

## I-425 - AVALIAÇÃO PRELIMINAR DA ADSORÇÃO DE FLUORETO EM CARVÃO PRODUZIDO A PARTIR DE MEMBRANAS DE ULTRAFILTRAÇÃO DESCARTADAS

### **Isabel Pereira da Silva<sup>(1)</sup>**

Engenheira de Bioprocessos e Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de São João del-Rei (UFSJ). Doutoranda em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela Universidade Federal de Minas Gerais (PPG-SMARH/UFMG).

### **Giovanni Souza Casella<sup>(2)</sup>**

Engenheiro Químico pela Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais (PUC-MG). Mestrando em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela Universidade Federal de Minas Gerais (PPG-SMARH/UFMG).

### **Ana Luisa Quintanilha Candido<sup>(3)</sup>**

Graduanda em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

### **Sônia Denise Ferreira Rocha<sup>(4)</sup>**

Engenheira Química, Mestre e Doutora Engenharia Metalúrgica e de Minas pela Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Pós-doutora em Processamento Aquoso pela McGill University no Canadá. Docente da Escola de Engenharia da UFMG, no Departamento de Engenharia de Minas (DEMIN) e no Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas (PPGEM-UFMG).

### **Eduardo Coutinho de Paula<sup>(5)</sup>**

Engenheiro Químico pela Escola de Engenharia Mauá. Mestre em Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI). Doutor em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Docente da Escola de Engenharia da UFMG, no Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA) e no Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos (PPG-SMARH/UFMG).

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Av. Antônio Carlos, 6627, Pampulha, Belo Horizonte - MG, 31270-901, Brasil - Tel: (31) 99476-9002 - E-mail: belpereirasilva@gmail.com

## **RESUMO**

As águas subterrâneas contêm naturalmente flúor ( $F^-$ ), a forma iônica do flúor (F), cuja ingestão excessiva traz riscos à saúde humana, como as fluoroses dentária e esquelética. A adsorção é um método aplicável para remover o F da água concentrando esse adsorvato na superfície de um adsorvente. As membranas de ultrafiltração (UF), por sua vez, são materiais sintéticos comumente utilizados em sistemas de biorreatores de membrana (BRM) e fabricados a partir de fluoreto de polivinilideno (PVDF). Com o tempo, o desempenho dessas membranas diminui e elas são descartadas em aterros sanitários como resíduos sólidos. Portanto, a presente pesquisa visa avaliar preliminarmente o uso do carvão ativado produzido a partir de membranas de PVDF descartadas como adsorvente na remoção de F da água. A utilização de subprodutos para a produção de adsorventes alternativos representa duplo ganho para o meio ambiente, reduzindo tanto os resíduos sólidos quanto os contaminantes da água. As fibras de PVDF dos módulos de membrana de ultrafiltração utilizadas na pesquisa são oriundas de uma indústria petrolífera. Depois de lavadas e cortadas, foram colocadas em um reator de pirólise por cerca de 111 minutos a 584 °C para a produção do carvão de membrana (CM). O CM produzido foi pulverizado, lavado e seco. A partir de um planejamento fatorial de experimentos, testes preliminares de adsorção de  $F^-$  foram realizados variando a dosagem de CM, a concentração inicial de  $F^-$  e volume do tubo Falcon. Nestes testes, observou-se que o carvão da membrana liberou, em média,  $1,87 \pm 0,28$  mg.g<sup>-1</sup> de  $F^-$  na solução aquosa.

**PALAVRAS-CHAVE:** Fluoreto, Adsorção, Adsorventes Alternativos, Membranas, Carvão.

## **INTRODUÇÃO**

As águas subterrâneas são a alternativa para fins de abastecimento humano em diversas partes do mundo. Essas águas contêm naturalmente os íons fluoreto ( $F^-$ ), cuja relação com a saúde dos seres vivos possui um lado benéfico e outro nocivo. O flúor (F), elemento de origem desses íons, é um oligoelemento fundamental

para o corpo humano, principalmente na formação do esmalte dos dentes e na mineralização dos ossos. Porém, seu uso indiscriminado oferece riscos à saúde humana, desde as fluoroses dentária e esquelética até sintomas gastrointestinais e danos cerebrais (ALI *et al.*, 2016; EDMUNDS & SMEDLEY, 2013; ZUO *et al.*, 2018).

