

Utilização de alumina para a remoção de fluoretos em águas e efluentes

(The use of alumina to remove fluorine from water and effluents)

S. B. Alvarinho , J. R. Martinelli

Comissão Nacional de Energia Nuclear

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

C. P. 11.049, Pinheiros, 05422-970, S. Paulo, SP, Brasil

Resumo

Foram produzidos 12 tipos de adsorventes de flúor a base de alumina granular seguindo duas rotas de processamento distintas. A primeira rota consistiu na precipitação de hidróxido de alumínio utilizando a técnica de sol-gel e a obtenção de microesferas por geleificação interna e externa. Utilizou-se como matéria prima nitrato de alumínio. A segunda rota consistiu na micropelotização mecânica utilizando-se hidróxido de alumínio produzido pelo processo Bayer e o uso de bauxita. Microesferas e micropelotas foram submetidas a diferentes tratamentos térmicos e avaliadas quanto ao seu desempenho no processo de adsorção de flúor em água. Os adsorventes produzidos no presente trabalho apresentaram parâmetros cinéticos e de carga de flúor superiores aos adsorventes de alumina reportados na literatura. Os adsorventes na forma de micropelotas apresentaram propriedades similares aos obtidos pela técnica de sol-gel. O maior valor relacionado à adsorção de flúor (100 h^{-1}) foi obtido com microesferas de alumina produzidas pelo processo de geleificação interna, posteriormente calcinadas a $550 \text{ }^\circ\text{C}$. Microesferas de alumina contendo carvão ativo foram também preparadas e apresentaram capacidade de adsorção de flúor relativamente elevada (88 h^{-1}). Micropelotas de alumina calcinadas a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ apresentaram a maior razão de flúor adsorvido por tonelada de adsorvente (27855).

Palavras-chave: Alumina, flúor, adsorção, microesferas, micropelotas.

Abstract

Twelve different types of fluorine adsorbents based on alumina granules were produced following two processing routes. The first route consisted on the precipitation of aluminum hydroxide by sol-gel technique followed by microsphere production by internal and external gelation. Aluminum nitrite was used as raw material. The second route consisted on the mechanical micro pelletization of aluminum hydroxide produced by the Bayer process, and bauxite. Microspheres and micropellets were heat treated at different conditions and their fluorine adsorption performance was evaluated. Kinetic parameters and fluorine charge determined for those adsorbents were better than the ones reported in the literature for alumina based fluorine adsorbents. Micropellet adsorbents showed similar properties when compared to the ones produced by the sol-gel technique. Alumina microspheres produced by internal gelation

followed by calcination at 550 °C showed the highest fluorine adsorption (100 h⁻¹). Alumina microspheres containing active coal were also produced and showed relatively high fluorine adsorption (88 h⁻¹). Alumina micropellets calcined at 400 °C showed the highest ratio of adsorbed fluorine per ton of adsorbent (27855).

Keywords: Alumina, fluorine, adsorption, microspheres, micropellets.

INTRODUÇÃO

A degradação do meio ambiente tem aumentado substancialmente em função da acelerada extração de matérias-primas, queima de combustíveis e desenvolvimento econômico, principalmente atrelados ao crescimento da população e elevação da qualidade de vida.

Um dos constituintes essenciais do meio ambiente para a sobrevivência dos organismos vivos é a água. Além da manutenção da vida, a água tem uso primordial na agricultura, indústria, transporte, alimentação e recreação.

A distribuição e qualidade da água varia de acordo com a região. Por exemplo, há grande abundância e excelente qualidade na região amazônica, e quantidade limitada e má qualidade em regiões desérticas africanas. Em consequência, a água é o bem mineral mais precioso que possuímos. A sua utilização na maioria das regiões é feita de modo racionado e tendendo à escassez.

Quando rejeitos químicos são introduzidos num ecossistema, pode ocorrer uma alteração na qualidade da água causada por contaminações. O ciclo natural de regeneração da água tem-se mostrado insuficiente para suprir água de boa qualidade em quantidades desejadas, indicando que o caminho da recirculação e despoluição artificial deva ser utilizado com maior intensidade.

A concentração e espécies de contaminantes encontrados nas águas e efluentes são variados. A contaminação por flúor é importante para algumas regiões e atividades. A contaminação por flúor pode ocorrer por fatores naturais em águas subterrâneas e também pode ser gerada pela atividade humana nas indústrias de alumínio, onde o flúor é utilizado como criolita (fluoreto duplo de alumínio e sódio), no processo de eletrólise ígnea da alumina, nas indústrias de fertilizantes, onde o flúor é introduzido através da fluorapatita e liberado na produção de ácido fosfórico, nas indústrias metalúrgicas e cerâmicas, onde é utilizado como fundente, e no setor nuclear, onde todo o ciclo de enriquecimento de urânio é efetuado através do uso de compostos fluorados.

O flúor tem sido detectado em águas subterrâneas em diferentes regiões do Estado de São Paulo, e em muitos poços, o teor desse elemento situa-se acima do limite máximo recomendável para o consumo humano, como mostra a [Tabela I](#) [1].

Tabela I - Concentração de fluoretos em águas subterrâneas do Estado de São Paulo.

[Table I. Fluorine concentration in underground water found in Sao Paulo State.]

MUNICÍPIO	POÇO	F (mg/L)
Riolândia	6/03	8,20
Santa Albertina	13/14	4,40
Barretos	58/21	2,50
Coroados	91/11	5,00
Itápolis	140/05	2,20
Santo Expedito	153/04	4,40
Queiroz	158/07	4,40
Arealva	163/07	3,00
Presidente Prudente	177/82	11,60
Presidente Prudente	177/82	10,50
Presidente Prudente	177/82	13,30
Presidente Prudente	177/82	9,80
Leme	193/02	7,10
Leme	193/16	3,50
Teodoro Sampaio	200/06	9,20
Rio Claro	247/07	6,60
Rio Claro	218/04	2,10
Araras	220/22	2,68
Piracicaba	246/10	3,60
Piracicaba	247/21	4,90
Cosmópolis	249/11	5,60
Jaguariuna	249/36	6,40
Anhembi	273/03	10,40
Conchas	274/05	8,57
Campinas	277/60	3,90
Bofete	297/06	17,60
Pereiras	298/02	8,00
Pereiras	298/02	3,20
Pereiras	298/12	5,14
Pereiras	298/13	6,80
Campo Limpo	302/278	2,50
Taubaté	307/01	2,50
São Paulo	343/2541	8,90
São Paulo	343/3046	4,40
São Paulo	343/2659	2,60
Carapicuíba	342/921	2,10
Cubatão	363/10	2,20
Colômbia	371/83	2,40

A solução deste problema é um desafio tecnológico, refletindo nos aspectos técnicos e econômicos. Os custos do tratamento da redução de flúor não devem encarecer substancialmente o preço da água oferecida pelas empresas municipais de abastecimento.

Como a água proveniente das fontes contaminadas, principalmente nas regiões não ligadas a rede de abastecimento, não pode ser consumida, considerável volume de recursos tem sido destinado a substituição dessas fontes por novos poços, quando possível, limitados a disponibilidade de lençóis freáticos livres de contaminação.

O uso de água com alto teor de flúor constitui-se num problema de saúde pública, uma vez que pode resultar numa moléstia conhecida como fluorose, que é uma intoxicação crônica com flúor, normalmente em associação com outro elemento, formando um fluoreto, promovendo mudanças nos ossos e dentes, e ossificação de tendões e ligamentos .

A concentração máxima permitida de flúor na água varia de 0,6 a 1,4 mg/L, dependendo do volume de água ingerida pelo indivíduo. Essa quantidade depende das condições climáticas. No verão, quando o consumo de água é elevado, o limite máximo recomendável é de 0,6 mg/L. No inverno, quando o consumo de água é reduzido, esse limite pode ser 1,4 mg/L [2].

O Estado de São Paulo, apresenta uma temperatura média anual de 24 °C, sendo recomendável um teor médio de flúor de 0,7 mg/L.

A ingestão de flúor em quantidades adequadas é benéfica para os dentes (como prevenção de cáries) e para o desenvolvimento dos ossos. O flúor é absorvido na estrutura dos ossos, no esmalte e produz cristais maiores e mais resistentes a reabsorção. O flúor ingerido em grandes quantidades e curtos períodos atua como veneno, conduzindo rapidamente à morte. Uma ingestão crônica média (6 a 8 mg/L) causa problemas no esmalte dos dentes, mas os ossos não são afetados. Para uma exposição crônica intensa, o cálcio dos ossos é gradualmente substituído por flúor, deteriorando as propriedades mecânicas e causando anomalias nas formações ósseas. Existem poucos sintomas iniciais, mas o desenvolvimento posterior inclui dureza, inabilidade para mover a espinha e sintomas neurológicos quando a corda espinhal é comprimida.

Em certas regiões da Índia e Arábia, as doenças dos ossos causadas por flúor são endêmicas. O tratamento é ortopédico, e como método preventivo busca-se reduzir a exposição ao flúor dos grupos não contaminados.

Frente a magnitude do problema, o presente trabalho vem somar esforços em busca de soluções para a remoção de fluoretos em águas e efluentes. O processo de despoluição apresentado é o de adsorção de flúor em trocadores inorgânicos a base de alumina, procurando-se utilizar na confecção desses adsorventes, tanto a alumina de alta pureza, como bauxitas. São estudados os processos de obtenção de microesferas via sol-gel e a micropelotização mecânica seguida de sinterização. É apresentado o desempenho de vários adsorventes de baixo custo na remoção de flúor de água com alto teor desse elemento.

