

REMOÇÃO DE ÍONS FLÚOR POR HIDROXIAPATITA NATURAL E SINTÉTICA

A. G. de Souza Azevedo¹; H. F. Gorgulho²; K. Strecker¹

- 1- Universidade Federal de São João Del Rei, Faculdade de Engenharia Mecânica, MG. Praça Frei Orlando 170, Bairro Centro. CEP 36.307-352- São João del-Rei - MG, Brasil - Email: adrianogalvao26@yahoo.com.br
- 2- Universidade Federal de São João Del Rei, Departamento de Ciências Naturais, MG. Praça Dom Helvécio 74, Bairro Centro, CEP 36.307-352 - São João del-Rei MG, Brasil - Email: gorgulho@ufsj.edu.br

RESUMO: Neste trabalho foi investigado a remoção de íons flúor, presente em água, por hidroxiapatitas obtidas de fonte natural e sintética. O efeito da temperatura de calcinação na adsorção dos íons flúor também foi estudado. Os resultados mostraram que hidroxiapatita extraída do fêmur de boi, tratada a 300°C, apresenta adsorção da ordem de 15 mg g⁻¹, enquanto a sintética adsorve no máximo 9,8 mg g⁻¹. Após adsorção, os difratogramas dos adsorventes mostraram diminuição na cristalinidade e a formação de uma segunda fase, a qual foi observada pela Microscopia Eletrônica de Varredura. Estes dados indicaram que o mecanismo de remoção de flúor pode ocorrer pela formação da Ca₁₀(PO₄)₆F₂ como descrito em outros trabalhos.

PALAVRAS-CHAVE: desfluoretação; hidroxiapatita; adsorção

ABSTRACT: In this work, the fluorides removal from aqueous solutions was evaluated using as adsorbent the hydroxyapatite obtained from natural and synthetic source. The effect of calcination temperature on the fluorides adsorption was also investigated. Results showed that hydroxyapatite from bovine femur, and treated at 300°C, has adsorption capacity of around 15 mg g⁻¹, while synthesized sample adsorb 9.8 mg g⁻¹. After adsorption, x-ray diffraction, obtained from samples, showed decrease in crystallinity and the development of a second phase, which was observed by Scanning Electron Microscopy. These observations indicated that the fluoride removal can occur by the Ca₁₀(PO₄)₆F₂ formation as described in other studies.

KEYWORDS: Fluorine removal, hydroxyapatite, adsorption

1. INTRODUÇÃO

A concentração de fluoretos em águas de consumo considerada como segura pela organização mundial de saúde é de 1,5 mg.L⁻¹



(POINERN *et al.*, 2011). Entretanto pode ser encontrado concentrações maiores em águas provenientes de aquíferos subterrâneos ou que foram fluoretadas indevidamente. A exposição constante ao fluoreto pode descolorir e desfigurar os dentes permanentes das crianças (fluorose dental) e nos adultos pode aumentar o risco de fraturas ósseas e, possivelmente, de fluorose esquelética moderada, doença que provoca enrijecimento das articulações, podendo também desencadear problemas de saúde mais sérios, como câncer ósseo e danos ao cérebro e à tireóide (FAGIN, 2008). Métodos como troca iônica, coagulação-precipitação, nano-filtração e adsorção são utilizados e apresentam bons resultados como forma de desfluoretação de águas de consumo e efluentes líquidos. Dentre estes a adsorção apresenta menor custo de implementação, fácil aplicação e manutenção. Em geral, a maior parte do custo neste processo se deve aos adsorventes utilizadas. Muitos adsorventes como, aluminossilicato, carvão ativado, biosorventes, hidroxiapatita (YU, *et al.*, 2013; ZHANG, *et al.*, 2012), entre outros, são comumente utilizados em estações de desfluoretação por adsorção (BHATNAGAR, *et al.*, 2011). Os adsorventes que apresentaram os melhores resultados neste processo são, em geral, de alto custo de produção e precisam ser removidos no final do tratamento pois possuem alguma toxicidade. Como consequência, é importante buscar novas materiais que atuem de forma eficiente, não tóxica e de baixo custo para tratamento da água com excesso de íons F^- .