Quando em elevadas concentrações, torna-se necessária a remoção do F<sup>-</sup> de águas subterrâneas para fins de potáveis e, dentre as diversas técnicas aplicáveis à tal finalidade, a adsorção desponta como uma opção interessante, principalmente nos aspectos econômico e de simplicidade operacional. A remoção do F<sup>-</sup> ocorre por meio da concentração desse adsorvato na superfície de um adsorvente, como o carvão ativado comercial (CAC) (JADHAV *et al.*, 2015; KUMAR *et al.*, 2019; METCALF & EDDY, 2014; SINGH, SINGH & SINGH, 2016).

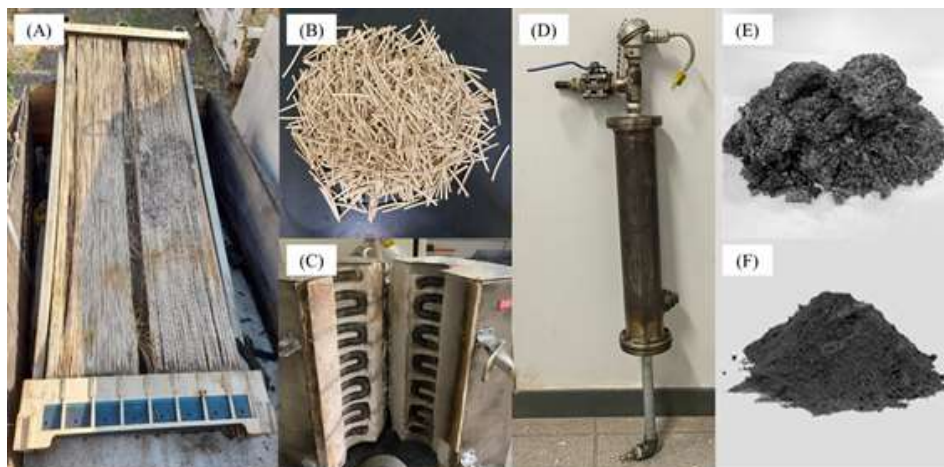
O desenvolvimento de materiais adsorventes alternativos, em substituição ao CAC, pode ser uma estratégia de disposição para resíduos/subprodutos de outras atividades (DE GISI *et al.*, 2016). Os processos de tratamento de água e águas residuárias são exemplos de atividades geradoras de resíduos sólidos que precisam ser destinados adequadamente. É o caso dos módulos de membranas de ultrafiltração (UF) ao término do seu ciclo de vida (VON SPERLING, 2005).

As membranas de UF são materiais sintéticos, majoritariamente produzidos a partir de polímeros como o fluoreto de polivinilideno (PVDF). Em todo o mundo, essas membranas são amplamente utilizadas em sistemas de tratamento de águas e águas residuárias, principalmente em sistemas de biorreatores com membranas (BRM). Com o passar do tempo de operação, tais membranas sofrem um declínio de desempenho, geralmente devido à ocorrência de incrustações e, ao final de sucessivos ciclos de limpeza química, são descartadas como resíduos inertes em aterros (HABERT, BORGES & NOBREGA, 2006; MATTER, 2018; SHAHID *et al.*, 2020).

Neste contexto, o presente trabalho buscou avaliar preliminarmente o carvão produzido a partir de membranas de ultrafiltração de PVDF descartadas como adsorvente para a remoção de fluoreto de água para fins potáveis.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Fibras de PVDF de um módulo de membranas de UF ZW500 da Suez® (Figura 1A), operado em um sistema BRM e descartado por uma refinaria de petróleo, foram limpas, secas e cortadas (Figura 1B). Um forno elétrico vertical (Figura 1C) com um reator tubular de aço inoxidável (Figuras 1D) foi utilizado para produzir o carvão de membrana (CM) em bateladas de cerca de 100 g de fibras de PVDF e um fluxo contínuo de N<sub>2</sub>. As condições operacionais de temperatura e tempo de residência foram otimizadas e validadas estatisticamente em etapa anterior da pesquisa. Assim, o forno foi aquecido até 584 °C e o tempo de residência foi de 111 min. O CM produzido (Figura 1E) foi cominuído para abaixo de 100#, lavado com água deionizada até pH estável e seco a 120 °C por 2 h (Figura 1F).