Utilização de alumina como adsorvente

A partir da descoberta dos efeitos nocivos à saúde provocados por ingestão contínua de altas doses de flúor, foi desencadeado um intenso esforço em busca de processos para remoção de flúor em águas fornecidas à população em que o teor desse elemento superava os valores máximos recomendados. Vários pesquisadores [3-5] mostraram que alumina ativada possui uma capacidade efetiva de remoção de flúor. Várias patentes enfocam processos de remoção de flúor empregando óxido de alumínio [6-8].

A utilização de alumina para a remoção de flúor em grande escala ocorreu inicialmente na usina de Bartlett, Texas, Estados Unidos, que operou continuamente de 1952 a 1977. A capacidade de troca da usina de Bartlett era de 1560 g de fluoreto por m³ de alumina quando a água apresentava um teor de 8 mg/L e essa capacidade era reduzida para 920 g fluoreto por m³ de alumina quando a água apresentava um teor de 3 mg/L de fluoreto [9].

Outras usinas operando em grande escala para desfluoretação são: Desert Center, California e X-9 Ranch, próximo a Tucson (Arizona), Estados Unidos. A usina de Gila Bend, também no Arizona entrou em operação em maio de 1978. A capacidade dessas usinas é de: Desert Center – 5680 m³/dia e redução do teor de fluoreto de 8 mg/L para 1 mg/L; X-9 Ranch – 2650 m³/dia e redução do teor de fluoreto de 5 mg/L para 1 mg/L; Gila Bend – 2840 m³/dia no tratamento de água com 5 mg/L [10]. A capacidade de remoção de fluoreto na nova usina de Gila Bend é de 4520 g de fluoreto por m³ de alumina que corresponde a cerca de 4 vezes o da Usina de Bartlett,

O processo de troca iônica usando alumina ativada como trocador foi comprovado através da aplicação em grande escala em usinas americanas e em outras partes do mundo [10-12]. Dentre os processos de remoção de fluoreto, o de troca iônica é o mais adequado, de baixo custo, podendo ser adotado economicamente pelas empresas públicas de abastecimento de água [11]. A alumina ativada é o trocador que oferece mais vantagens [10].

Um estudo realizado previamente sobre a produção de um tipo específico de alumina ativada e sua eficiência na remoção de flúor mostrou que a capacidade de retenção de flúor por esses trocadores atinge cerca de 7.000 g por m³ de alumina [1].

Os resultados apresentados na literatura mostram que houve uma evolução no desempenho dos trocadores iônicos a base de alumina, e que a tendência atual aponta para o desenvolvimento de trocadores de alumina mais eficientes e com custos reduzidos.

Utilização de micro esferas de alumina

A procura por adsorventes mais eficientes conduziu a processos de fabricação de partículas de alumina que apresentassem tamanho definido, forma regular, alta área superficial específica e tamanho de poros adequados. Uma das técnicas que atende a esses requisitos é a preparação de microesferas pelo processo sol-gel. Essa técnica foi desenvolvida originalmente para a fabricação de microesferas de óxidos de núcleos físséis de urânio 235 ou plutônio 239 e dos materiais férteis urânio 238 ou tório 232, utilizados na indústria nuclear como elementos combustíveis em forma de barras ou como microesferas revestidas constituintes dos elementos combustíveis gráfiticos de reatores de alta temperatura [14].

Os processos de produção de microesferas podem ser classificados nas seguintes categorias:

- Processos que envolvem reações coloidais – processo de geleificação, onde um sol se transforma em um gel. A geleificação é efetuada em um meio orgânico e na maioria dos processos provocada pela ação da amônia, podendo ser classificada como interna ou externa. A geleificação é interna quando a amônia é difundida da fase orgânica para a aquosa e externa, quando é difundida da aquosa para a orgânica.
- Processos que envolvem hidrólise homogênea – uma variante do processo de geleificação interna em que se utiliza a decomposição térmica de hexametenotetramina (HMTA) no interior da gota.
- Processos que envolvem saturação de resinas trocadoras de ions com o ion metálico desejado e posteriormente combustão da matriz orgânica.

De modo geral, o processo sol-gel é uma aplicação dos princípios de química coloidal; inicia-se com a preparação de um sol e as vezes uma solução verdadeira, geralmente em fase aquosa, a qual é transformada em um gel hidroxílico através de tratamentos químicos adequados, isto é, um gel com tendência para fácil desidratação. Normalmente esse método goteja o sol em um meio orgânico onde se converte em um gel na forma de esferas regulares e propriedades mecânicas adequadas.

A etapa mais importante do processo sol-gel é a da geleificação, que pode ser induzida por diferentes processos físico-químicos. Um desses processos é o que utiliza amônia como agente de geleificação. Após a formação do gel na forma de microesferas, o material é submetido a um processo de lavagem, secagem e calcinação. A produção de microesferas de diferentes metais tem sido realizada pelas técnicas de geleificação interna e externa [13-15].

Microesferas de alumina foram previamente preparadas pelo processo hidrolítico [13] para a aplicação como trocador inorgânico em cromatografia de coluna. As características dessas microesferas foram determinadas em função das condições de preparação. Microesferas com diferentes granulometria foram preparadas em colunas de adsorção variando-se os parâmetros operacionais.

A relação entre teor de reagentes e propriedades em microesferas de alumina foram previamente estudadas [15].

Microesferas de trióxido de urânio foram preparadas por geleificação externa [16], e ensaios de retenção de fluoretos em microesferas de oxihidróxido de zircônio foram realizados [17].

Estudos sobre a remoção de fluoretos por microesferas de zircônio foram também realizados [18].

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Adsorventes a base de alumina foram preparados a partir dos seguintes processos:

- a) Obtenção de microesferas de alumina por meio do processo de geleificação interna.
- b) Obtenção de microesferas de alumina por meio do processo de geleificação externa.
- c) Obtenção de microesferas de alumina e carvão ativo por meio do processo de geleificação externa.
- d) Obtenção de micropelotas de bauxita através da conformação em disco pelletizador.
- e) Obtenção de micropelotas de alumina através da pelletização de hidróxido de alumina (Bayer) em disco pelletizador .

Para a obtenção de microesferas foi utilizado nitrato de alumínio e para a preparação de micropelotas foi utilizada bauxita proveniente da região de Poços de Caldas (CBA - Companhia Brasileira de Alumínio). Hidróxido de alumínio (resultante do processamento da bauxita pelo processo Bayer) também foi fornecido pela CBA.

Preparação de microesferas de alumina pelo processo de geleificação interna.

O processo de preparação das microesferas, como mostrado no fluxograma da [Fig.1](#), inicia-se com a preparação do gel. Nessa preparação, parte-se do nitrato de alumínio nonahidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), uréia ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$), hexametenotetramina ($(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$) e água. O nitrato de alumínio e a uréia são dissolvidos em água, resfriados entre 5 e 10 ° C. A hexametenotetramina (HMTA) é então dissolvida nesta solução. A mistura é mantida nessas condições por 2 h. A solução é então filtrada a vácuo para separar a HMTA não dissolvido .

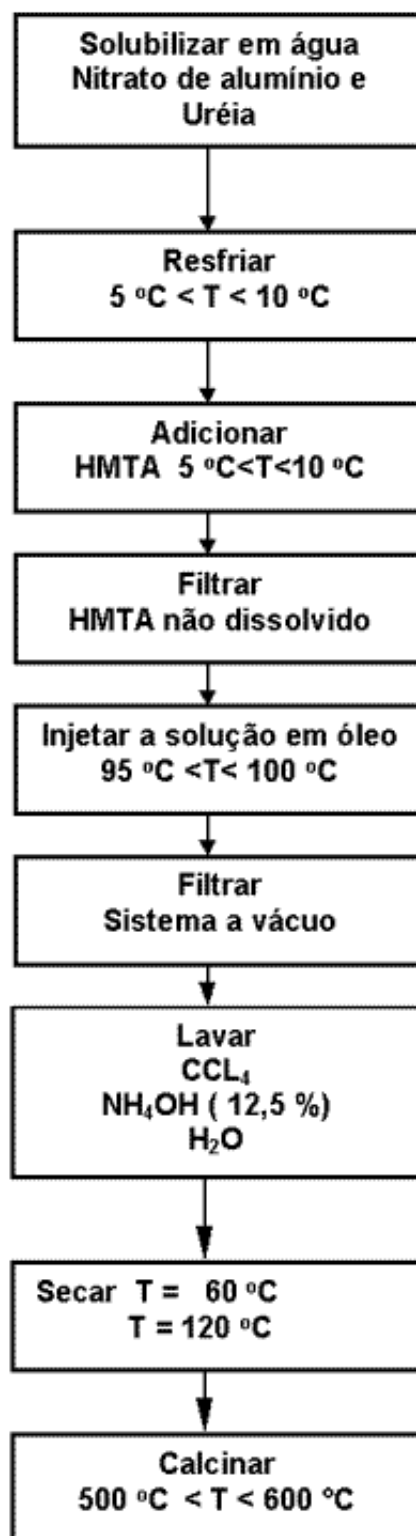


Figura 1: Fluxograma do processo de geleificação interna (hidrólise homogênea)
[Figure 1: Flowchart of the internal gelation process (homogeneous hydrolysis)].