A hidroxiapatita (HAp) é um mineral pertencente à família das apatitas, raramente encontrado livre na natureza, porém, corresponde a aproximadamente 75% da massa inorgânica presente nos tecidos ósseos. Ela pode ser removida de fontes naturais (conchas, ossos, plantas) e pode ser sintetizada por vários métodos químicos, nos quais, se destacam a precipitação de soluções aquosas contendo os íons precursores, reação de neutralização, reação em estado sólido, gel-casting, dip coating, spin coating, entre outros (AMINZARE, *et al.*, 2013; PHAM *et al.*, 2012). A HAp tem sido estudada como matriz adsorvente de fluoretos por alguns pesquisadores, apresentando alta afinidade e seletividade por este íon (STERNITZKE, *et al.*, 2012; GAO, *et al.*, 2009). Entretanto estes estudos mostram que

variações microestruturais e de composição das HAp's podem afetar sua capacidade de desfluoretação.

Neste trabalho foi investigado a remoção de íons flúor presente em água por HAp. As amostras de HAp's usadas foram obtidas de fonte natural e sintética. As HAp's sintéticas foram obtidas por precipitação de soluções aquosas (HAp Sin) e a de fonte natural por extração de fêmur bovino (HAp Nat).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os pós de hidroxiapatita foram obtidos pelo método de precipitação em pH 9,0-10 a partir de soluções aquosas de diamino-hidrogenofosfato, Cloreto de Cálcio ($CaCl_2 \cdot 2H_2O$), hidróxido de amônio 5,0 mol/L e como fonte de íons fosfato (PO_4^{3-}) o reagente $(NH_4)_2HPO_4$ (diamino-hidrogenofosfato). O precipitado obtido foi deixado em repouso por 24 horas para que o crescimento dos cristais pudesse ocorrer. Posteriormente o sólido foi filtrado e lavado várias vezes com água MiliQ® para a retirada dos subprodutos da reação (teste negativo para íons cloreto). O precipitado lavado foi seco em estufa por 24 horas a 105°C (denominada amostra verde). A calcinação foi feita para diferentes temperaturas, neste trabalho foram utilizados as amostras calcinadas em 400 e 800°C denominadas respectivamente HAP-Sin-400°C e HAP-Sin-800°C.

Osso do fêmur bovino previamente limpo e triturado foi lavado com solução de HCl 1,0 mol/L e foi deixado por 24 horas em solução de acetona para remoção da matéria orgânica superficial. Após ser lavado com água MiliQ® e foi seco em estufa por 48 horas 150°C, o osso foi moído em um micro moinho de facas tipo Willye, marca Tecnal – TE-648 e peneirado em peneira de 200 mesh. O material foi calcinado em 200 e 300 °C por 2 horas obtendo-se as amostras HAP-Nat - 200°C e HAP-Nat-300°C respectivamente.

As HAp's obtidas foram caracterizadas por meio das técnicas de difração de raios x (DRX) e a equação de Debye-Scherrer (Eq. 1) foi utilizada para se obter uma relação entre os picos de difração mais intensos com o tamanho do cristalito obtido (KONGSRI *et al.*, 2013). A correlação



entre as intensidades dos picos de difração e a porcentagem de cristalinidade do material foi determinada pela equação de Landi (Eq. 2) (LANDI *et al.*, 2000), a qual utiliza a separação entre os picos referentes aos planos (112) e (300) e a intensidade da difração para estimar a porcentagem de cristalinidade.

$$L = K\lambda / \beta \cos\theta \quad \text{Eq.1}$$

Em que L é o tamanho médio dos cristalitos, K é uma constante que depende da forma dos cristais, que, no nosso caso, corresponde a 0,89. β é o valor da largura do pico de difração e θ é o ângulo de Bragg do pico difratado. Essa equação é muito utilizada na avaliação do tamanho dos grãos dos materiais e apresenta bons resultados quando utilizados para uma aproximação do tamanho médio dos cristalitos presentes no material estudado.

$$xc \approx 1 - \left(\frac{V_{112}}{V_{300}} \right) / I_{300} \times 100 \quad \text{Eq. 1}$$

Em que xc é a porcentagem de cristalinidade da amostra, $V_{112/300}$ é o vale existente entre os picos do difratograma referentes aos planos (112) e (300) e I_{300} é a intensidade do pico referente ao plano (300).

