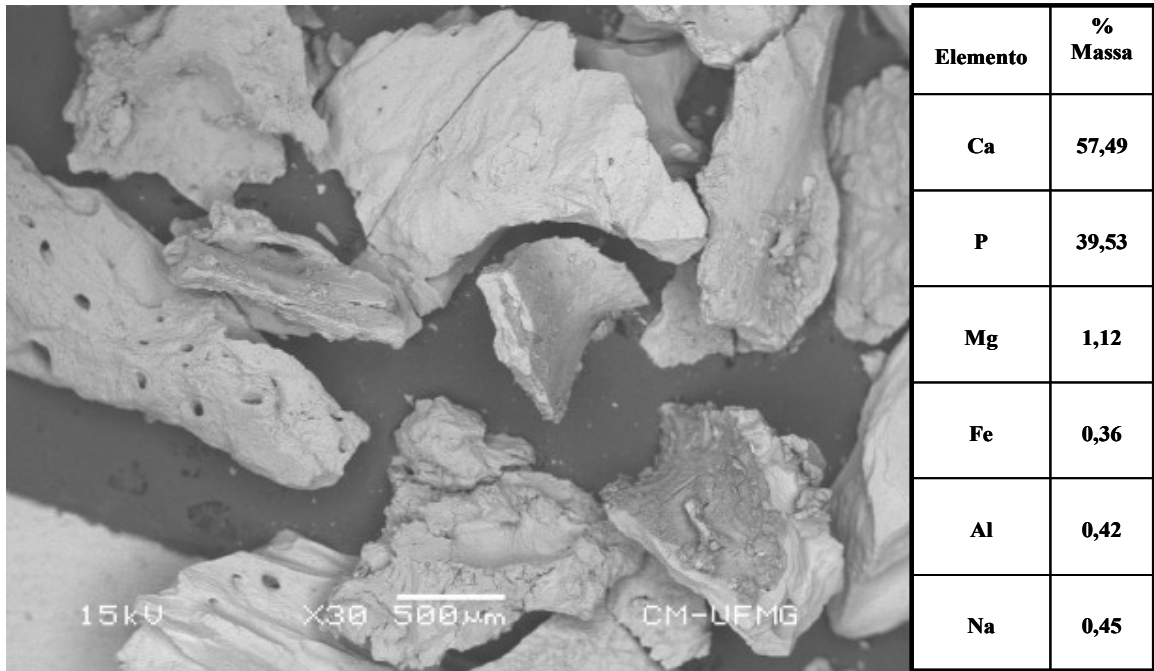


Figura 4.5: Microfotografia obtida por imagens de elétrons retroespalhados com aumento de 30 vezes do carvão de osso granular mostrando detalhes de superfície e análise *standardless* por EDS

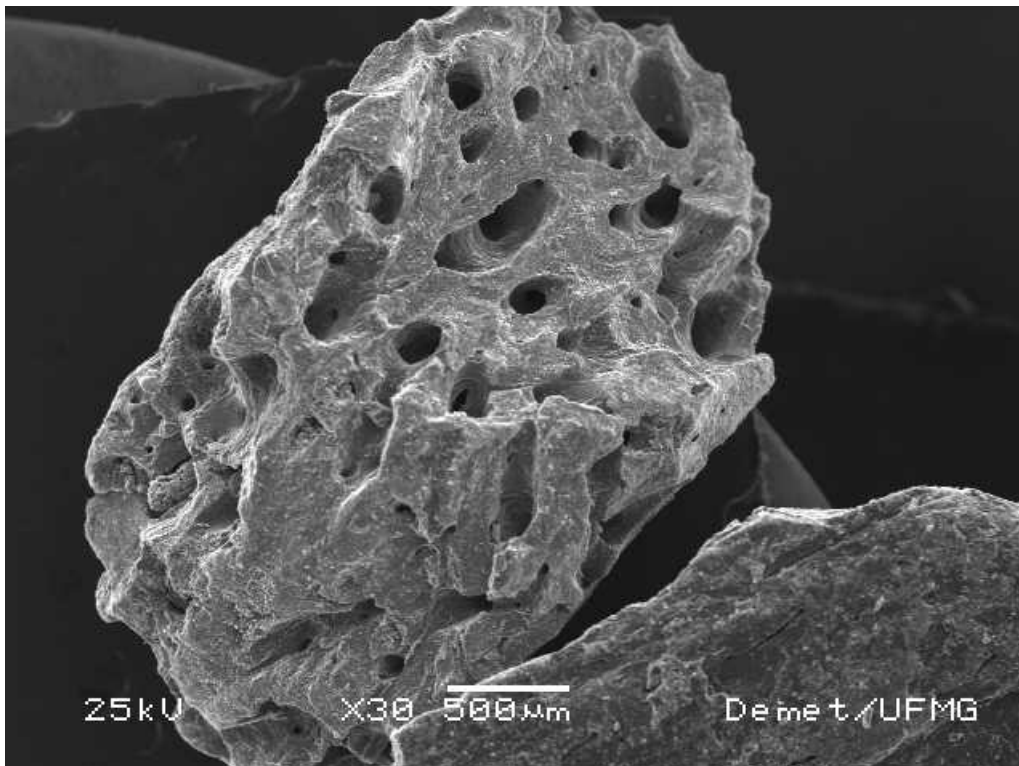


Figura 4.6: Microfotografia obtida por imagens de elétrons retroespalhados com aumento de 30 vezes do carvão de osso granular mostrando detalhes de porosidade



Figura 4.7: Microfotografia obtida por imagens de elétrons retroespalhados com aumento de 70 vezes do carvão de osso granular mostrando detalhes de porosidade

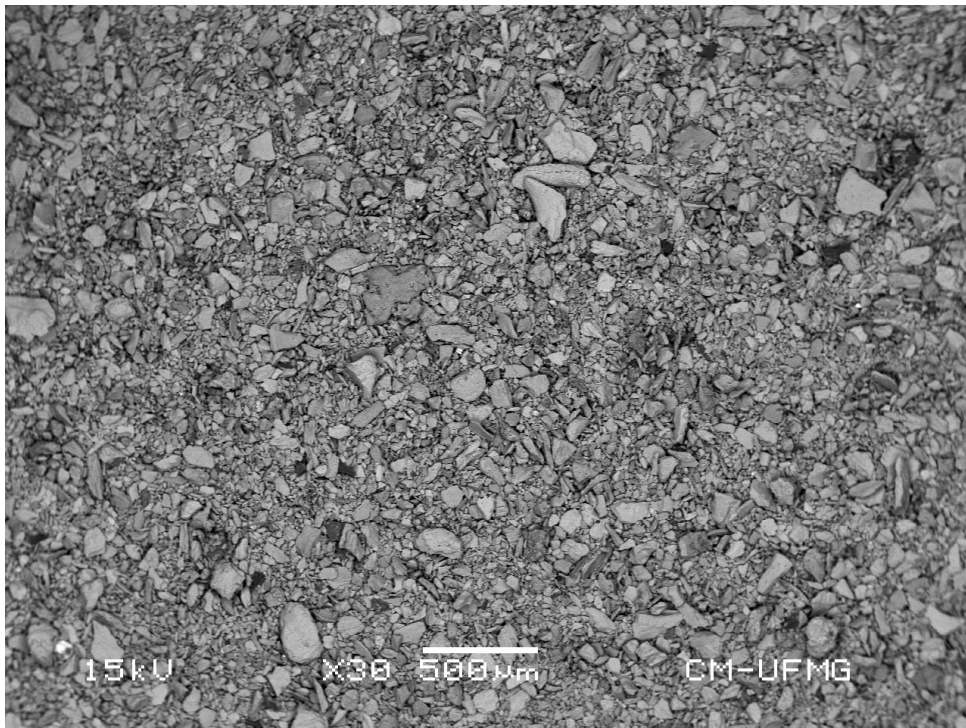


Figura 4.8: Microfotografia obtida por imagens de elétrons retroespalhados com aumento de 30 vezes do carvão de osso fino

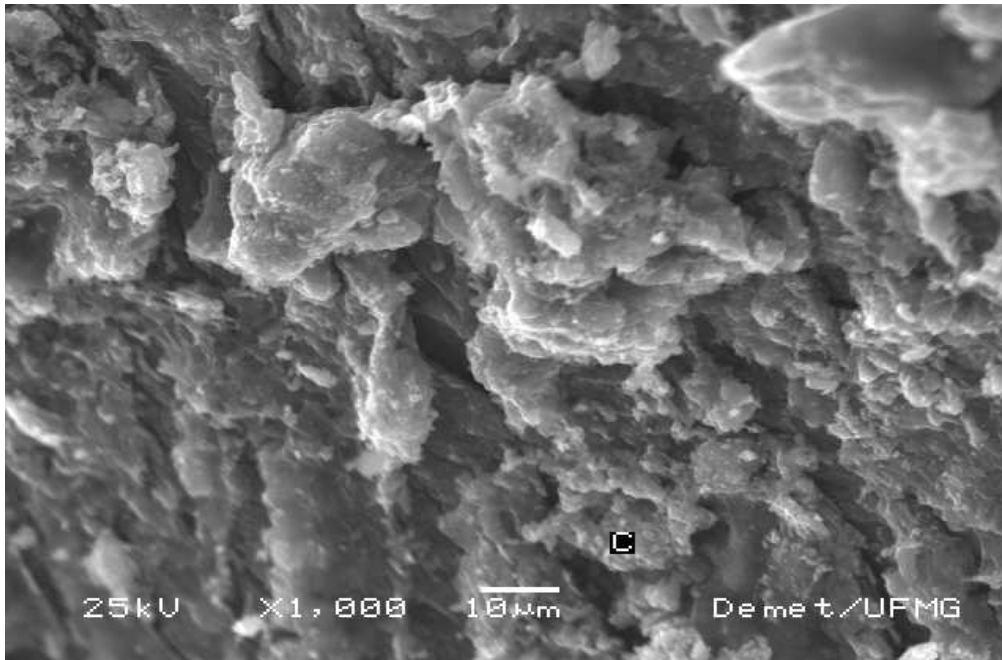


Figura 4.9: Microfotografia obtida por imagens de elétrons secundários ilustrando detalhes da superfície do carvão de osso granular com aumento de 1000 vezes