A solução assim preparada é então injetada sob a forma de gotículas em óleo aquecido entre 95 e 100 °C em uma coluna de geleificação. As gotículas transformam-se em gel e se acumulam na extremidade inferior da coluna, sendo mantidas por 1 h.

As microesferas são então filtradas e lavadas em tetracloreto de carbono para eliminar o óleo, lavadas em solução de hidróxido de amônio a 12,5 % para retirar os íons residuais e finalmente em água .

Após a lavagem, as microesferas são secas em duas etapas: a 60 °C durante 24 h e a 120 °C

durante 48 h. Finalmente, este material é calcinado na faixa de temperatura de 500 a 600 °C durante 4 h, partindo-se do forno à temperatura ambiente e utilizando-se uma velocidade de aquecimento de 1,5 a 2,0 °C/min.

As quantidades de reagentes empregados são apresentados na [Tabela II](#).

Tabela II – Quantidade de Reagentes utilizados para a obtenção de micro esferas de alumina.

[Table II – Amount of reagents used for alumina microsphere production.]

Nitrato de alumínio - $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	100 g	43 %
Uréia - $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	32 g	14 %
Hexametilenotetramina (HMTA) – $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$	60 g	26 %
Água	40 g	17 %

A unidade de geleificação é composta de três seções fabricadas em vidro. A [Fig.2](#) mostra o esquema do equipamento com as respectivas dimensões. O topo possui um alargamento em forma de funil para receber as gotículas da solução. A parte central do equipamento é constituída por uma coluna envolvida por uma resistência elétrica para promover o aquecimento. A parte inferior do equipamento é constituída de um balão coletor onde são recolhidas as microesferas formadas.

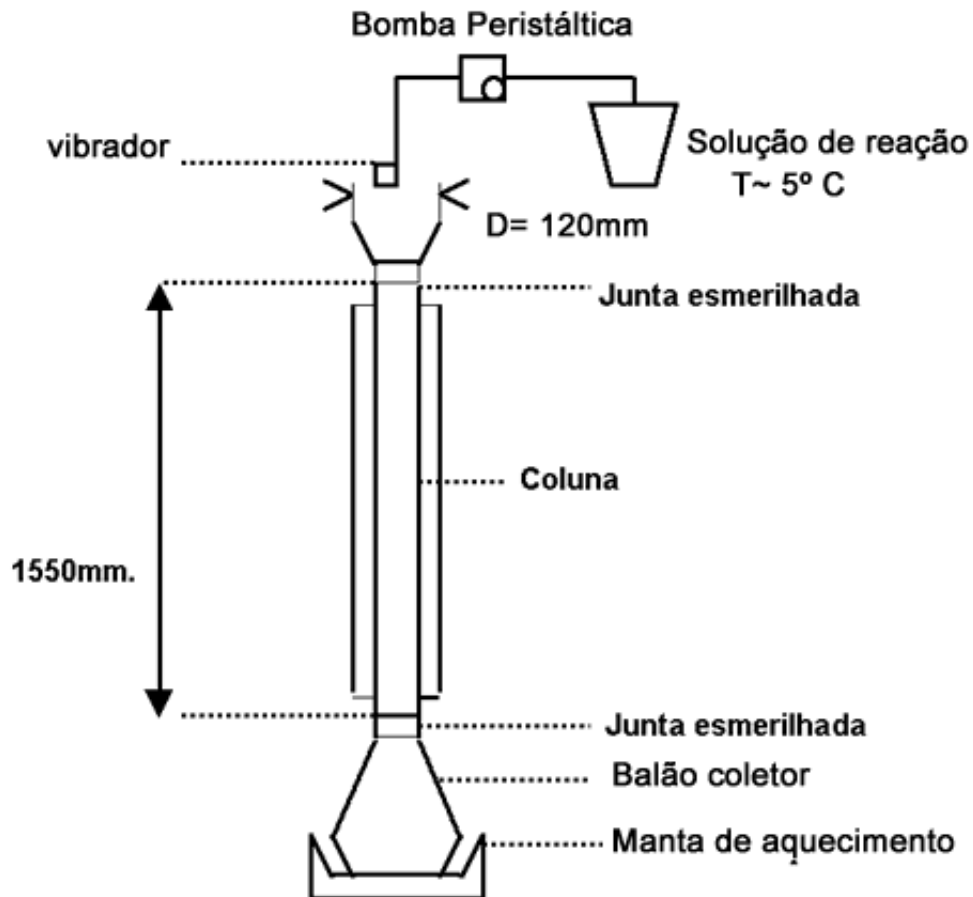


Figura 2: Esquema do equipamento para obtenção de microesferas de alumina.

[Figure 2: Schematic diagram of the apparatus used to produce alumina microspheres]

Foram preparados dois lotes de microesferas, sendo um deles calcinado a 400 °C e o outro a 550 °C durante 4 h. As densidades de empilhamento das microesferas são 0,77 g/cm³ e 0,79 g/cm³, respectivamente.

O diâmetro dos poros das duas amostras são semelhantes, apresentando distribuição monomodal com poros inferiores a 100 Å.

A área superficial específica determinada por BET (200 m²/g) é semelhante para ambos os lotes.

Para os ensaios de adsorção de flúor foram designadas amostras:

A – Microesferas preparadas por geleificação interna e calcinadas a 400 °C;

B – Microesferas preparadas por geleificação interna e calcinadas a 550 °C.

Preparação das microesferas por meio do processo de geleificação externa .

No processo de geleificação externa, a etapa de geleificação é realizada em uma solução de hidróxido de amônio. As principais etapas do processo são : preparação dos componentes da solução de alimentação, preparação da solução de alimentação, gotejamento da solução de alimentação, envelhecimento, lavagem, secagem e calcinação das microesferas gel. O fluxograma do processo é apresentado na [Fig. 3](#).

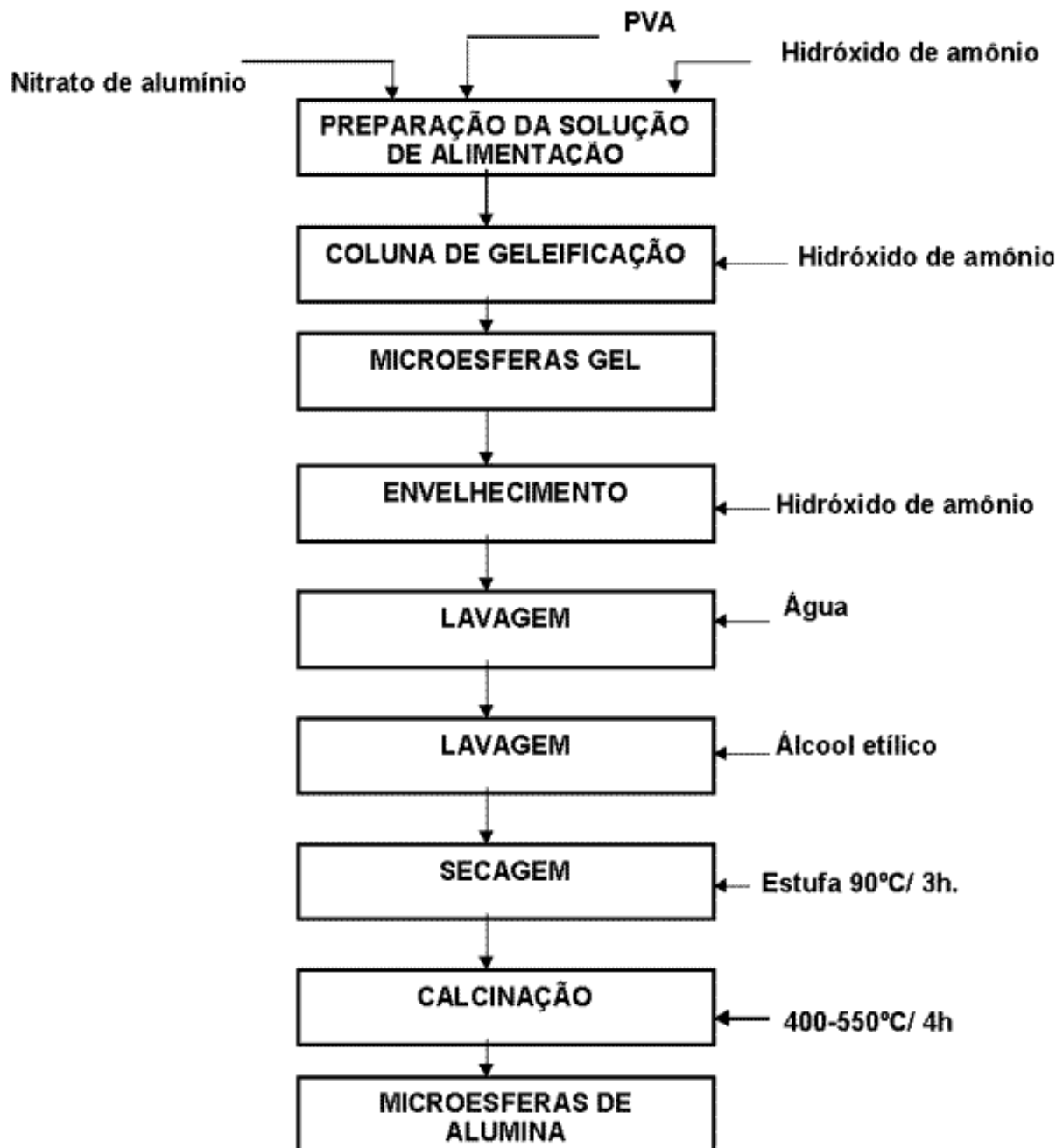


Figura 3: Fluxograma do processo de preparação de microsferas de alumina por geleificação externa.