Foram também utilizados as técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura com detector de energia dispersiva de Raios X acoplado (MEV-EDS). As medidas de área superficial específica e volume de poros foram obtida das isotermas de adsorção de nitrogênio utilizando-se o modelo BET.

Os experimentos de adsorção foram realizados em batelada, utilizando 30mg de hidroxiapatita para cada 10 mL de solução de íons flúor, na faixa de concentração de 5 até 35 ppm de F^- . As soluções foram preparadas por meio da solubilização do KF (Merck) em água MiliQ®. Os experimentos foram realizados em triplicata e as amostras mantidas em contato com as soluções por 24 horas, em temperatura ambiente e sob agitação a 180 rpm. As soluções foram filtradas e

a concentração final de F^- foi quantificada com auxílio de um cromatógrafo de íons - Metrohm - Advanced Compact IC-861.

A influência do pH na eficiência da desfluoretação foi avaliada para solução de 10ppm de F^- preparadas nos pHs de 3,0, 5,0, 7,0, 9,0 e 11,0.

A taxa de remoção (R%) e a adsorção no equilíbrio foram calculadas por meio das equações 3 e 4 respectivamente.

$$R\% = ((C_0 - C_e)) / C_0 \times 100 \quad \text{Eq. 3}$$

Em que R é a taxa de remoção, C_0 é a concentração inicial de fluoretos e C_e é a concentração de equilíbrio após passadas as 24 horas de contato.

$$q = ((C_0 - C_f) \cdot V) / m \quad \text{Eq. 4}$$

Em que q corresponde a quantidade de fluoreto adsorvido em mg de F^- por g de HAp (mg/g), C_0 é a concentração inicial de fluoreto na solução, C_f é a concentração final de fluoretos na solução, V é o volume de solução utilizado em litros e m é a massa de HAp utilizada em g.

A afinidade do adsorvato pela superfície da HAp foi estimada por meio do modelo de isoterma de Langmuir Eq. 5.

$$Q_e = (Q_{max} \cdot K_L \cdot C_e) / (1 + K_L \cdot C_e) \quad \text{Eq. 5}$$

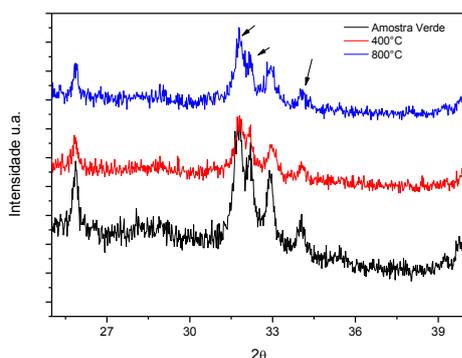
Onde a capacidade máxima de adsorção do material é dada em $mg \cdot g^{-1}$ assumindo que existe somente uma camada (monocamada) de adsorvato sobre o adsorvente, K_L ($L \cdot mg^{-1}$) é a constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir e C_e ($mg \cdot L^{-1}$)

é concentração do adsorvato na solução após o sistema atingir o equilíbrio de adsorção.

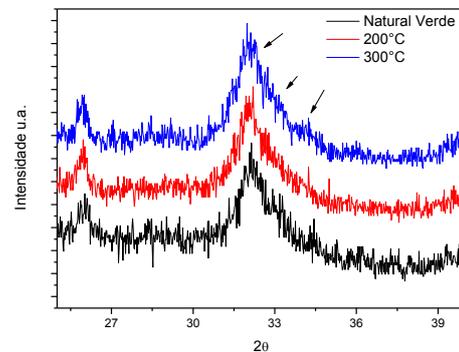
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de DRX, mostrados nas Figuras 1a e 1b, demonstraram que métodos de precipitação e a remoção do fêmur bovino foram satisfatórios na obtenção de pós de HAp. Estas metodologias mostraram um rendimento reacional e de extração próximos de 75%. Os picos correspondentes aos planos de difração da hidroxiapatita podem ser observados na Figura 1 pelos picos de difração obtidos em $2\theta=31,2, 32,19, 32,9$ e $34,08$, que correspondem aos planos (211), (112), (300) e (202) respectivamente. A maior definição dos picos de difração observada para a amostra sintética indica que esta possui maior cristalinidade. O difratograma obtido para a HAp Nat apresenta intensidades em todas as angulações características, porém, um encobrimento dos picos demonstra sua menor cristalinidade, o que pode estar correlacionado com a presença de fases orgânicas no material (BARRALET et al., 2002).