O  $d_{50}$  obtido através da curva de peneiramento a seco foi aproximadamente igual a  $700\mu\text{m}$  para o carvão granular e  $53,26\mu\text{m}$  para o pulverizado. A curva de distribuição granulométrica para a amostra granular está apresentada na figura 4.10:

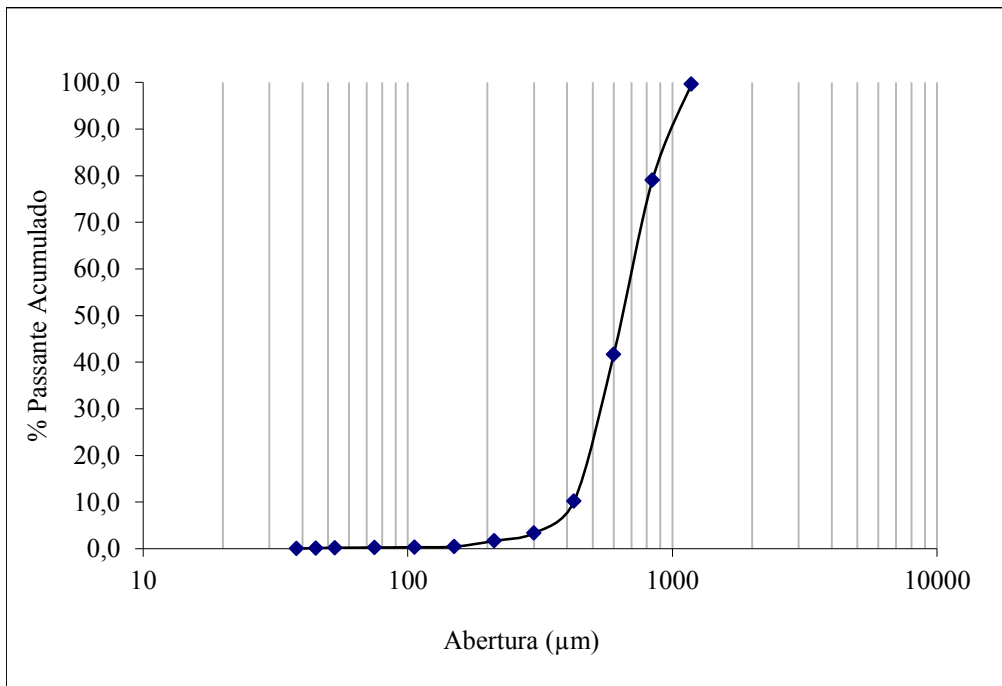


Figura 4.10: Curva de distribuição de tamanho do carvão granular através de peneiramento a seco

Para compreensão do mecanismo de remoção do flúor em solução aquosa, o potencial zeta do carvão de osso foi medido em pH acima de 5 (Figura 4.11), para evitar a dissolução dos carbonatos presentes no carvão de osso em soluções ácidas. Devido à característica da superfície do carvão de osso, similar à superfície da hidroxiapatita, entende-se porque a remoção de cátions é favorecida pelo mecanismo eletrostático. Portanto, a adsorção de espécies aniônicas deve ocorrer por uma adsorção específica, ou seja, mecanismos outros que não o eletrostático, tais como formação de compostos na superfície do carvão, troca iônica, dentre outros.

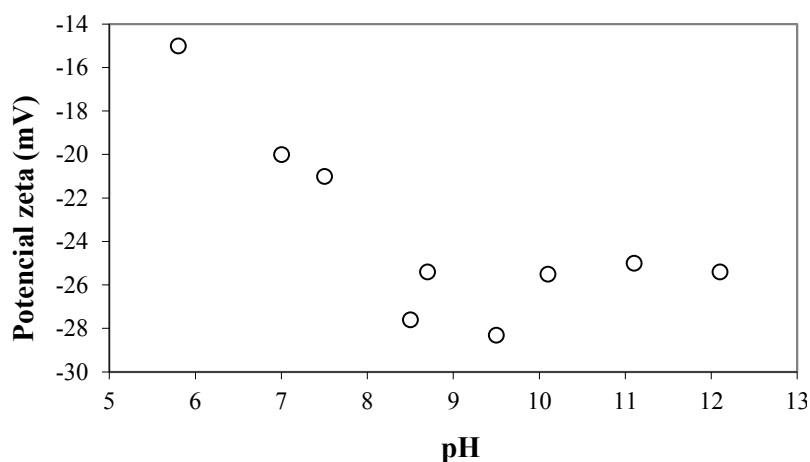


Figura 4.11: Potencial zeta do carvão de osso medida em solução de  $\text{NaNO}_3$  0,001mol/L a 25°C

#### 4.4-Referências Bibliográficas:

Bennett, M.C.; Abram, J.C. Adsorption from solution on the carbon and hydroxyapatite components of bone char. *Journal of Colloid and Interface Science*, 23, 513-521, 1967.

Bhargave, D.S.; Killedar, D.J. Relationship in fluoride adsorption on fish-bone charcoal. *Indian Journal of Engineering Materials Science*, 2, 157-162, 1995.

Cheung, C.W.; McKay, G.; Porter, J. F. Sorption kinetics for the removal of copper and zinc from effluents using bonechar. *Separation and Purification and Technology*, 19, 55-64, 2000.

Cheung, C.W.; Choy, K.K.H.; Ko, D.C.K.; McKay, G.; Porter, J. F. Sorption equilibria of metal ions on bone char. *Chemosphere*, 54(3), 273-281, 2004.

Choy, K.K.H.; McKay, G. Sorption of cadmium, copper, and zinc ions onto bone char using Crank diffusion model. *Chemosphere*, 60(8), 1141-1150, 2005.

Dahbi, S., Azzi, M., De la Guardia, M. Removal of hexavalent chromium from wastewaters by bone charcoal. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 363, 404–407, 1999.

Farmer, V.C. *The Infrared Spectra of Minerals*, Mineralogical Society, London, 1974.

Fuller, C.C., Bargar, J.R., Davis, J.A., Molecular-scale characterization of uranium sorption by bone apatite materials for a permeable reactive barrier demonstration. *Environmental Science and Technology*, 37, 4642-4649, 2003.

Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, New York, 1977.

Purevsuren, B., Avid, B., Narangerel, J., Gerelmaa, T., Davaajav, Y. Investigation on the pyrolysis products from animal bone. *Journal of Materials Science*, 9(2): 737–740, 2004.

Raouf, M.W.A., Daifullah, A.A.M. Potential use of bone charcoal in the removal of antimony and europium radioisotopes from radioactive wastes, *Adsorption Science and Technology*, 15, 559–569, 1997.

Ribeiro, M.V., Rocha, S.D.F., Mansur, M.B., Viana, P.R.M. Bonechar: An alternative for removal of diverse organic and inorganic compounds from industrial wastewater. In: Amit Bhatnagar (org.). Application of Adsorbents for Water Pollution Control. Bentham Science Publishers. Chapter 17, 2011.

Rocha, S.D.F, Guedes, T.S., Magalhães, F.S.. Potencial de adsorção de metais pesados por carvão de ossos bovinos. In: XXI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Natal-RN, Brasil, 2005.

Rodriguez-Reinoso, F. Activated carbon: structure, characterization, preparation and applications. In: Marsh, H., Heintz, E.A., Rodriguez-Reinoso, F. (eds.). Introduction to Carbon Technologies. Chapter 2, 1997.

Todor, D.N., Thermal analysis of minerals, Abacus Press, England, 256 pags, 1976.

Wilson, J.A.; Pulford, I.D.; Thomas, S. Sorption of Cu and Zn by bone charcoal. *Environment Geochemistry and Health*, 25, 51-56, 2003.

## **CAPÍTULO 5 - CINÉTICA E MECANISMO DA REMOÇÃO DE FLÚOR POR CARVÃO DE OSSO BOVINO**

### **5.1-Introdução**

A concentração de flúor é um fator importante na avaliação da qualidade da água destinada a consumo humano. Dependendo do nível, a ingestão da água com fluoreto pode ser benéfica ou prejudicial para a saúde humana. Conforme já mencionado anteriormente a Organização Mundial da Saúde recomenda uma concentração de fluoreto de 1,5mg/L em água para abastecimento público, a ingestão de água com teor acima do recomendado não protege as cavidades dentárias. Pelo contrário, uma ingestão prolongada pode causar fluorose dental se a concentração atingir 2mg/L e também a fluorose esquelética se a concentração exceder 6mg/L (Medellin-Castillo *et al.*, 2007).

Vários métodos têm sido estudados na remoção do excesso de fluoreto em água de abastecimento. Os métodos de tratamento mais comuns incluem a precipitação química com sais de cálcio e alumínio, troca iônica através de resinas poliméricas, adsorção em alumina ativada, osmose reversa e eletrodialise. Segundo Medellin-Castillo *et al.* (2007), a adsorção em alumina ativada é o método mais promissor para remoção de fluoretos porque apresenta alta seletividade em solução aquosa.

A defluoretação de águas e efluentes industriais sempre foi um assunto de interesse, mas recentemente tem sido estudada devido à necessidade de aproveitamento de águas subterrâneas enriquecidas em fluoreto (Leyva-Ramos *et al.*, 2010; Reyes e Rios, 2010; Mohapatra *et al.*, 2009; Gao *et al.*, 2009; Medellín-Castillo *et al.*, 2007; Abe *et al.*, 2004; Albertus *et al.*, 2000). Em se tratando de adsorção, vários materiais de baixo custo têm sido testados para remover fluoreto de água de abastecimento, dentre estes se destacam a bentonita, caolinita, argila, hidroxiapatita, fluorita, quartzo, montmorilonita. Novos adsorventes para íons fluoreto têm sido preparados impregnando-se alumina com resinas quelantes, gelatinas reticuladas, sílica-gel e terras raras. Recentemente a alumina amorfa suportada por nanotubos de carbono, fibras poliméricas e óxidos hidratados de alumínio e ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) tem sido usados para a remoção de fluoreto de água de abastecimentos e também de efluentes. Os resultados para todos estes adsorventes têm apresentado capacidades promissoras para remoção do fluoreto em

água de abastecimentos, mas a aplicação ainda é impedida por razões econômicas (Medellin-Castillo *et al.*, 2007).