[Figure 3: Flowchart of the external gelation process for preparation of alumina microspheres].

Para os ensaios realizados neste trabalho, a solução de alimentação foi preparada através da dissolução do nitrato de alumínio em água no ponto próximo de saturação, aproximadamente 2,4 mol/L. Essa solução apresenta um teor de alumínio de 72 g/L. A solução de nitrato de alumínio é a seguir neutralizada com hidróxido de amônio até um pH entre 2,5 e 3,0. Nessa neutralização são consumidos cerca de 100 mL de solução de hidróxido de amônio com 15 mol/L de NH_3 por litro de solução de nitrato.

Foi dissolvido 8 % de álcool polivinílico na solução com pH entre 2,5 e 3,0. A solução de alimentação foi injetada sob a forma de gotas em uma coluna com solução concentrada de hidróxido de amônio. As esferas gel resultantes foram envelhecidas em meio amoniacal a quente por alguns minutos. As esferas envelhecidas foram a seguir lavadas em meio amoniacal a temperatura ambiente durante 1,5 h, seguido de lavagem com álcool etílico e secagem em estufa a 90 °C por 3 h e a 200 °C por 3 h. Após a secagem, as esferas foram calcinadas a 500

°C por 4 h.

O diagrama esquemático do equipamento é apresentado na [Fig. 4](#).

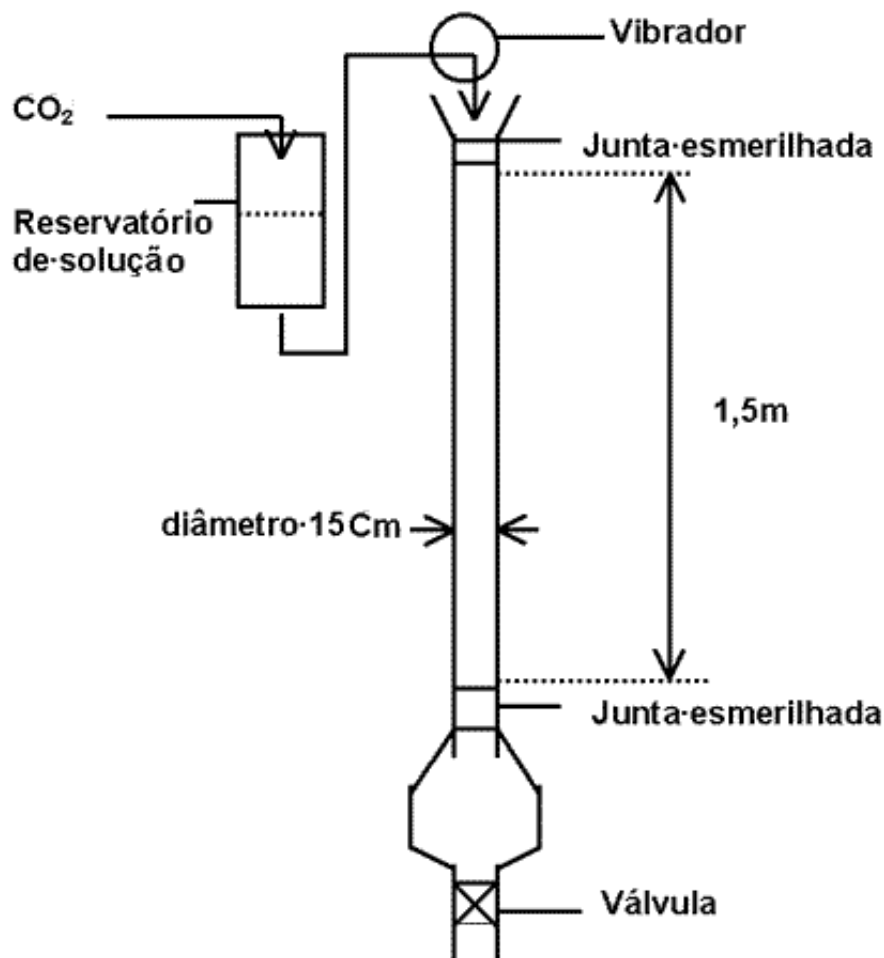


Figura 4: Esquema do equipamento de produção de microsferas por geleificação externa.

[Figure 4: Schematic diagram of the apparatus used to produce alumina microspheres by external gelation]

O equipamento utilizado consta de uma coluna de vidro de 15 cm de diâmetro e 1,5 m de altura. Na parte superior da coluna tem-se um bico injetor acoplado a um agitador e na parte inferior da coluna tem-se um balão para coletar as microsferas.

Foram preparados três lotes de microsferas com temperaturas de calcinação distintas: o primeiro lote foi seco a 100 °C por 4 h, o segundo lote calcinado a 200 °C por 4 h e o terceiro lote calcinado a 400 °C por 4 h. As densidades de empilhamento desses lotes para uma granulometria na faixa de (-2,38 + 1,41) mm foram 0,90 g/cm³, 0,71 g/cm³ e 0,69 g/cm³, respectivamente.

Esses lotes geraram amostras identificadas como:

C – Microsferas de alumina preparadas por geleificação externa e secas a 100 °C;

D – Microsferas de alumina preparadas por geleificação externa e calcinadas a 200 °C;

E – Microsferas de alumina preparadas por geleificação externa e calcinadas a 400 °C.

Preparação de microesferas de alumina e carvão ativo pelo processo de geleificação externa

As etapas do processo de preparação de adsorventes mistos de alumina e carvão ativo são idênticas às descritas anteriormente.

A solução de alimentação foi preparada através da dissolução de nitrato de alumínio em água, na quantidade de saturação, aproximadamente 2,4 mol/L. Essa solução apresenta um teor de alumínio de 72 g/L.

A solução de nitrato de alumínio foi neutralizada com solução concentrada de hidróxido de amônio até pH entre 2,5 e 3,0. A seguir, 8 % de álcool polivinílico foi dissolvido. Carvão ativo com granulometria inferior a 0,1 mm em concentrações de 100 g/L foi adicionado a essa solução.

A solução de alimentação foi injetada sob a forma de gotas em uma coluna com solução concentrada de hidróxido de amônio. As esferas gel resultantes foram envelhecidas em meio amoniacal a quente por alguns minutos. As esferas envelhecidas foram a seguir lavadas em meio amoniacal a temperatura ambiente durante 1,5 h seguida de lavagem com álcool etílico e secas em estufa a 100 °C por 4 horas.

O equipamento utilizado foi o mesmo já descrito anteriormente.

Foi preparado um lote de microesferas mistas de carvão ativo e alumina com granulometria na faixa de -2,38+1,41 mm. A densidade de empilhamento dessas microesferas foi 0,60 g/cm³.

Este processo gerou um lote de amostras identificado pela letra F – microesferas de alumina e carvão ativo, preparadas por geleificação externa e secas a 100 °C por 4 h.

Preparação de micropelotas de bauxita

Amostras de bauxita foram secas em estufa a 70 °C e moídas em moinho de bolas, obtendo partículas com granulometria inferior a 0,1 mm. Após moagem, a bauxita foi pelletizada em disco pelletizador utilizando-se cerca de 15% em massa de solução aquosa de ácido fosfórico com teor de com 200 g de ácido por litro de solução.

As micropelotas foram secas em estufa por 6 h e classificadas entre -2,38+1,41 mm. Este material foi em seguida calcinado a 200 °C e 400 °C por 4 h.

Para a pelletização, foi utilizado um disco pelletizador de 1,2 m de diâmetro com velocidade e inclinação variável.

Foram preparados três lotes de micropelotas classificadas entre 2,38 mm e 1,41mm, em condições distintas de secagem e calcinação. O primeiro lote foi seco a 100 °C por 4 h, o segundo calcinado a 200 °C por 4 h e o terceiro calcinado a 400 °C por 4 horas. As densidades de empilhamento foram 1,20 g/cm³, 1,17 g/cm³ e 1,02 g/cm³ respectivamente.

Esses lotes geraram amostras identificadas pelas letras:

G – Micropelotas de bauxita secas a 100 °C por 4 h.

H – Micropelotas de bauxita calcinadas a 200 °C por 4 h.

I – Micropelotas de bauxita calcinadas a 400 °C por 4 h.

Preparação de micropelotas de alumina

Uma amostra na forma de polpa de hidróxido de alumínio em solução de hidróxido de sódio foi utilizada como matéria-prima. Essa polpa é o resultado da precipitação do hidróxido de alumínio de uma solução de aluminato de sódio, por meio de hidrólise. Esse procedimento é normalmente utilizado na produção de alumina pelo processo Bayer.

A polpa de alumina foi filtrada a vácuo e lavada várias vezes com água. O bolo de filtragem foi seco em estufa a 70 °C durante 12 h.

