

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

Bruna Machado Sanini

**IMPREGNAÇÃO DE CÉRIO EM ALUMINA ATIVADA PARA A
DESFLUORETAÇÃO DE ÁGUAS**

Santa Maria, RS
2021

Bruna Machado Sanini

**IMPREGNAÇÃO DE CÉRIO EM ALUMINA ATIVADA PARA A
DESFLUORETAÇÃO DE ÁGUAS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Elvis Carissimi
Coorientadora: Prof^a. Dr.^a Malva Andrea Mancuso

Santa Maria, RS
2021

Sanini, Bruna
IMPREGNAÇÃO DE CÉRIO EM ALUMINA ATIVADA PARA A
DESFLUORETAÇÃO DE ÁGUAS / Bruna Sanini.- 2021.
81 p.; 30 cm

Orientador: Elvis Carissimi
Coorientadora: Malva Andrea Mancuso
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Ambiental, RS, 2021

1. Adsorção 2. Águas Subterrâneas 3. Tratamento de água
4. Cério 5. Alumina ativada I. Carissimi, Elvis II.
Andrea Mancuso, Malva III. Título.

Sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFSM. Dados fornecidos pelo autor(a). Sob supervisão da Direção da Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central. Bibliotecária responsável Paula Schoenfeldt Patta CRB 10/1728.

2021

Todos os direitos autorais reservados Bruna Machado Sanini. A reprodução de partes ou do todo deste trabalho só poderá ser feita mediante a citação da fonte.

Fone (55) 997004866; E-mail: brunasanini@outlook.com

Bruna Machado Sanini

**IMPREGNAÇÃO DE CÉRIO EM ALUMINA ATIVADA PARA A
DESFLUORETAÇÃO DE ÁGUAS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Ambiental.

Aprovado em 29 de junho de 2021:

Elvis Carissimi, Dr. (UFSM)
(Orientador)

Malva Andrea Mancuso, Dra. (UFSM)
(Coorientadora)

Guilherme Luiz Dotto, Dr. (UFSM)

Ana Lúcia Denardin da Rosa, Dra. (UNIR)

Santa Maria, RS
2021

AGRADECIMENTOS

Meu sincero agradecimento aos meus amigos Daniela e Faisson, por terem me acolhido em Santa Maria e serem minha família pelo período que passei estudando, vocês são especiais; À minha mãe Viviane e ao restante da família, obrigada por me esperarem com o chimarrão pronto toda sexta à tardinha e por serem um motivo pra eu não desistir;

Ao meu companheiro Tiago, por todo apoio e aporte emocional, obrigada por me lembrar que a vida é muito mais que o mestrado;

À Jandira e à Siara, por sempre estarem dispostas a me ajudar, seja com uma palavra de apoio, seja com conhecimento. Lembrarei de vocês com carinho;

À Caroline Emiliano, por não medir esforços para coletar e fazer chegar até mim a água subterrânea necessária para o estudo, mesmo em um ano conturbado de pandemia;

Ao professor Elvis, meu orientador, por ser tão acessível e compreensivo e por sempre estar disponível a me ajudar fazendo tudo para que eu tenha suporte para a pesquisa;

À professora Malva por me co-orientar e me ajudar encontrar soluções para as várias dificuldades que tivemos ao longo da pesquisa;

Ao Luís, por todas as análises e demais aportes em laboratório, com paciência e dedicação;

Aos professores Guilherme Dotto e Ana Lúcia Denardin, por todas considerações feitas na qualificação, que me fizeram repensar o trabalho para melhor conduzi-lo;

Aos funcionários da UFSM, especialmente do Centro de Tecnologia (CT) da UFSM, obrigada por zelarem e manterem o nosso ambiente de estudo e pesquisa;

Aos professores que agregaram conhecimento nessa jornada de dois anos;

À CAPES, pela bolsa de estudos que me manteve durante esses dois anos e me possibilitou me dedicar ao mestrado;

Aos bons (e poucos) amigos que tive o prazer de conhecer em Santa Maria durante esse período;

O meu mais sincero agradecimento. Obrigada por cruzarem meu caminho e construírem comigo, um pedacinho da minha história.

“Não importa o que fizeram com você. O que importa é o que você faz com aquilo que fizeram com você.”