O uso do carvão de osso em estudos de defluoretação de água para abastecimento público é investigado desde 1953. No entanto, a aplicação do carvão de osso produzido no passado não foi implementada devido à problemas tais como o sabor desagradável, cheiro e cor amarelada da água tratada. Estes problemas decorrem da presença de matéria orgânica existente no carvão de osso produzido em temperaturas de calcinação inferiores a 500°C. A capacidade de adsorção do carvão de osso para aplicação em defluoretação de água para abastecimento depende da temperatura e do tempo de carbonização. Segundo Leyva-Ramos *et al.* (2010), para a remoção de fluoretos, o carvão deve ser produzido a temperatura de 550°C e um tempo de carbonização de 4 horas. Entretanto, como observado na literatura, carvões obtidos em temperaturas mais elevadas têm sido usados.

Albertus *et al.* (2000) avaliaram a remoção de flúor da água utilizando seis marcas diferentes de carvão de osso. A capacidade de remoção de fluoreto foi determinada utilizando-se solução de 10mg/L de fluoreto, em batelada, e em tempo de contato de 6 horas. As capacidades de remoção variaram de 0,6 a 1,1mg/g. O desempenho do carvão de osso em sistema semi-contínuo (coluna) foi também avaliado e após um período de remoção total do flúor ocorreu a ruptura do leito. Para a continuidade do processo, o carvão de osso requer uma posterior regeneração ou substituição por carvão novo.

Materiais carbonosos comerciais incluindo seis tipos de carvões ativados, incluindo o carvão de osso, foram testados como removedores de flúor por Abe *et al.* (2004). Os autores observaram que a capacidade de adsorção do íon fluoreto por carvão do osso foi a maior de todos os materiais carbonosos avaliados. O efeito do pH sobre a remoção de flúor pelo carvão de osso foi estudado. A quantidade de íons fluoreto adsorvidos aumentou com o decréscimo do pH na faixa avaliada (4,6-9,2). Observou-se que a presença de íons cloreto em solução favoreceu a remoção de flúor.

Medellin-Castillo *et al.* (2007) estudaram o comportamento do carvão de osso conhecido como Fija Fluor, fabricado a partir de ossos bovinos pela APELSA, em Guadalajara (México) como adsorvente para o flúor a partir de soluções contendo entre



1 e 20 mg/L e utilizando relações sólido-líquido de 1-2% m/v. A capacidade máxima de adsorção ocorreu em pH=3. Essa capacidade de adsorção diminuiu cerca de 20 vezes com o aumento do pH na faixa de 3 a 12. Esse comportamento foi atribuído à repulsão eletrostática entre a superfície do carvão de osso e os íons de flúor em solução. A capacidade de adsorção não foi influenciada pela temperatura na faixa de 15 a 35°C. A comparação das capacidades de adsorção de adsorventes de flúor dentre vários trabalhos mostraram que a capacidade de adsorção do carvão de osso foi de 2,8 e 36 vezes maior do que a capacidade de adsorção de alumina ativada (Alcoa F-1) e de carvão ativado comercial (Filtrisorb F-400), respectivamente. Em ambos os casos a dessorção foi preliminarmente realizada com solução alcalina.

A etapa de adsorção é bem conhecida, porém o mecanismo de adsorção ainda merece esclarecimento. O trabalho de Gao *et al.* (2009) mostra claramente a boa capacidade da hidroxiapatita (HAP) precipitada na remoção de flúor a partir de soluções aquosas. Obteve-se uma capacidade de adsorção de 4,475mgF/g HAP em pH=5,0 de acordo com modelo de Langmuir. A cinética da reação seguiu o modelo de Lagergen (pseudo-segunda ordem). Segundo este modelo, um aumento na concentração inicial de flúor na solução e no tempo de contato poderia resultar no aumento da capacidade de defluoretação da hidroxiapatita.

No entanto, uma quantidade mais elevada do adsorvente pode levar à diminuição da capacidade de defluoretação. Isto é típico para o sistema onde as reações de precipitação também desempenham um papel importante no mecanismo de remoção. O aumento da concentração dos reagentes provoca um aumento da supersaturação, que promove maiores taxas de remoção e capacidades de adsorção (mg/g). No entanto, a nucleação heterogênea é favorecida e os compostos são formados na superfície do carvão de osso. Posteriormente, a precipitação de fluoreto na superfície poderia bloquear a estrutura porosa do carvão de osso, causando uma diminuição na taxa de remoção de flúor.

O carvão ativado BONECHAR<sup>®</sup> utilizado neste estudo é produzido por carbonização de “ossos duros” de origem bovina, em temperatura de 700-750°C, por período mínimo de 8 horas, em atmosfera controlada de oxigênio. Assim, esta pesquisa apresenta os resultados obtidos na avaliação da capacidade deste material em remover o excesso de fluoreto presente na água através de ensaios de adsorção em batelada.

## **5.2-Metodologia**

### **5.2.1-Ensaio Cinéticos**

Os ensaios de adsorção foram realizados com a uma concentração de sólidos de 200g/L de carvão granular “in natura”, lavado com solução de HCL 0,1mol/L e fino. A concentração de fluoreto foi determinada através de metodologia recomendada pelo *Standards Methods for Examination Water and Wastewater* (APHA, 1995). Prepara-se 1L de solução 10mg/L de fluoreto através da diluição do padrão de 100mg/L de NaF. Nesta etapa pipeta-se 100mL do referido padrão, transfere-se para um balão de 1L e completa-se o volume com água destilada. A solução acima é transferida para um béquer de 500mL e mede-se o pH inicial. Com o sistema em agitação, adiciona-se o carvão e monitora-se o pH durante todo o ensaio. As amostras são coletadas nos seguintes tempos: 10, 20, 30, 60, 120, 180, 240, 300 e 360 minutos.

Nestes tempos pré-determinados, pipeta-se 20mL de amostra, filtra-se em papel faixa branca em béquer. A seguir retira-se 10mL da amostra filtrada e adiciona-se 10mL da solução TISAB II (solução de ajuste da força iônica do meio e tamponante em pH=5,5 para evitar interferência da hidroxila durante a medida do fluoreto) e sob agitação, mede-se o potencial (mV) do fluoreto em solução através de um eletrodo de íon específico marca Orion. A partir de uma curva de calibração construída previamente, a concentração de flúor é determinada. A curva de calibração foi preparada através da diluição do padrão de 10mg/L em água destilada. Os padrões utilizados foram de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 e 10mg/L, com o objetivo de obtenção de uma curva de maior confiabilidade analítica.

### **5.2.2-Lavagem Ácida do Carvão de Osso**

Em função da presença de calcita na constituição do adsorvente foi efetuada uma lavagem ácida para extrair os carbonatos e verificar o seu efeito sobre a adsorção do fluoreto. Pesou-se 20g de carvão granular “in natura” em balança analítica e adicionou-se em um béquer de 1000mL que continha 500mL de solução de HCL 0,1mol/L e manteve-se o sistema sob agitação durante 1 hora. Neste tempo, o pH foi monitorado com medidas de 30 em 30 minutos. Em seguida, o carvão foi lavado e filtrado 3 vezes com 1 litro de água destilada. Depois foi secado em estufa por 24 horas a 120°C. O teor

de carbonatos no carvão granular “in natura” e lavado foi avaliado em triplicata, com ensaios de perda por calcinação com cerca de 2g de amostra, em mufla nas temperaturas de 500 e 1000°C.

### 5.3-Resultados

#### 5.3.1- Cinética de Remoção de Flúor

Diferenças na superfície do carvão de osso foram observadas quando esse material foi submetido à lavagem ácida. Observa-se que os finos foram removidos e também que a rugosidade superficial foi reduzida (Figura 5.1). A tabela 5.1 apresenta os valores de pH obtidos durante a lavagem do carvão. A variação de massa de 4,75% de carvão corresponde à solubilização do carbonato e possivelmente de pequena parte da hidroxiapatita. A 500°C o carvão de osso deve perder a água e somente o carbono orgânico, conforme já apresentado na análise termogravimétrica (Capítulo 4, Figura 4.3). O carbonato só é oxidado em temperaturas superiores a 900°C (Todor, 1976). Assim, verifica-se que não houve nenhuma alteração da estrutura carbonosa com a lavagem ácida e somente a remoção dos carbonatos. Detalhes da superfície do carvão são apresentados nas figuras 5.2 e 5.3. A estrutura fibrosa é observada, bem como o efeito da lavagem com ácido, na remoção da superfície do carvão das partículas finas.

Tabela 5.1-Variação do pH da solução de HCL 0,1mol/L durante a lavagem do carvão de osso e perda por calcinação antes e após a lavagem

<b>pH</b>	
pH inicial (solução de HCL 0,1 mol/L)	1,39
pH da solução em contato com o carvão após 30 minutos	3,55
pH da solução em contato com o carvão após 60 minutos	4,11
<b>Variação da massa</b>	
Massa inicial (g)	20,0012
Massa final (g)	19,0512
Perda de massa (%)	4,75
Perda por calcinação a 500 <sup>0</sup> C (%) (antes da lavagem)	19,84
Perda por calcinação a 500 <sup>0</sup> C (%) (após a lavagem)	20,20