**Figura 1: Produção do carvão de membrana: (A) módulo de membrana de UF descartado, (B) fibras de PVDF lavadas, secas e cominuídas, (C) forno elétrico vertical, (D) reator tubular de aço inoxidável, (E) carvão de membrana produzido, (F) carvão de membrana cominuído, lavado e seco.**

Fonte: Própria autora.

Um planejamento fatorial de experimentos foi utilizado para avaliar os efeitos das variáveis independentes dosagem de CM (D), concentração inicial de F<sup>-</sup> (C<sub>0</sub>) e volume do tubo Falcon (V), sobre a resposta concentração final de F<sup>-</sup>. O experimento fatorial completo foi realizado em 2 níveis e 3 fatores (2<sup>3</sup>), sem pontos centrais, gerando 8 ensaios. As variáveis independentes e seus níveis foram definidos com base:

- Nas dosagens de CM a serem avaliadas em ensaios posteriores: 1, 3 e 5 g.L<sup>-1</sup> ou 5, 10 e 15 g.L<sup>-1</sup>.
- No teor de F<sup>-</sup> de 10 mg.L<sup>-1</sup> encontrado por Velásquez *et al.* (2007) no município de Verdelândia/MG.
- Na possibilidade de liberação de F<sup>-</sup> pelo CM pela presença desse elemento na estrutura do PVDF.
- Pela possível relação entre o volume do tubo Falcon e a agitação da solução e, conseqüentemente, entre o contato do CM com o F<sup>-</sup> e a eficiência de remoção.

As condições das variáveis independentes D, C<sub>0</sub> e V para os níveis do planejamento fatorial são apresentadas na Tabela 1.

**Tabela 1: Condições experimentais de dosagem de CM (D), concentração inicial de F<sup>-</sup> (C<sub>0</sub>) e volume do tubo Falcon (V).**

Variáveis independentes	Níveis	
	-1	+1
<b>D (g.L<sup>-1</sup>)</b>	3,0	10,0
<b>C<sub>0</sub> (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	0,0	10,0
<b>V (mL)</b>	15	50

Os ensaios de adsorção foram conduzidos em tubos Falcon de determinado volume (V), contendo a dosagem de CM (D) e 10 mL da solução de F<sup>-</sup> com a concentração inicial (C<sub>0</sub>), conforme estabelecido pelo planejamento experimental. A partir do sal inorgânico fluoreto de sódio (NaF) foi preparada a solução de 10 mg.L<sup>-1</sup> de F<sup>-</sup>. Água destilada foi utilizada como a solução de 0 mg.L<sup>-1</sup> de F<sup>-</sup>. Os tubos foram agitados em shaker a 200 rpm por 24 horas a 30 °C, em seguida cada amostra foi filtrada em papel filtro qualitativo faixa azul e a concentração de F<sup>-</sup> foi medida por eletrodo de íon específico utilizando solução TISAB II. Os mesmos ensaios foram realizados utilizando o carvão ativado comercial NORIT® GAC 1240W da CABOT, para fins de comparação.

## RESULTADOS

Os resultados de concentração final de F<sup>-</sup> e de quantidade liberada de F<sup>-</sup> por grama de CM nos ensaios do planejamento fatorial completo para avaliação preliminar dos efeitos dos fatores dosagem de CM (D), concentração inicial de F<sup>-</sup> (C<sub>0</sub>) e volume do tubo Falcon (V) na aplicação do CM como adsorvente são apresentados na Tabela 2.