A partir do tratamento dos dados de DRX obteve-se os dados de cristalinidade e tamanho dos cristalitos para as amostras obtidas de HAp. Estes dados estão resumidos na Tabela-1, e confirmam as observações feitas para os difratogramas. As amostras sintéticas possuem maior tamanho de grão e porcentagem de cristalinidade. Para as amostras naturais não foi possível obter dados de % de cristalinidade devido à baixa definição dos picos, impossibilitando a aplicação do método de Landi.



a)



b)

Figura 1. Difratograma das amostras a) HAp-Nat e b) HAp-Sint

As propriedades texturais das amostras de HAp se mostraram dependentes da origem do material e da temperatura usada na calcinação. A amostra HAp-Nat apresentou maior área e volume de poros após tratamento a 300°C , o que pode ser devido a eliminação de substâncias voláteis presentes em sua composição. Observa-se que a amostra natural tende a aumentar o volume dos poros com o aumento da temperatura de calcinação. Isso pode ser relacionado ao início da decomposição da matéria orgânica que outrora ocupavam os poros da HAp, promovendo uma maior adsorção de N_2 e também de íons fluoreto durante os experimentos de adsorção (Figura 3).

No caso das amostras sintéticas o crescimento do tamanho das partículas e a maior densificação explicam os resultados mostrados na Tabela 2.

Tabela 1. Valores de cristalinidade e tamanho dos cristalitos

Amostra	Temperatura de Calcinação ($^{\circ}\text{C}$)	Cristalinidade (%)	Tamanho (nm)
HAp-Sint	Verde	33	34
	400	48	48
	800	54	55
HAp-Nat	Verde	-	25
	200	-	25
	300	-	28

¹Taxa de cristalinidade,

²Tamanho do cristalito

Tabela 2. Valores de área superficial específica (obtida por BET) e volume de poro obtidos por meio das isotermas de adsorção de nitrogênio.

Amostra	A_{BET} $m^2 g^{-1}$	V_t $cm^3 g^{-1}$
HAp-Nat-Verde	13,0	0.06
HAp-Nat-200°C	13,0	0.06
HAp-Nat-300°C	125	0.23
HAp-Sin-Verde	60,0	0.27
HAp-Sin-400°C	34,0	0.19
HAp-Sin-800°C	19,0	0.05

A_{BET} = área superficial específica

V_t = Volume total de poros

A avaliação da remoção de íons F^- em função do pH indicaram que o pH é um fator importante para o processo. Verificou-se que a utilização da HAp na remoção de fluoretos apresenta alta capacidade de remoção em valores de pH mais baixos, como pode ser observado na Figura 2. Esse decréscimo nos valores de remoção também foi relatado em outros trabalhos (GAO *et al.*, 2009; ZHANG *et al.*, 2012). Quando o pH é baixo, os íons H^+ , presentes em maior número, causam a protonação da superfície da HAp, removendo os íons OH^- presentes e deixando a superfície do material eletricamente positiva. Devido às forças eletrostáticas, os íons F^- presentes na solução, são atraídos para a superfície rica em átomos de Ca^{2+} e se ligam a esses átomos por meio de ligações químicas, diminuindo assim, sua concentração na solução (ZHANG *et al.*, 2012).

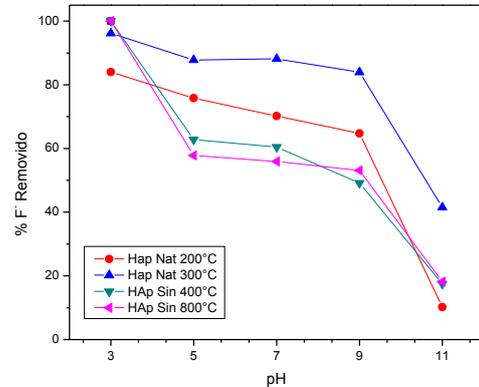


Figura 2. Efeito do pH na remoção de íons fluór.