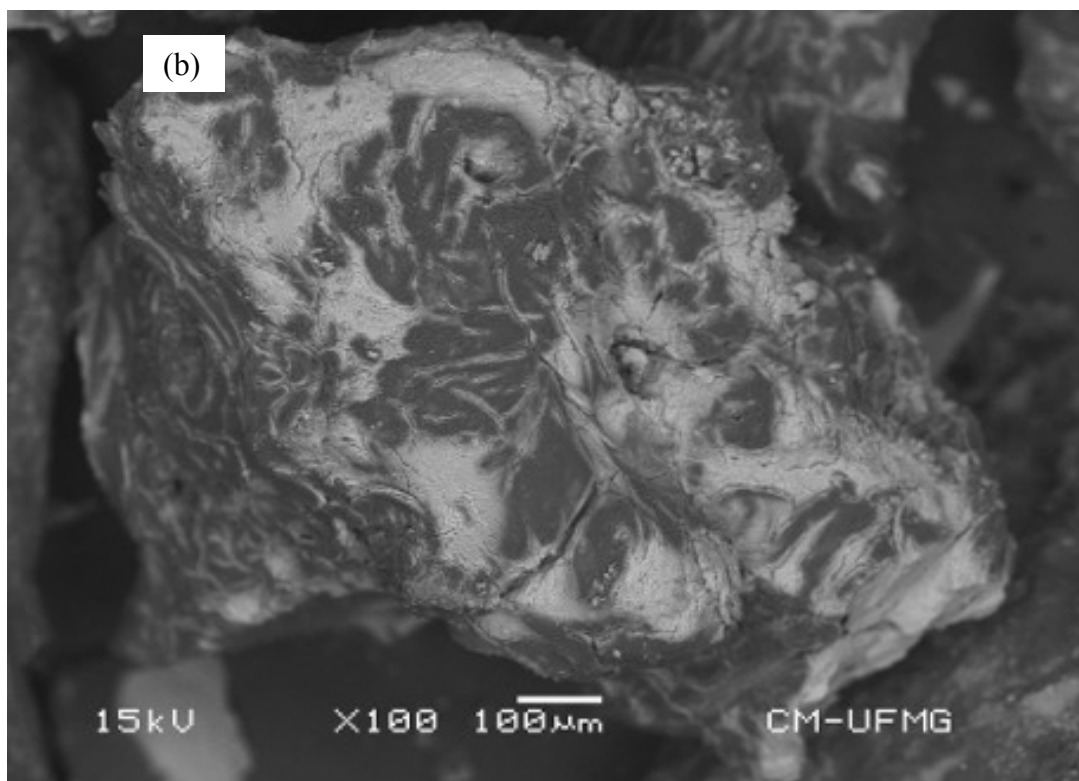
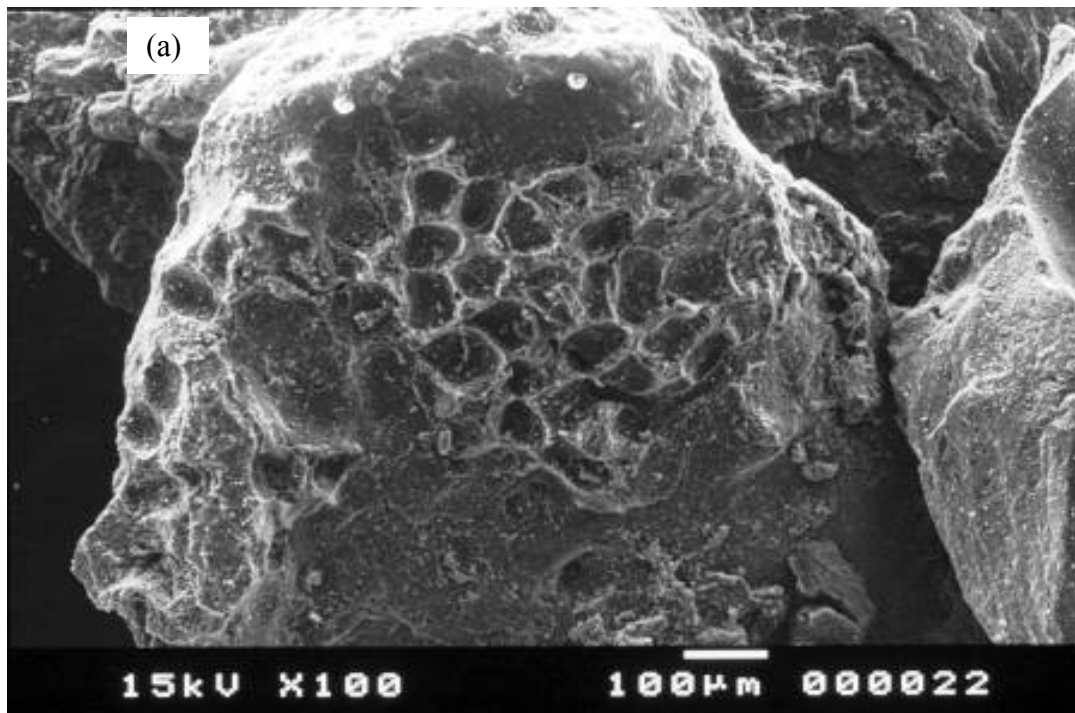


Figura 5.1: Microfotografia obtida por imagem de elétrons retroespalhados do carvão de osso antes (a) e após (b) lavagem com solução de HCL 0,1mol/L

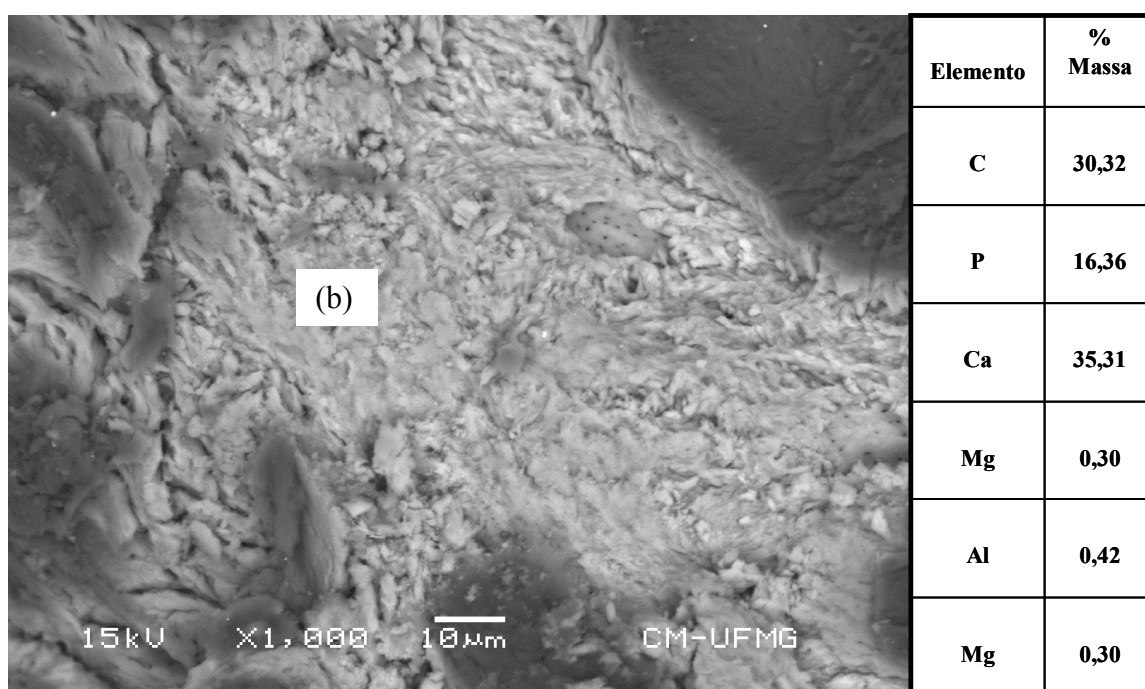
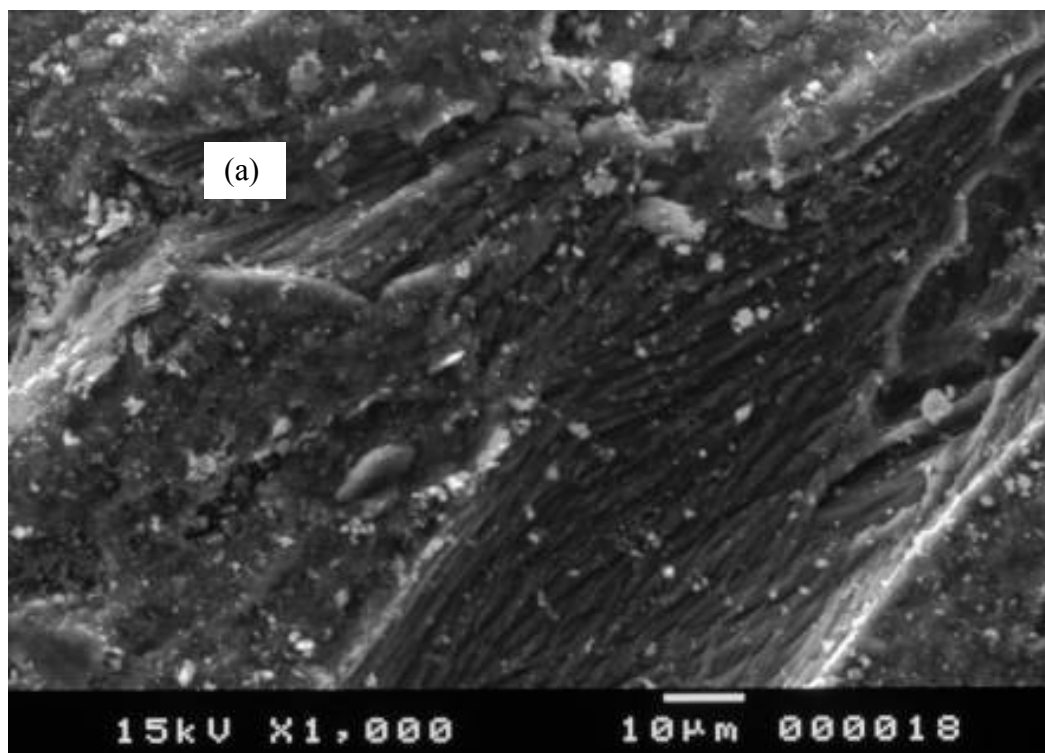


Figura 5.2: Microfotografia obtida por imagem de elétrons retroespalhados do carvão de osso in “natura” (a) e após lavagem com solução de HCL 0,1mol/L e análise *standardless* por EDS da região clara (b).