Ensaio	Dosagem de CM (g.L <sup>-1</sup> )	Concentração inicial de F <sup>-</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	Volume do tubo Falcon (mL)	Concentração final de F <sup>-</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	Quantidade liberada de F <sup>-</sup> (mg.g <sup>-1</sup> )
1	3,0	0,0	15	6,55	2,17
2	3,0	0,0	50	6,58	2,18
3	10,0	0,0	15	16,16	1,61
4	10,0	0,0	50	20,01	2,00
5	3,0	10,0	15	16,78	1,76
6	3,0	10,0	50	17,71	2,07
7	10,0	10,0	15	25,57	1,41
8	10,0	10,0	50	29,30	1,78

**Tabela 2: Condições experimentais, concentração final de F<sup>-</sup> e quantidade liberada de F<sup>-</sup> nos ensaios de adsorção com CM.**

Analisando a Tabela 2, é possível verificar a liberação de F<sup>-</sup> pelo CM em todos os ensaios, uma vez que, a concentração final é maior que a inicial. Desse modo, foi possível calcular a quantidade liberada de F<sup>-</sup> por unidade mássica de CM, em mg.g<sup>-1</sup>, também disponível na Tabela 2.

A liberação de  $F^-$  pelo CM pode ser justificada pela presença de flúor na estrutura do PVDF, matéria-prima utilizada na produção do CM. Durante a pirólise, moléculas de flúor podem não ter sido expelidas da cadeia carbônica das fibras de PVDF e, quando em contato com a solução aquosa, podem ter sido liberadas.

Os diagramas de pareto dos efeitos das variáveis independentes D,  $C_0$  e V sobre a concentração final de  $F^-$  e sobre a quantidade liberada de  $F^-$  são apresentados nas Figuras 2 e 3, respectivamente.

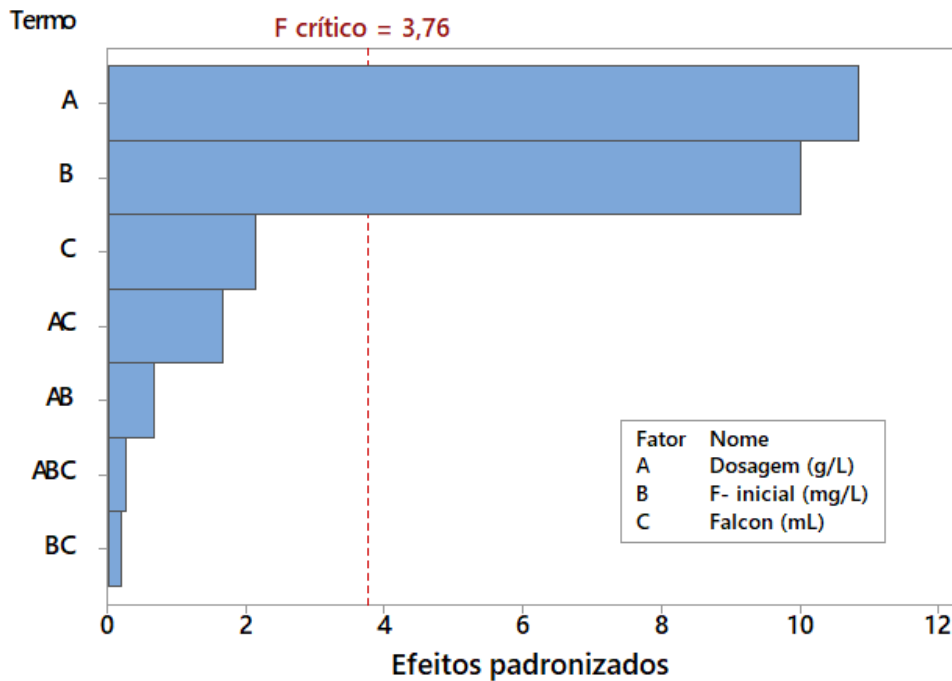


Figura 2: Diagrama de pareto dos efeitos dos fatores sobre a concentração final de  $F^-$ .