Após secagem, o hidróxido de alumínio foi pelletizado em disco pelletizador utilizando-se cerca de 12% de solução aquosa contendo a mesma concentração de ácido fosfórico descrita anteriormente.

As micropelotas foram secas a 100 °C, classificadas entre 2,38mm e 1,41mm e finalmente calcinadas a 200 °C e 400 °C por 4 h.

Foi utilizado o mesmo disco pelletizador descrito anteriormente.

Foram preparados três lotes de micropelotas com granulometria entre 2,38 mm e 1,41 mm em diferentes condições de secagem e calcinação. O primeiro lote foi seco a 100 °C por 4 h, o segundo calcinado a 200 °C por 4 h e o terceiro calcinado a 400 °C por 4 h. As densidades de empilhamento das micropelotas de alumina provenientes desses lotes foram 0,915 g/cm³, 0,756 g/cm³ e 0,710 g/cm³, respectivamente.

Esses lotes geraram as seguintes amostras identificadas como:

J – Micropelotas de alumina secas a 100 °C por 4 h.

L – Micropelotas de alumina calcinadas a 200 °C por 4 h.

M – Micropelotas de alumina calcinadas a 400 °C por 4 h.

Ensaio de adsorção de flúor

Os ensaios de adsorção de flúor foram realizados em 11 amostras. É necessária uma grande quantidade de adsorventes para garantir um grau aceitável de reprodutibilidade dos resultados, pois a atividade entre as partículas do adsorvente pode apresentar grandes variações. A lenta aproximação do equilíbrio, e variações da temperatura são dificuldades experimentais normalmente encontradas. O procedimento descrito a seguir mostrou-se satisfatório para contornar esses problemas .

Recipientes com volume de um litro foram carregados com água contendo flúor e com várias quantidades de um determinado tipo de adsorvente. A solução utilizada constituiu-se de água destilada e HF contendo 17 ppm de flúor e apresentou um pH igual a 6. A massa desse adsorvente variou seguindo uma progressão geométrica de razão 3^{1/2} visando abranger uma ampla faixa de relações entre massa de água e massa de adsorvente. A polpa (água + adsorvente) foi agitada com um agitador tipo "shaker" em condições previamente estabelecidas. Alíquotas da solução foram recolhidas no intervalo de 0,25 a 24 h . Foi determinado o teor de flúor dessas alíquotas. O teor de flúor no adsorvente foi determinado através do cálculo do balanço de massas e considerando o sistema fechado.

Ensaio preliminares indicaram que a velocidade inicial de adsorção e desorção de flúor são aproximadamente proporcionais a concentração de flúor na solução (água) e no adsorvente sólido a base de alumina , respectivamente .

A velocidade de adsorção diminui a medida que os sítios disponíveis para adsorção são utilizados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Eq (A) relaciona a velocidade de adsorção de flúor em função das variáveis e parâmetros envolvidos no processo:

$$dy/dt = k_a \times (y^+ - y) - k_d y \quad (A)$$

onde y é o teor de flúor na alumina (g F / t alumina), k_a a constante de velocidade de adsorção (t sol./ g F .h), x o teor de flúor em solução (g de F/ t de solução), y^+ o número de sítios ativos disponíveis para adsorção de flúor (g de F/t de Al₂O₃) e k_d a constante de velocidade de desorção (h⁻¹).

No equilíbrio quando $dy/dt = 0$ e $k = k_d/k_a$ (uma constante que controla o estado de equilíbrio) tem-se:

$$x^* (y^+ - y^*) = k y^* \quad (B)$$

$$\text{i.e. } 1/y^* = 1/y^+ + k / (x^* y^+) \quad (C)$$

onde o sobrescrito * refere-se aos parâmetros nas condições de equilíbrio.

Esta equação origina a isoterma de Langmuir, a qual representa o comportamento no equilíbrio da adsorção de flúor em alumina .

A equação (A) pode ser redefinida mais convenientemente na forma :

$$dy/dt = k_a [x (y^+ - y) - k y]. \quad (D)$$

A formulação da equação de adsorção/ desorção no formato representado pela Eq (D) é muito conveniente. A constante k_a pode ser correlacionada com os parâmetros de agitação e o efeito químico e térmico pode ser avaliado observando-se variações de y^+ e k .

Ensaios de adsorção e modelagem

As equações (B) e (D) permitem a determinação dos parâmetros de desempenho de uma dada combinação adsorvente/solução, por meio de ensaios rápidos. Pode-se desse modo verificar o desempenho de um dado adsorvente em vários tipos de soluções ou fixar uma solução e variar os tipos de adsorventes.

Para a realização do ensaio, coloca-se o adsorvente selecionado em contato com uma determinada quantidade de solução mantendo-se uma relação de quantidades próximas a qual se espera realizar na prática. Nessas condições pode-se efetuar estimativas comparativas e realísticas da velocidade inicial de adsorção e da carga final de flúor no adsorvente (no presente trabalho, alumina).

A velocidade inicial é um indicador do tamanho e desempenho do conjunto de adsorção e do tamanho das instalações de infra-estrutura necessárias, e o nível de carregamento do adsorvente é um indicador do tamanho da instalação de eluição necessárias.

Inicialmente a carga de flúor y é muito pequena e a equação (A) pode ser simplificada da seguinte forma:

$$dy/dt = k_a y^+ x \quad (E)$$

Como o sistema é fechado, o flúor que sai da solução fica carregado no adsorvente. Desse modo no balanço de massas tem-se:

$$\begin{aligned} dy \cdot \text{massa de adsorvente} &= dx \cdot \text{massa de solução} \\ dy &= \text{massa de solução} / \text{massa de adsorvente} \cdot dx \\ dy &= R dx \end{aligned} \quad (F)$$

onde R é a relação massa de solução/massa de adsorvente.

A partir das equações (E) e (F), pode-se deduzir que

$$dx / x = [(k_a \cdot y^+) / R] \cdot dt \quad (G)$$

Integrando-se esta equação obtém-se

$$\ln x_0 / x_t = (k_a y^+ / R) \cdot t \quad (H)$$

onde x_0 e x_t referem-se respectivamente ao teor de flúor em solução no tempo zero (inicial) e tempo t , respectivamente. A constante de velocidade inicial $k_a y^+$ é facilmente determinada a

partir da inclinação da reta em um gráfico x em função de t em escala logarítmica. A [Fig. 5](#) mostra um exemplo utilizando os resultados dos ensaios realizados com a amostra de adsorvente E. Esses dados foram obtidos colocando-se 1,0 l de solução em quatro recipientes e 1,2 g, 3,5 g, 6,0 g e 10,4 g de adsorventes em cada recipiente respectivamente. As soluções e adsorventes desses recipientes foram mantidos em agitação e o teor de flúor em solução foi determinado em função do tempo.

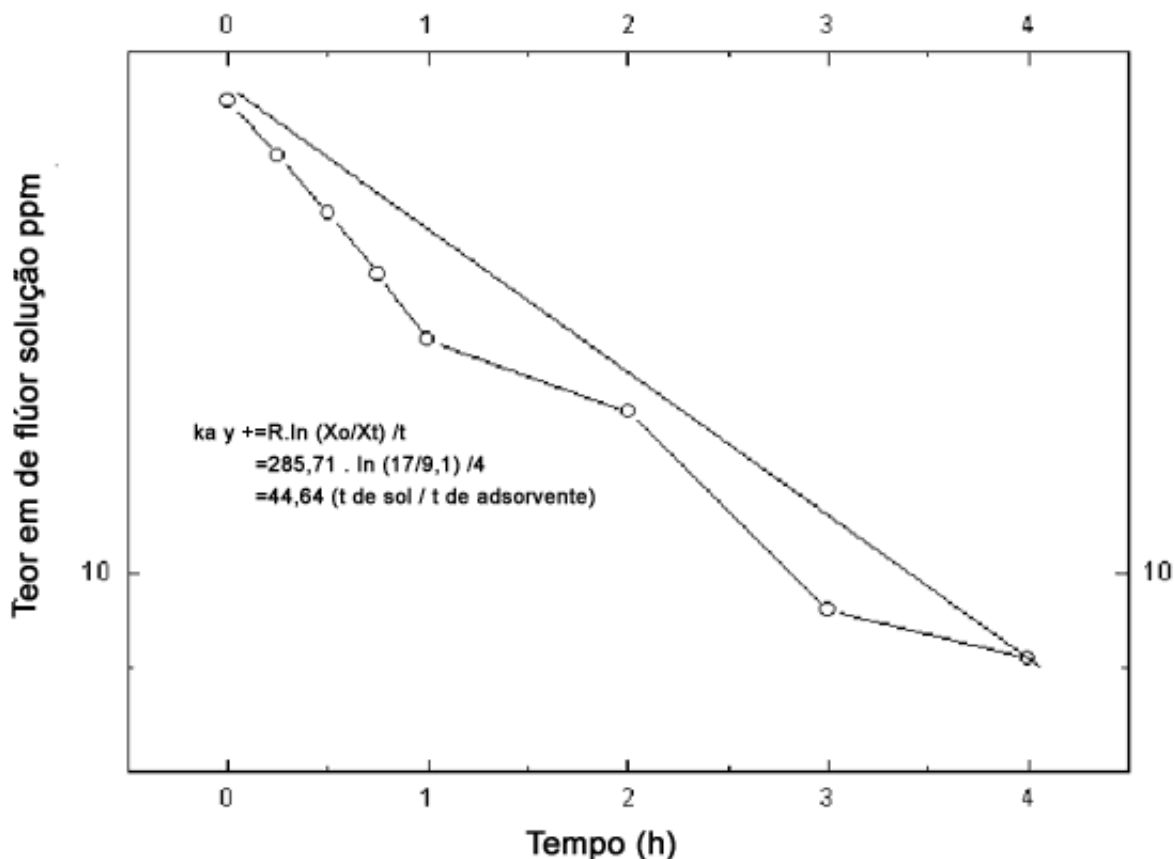


Figura 5: Teor de flúor adsorvido por adsorvente do tipo E em função do tempo de exposição. O valor de $k_a y^+$ é determinado a partir desta curva.