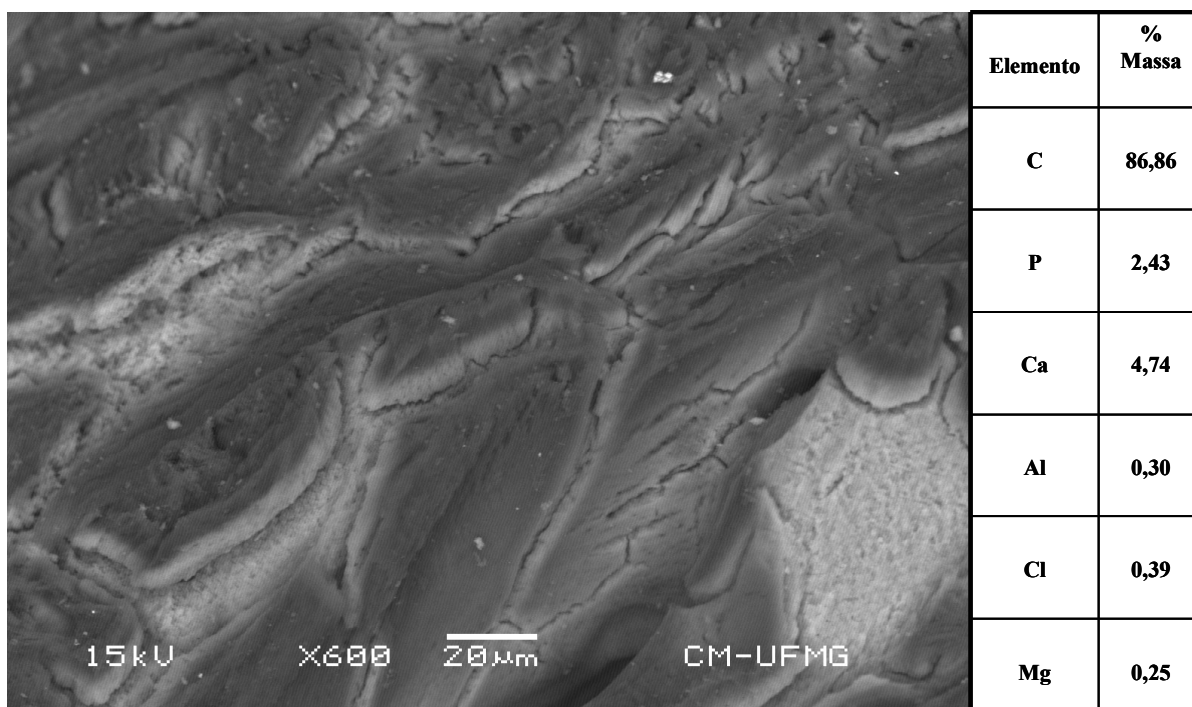


Figura 5.3: Microfotografia obtida por imagem de elétrons retroespalhados do carvão de osso após lavagem com solução de HCL 0,1mol/L e análise *standardless* por EDS da região escura

A remoção do fluoreto da solução pelo carvão de osso alcançou uma extensão de 87% para o carvão granular “in natura”, 88% para o fino e 94% para o lavado, em ensaios realizados nas seguintes condições: relação S/L de 0,2g de carvão para 100mL de solução de NaF 10mg/L; T=25°C; 130rpm (Figura 5.4). Os ensaios indicaram uma saturação do carvão granular “in natura” em 180 minutos (3 horas) e a uma concentração residual de 1,30mg/L de fluoreto foi determinada (Figura 5.5). O efeito da redução do tamanho de partícula do carvão, observado pela análise da Figura 5.5, é observado tanto na redução do tempo de equilíbrio (3h para 2h) quanto no aumento da quantidade de flúor removido. Os ensaios indicaram uma saturação do carvão fino em 120 minutos (2 horas) e a concentração final foi de 1,20mg/L. Isso pode ser explicado com base em uma maior área de contato entre os íons fluoreto e o sólido, característica típica de processos envolvendo reações químicas. A lavagem do carvão não afetou o tempo de equilíbrio da remoção de flúor pelo carvão de osso. Os ensaios indicaram uma saturação do carvão granular lavado também em 180 minutos (3 horas) e uma concentração final de fluoreto abaixo de 1,00mg/L (ponto inferior da curva de calibração utilizada no presente trabalho). Entretanto, a lavagem do carvão, ou seja, retirada do carbonato do carvão, propiciou uma elevação da capacidade de adsorção de fluoreto pelo carvão. Esse aspecto será discutido posteriormente neste capítulo.

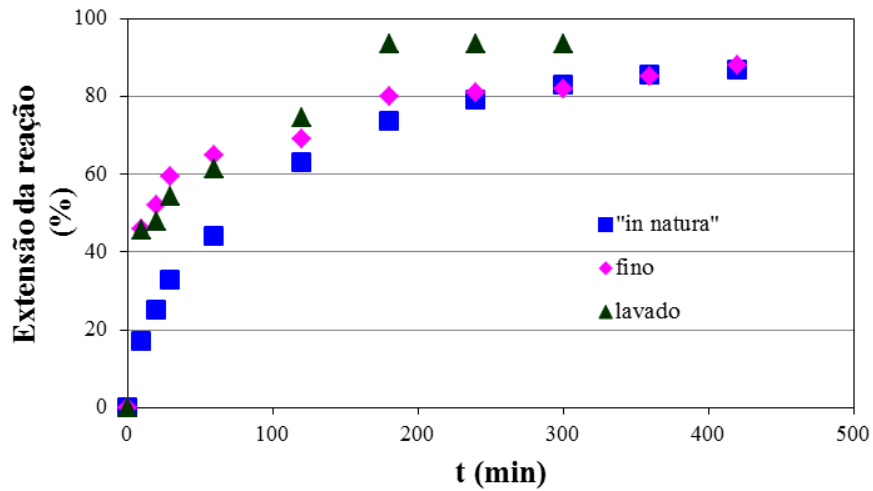


Figura 5.4: Quantidade removida de fluoreto por carvão de osso granular “in natura”, fino e lavado em função do tempo.  $C_i=10\text{mg/L}$  de fluoreto,  $0,2\% \text{m/v}$ ,  $T=25^\circ\text{C}$ ,  $130 \text{rpm}$

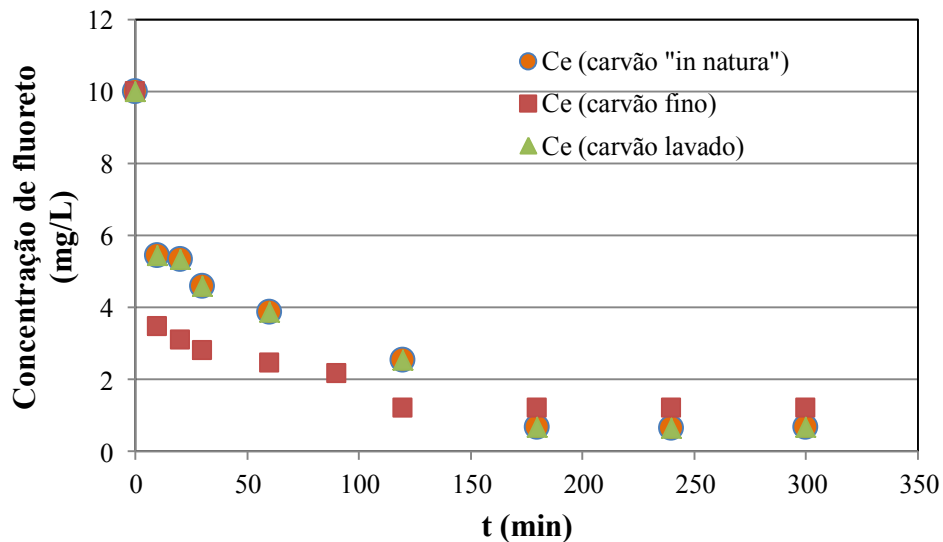


Figura 5.5: Variação da concentração de fluoreto com o tempo em função do tamanho de partícula (granular e fino) e do efeito da lavagem ácida do carvão de osso granular.  $C_i=10\text{mg/L}$  de NaF,  $0,2\% \text{m/v}$ ,  $T=25^\circ\text{C}$ ,  $130 \text{rpm}$

Modelos cinéticos de primeira e segunda ordem foram avaliados para representar a taxa de reação. Verificou-se que o modelo cinético para a adsorção de fluoreto em carvão de osso de 2ª ordem (Eq. Lagergren, equação 3.21) representa muito bem os resultados obtidos, com coeficientes de correlação superiores a 0,99.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3.21)$$

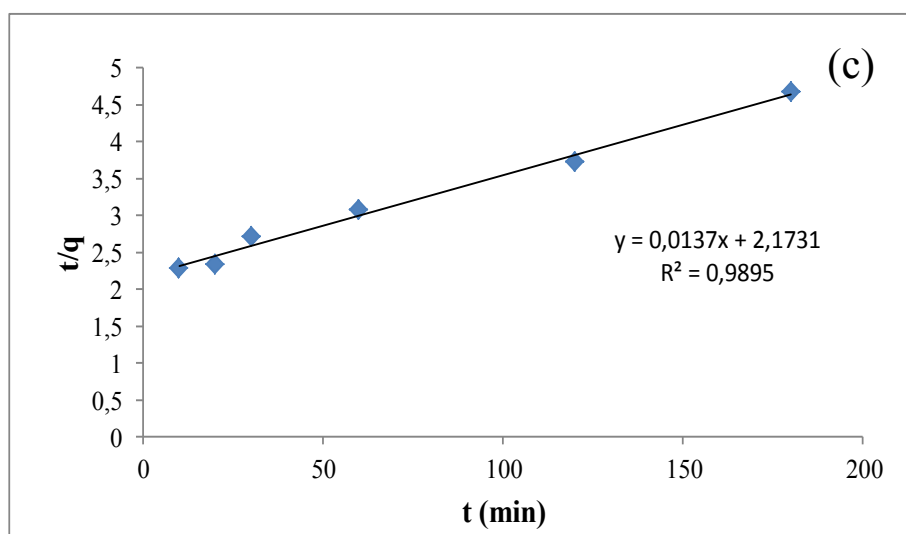
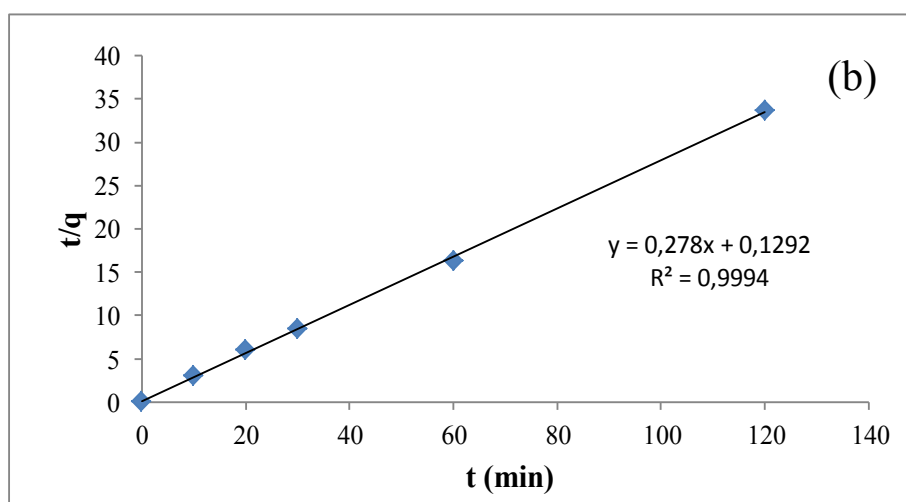
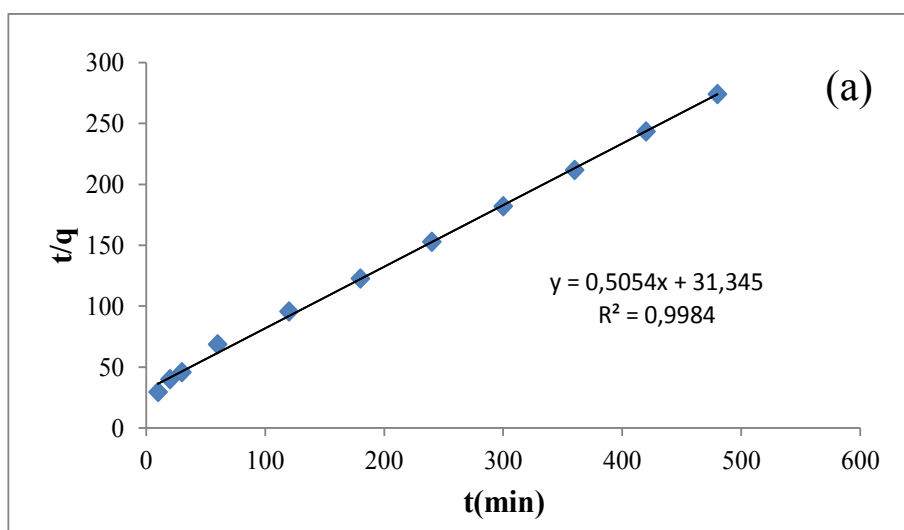


