



## **REMOÇÃO DE FLUOR POR GEL DE HIDRÓXIDO DE ALUMÍNIO EM EFLUENTE INDUSTRIAL**

Eidi Nishiwaki<sup>1</sup>

José Manuel Rivas Mercury<sup>2</sup>

### **Química Ambiental**

#### **Resumo**

A partir de uma solução concentrada de alumínio foi produzido um gel de hidróxido de alumínio (GHA) mediante a sua neutralização. O GHA foi aplicado no estudo de adsorção de fluoreto em soluções com concentração 20 a 1000 ppm F, objetivando aplicação do material no tratamento de efluentes líquidos. O GHA foi caracterizado utilizando as técnicas de Difração de Raio-X (DRX) e área específica (BET) enquanto os teores de fluoreto dos ensaios de adsorção foram quantificados por potenciometria com eletrodo íon-seletivo. Os resultados mostraram que o GHA apresenta área específica 140 m<sup>2</sup>/g e capacidade máxima de adsorção de 89 mg/g. Os resultados dos testes se ajustam às isotermas de Langmuir e Freundlich indicando que adsorção de fluoreto na alumina é um processo físico e não envolve troca iônica nas condições estudadas.

**Palavras Chave:** Hidróxido de Alumínio, Flúor, Efluente Industrial.

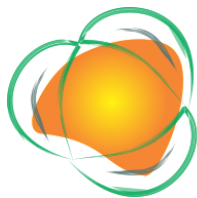
### **INTRODUÇÃO**

O caráter ácido do óxido de alumínio é propício para a adsorção de ânions e pseudo-ânions em sua superfície. A  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é a fase cristalina mais amplamente empregada para atividades catalíticas e adsorptivas (YONG e WANG, 2001). Arsênio, Cádmio, Chumbo e Zinco são metais pesados que podem ser adsorvidos por alumina ativada conhecidos na literatura (YABE e OLIVEIRA, 2001) (MOHAN e PITTMAN JR, 2007) (NAIYA, BHATTACHARYA e DAS, 2009). Por outro lado, a elevada afinidade do alumínio (na forma de óxido ou hidróxido) ao fluoreto, qualifica-o para ser empregado na remoção deste contaminante em águas potáveis e efluentes líquidos.

O Fluoreto é o elemento que possui o maior nível de fito-toxicidade de todos os poluentes atmosféricos. Plantas sensíveis podem desenvolver danos relacionados ao fluoreto em concentrações 10 a 10000 vezes menor que outros poluentes (BELLOMO, 2007). As maiores fontes antropológicas emissoras de fluoreto são a indústria de alumínio que utiliza a criolita (Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>) na obtenção do alumínio metálico pela eletro-redução Hall-Heroult da alumina à alumínio e a indústria nuclear que produz o hexafluoreto de

<sup>1</sup> Prof. MSc na Fundação Centro de Análise Pesquisa e Inovação Tecnológica (FUCAPI) - Manaus/AM, [eidi.nishiwaki@fucapi.br](mailto:eidi.nishiwaki@fucapi.br)

<sup>2</sup> Prof. Dr. no Instituto Federal do Maranhão (IFMA) – São Luis/MA, [rivascefetma@gmail.com](mailto:rivascefetma@gmail.com)



urânio ( $UF_6$ ) como composto intermediário do processo. É imprescindível um tratamento dos efluentes destas indústrias antes de serem lançados no meio ambiente.

O objetivo deste trabalho é estudar a capacidade de adsorção de fluoreto por alumina amorfa e identificar o mecanismo de adsorção alumina-fluoreto.

## **METODOLOGIA**

Uma solução alcalina, 5 g/L de alumínio dissolvido, foi neutralizada com ácido sulfúrico concentrado para a obtenção de uma solução coloidal. Após 24 h de repouso, a solução coloidal foi filtrada e o gel seco a 40 °C durante 24 h, para a obtenção de um sólido de cor rosa claro (GHA). O material sintetizado foi caracterizado por Difração de Raios-X, e os registros foram tratados e as fases minerais indexadas valendo-se do banco de dados PDF-ICDD (Powder Diffraction File - International Center for Diffraction Data). A área específica foi analisada em Horiba SA-9603 pelo método B.E.T. com gás nitrogênio após secagem a 110°C.