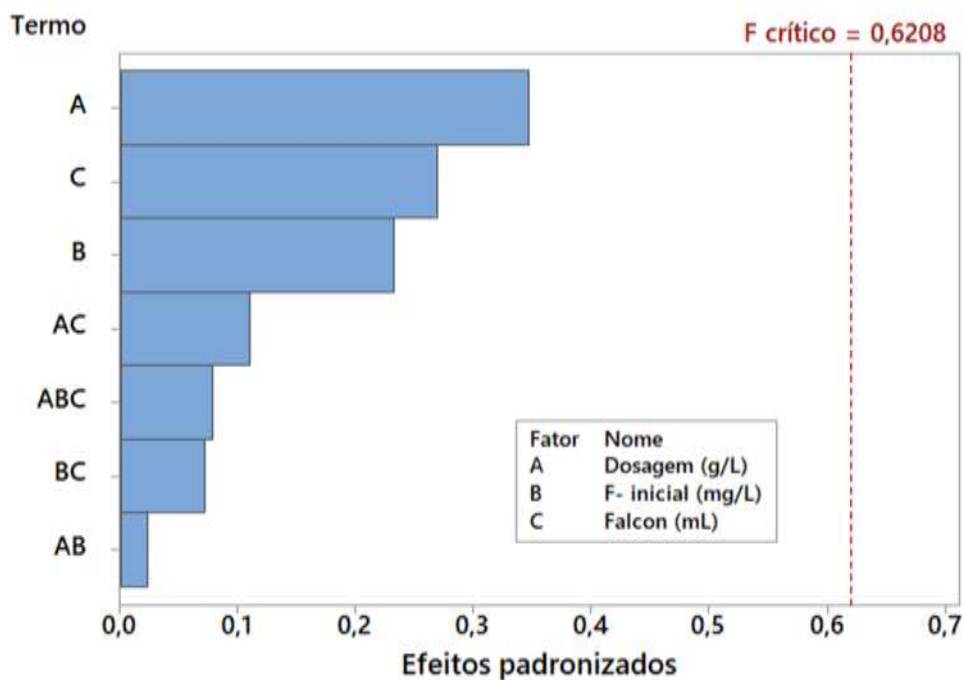


Figura 3: Diagrama de pareto dos efeitos dos fatores sobre a quantidade liberada de  $F^-$ .

A significância dos efeitos das variáveis pode ser verificada por meio da comparação do valor-F de cada fator com o valor-F crítico calculado, representada nos diagramas de pareto, para um nível de confiança de 95% ( $\alpha = 0,05$ ). Quando o valor-F é maior que o valor-F crítico assume-se que a variável independente é significativa.

Nesse sentido, na Figura 2 observa-se que somente os efeitos dos fatores dosagem de CM e concentração inicial de  $F^-$  são significativos sobre a concentração final de  $F^-$ . Trata-se de um resultado esperado visto que quanto mais CM for adicionado e quanto maior for a concentração inicial de  $F^-$ , maior deverá ser a concentração final, somando-se as quantidades inicial e liberada de  $F^-$ . O efeito do volume do tubo Falcon não foi significativo para a rotação de 200 rpm aplicada nos ensaios. Por fim, as interações entre as variáveis também não foram significativas.

Com relação à quantidade liberada de  $F^-$ , o gráfico de pareto da Figura 3 mostra que nenhum dos fatores ou das interações entre eles apresentam efeitos significativos. Essa análise corrobora com a expectativa visto que ao calcular a quantidade liberada de  $F^-$ , subtrai-se a concentração inicial e divide-se pela dosagem de CM. Assim, é possível assumir que a liberação média de  $F^-$  pelo CM é de  $1,87 \pm 0,28 \text{ mg.g}^{-1}$ .

Os resultados de concentração final de  $F^-$  e remoção percentual de  $F^-$  nos ensaios de adsorção utilizando o CABOT como adsorvente são apresentados na Tabela 3.

Ensaio	Dosagem de CM ( $\text{g.L}^{-1}$ )	Concentração inicial de $F^-$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	Volume do tubo Falcon (mL)	Concentração final de $F^-$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	Remoção de $F^-$ (%)
1	3,0	0,0	15	0,06	*
2	3,0	0,0	50	0,07	*
3	10,0	0,0	15	0,01	*
4	10,0	0,0	50	0,09	*
5	3,0	10,0	15	8,07	19,3
6	3,0	10,0	50	7,60	24,0
7	10,0	10,0	15	7,06	29,4
8	10,0	10,0	50	6,95	30,5

(\*) Concentração inicial de  $F^-$  igual a zero  $\text{mg.L}^{-1}$ .

**Tabela 3: Condições experimentais, concentração final de  $F^-$  e remoção percentual de  $F^-$  nos ensaios de adsorção com CABOT.**

O diagrama de pareto dos efeitos das variáveis independentes D e V sobre a remoção percentual de  $F^-$  é apresentado na Figura 4.