Figura 5.6: Ajuste do modelo cinético de segunda ordem (Eq. Lagergren) para remoção de flúor com (a) carvão de osso granular “in natura”, (b) carvão de osso fino e (c) carvão de osso granular lavado com solução de HCL 0,1mol/L



A partir da Eq. Lagergren (3.21) foram determinados os valores das constantes cinéticas ( $k_2$  e  $q_e$ ) para o carvão nas condições em estudo (Tabela 5.2).

Tabela 5.2 - Parâmetros cinéticos segundo a equação de Lagergren para a remoção de fluoreto de água com carvão de osso:

	$q_e$	$k_2$
Carvão lavado	0,4602	15,457
Carvão fino	7,7399	215,492
Carvão granular “in natura”	0,0319	0,002

A constante cinética  $q_e$  indica que a taxa de reação segue a ordem: carvão fino > carvão lavado > carvão granular. O resultado anterior corrobora com os dados da análise granulométrica que indicou uma área do carvão fino cerca de 170 vezes maior que a do granular. Já para o carvão lavado, a cinética foi favorecida pela remoção dos carbonatos presentes na superfície do carvão.

### 5.3.2-Isotermas de Adsorção

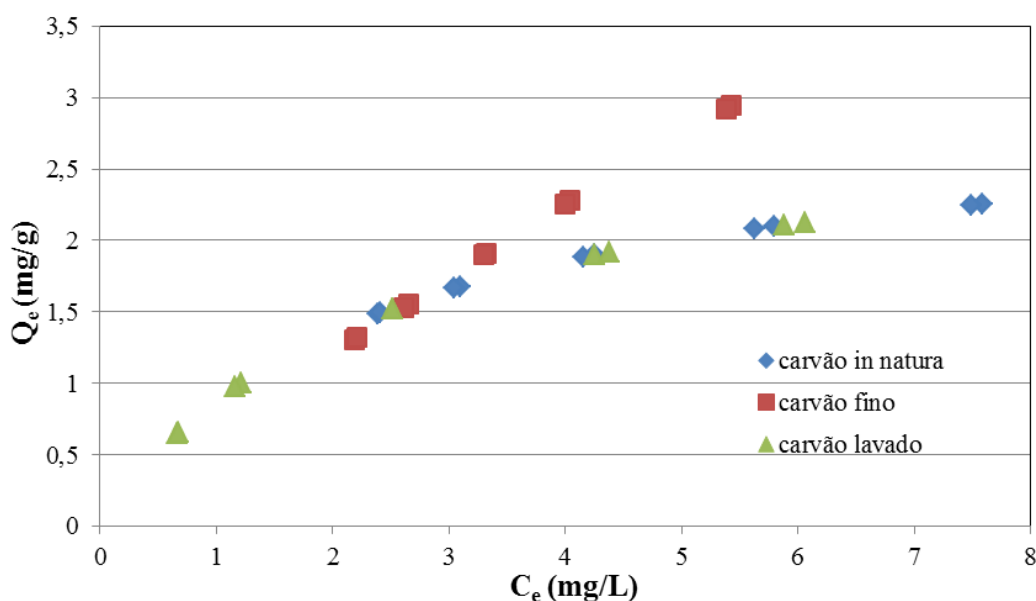


Figura 5.7: Isotermas de adsorção para a remoção do fluoreto com carvão de osso “in natura”, fino e lavado.  $T=25^{\circ}\text{C}$ , 130 rpm,  $C_i = 10\text{mg/L}$  de NaF

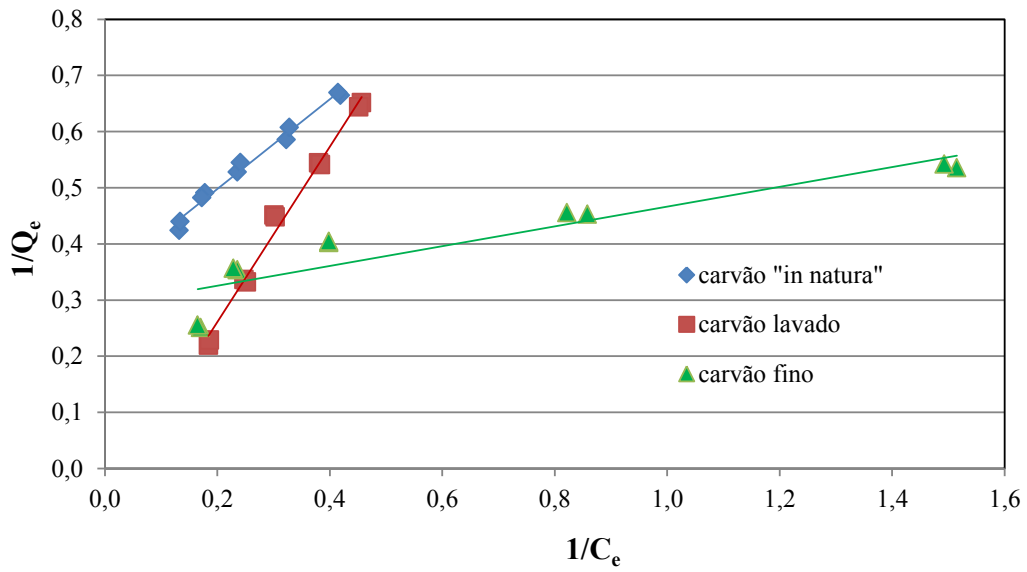


Figura 5.8: Ajuste do modelo de Langmuir para remoção de fluoreto com carvão de osso “in natura”, lavado e fino. T=25°C, 130 rpm,  $C_i = 10\text{mg/L}$  de NaF

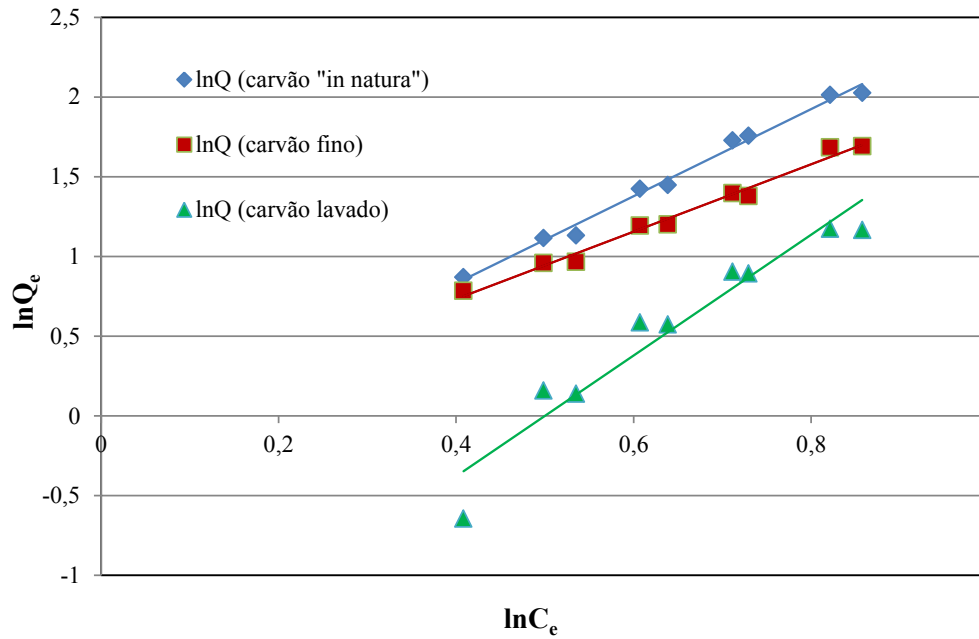


Figura 5.9: Ajuste do modelo de Freundlich para remoção de fluoreto com carvão de osso “in natura”, fino e lavado. T=25°C, 130 rpm,  $C_i = 10\text{mg/L}$  de NaF

Observa-se que o modelo de adsorção de Langmuir representa bem os resultados para o carvão “in natura” e lavado (figura 5.8). A lavagem ácida do carvão elevou a capacidade máxima de adsorção do carvão granular “in natura” em 16%. O valor da capacidade máxima do carvão fino não foi determinado porque o modelo de Langmuir não representou bem os dados obtidos para este material ( $R^2 = 0,8376$ ).

Tabela 5.3 - Parâmetros do ajuste do modelo de Langmuir para a remoção de fluoreto em água com carvão de osso:

	<b>Capacidade máxima (mg/g)</b>	<b>K (constante de Langmuir)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
Carvão lavado	3,44	19,6	0,9887
Carvão granular “in natura”	2,96	3,7	0,9855

O modelo de Freundlich representou bem os dados obtidos tanto para o carvão fino quanto para o carvão granular “in natura” (figura 5.9). Este modelo considera um aumento da capacidade adsorptiva com o aumento da concentração de equilíbrio compatível com a formação de multicamadas devido à formação de compostos portadores de flúor na superfície do carvão, como por exemplo, a fluorita. As constantes de Freundlich determinadas pelo ajuste dos modelos são da mesma ordem de grandeza tanto para o carvão fino como para o carvão granular “in natura”.