[Figure 5: Adsorbed fluorine concentration as a function of time for adsorbent type E; $k_a y^+$ is determined from this plot].

Para efetuar-se uma avaliação inicial de vários adsorventes, pode-se calcular diretamente k_a e y^+ substituindo-se um par de valores na equação:

$$k_a y^+ = R \ln x_0 / x_t / t$$

y^+ pode ser calculado a partir de :

$$y^+ = y^* \cdot (1 + k / x^*) \quad (I)$$

onde k_a é estimado a partir de dois pontos da isoterma:

$$k_a = (y^*_1 - y^*_2) / (y^*_2 / x^*_2 - y^*_1 / x^*_1) \quad (J)$$

Dentro da precisão dos resultados experimentais, considerou-se o intervalo de 24 h para atingir o equilíbrio. Desta forma $y^* = y_{24}$ e $x^* = x_{24}$

Como método alternativo, os dois pontos de equilíbrio a 24 h podem ser colocados em um

gráfico em escala logarítmica, e a assíntota y^+ pode ser estimada a partir da suposta curva isotérmica, como mostra a [Fig. 6](#) para os dados experimentais da amostra E ([Tabela III](#)).

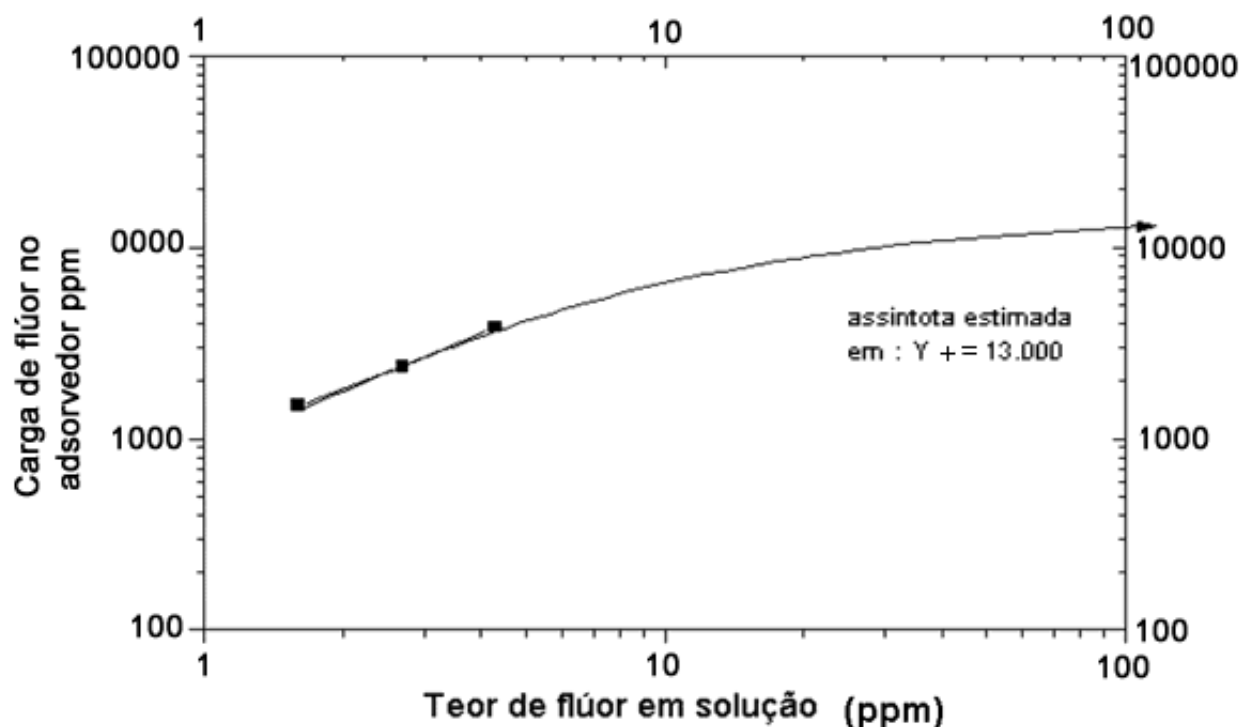


Figura 6: Curva isotérmica da carga de flúor no adsorvente do tipo E em função do teor de flúor em solução. Estimativa de y^+

[Figure 6: Fluorine charge isothermal curve for adsorbent type E as a function of fluorine concentration in the solution; y^+ is estimated].

Tabela III - Ensaio de adsorção de flúor - adsorvente tipo E.

[Table III - Fluorine adsorption tests – E-type adsorbent]

Massa de adsorvente (g)	1,2	3,5	6,0	10,4
Tempo de contato (h)	Teor de flúor em solução (ppm)			
0	17	17	17	17
0,25	17	16	15	14
0,50	16	15	14	13
0,75	15	14	13	12
1,0	14	13	11	10
2,0	13	12	9,0	8,5
3,0	11	9,6	6,4	6,2
4,0	9,5	9,1	5,8	5,2
22	6,2	4,4	2,9	1,6
24	5,8	4,3	2,7	1,5

Algumas vezes é conveniente determinar o teor máximo de carregamento, B , o qual representa

a carga de flúor no adsorvente correspondente ao equilíbrio atingido após 24 h , numa solução com teor de flúor igual ao teor de alimentação inicial.

A partir da equação (I) obtém-se

$$B = y^+ / (x_0 + k) (K)$$

onde B é a menor relação entre quantidade de adsorvente e quantidade de solução e desse modo, fornece a primeira estimativa do tamanho da instalação de adsorção e eluição.

Deve-se ressaltar que é necessário determinar o desempenho de cada adsorvente para cada tipo de solução (água + flúor), pois podem ocorrer variações de desempenho significativas. A qualidade química da água pode modificar o número de sítios disponíveis para a adsorção de flúor (y^+) com íons que concorrem à ocupação desses sítios.

O tratamento mais preciso do problema deve abranger o desempenho dos adsorventes para cada solução.

Determinação dos parâmetros de desempenho dos adsorventes

As [Tabelas IV a - d](#) apresentam os resultados obtidos para 11 tipos de adsorventes. O adsorvente do tipo J foi descartado pois não apresentou resistência mecânica suficiente para estes ensaios. As quantidades de adsorventes usadas por litro de solução foram 1,2 g, 3,5 g, 6,0 g e 10,4 g.

Tabela IV – Teor residual de flúor em solução dos ensaios de adsorção.

[Table IV – Fluorine residual concentration in solution of adsorption test.]

Adsorvente	A		B				C			
	1,2	3,5	1,2	3,5	6,0	10,4	1,2	3,5	6,0	10,4
	Teor de flúor (ppm)									
Tempo (h)										
0	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17
0,25	17	17	17	15	14	12	15	15	14	11
0,50	17	17	13	12	11	9,8	14	13	12	10
0,75	16	16	10	9,7	9,2	7,4	13	9,8	9,5	8,6
1,0	16	16	10	8,5	7,3	6,0	13	8,4	8,9	5,1
2,0	16	13	9,0	7,7	6,7	5,9	12	6,8	7,2	3,0
3,0	16	11	6,8	5,5	4,8	4,0	9,5	5,0	4,8	1,9
4,0	14	10	6,5	5,3	3,7	3,8	8,4	4,0	3,8	1,2
22	11	7,0	3,9	2,8	2,0	1,4	4,2	2,4	1,4	0,6
24	8,6	6,8	3,6	2,7	2,0	1,3	4,0	2,3	1,4	0,6

Tabela IV b – Teor residual de flúor em solução dos ensaios de adsorção.
 [Table IV b – Fluorine residual concentration in solution of adsorption test.]

Adsorvente	D				E				F			
Massa (g)	1,2	3,5	6,0	10,4	1,2	3,5	6,0	10,4	1,2	3,5	6,0	10,4
	Teor de flúor (ppm)											
Tempo (h)												
0	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17
0,25	17	17	16	15	17	16	15	14	15	13	13	9,7
0,50	17	17	16	15	16	15	14	13	15	13	9,5	7,1
0,75	16	15	14	13	15	14	13	12	15	12	9,5	5,8
1,0	15	14	12	11	14	13	11	10	14	9,6	8,7	5,1
2,0	15	13	11	11	13	12	9,0	8,5	11	7,7	6,0	3,8
3,0	13	9,5	10	9,0	11	9,6	6,3	6,2	11	6,3	5,2	3,2
4,0	13	9,0	8,5	8,0	9,5	9,1	5,8	5,2	10	4,6	4,4	2,6
22	9,4	4,0	4,1	4,0	6,2	4,4	2,9	1,6	6,1	1,8	1,7	1,2
24	8,2	3,9	3,9	3,7	5,8	4,3	2,7	1,5	6,1	1,8	1,7	1,2

Tabela IV c – Teor residual de flúor em solução dos ensaios de adsorção
 [Table IV c – Fluorine residual concentration in solution of adsorption test.]