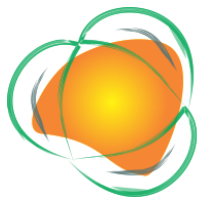
Soluções de fluoreto foram preparadas dissolvendo fluoreto de sódio em água destilada. O teor de fluoreto em solução aquosa foi determinado por potenciometria seguindo o procedimento 4500-F<sup>-</sup> C do Standard Methods for Examination of Water and WasteWater (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 2017). As concentrações das soluções testes foram determinadas por interpolação do potencial (mV) medido na curva de calibração preparada com seis soluções (100, 50, 20, 10, 5 e 2,5 ppm).

Foram realizados testes para isoterma de adsorção adicionando uma massa fixa de GHA às soluções de fluoreto de sódio de concentração conhecida – 20, 40, 60, 80, 100, 200, 400, 600, 800 e 1000 ppm F. Os testes ocorreram sob agitação mecânica constante, sem a geração do vortex.

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

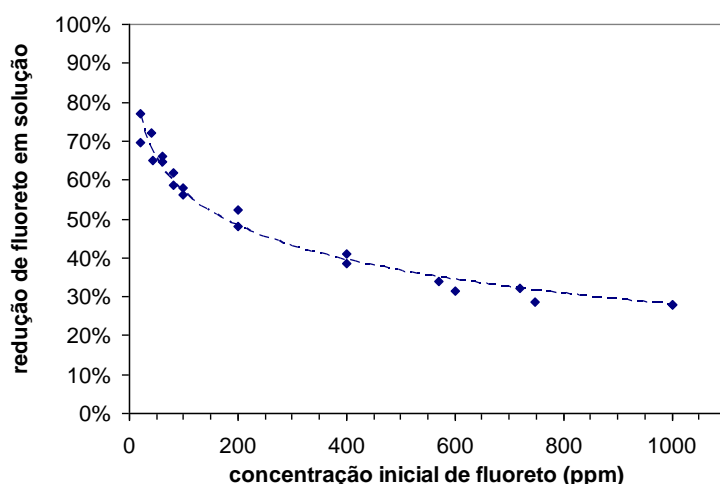
O GHA seco a 40°C apresenta um padrão de difração contínuo característico de material amorfo enquanto o material seco a 110°C apresenta reflexões das fases cristalinas tenardita ( $Na_2SO_4$ ) e calcita ( $CaCO_3$ ) decorrentes de Sódio e Cálcio presentes

---



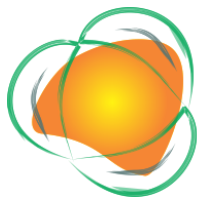
na solução precursora. Bandas nas regiões de 14°, 38°, 49° e 65° indicam a tendência à formação de boehmita e devem ser atribuídas, portanto, à pseudo-boehmita. A análise BET apresentou área específica em torno de 180-185 m<sup>2</sup>/g.

A capacidade máxima de adsorção do GHA foi estudada até 1000 ppm F sendo a faixa analítica 10 a 100 ppm F aquela que representa os efluentes industriais e domésticos, e 100 a 1000 ppm F a região de saturação do material. Os ensaios mostram que redução do teor de fluoreto em solução tende a um mínimo de 30% em soluções acima de 600 ppm F (4,0 g/L de GHA e 4,0 horas agitação) enquanto a capacidade de adsorção aumenta continuamente em toda a faixa testada, até um máximo de 70 mg/g em solução 1000 ppm F. Duas faixas distintas podem ser identificadas na redução de fluoreto em função da concentração inicial: abaixo de 100 ppm F, onde o fator limitante da adsorção é a quantidade de fluoreto em solução; e acima de 600 ppm F, onde o fator limitante é a disponibilidade de adsorvente e de sítios ativos para adsorção.