Tabela 5.4 - Parâmetros do ajuste do modelo de Freundlich para a remoção de fluoreto em água com carvão de osso:

	<b>K<sub>f</sub> (constante de Freundlich)</b>	<b>n</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
Carvão fino	0,9	2,11	0,9851
Carvão granular “in natura”	0,8	2,73	0,9896

### 5.3.3- Mecanismo de Remoção de Fluoreto pelo Carvão de Osso

A formação de  $\text{CaF}_2$  na superfície do carvão foi avaliada através do contato de uma solução de 1g/L de fluoreto para 5 gramas de carvão granular “in natura”. Observou-se a nucleação e a precipitação de compostos de flúor sobre a superfície do carvão (figuras 5.10, 5.11 e 5.12), o que confirmou a afinidade da superfície do carvão pelo fluoreto. A análise semi-quantitativa por EDS indicou uma relação de 1,42 mols de F para cada 1 mol de Ca. Como o  $\text{CaF}_2$  apresenta uma relação molar igual a 2:1, pode-se sugerir a precipitação de  $\text{CaF}_2$  na superfície. Uma vez que a carga de superfície do carvão na faixa do pH dos ensaios é negativa (figura 4.11) e que o modelo de Freundlich representou muito bem a remoção do flúor pelo carvão, pode-se propor que o mecanismo de remoção se dá por processos majoritariamente químicos.

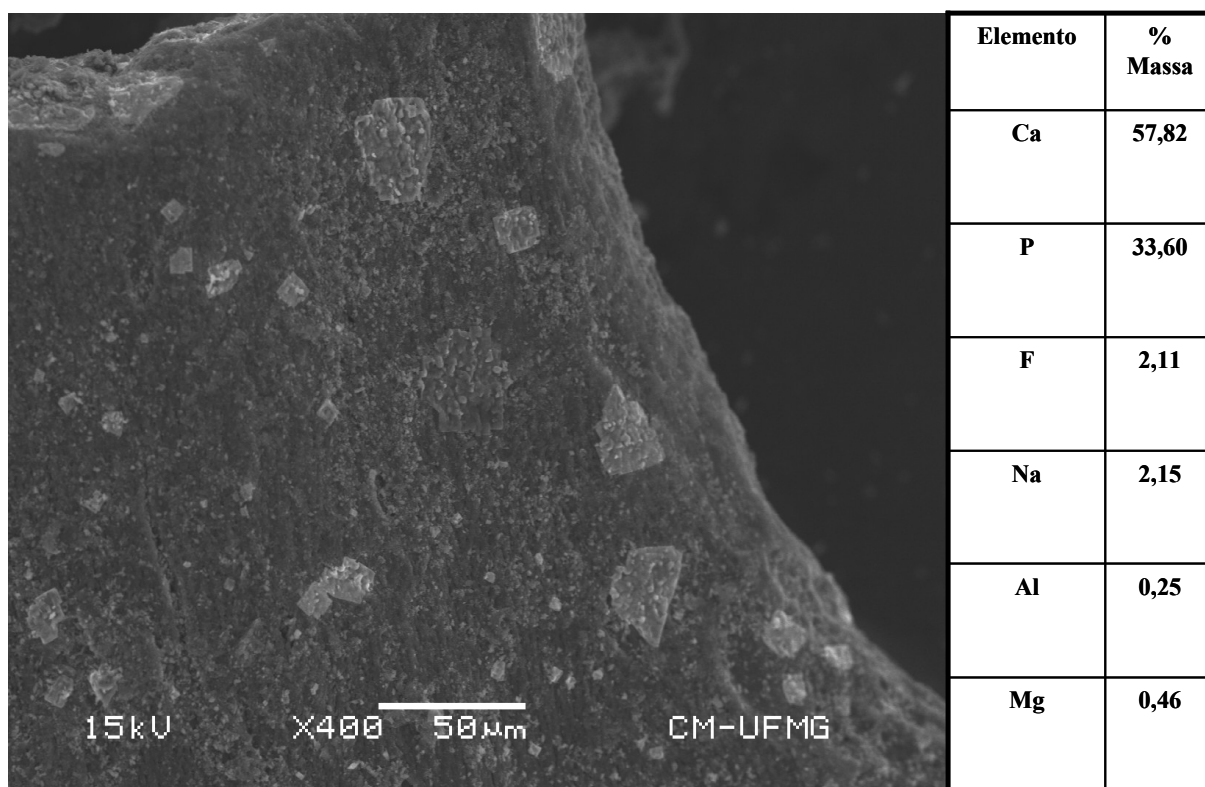


Figura 5.10: Microfotografia obtida por imagem de elétrons retroespalhados do carvão de osso após adsorção mostrando a nucleação do fluoreto na superfície e análise *standarless* por EDS

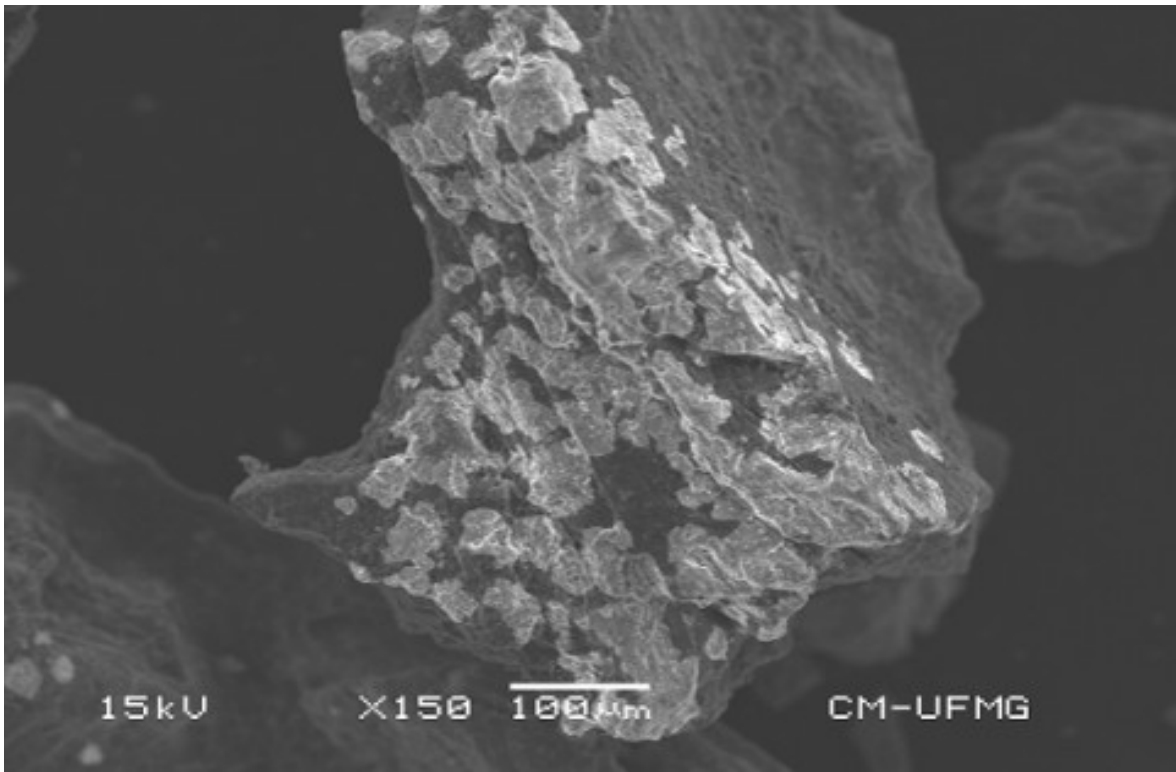


Figura 5.11: Microfotografia obtida por imagem de elétrons retroespalhados com aumento de 150 vezes do carvão de osso com a superfície saturada com fluoreto

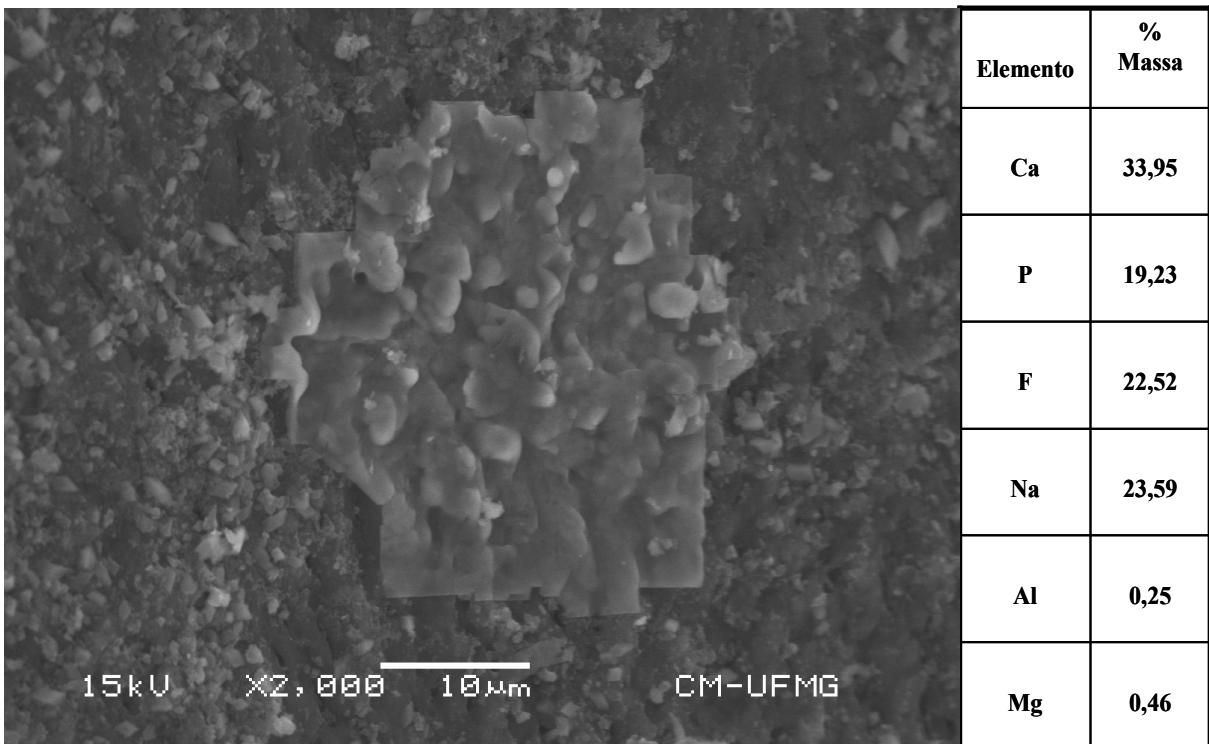


Figura 5.12: Microfotografia obtida por imagem de elétrons retroespalhados do carvão de osso com a precipitação de fluoreto na superfície

Para o carvão granular “in natura” e fino, propõe-se a precipitação de  $\text{CaF}_2$  na superfície do carvão (figura 5.12), além da fluoretação da hidroxiapatita. A dissolução dos carbonatos no sistema é evidenciado pelo aumento do pH observado em todos os ensaios com o carvão granular “in natura” e o carvão fino, que apresentaram comportamento similar em termos do pH do meio (figura 5.13). Em relação ao carvão lavado, a elevação do pH da solução é resultante da substituição da hidroxila na estrutura da hidroxiapatita promovendo a formação da fluorapatita.