Com base nos resultados do efeito de pH, todos os experimentos de adsorção seguintes foram conduzidos em pH 3. A quantidade de fluoreto removido (expressa em $mg F^-$ por g HAp) por cada amostra de HAp está representada na Figura 3.

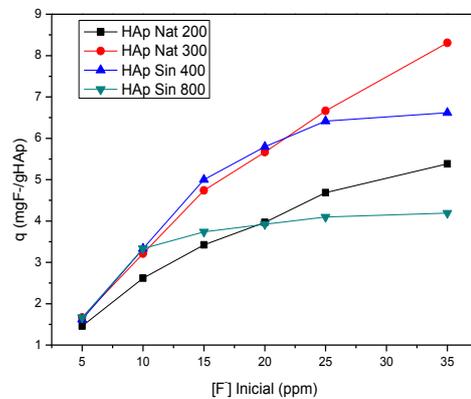


Figura 3. Remoção de íons F^- ($mg F^-$ por grama de HAp) em várias concentrações iniciais dadas em ppm (mg/L)

Os resultados da Figura 3 mostram que a capacidade de adsorção aumenta com o aumento da concentração inicial de íons F^- . Para as amostras HAp-Sin-400°C, HAp-Sin-800°C e HAp-Nat-200°C pode-se observar um patamar de concentração, o qual é atribuído à saturação do adsorvente. Dentre as amostras sintéticas, a maior adsorção é observada para a HAp-Sin-400°C, a qual possui maior área e volume de poros. No caso das amostras HAp-Nat-300°C não se observa a



saturação para a faixa de concentração estudada. As amostras HAp-Nat-200°C e HAp-Nat-300°C, apresentam características estruturais semelhantes ao observado para HAp-verde, isso pode indicar que a presença de matéria orgânica afeta o comportamento desse adsorvente junto com as propriedades texturais.

As isotermas de adsorção obtida para os experimentos estão representadas na Figura-4. Estas isotermas foram tratadas com o modelo de Langmuir e os resultados estão resumidos na Tabela-3.

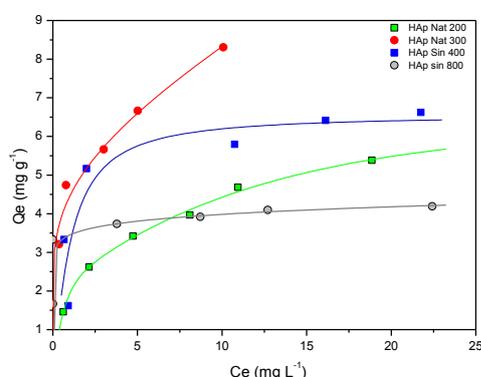


Figura 4. Isotermas de adsorção. Os pontos experimentais estão indicados por círculos e quadrados. O ajuste da equação de Langmuir é mostrado pelas linhas.

Como pode ser observado pelos valores de coeficiente de correlação (R^2) mostrados na Tabela-3, o modelo de Langmuir se adequou satisfatoriamente aos dados experimentais.

Tabela 3. Dados obtidos pelo ajuste do modelo Langmuir

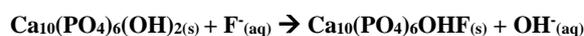
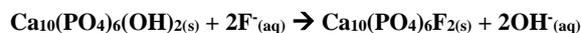
Amostra	Q_{max}	K	R^2
HAP Nat -200°C	3,53	1,22	0,99
HAP Nat -300°C	15,3	0,49	0,98
HAP Sin -400°C	9,82	0,72	0,96
HAP Sin 800°C	7,65	0,56	0,99

Os valores de capacidade de adsorção (Q_{max}) obtidos para as amostras de HAp estão acima do observado por MOURABET *et al.* (2012) que obtiveram o valor máximo de 3,12 mg

g^{-1} usando hidroxiapatita sintética. YU *et al.* (2013) obtiveram 4,2 mg g^{-1} de adsorção de íons F^- empregando um composto de celulose e hidroxiapatita. Os valores de Q_{max} verificados na Tabela-3 para as amostras HAP Nat-300°C e HAP sintéticas são da ordem da adsorção obtida por aluminas ativadas e nano-aluminas (KU; CHIOU, 2002; KUMAR *et al.*, 2011).