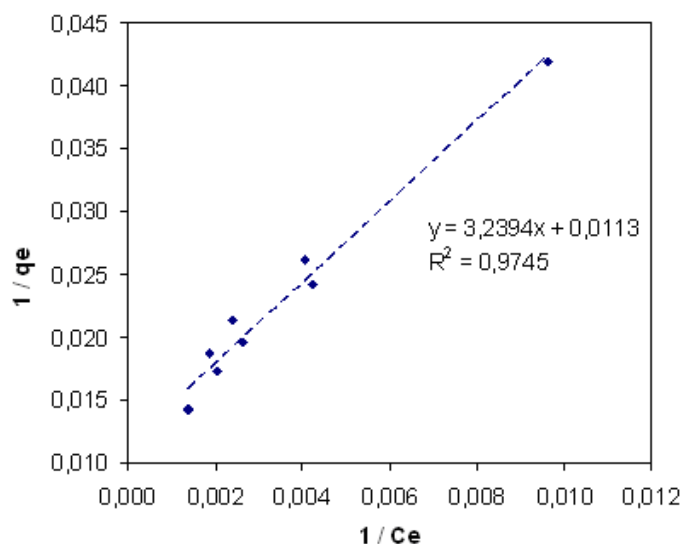


**Figura 1** Redução de fluoreto pelo GHA em soluções até 1000 ppm F. Dosagem de GHA 4,0 g/L e tempo de agitação 4h.

Devido a elevada capacidade de adsorção do GHA na faixa 20-100 ppm F (redução de 80-100% do fluoreto em solução), foi necessário o cálculo da capacidade máxima de adsorção apenas com os resultados da faixa analítica 200 a 1000 ppm F. O intercepto da isoterma de Langmuir permite estimar a capacidade máxima de adsorção  $q_m$  em 89 mg/g, valor próximo ao observado experimentalmente. O valor de  $R_L$  (constante



adimensional) varia entre 0,2 e 0,5 indicando que a isoterma é favorável em toda faixa analítica estudada.



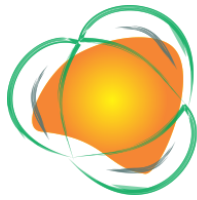
**Figura 2** Isoterma de Langmuir para GHA em 200 a 1000 ppm F.

A energia média de sorção calculada do GHA calculado pela isoterma de Dubinin-Radushkevich é 7,6 kJ/mol indicando que a adsorção de fluoreto pelo GHA é um processo físico, ou seja, não envolve troca iônica entre o adsorvente e o meio.

Levantamento realizado com algumas literaturas sobre adsorção de fluoreto mostra que o GHA possui uma das maiores capacidades de adsorção entre os materiais constituídos por aluminas, podendo ser considerado um material promissor para aplicação em grande escala.

## CONCLUSÃO

O Gel de Hidróxido de Alumínio (GHA) obtido tem característica amorfo ao DRX, mas que apresenta padrões de difração da pseudo-boehmita quando seco a 110°C. Pelas isotermas de adsorção, o GHA apresentou capacidade máxima (calculada) de adsorção de fluoreto de 89 mg/g num mecanismo de adsorção física, consistente com a adsorção máxima evidenciada experimentalmente, 70 mg/g. O GHA é um material de baixo custo de obtenção e muito eficiente na remoção de Fluoreto em águas.



## REFERÊNCIAS

- ALVARINHO, S. B.; MARTINELLI, J. R. Utilização de alumina para a remoção de fluoretos em águas e efluentes. **Cerâmica**, n. 46, p. 104-117, 2000.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 23. ed. Nova Iorque: APHA, 2017.
- BELLOMO, S. Environmental impact of magmatic fluorine emission in the Mt. Etna area. **Journal of Volcanology and Geothermal Research**, n. 165, p. 87-101, 2007.
- MOHAN, D.; PITTMAN JR, C. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents — A critical review. **Journal of Hazardous Materials**, n. 142, p. 1-53, 2007.
- NAIYA, T. K.; BHATTACHARYA, A. K.; DAS, S. K. Adsorption of Cd(II) and Pb(II) from aqueous solutions on activated alumina. **Journal of Colloid and Interface Science**, n. 333, p. 14-26, 2009.
- YABE, M. J. S.; OLIVEIRA, E. Heavy metals removal in industrial effluents by sequential adsorbent treatment. **Advances in Environmental Research**, n. 7, p. 263-272, 2001.
- YONG, C. C.; WANG, J. Mechanical-Activation-Triggered Gibbsite-to-Boehmite Transition and Activation Derived Alumina Powders. **J. Am. Ceram. Soc**, n. 84, p. 1225-1230, 2001.
-