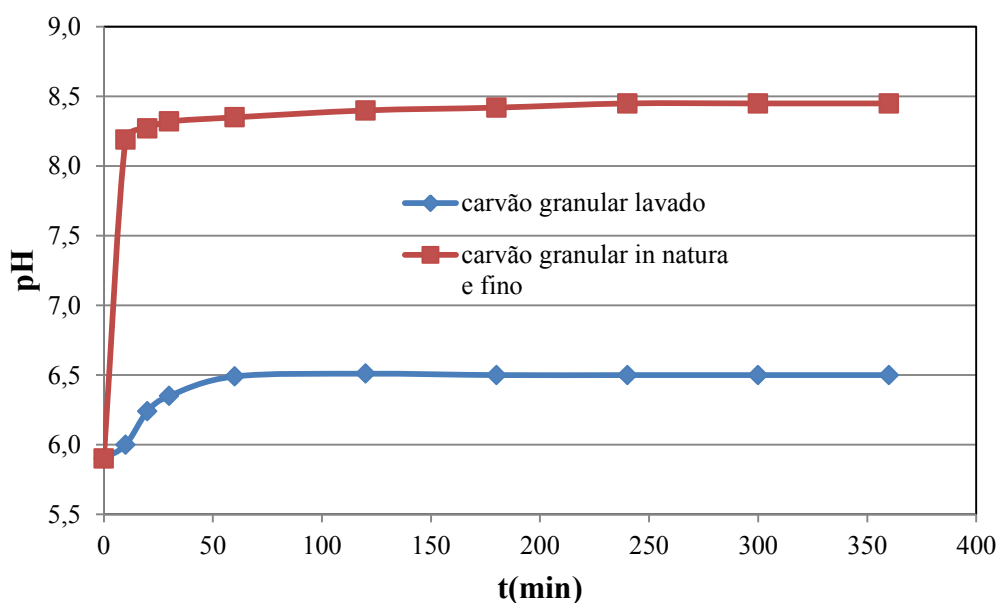
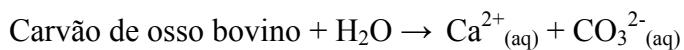


Figura 5.13: Variação do pH durante os ensaios de adsorção com o carvão granular “in natura”, fino e lavado

O mecanismo proposto incluindo as reações (5.2 e 5.3) é coerente com uma constante cinética ( $q_e$ ) 240 vezes maior para o desempenho do carvão fino quando comparado com o carvão granular.



#### 5.4-Referências Bibliográficas

Abe, I.; Iwasaki, S.; Tokimoto, T.; Kawasaki, N.; Nakamura, T.; Seiki, T. Adsorption of fluoride ions onto carbonaceous materials. *Journal of Colloid and Interface Science*, 275, 35–39, 2004.

Albertus, J., Bregnhøj, H., Kongpun, M. Bone Char Quality and Defluoridation Capacity in Contact Precipitation, Proceedings of the 3<sup>rd</sup> International Workshop on Fluorosis Prevention and Defluorination of water, November, 2000, Chiang Mai, Thailand, 20-24.

American Public Health Association. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21<sup>st</sup> Edition, 2005.

Gao, S., Cui, C., Wei, Z.. Study on the fluoride adsorption of various apatite materials in aqueous solution. *Journal of Fluorine Chemistry*, 130, 1035–1041, 2009.

Leyva-Ramos, R., Rivera-Utrilla, J., Medellin-Castillo, N.A., Sanchez-Polo, M.. Kinetic modeling of fluoride adsorption from aqueous solution onto bone char. *Chemical Engineering Journal*, 158, 458–467, 2010.

Medellin-Castillo, N.A., Levya-Ramos, R., Ocampo-Perez, R., De La Cruz, R.F.G., Aragon-Pina, A., MartinezRosales, J.M., Guerrero-Coronado, R.M. e Fuentes-Rubio, L. Adsorption of fluoride from water solution on bone char, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46, 9205-9212, 2007.

Mohapatra, M.; Anand, S.; Misha, B.K., Giles, E.D., Singh, P. Review of fluoride removal from drinking water. *Journal of Environmental Mangement*, 91, 67-77, 2009.

Reyes, M.J.; Rios, M.S. Sorption behavior of fluoride ions from aqueous solutions by hidroxyapatite. *Journal of Hazardous Materials*, 180, 297-302, 2010.

Todor, D.N. Thermal analysis of minerals, Abacus Press, England, 256 pags, 1976.

## CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES

O carvão de osso bovino granular da Bonechar® é constituído basicamente de hidroxiapatita, 4,5% de carbonatos e área superficial específica de 119m<sup>2</sup>/g. O carvão granular apresenta um d<sub>50</sub> de 700µm, volume de poros igual a 0,273cm<sup>3</sup>/g e com diâmetro de 18406Å, classificados como macroporos pela IUPAC. O carvão fino apresenta-se com um d<sub>50</sub> de 53µm, que é 13,2 vezes inferior ao diâmetro médio do carvão granular.

A superfície do Bonechar® é irregular, fibrosa, coerente com sua matéria- prima (ossos bovinos) e com a presença de partículas finas na sua superfície. A lavagem ácida do carvão remove 4,5% de sua massa, devido à presença de carbonatos na estrutura do sólido. O carvão de osso apresenta uma superfície negativa em toda a faixa de pH avaliada (pH acima de 5), o que explica sua grande afinidade na remoção de cátions e também indica que a remoção de ânions se dá por mecanismos de natureza química.

O tamanho das partículas do carvão afetou significativamente a cinética de remoção de fluoretos, com um melhor ajuste da isoterma de adsorção de Langmuir para o carvão granular e do modelo de Freundlich para o carvão fino. A capacidade máxima de remoção para o carvão granular, segundo o modelo de Langmuir foi determinada igual a 2,96mg/g para o “in natura” e 3,44mg/g para o lavado.

A cinética de adsorção é bem representada pela equação de Lagergren, um modelo de 2º ordem, o que está coerente com os resultados observados para o carvão pulverizado, sugerindo que a adsorção de fluoreto pelo carvão de osso se dá preferencialmente por um mecanismo de adsorção química.

Nas condições avaliadas, o carvão apresentou boa perspectiva de uso como adsorvente para flúor. O carvão granular “in natura”, fino e lavado com HCL possibilitaram a redução da concentração do fluoreto abaixo do valor recomendado pela Organização Mundial da Saúde (abaixo de 1,5mg/L).



Além disso, o adsorvente, por ser obtido de um resíduo da indústria da pecuária, é mais barato que os convencionais e isso facilitaria a aplicação desse material em comunidades carentes que precisam ser abastecidas por água subterrânea com excesso de fluoretos.

## CAPÍTULO 7 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Determinar os parâmetros termodinâmicos e cinéticos do mecanismo ( $\Delta H$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta S$  e  $E_a$ );
- Estudar a etapa de dessorção através de solução de NaOH em várias concentrações e quantificar o número de ciclos que a superfície do carvão ainda mantém a eficiência de remoção;
- Investigar, em laboratório, a eficiência de remoção do fluoreto com o carvão granular em sistema semi-contínuo de defluoretação em coluna;
- Executar ensaios de adsorção em campo para verificar a capacidade de remoção do carvão de osso granular e pulverizado;
- Estudar o sistema de remoção através de um protótipo desenvolvido pelo grupo de pesquisa e estudar parâmetros como vazão, perda de carga, relação S/L no leito de defluoretação para aplicação industrial;
- Avaliar a destinação final do carvão carregado ao final de seu ciclo de vida como removedor de flúor.

## **CAPÍTULO 8 - TRABALHOS PUBLICADOS DURANTE A REALIZAÇÃO DO CURSO DE MESTRADO (2009-2011)**

### **Capítulo de Livro:**

**RIBEIRO, M.V.**, Rocha, S.D.F., Mansur, M.B., Viana, P.R.M. Bonechar: an alternative for removal of diverse organic and inorganic compounds from industrial wastewater. In: Application of Adsorbents for Water Pollution Control. Bentham Science Publishers. Chapter 17, 2011.

### **Artigos Completos Publicados em Congressos Científicos:**

**RIBEIRO, M.V.**, Rocha, S.D.F., Valadão, G.E.S. Revisão dos mecanismos de agregação de partículas aplicados à disposição final de rejeitos. In: XXIV Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Salvador/BA, 2011.

**RIBEIRO, M.V.**, Rocha, S.D.F., Valadão, G.E.S. Uso de POA's no tratamento de efluentes minero-metalúrgicos cianetados da hidrometalurgia de ouro. In: X Jornadas Argentinas de Tratamiento de Minerales, Salta/Argentina, 2010.

**RIBEIRO, M.V.**, Rocha, S.D.F., Medeiros, E.G., Viana, P.R.M., Papini, R.M. Aspectos ambientais do uso de reagentes de flotação no processamento de minério de ferro. In: 39º Seminário de Redução de Matérias-Primas e 10º Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro, Associação Brasileira de Mineração, Metalurgia e Materiais, Ouro Preto/MG, 2009.