Deve-se ressaltar que estes resultados mostram que o fêmur bovino é uma matéria prima promissora para obtenção de HAp para aplicação como adsorvente de íons fluoreto em processos de tratamento de água. Em geral os resíduos de matadouros não possuem adequada utilização e este estudo mostra que podem ser usados como adsorventes. Estes materiais não apresentam toxicidade, possuem baixa temperatura de calcinação e alta capacidade de adsorção.

O mecanismo responsável pela remoção dos íons fluoreto da solução pela HAp tem sido descrito como uma reação de troca iônica com os fluoretos presentes na solução de acordo com a equação a seguir (ZHANG *et al.*, 2012):



Com base neste mecanismo, após o processo de desfluoretação verifica-se o aparecimento de novas fases, como a fluorapatita – $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$. Para avaliar o mecanismo de adsorção neste estudo, as amostras de HAp usadas nos experimentos de sorção foram secas em estufa e caracterizadas por DRX e MEV/EDS. Os resultados apresentados foram similares para todas as amostras, indicando a diminuição da cristalinidade após a adsorção. As Figuras 4 e 5 representam um típico resultado obtido para as amostras de HAp usadas neste trabalho. No DRX verifica-se que os picos referentes aos planos de difração do composto hidroxiapatita têm suas intensidades diminuídas com o aumento da concentração de F^- nas soluções usadas durante a adsorção. Esse comportamento pode ser atribuído à substituição iônica na superfície da amostra, o qual leva à formação de fases aparentemente amorfas.

Entretanto Zhang *et al.* (2012) demonstraram que os picos referentes a fase fluorapatita podem ser encobertos pelos picos da



fase hidroxiapatita devido a pequena quantidade de fase formada após a adsorção, sendo isso associado a não observação desses picos nos difratogramas. Estes autores também discutem que embora a formação da fluorapatita possa ocorrer, esta apenas é favorecida nos primeiros estágios do mecanismo de remoção dos íons F^- . Estes íons não adentram mais do que 10\AA da superfície da matriz cerâmica de HAp. O que pode explicar o fato de que os materiais que possuem maior porosidade e maior volume de poros apresentem uma remoção mais acentuada desse contaminante, como observado para a amostra HAp Nat-300.

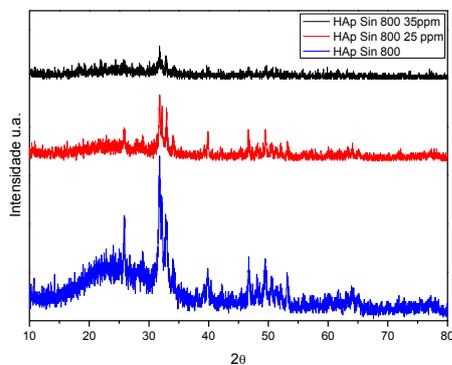


Figura 4. DRX das amostras de HAp-Sin-800°C submetidos a experimentos de adsorção com 25 e 35 ppm de F^- .

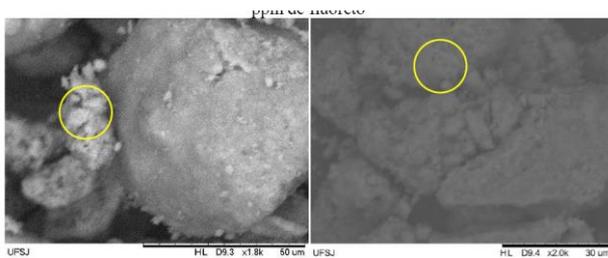


Figura 5 - MEV das amostras de HAp- Sin-800°C submetidos a experimentos de adsorção com (Esq.) 25ppm F^- e (Dir.) 35ppm F^- .

As imagens de MEV indicaram a precipitação de uma segunda fase na superfície da HAp com o aumento da concentração de íons F^- . Esta fase aparece como pequenos grânulos encobrindo a superfície do HAp, como mostrado na Figura 5. Estes grânulos foram analisados por EDS e os dados estão resumidos na Tabela 4. Verifica-se que a concentração de F^- está concentrada nestas fases e que é proporcional à adsorção.