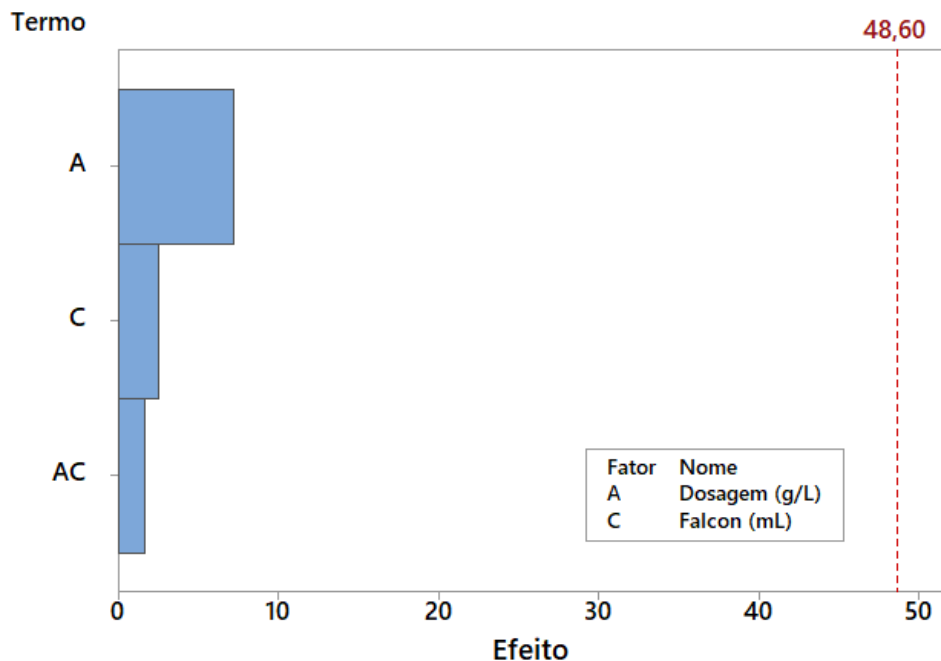


Figura 4: Diagrama de Pareto dos efeitos dos fatores sobre a remoção percentual de F<sup>-</sup>.

Conforme esperado, o CABOT além de não liberar F<sup>-</sup>, foi capaz de removê-lo (Tabela 3). As concentrações finais mínimas de F<sup>-</sup> observada nos ensaios com concentração inicial igual a zero não devem ser consideradas como liberação de F<sup>-</sup> uma vez que essa foi a concentração encontrada na água destilada utilizada, além de ser um valor com erro associado à proximidade com o limite inferior do método de quantificação. Na concentração inicial de F<sup>-</sup> de 10 mg.L<sup>-1</sup>, o CABOT removeu 25,8±0,1% de F<sup>-</sup> em média, sem efeitos significativos dos fatores dosagem, do volume do tubo Falcon ou das interações entre eles (Figura 4).

## CONCLUSÕES

A utilização de subprodutos para a produção de adsorventes alternativos, como o CM, representa benefícios ao meio ambiente com a redução tanto de resíduos sólidos quanto de contaminantes nas águas. Além disso, o custo associado à gestão de resíduos, como as membranas de UF, é um dos obstáculos para a concretização de muitos sistemas ideais.

O CM liberou, em média, de 1,87±0,28 mg.g<sup>-1</sup> de F<sup>-</sup> na solução aquosa. A aplicação da espectrometria na região do infravermelho por transformada de Fourier (IV-TF), técnica que avalia a interação das amostras com a radiação infravermelho, no CM permitirá verificar os grupos de superfície existentes na superfície do material e assim confirmar se moléculas de flúor não foram expelidas da cadeia carbônica durante a pirólise e podem ser responsáveis pela liberação de F<sup>-</sup> observada.