Adsorvente	G				H				I			
Massa (g)	1,2	3,5	6,0	10,4	1,2	3,5	6,0	10,4	1,2	3,5	6,0	10,4
	Teor de flúor (ppm)											
Tempo (h)												
0	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17
0,25	16	14	12	11	16	16	13	11	16	15	13	9,5
0,50	15	13	10	9,3	15	14	12	9,4	16	14	13	8,8
0,75	14	13	10	9,0	15	15	11	9,1	15	11	10	6,6
1,0	14	13	9,7	8,2	14	14	11	8,5	14	11	8,9	4,6
2,0	12	10	7,1	6,2	12	11	9,5	7,8	14	9,1	7,9	3,7
3,0	11	9,0	6,9	5,8	11	11	9,7	7,4	12	6,8	6,0	3,4
4,0	11	8,5	6,2	4,9	10	10	8,2	6,1	11	6,4	5,3	2,3
22	9,3	6,9	3,8	3,3	10	6,2	5,5	3,2	8,8	3,1	3,0	1,4
24	9,3	6,4	3,3	3,0	10	5,8	3,2	2,1	7,5	3,1	3,0	1,4

Tabela IV d – Teor residual de flúor em solução dos ensaios de adsorção.

[Table IV d – Fluorine residual concentration in solution of adsorption test.]

Adsorvente	L				M			
	1,2	3,5	6,0	10,4	1,2	3,5	6,0	10,4
Teor de flúor (ppm)								
Tempo (h)								
0	17	17	17	17	17	17	17	17
0,25	17	17	16	15	17	16	15	14
0,50	17	17	16	15	15	14	13	13
0,75	16	15	14	13	14	13	11	12
1,0	15	14	12	11	14	12	19,9	11
2,0	16	13	11	11	10	9,2	6,3	6,5
3,0	13	9,5	9,0	10	9,9	9,4	5,3	5,0
4,0	13	9,0	8,0	8,5	7,7	7,3	3,9	3,9
22	9,4	4,0	4,1	4,0	6,9	3,7	1,7	1,2
24	8,2	3,9	3,9	3,7	6,9	3,0	1,7	1,2

A partir dos dados da [Tabela IV](#) é possível determinar os parâmetros de desempenho dos vários adsorventes e estabelecer uma relação de ordem para cada parâmetro.

Os parâmetros de desempenho e sua forma de determinação são :

Cinética – Valores de $k_a y^+$, k e k_a

$k_a y^+$ é determinado através de construção gráfica como mostrado na [Fig. 5](#).

O valor de k é determinado a partir do gráfico $1 / y^+$ versus $1 / x^+$ como mostrado na [Tabela V](#) e [Fig. 7](#) para o adsorvente do tipo E .

Tabela V – Teor de flúor no pseudo equilíbrio - adsorvente E

[Table V – Fluorine concentration in pseudo equilibrium: E-type adsorbent.]

x^*	5,8	4,3	2,7	1,6
y^*	9333	3628	2383	1480
$1 / x^*$	0,172	0,232	0,370	0,625
$1 / y^*$	0,000107	0,000275	0,000419	0,000675

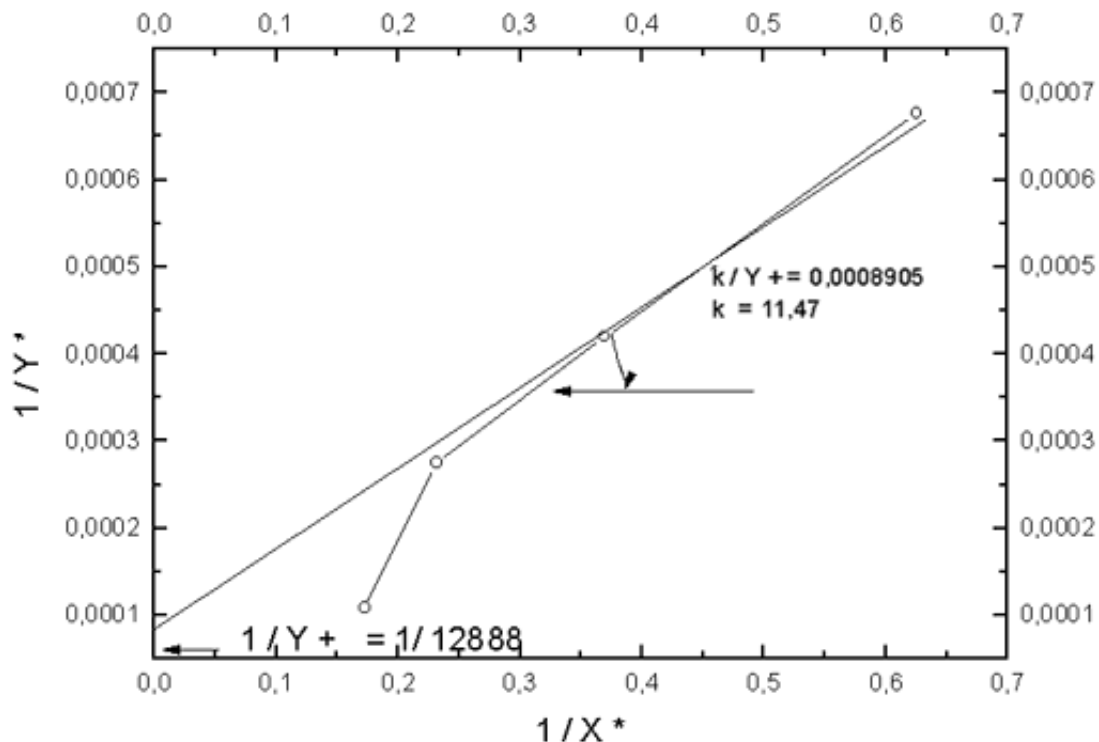


Figura 7: Gráfico de Langmuir para pseudo equilíbrio de 24 h. Adsorvente tipo E.

[Figure 7: Langmuir plot for 24 h pseudo equilibrium; type E adsorbent].

O valor de y^+ é 12.888 e k é igual a 11,47. O valor de k_a é determinado a partir de $k_a y^+$ e de y^+ .

No caso do adsorvente E tem-se: $k_a y^+ = 44,64$ e $y^+ = 12.888$. Então $k_a = 0,0034636$.

O valor de y^+ é avaliado através de um gráfico mostrando os dados de pseudo equilíbrio a 24 h como mostra a [Fig. 7](#).

Capacidade de carga

Para avaliação da capacidade de carga, são determinados os valores de y^+ e B .

O valor de B é calculado a partir da equação (K).

No caso do adsorvente E

$$y^+ = 12,888 \text{ e } B = 452,68$$

O valor de B representa a menor relação entre massa de adsorvente por massa de solução correspondente ao adsorvente carregado com 7695 ppm de flúor. Este resultado é obtido a partir da relação (I), onde se obtém

$$1/y = 1/y^+ + k/(x^* \cdot y^+) = 0,0007759 + 0,0008905/17, \text{ ou a partir da relação}$$

$$B \cdot x_0 = \{ (452,68 \cdot 17) \} = 7695 \text{ ppm.}$$

A descrição das amostras é apresentada na [Tabela VI](#) e os resultados das avaliações dos adsorventes são apresentados na [Tabela VII](#) onde as unidades dos parâmetros são:

$$K_a y^+ = t \text{ de solução} / t \text{ de adsorvente} \cdot h.$$

$K = k_d / k_a = \text{g de F} / \text{t de solução.}$

$Y^+ = \text{p.p.m. de Flúor} / \text{t de adsorvente}$

$K_a = \text{t de solução} / \text{g de flúor .h}$

$B = \text{t de solução} / \text{t de adsorvente}$

Tabela VI – Resumo dos processos de preparação dos adsorventes.

[Table VI – Summary of processes used to obtain adsorbents]

Amostra	Processo
A	Microesferas preparadas por geleificação interna e calcinadas a 400 °C por 4 h.
B	Microesferas preparadas por geleificação interna e calcinadas a 550 °C por 4 h.
C	Microesferas preparadas por geleificação externa e secas a 100 °C por 4 h.
D	Microesferas preparadas por geleificação externa e calcinadas a 200 °C por 4 h.
E	Microesferas preparadas por geleificação externa e calcinadas a 400 °C por 4 h.
F	Microesferas de alumina e carvão ativo preparadas por geleificação externa e secas a 100 °C.
G	Micropelotas de bauxita secas a 100 °C por 4 h.
H	Micropelotas de bauxita calcinadas a 200 °C por 4 h.
I	Micropelotas de bauxita calcinadas a 400 °C por 4 h.
L	Micropelotas de alumina calcinadas a 200 °C por 4 h
M	Micropelotas de alumina calcinadas a 400 °C por 4 h.

Tabela VII – Parâmetros de desempenho de adsorventes de flúor.
 [Table VII – Performance parameters of fluorine adsorbents.]