Tabela 4. EDS das amostras de HAp- Sin-800°C submetidos a experimentos de adsorção com 25ppm F^- e 35ppm F^- .

(%) Em massa	HAp Sin800(25ppm F^-)
Ca	67,2
P	29
F	3,8

(%) Em massa	HAp Sin800(35ppm F^-)
Ca	67,7
P	26,8
F	5,5

6. CONCLUSÕES

Experimentos de Adsorção utilizando HAp foram testados para a remoção de íons fluoreto em meio aquoso. A HAp foi obtida de fonte natural e por síntese química, sendo que a primeira apresentou maior capacidade de adsorção. Os resultados mostraram que baixos valores de pH favorecem a remoção dos íons flúor para todas as amostras de HAp e que baixas temperaturas de calcinação são necessárias para remover a matéria orgânica presente no material natural e aumentar a capacidade final de adsorção do mesmo. No caso da adsorção de fluoretos pela HAp, o processo pode ocorrer com a substituição total ou parcial dos íons OH^- pelos F^- , o que pode gerar distúrbios na rede cristalina e o que consequente foi observado pelos resultados de DRX. Além disso, a troca iônica favorece o aparecimento de novas espécies na superfície da HAp, o que tem o seu aparecimento aumentado com o acréscimo de íons fluoreto na solução. As reflexões dessa nova fase formada na superfície podem interferir destrutivamente com as reflexões de regiões mais internas e cristalinas do material diminuindo a intensidade dos picos de difração dos planos cristalinos.

7. AGRADECIMENTOS

Esta pesquisa teve apoio das agências Brasileiras: CNPq, FAPEMIG e FINEP. Centro de Microscopia de UFMG

8. REFERÊNCIAS

AMINZARE, M.; ESKANDARI, A.; et al. Hydroxyapatite nanocomposites: Synthesis, sintering and mechanical properties. *Ceramics International*, v. 39, n. 3, p. 2197–2206, 2013.

BHATNAGAR, A.; KUMAR, E.; et al. Fluoride removal from water by adsorption - A review. *Chemical Engineering Journal*, v. 171, n. 3, p. 811–840, 2011.

DAN FAGIN, 16,2008, *Scientific American*

GAO, S.; SUN, R.; et al. Size-dependent defluoridation properties of synthetic hydroxyapatite. *Journal of Fluorine Chemistry*, v. 130, n. 6, p. 550–556, 2009.

LANDI, E.; TAMPIERI, A.; et al. Densification behaviour and mechanisms of synthetic hydroxyapatites. *Journal of The European Ceramic Society*, v. 20, p. 2377–2387, 2000.

MOURABET, M. et al. Removal of fluoride from aqueous solution by adsorption on hydroxyapatite (HAp) using response surface methodology. *Journal of Saudi Chemical Society*, v. 1, mar. 2012.

PHAM MINH, D.; SEBEI, H.; et al. Apatitic calcium phosphates: Synthesis, characterization and reactivity in the removal of lead(II) from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, v. 198-199, p. 180–190, 2012.

POINERN, G.E.J.; GHOSH, M.K.; et al. Defluoridation behavior of nanostructured hydroxyapatite synthesized through an ultrasonic and microwave combined technique. *Journal of hazardous materials*, v. 185, n. 1, p. 29–37, 2011.

STERNITZKE, V.; KAEGI, R.; et al. Uptake of fluoride from aqueous solution on nano-sized

hydroxyapatite: examination of a fluoridated surface layer. *Environmental science & technology*, v. 46, n. 2, p. 802–9, 2012.

YU, X.; TONG, S.; et al. Removal of fluoride from drinking water by cellulose hydroxyapatite nanocomposites. *Carbohydrate polymers*, v. 92, n. 1, p. 269–75, 2013.

ZHANG, D.; LUO, H.; et al. Utilization of waste phosphogypsum to prepare hydroxyapatite nanoparticles and its application towards removal of fluoride from aqueous solution. *Journal of hazardous materials*, v. 241-242, p. 418–26, 2012.