A lavagem do CM com solução de hidróxido de sódio (NaOH) em diferentes concentrações e proporções carvão:solução deverá ser avaliada como metodologia para a remoção das moléculas de flúor remanescentes na estrutura do adsorvente. Já a modificação do CM pela técnica de impregnação com alumínio será avaliada para melhorar a capacidade de remoção de F<sup>-</sup> com base na formação de complexos, como o AlF<sub>3</sub>. Essa modificação com alumínio ainda poderá auxiliar na retenção de possíveis moléculas remanescentes de flúor na estrutura do adsorvente, também pela formação de complexos.

O CABOT removeu 25,8±0,1% de F<sup>-</sup> em média, não sendo suficiente para adequar a concentração de F<sup>-</sup> ao teor mínimo de 1,5 mg.L<sup>-1</sup> exigido pela legislação. Desse modo, nos ensaios posteriores de adsorção deverão ser avaliadas dosagens superiores de CM, de 5, 10 e 15 g.L<sup>-1</sup> ou mais.

O efeito do volume do tubo Falcon não foi significativo na rotação de 200 rpm aplicada tanto para o CM quanto para o CABOT. Nesse sentido, os próximos ensaios de adsorção poderão ser realizados em tubos

Falcon de 15 mL, otimizando a utilização dos espaços disponíveis no shaker sem comprometer a eficiência de remoção.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALI, S.; THAKUR, S. K.; SARKAR, A.; SHEKKAR, S. Worldwide contamination of water by fluoride. *Environmental Chemistry Letters*, v. 14, n. 3, p. 291-315, 2016.
2. DE GISI, S.; LOFRANO, G.; GRASSI, M.; NOTARNICOLA, M. An overview of low-cost adsorbents for wastewater treatment. *Sustainable Materials and Technologies*, v. 9, p. 10, 2016.
3. EDMUNDS, W. M.; SMEDLEY, P. L. Fluoride in natural waters. In: *Essentials of Medical Geology*, Springer, p. 311-336, 2013.
4. HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. *Processos de separação por membranas*. Editora E-papers, Rio de Janeiro, 2006.
5. JADHAV, S. V.; BRINGAS, E.; YADAV, G. D.; RATHOD, V. K.; ORTIZ, I.; MARATHE, K. V. Arsenic and fluoride contaminated groundwaters: A review of current technologies for contaminants removal. *Journal of Environmental Management*, v. 162, p. 306-325, 2015.
6. KUMAR, P. S.; SUGANYA, S.; SIRINIVAS, S.; PRIYADHARSHINI, S.; KARTHIKA, M.; SRI, R. K.; SWETHA, V.; NAUSHAD, M.; LICHFOUSE, E. Treatment of fluoride-contaminated water. A Review. *Environmental Chemistry Letters*, v. 17, n. 4, p. 1707-1726, 2019.
7. MATTER, C. G. Membrane filtration (micro and ultrafiltration) in water purification. In: *Handbook Water Used Water Purification*, Springer, p. 1-17, 2018.
8. METCALF, L.; EDDY, H. P., *Wastewater engineering: treatment and reuse*. 5 ed., McGraw-Hill Education, Nova Iorque, 2014.
9. SHAHID, M. K.; KASHIF, A.; ROUT, P. R.; ASLAM, M.; FUWAD, A.; CHOI, Y.; BANU J, R.; PARK, J. H.; KUMAR, G. A brief review of anaerobic membrane bioreactors emphasizing recent advancements, fouling issues and future perspectives. *Journal of Environmental Management*, v. 270, p. 110909, 2020.
10. SINGH, J.; SINGH, P.; SINGH, A. fluoride ions vs removal technologies: A study. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 9, n. 6, p. 815-824, 2016.
11. VELÁSQUEZ, L. N. M.; FANTINEL, L. M.; UHLEIN, A.; ARANHA, P. R. A.; VARGAS, A. M. D.; IGLESIAS, M. M.; JUNQUEIRA, A. E. *Investigação hidrogeológica do flúor em aquíferos carbonáticos do médio São Francisco-MG e epidemiologia da fluorose dentária associada*. Relatório CNPq - Instituto de Geociências, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.
12. VON SPERLING, M. *Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos*. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005.
13. ZUO, H.; CHEN, L.; KONG, M.; QIU, L.; LÜ, P.; WU, P.; YANG, Y., CHEN, K. Toxic effects of fluoride on organisms. *Life Sciences*, v. 198, p. 18-24, 2018.