Amostra	$k_a y^+$	ordem	k	ordem	Y^+	ordem	k_a	ordem	B	ordem
A	14,3	11	4,15	8	7.576	11	0,00188	11	358	11
B	100	1	1,51	11	12.109	7	0,00826	1	652	4
C	94,8	2	5,49	7	15.479	5	0,00608	2	688	3
D	43,35	10	2,9	10	10.000	10	0,00433	6	502	6
E	44,64	9	11,47	5	12.888	6	0,00346	8	452	9
F	88,51	3	6,08	6	20.000	4	0,00442	5	866	1
G	53,03	8	11,7	4	10.738	8	0,00494	4	374	10
H	74,86	5	26,82	1	20.016	3	0,00374	7	456	8
I	62	6	23,45	2	25.000	2	0,00248	10	618	5
L	56	7	3,27	9	10.000	9	0,00560	3	493	7
M	88	4	17,07	3	27.855	1	0,00316	9	817	2

Nesta tabela é também indicada a classificação dos adsorventes em função desses parâmetros.

O parâmetro cinético $K_a y^+$, relacionado a velocidade de adsorção de flúor, apresenta um valor médio de 70,45 e um desvio padrão de 21,26. O menor valor obtido foi 43,35 e o maior valor 100. Foi excluído nestas observações o valor do adsorvente A por estar fora da faixa de confiabilidade dos resultados.

Esses valores mostram que não há grande disparidade no comportamento cinético desses materiais. A razão entre o maior e o menor valor é de 2,3, indicando que todas as amostras são ativas na adsorção de flúor. O maior valor corresponde a microesferas de alumina produzidas pelo processo de geleificação interna e calcinação a 550 °C. Este material pode ser considerado como um adsorvente de produção sofisticada e de custo relativamente alto.

Esses resultados mostram que um novo tipo de adsorvente (F), constituído de microesferas de alumina e carvão ativo apresenta uma velocidade de adsorção elevada ($k_a y^+ = 88,51 \text{ h}^{-1}$). Esse tipo de adsorvente apresenta um custo relativamente menor do que o tipo B.

Os adsorventes do tipo H e I, constituídos de micropelotas de bauxita, apresentam velocidade de adsorção de $74,86 \text{ h}^{-1}$ e 62 h^{-1} , respectivamente. Embora essas velocidades sejam cerca de 30 % menores em relação ao maior valor, esses adsorventes podem ser classificados como eficientes. Além disso, esses adsorventes são de baixo custo.

Os adsorventes constituídos de micropelotas de alumina, amostras L e M, tem velocidade de adsorção de 56 h^{-1} e 88 h^{-1} , respectivamente, podendo também ser classificados como eficientes, além do baixo custo de fabricação.

A capacidade de carga dos adsorventes de flúor é mostrada pelos parâmetros y^+ e B. O valor médio de y^+ é 15.605 e o desvio padrão 6.691. O maior valor de y^+ é 27.855 correspondente ao adsorvente M (micropelotas de alumina calcinadas a 400 °C), e o menor valor é 7576, correspondente ao adsorvente A (microesferas de geleificação interna calcinada a 400 °C). A capacidade de adsorção de todos os adsorventes é superior aos encontrados na literatura. A capacidade de remoção da usina de Gila Bend é de 4520 g de fluoreto por m^3 de alumina [10]. Um adsorvente alternativo apresentou o valor de 7.000 g de flúor por m^3 de alumina [19].

Nos ensaios realizados no presente trabalho, o adsorvente M (micropelotas de alumina)

apresentou o melhor resultado, o que possibilita classificá-lo como excelente, quando comparado com os dados de literatura.

O adsorvente misto de alumina e carvão ativo com $y^+ = 20000$ foi o terceiro classificado na capacidade de adsorção.

O valor médio do parâmetro B é 571, com desvio padrão de 171, mostrando que a capacidade média de adsorção é elevada e que o menor valor apresentado (358 t de sol./t de adsorvente) ainda é bastante razoável. Os adsorventes de baixo custo, como micropelotas de bauxita e alumina , assim como o adsorvente misto de alumina com carvão ativo, apresentam propriedades de capacidade de carga relevantes.

Os resultados apresentados são altamente promissores e indicam que o presente estudo deve ter continuidade, avaliando-se as etapas de eluição – regeneração e desempenho dos adsorventes após vários ciclos de regeneração. Deve ser avaliado também o comportamento dos adsorventes com outros tipos de água. A eficiência destes adsorventes podem ser avaliada em amostras distintas de águas naturais contendo flúor ([Tabela I](#)). Os ensaios realizados não incluem a etapa de eluição e regeneração do adsorvente, nem analisa o comportamento dos adsorventes após vários ciclos de regeneração e vários tipos de solução .

CONCLUSÕES

O presente estudo mostrou que é possível produzir adsorventes de flúor a base de alumina por técnicas sofisticadas como as utilizadas para a produção de microesferas por geleificação externa e interna ou por técnicas relativamente simples, como micropelotização, usando-se matérias primas de alta pureza como nitrato de alumínio , ou matérias primas naturais, como bauxita .

O comportamento desses adsorventes na adsorção de flúor de uma solução padrão com 17 ppm de flúor e pH igual a 6,0 mostrados pelos parâmetros cinéticos e de capacidade de adsorção indica que adsorventes de baixo custo confeccionados pela técnica de micropelotização de bauxita e de alumina pode ter desempenho semelhante, ou mesmo superior, aos dos adsorventes de alto custo confeccionados pela técnica de microesferas com geleificação externa ou interna. Adsorventes mistos de alumina e carvão ativo apresentaram alta capacidade de adsorção.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi realizado sob o auspício da FAPESP Processo n.º 97/05918-1. Os autores agradecem ao IPEN-CNEN/SP, à Escola Politécnica da USP, Departamento de Engenharia de Minas, e ao IPT, pelo apoio técnico e permissão do uso dos laboratórios.

REFERÊNCIAS

- [1] J. R. Alchera; M. E. P. Seixas; E. B. Moraes; S.J.A. Silva, "Alumina ativa para a desfluoretação de águas", Revista DAE 47-148- 59-70 (1987). [[Links](#)]
- [2] Portaria do Ministério da Saúde 635/Bsb, de 25/12/75. [[Links](#)]
- [3] C. S. Boruff, "Removal of fluorides from drinking waters", Ind. Eng. Chem. **26**, 1 (1934) 69-71. [[Links](#)]
- [4] G. J. Fink, F. K. Lindsay, "Activated alumina for removing fluoride from drinking water", Ind. Eng. Chem. **28**,8 (1936) 947-48. [[Links](#)]
- [5] H. G. Swope, R. H. Hess, "Removal of fluoride from natural waters by defluoride", Ind. Eng. Chem. **29**, 4 (1937) 42224-27. [[Links](#)]

- [6] H. Adler, U.S. Patent 2, 417,462 (1947). [[Links](#)]
- [7] F. J. Maier, U.S. Patent 2, 531 ,451 (1950). [[Links](#)]
- [8] F. J. Maier , U.S. Patent 2,553,595 (1951). [[Links](#)]
- [9] F. J. Maier, "Water defluoridation of Britton : End of an Era", Public Works **102**, 6 (1971)70. [[Links](#)]
- [10] T. J. Sorg, "Treatment technology to meet the interim primary drinking water regulation for inorganic", J. Water Works Assoc. **70**, 2 (1978)105-112. [[Links](#)]
- [11] F. Rubel Jr. , R.D. Woosley, "The removal of excess fluoride from drinking water by activated alumina", J. Am. Water Works Assoc. **71**, 1 (1979) 45-49. [[Links](#)]
- [12] J. J. Schoeman, G. W. Leach, "An investigation of the performance of two newly installed defluoridation plants in South Africa and some factors affecting their performance", Water Sci. Technol. **19** (1987) 953-65. [[Links](#)]
- [13] W. R. Santos, "Preparação de microesferas de alumina por processo hidrolítico: aplicação como trocador inorgânico em cromatografia de coluna", Dissertação de Mestrado - Instituto de Química, Universidade de São Paulo (1981). [[Links](#)]
- [14] R. P. Gomes, W. R. Santos, "Preparação de microesferas de ThO₂ pelo processo de geleificação interna, 23º Congresso Brasileiro de Química 10-15 outubro 1882 . Blumenau – SC. [[Links](#)]
- [15] J. A. J. Rodrigues, M. A. Zacharias, A. R. Aquino, S. M. R. Rocha, "Preparação de microesferas de alumina pelo processo sol-gel. Relação entre o teor dos reagentes e suas propriedades", Eletica Química , São Paulo, **15**(1990) 41-50. [[Links](#)]
- [16] A. T. O. Nakamura, "Preparação de microesferas de trióxido de urânio por meio da técnica sol-gel de geleificação externa", IPEN – Relatório interno – (1993). [[Links](#)]
- [17] A. T. O. Nakamura, "Ensaio de retenção de fluoreto em microesferas de oxihidróxido de zircônio", IPEN relatório interno (1994). [[Links](#)]
- [18] M. Y. Charbel, "Estudo para a remoção de fluoreto em águas e efluentes", Tese de Doutorado – IPEN São Paulo (1990). [[Links](#)]
- [19] J. R. Alchera, E. P. Seixas, E. B. Moraes, S. J. A. Silva, "Alumina ativada para desfluoretação de águas", Rev. DAE 47:59-70 (1989). [[Links](#)]

(Rec. 20/12/99, Ac. 05/05/00)