Jean Paul Sartre

RESUMO

IMPREGNAÇÃO DE CÉRIO EM ALUMINA ATIVADA PARA A DESFLUORETAÇÃO DE ÁGUAS

AUTOR: Bruna Machado Sanini

ORIENTADOR: Prof. Dr. Elvis Carissimi

COORIENTADORA: Profa. Dra. Malva Andrea Mancuso

O íon fluoreto (F^-) é comumente encontrado em águas subterrâneas utilizadas para abastecimento e apresenta riscos à saúde quando consumido em excesso. Diversos tratamentos são estudados para desfluoretação da água, sendo a adsorção uma das técnicas mais utilizadas. A alumina ativada é um adsorvente que já apresenta potencial de desfluoretação, podendo ainda ser submetida à tratamentos como à impregnação de cátions afim de melhorar seu desempenho. O cério (Ce) é um elemento terra rara que possui afinidade com o F^- . Assim, nesse trabalho foi preparado um adsorvente de alumina ativada impregnada com Ce e avaliado o seu potencial de desfluoretação em batelada. Para preparo do material foram testadas diferentes razões de massa e temperatura de calcinação. Foi elaborado um planejamento experimental Delineamento Composto Central (DCCR) para determinar as melhores condições de remoção de F^- para águas sintéticas e amostras de águas subterrâneas, além de ensaios cinéticos e de isotermas. Foi realizada a caracterização da alumina ativada e da alumina ativada impregnada com Ce afim de analisar mudanças no material. O adsorvente que apresentou maior adsorção foi o preparado à uma razão de massa de 20% de nitrato de cério III e calcinado a 350 °C. As melhores condições do experimento de adsorção de F^- ocorreram no ponto central, em pH 7 e dosagem de adsorvente 0,3 g L⁻¹ para amostra sintética. A isoterma que melhor representou os resultados obtidos foi a de Langmuir ($R^2 = 0,781$ a $0,958$), obtendo máxima capacidade de adsorção de 6,157 mg g⁻¹. O equilíbrio cinético ocorreu nos primeiros 10 minutos de contato, sendo representado melhor pelo modelo pseudo-segunda ordem ($R^2 = 0,999$). A caracterização do material mostrou alterações no tamanho do poro, área superficial específica e volume do poro, além de uma boa distribuição do Ce na superfície da alumina. Os resultados mostram que a adsorção com alumina ativada modificada com Ce é eficiente para a desfluoretação em condições de laboratório, sendo necessários mais estudos com águas subterrâneas para avaliar a influência dos íons co-existent.

Palavras-chave: Tratamento de água. Adsorção. Fluoreto. Alumina ativada. Cério.

ABSTRACT

IMPREGNATION OF CERIUM IN ACTIVATED ALUMINA FOR WATER DEFLUORIDATION

AUTHOR: Bruna Machado Sanini
ADVISOR: Prof. Dr. Elvis Carissimi
CO-ADVISOR: Profa. Dra. Malva Andrea Mancuso

Fluoride ion (F^-) is commonly found in groundwater used for water supply and presents health risks when consumed in excess. Several treatments are studied for water defluoridation, adsorption being one of the most used techniques. Activated alumina is an adsorbent that already has the potential for defluoridation, it can also be submitted to treatments such as impregnation of cations to improve its performance. Cerium (Ce) is rare earth that has an affinity for F^- . Thus, in this work, the activated alumina adsorbent impregnated with Ce was prepared and evaluated its potential for batch defluoridation. To prepare the material, different mass ratios and calcination temperatures were tested. An experimental Central Composite Design (CCD) was elaborated to determine the best F^- removal conditions for synthetic water and groundwater samples, in addition to kinetic and isotherm tests. The characterization of activated alumina and activated alumina impregnated with Ce was carried out to analyze changes in the material. The adsorbent that showed the highest adsorption was the one prepared at a mass ratio of 20% cerium (III) nitrate and calcined at 350 °C. The best conditions of the experiment occurred at the central point, at pH 7 and 0.3 g L⁻¹ adsorbent dosage for synthetic sample. The isotherm that best represented the obtained results was Langmuir ($R^2 = 0.781$ to 0.958), obtaining Q_{max} 6.157 mg g⁻¹. Kinetic balance occurred within the first 10 minutes of contact, is best represented by the pseudo-second-order model ($R^2 = 0.999$). The characterization of the material showed changes in pore size, specific surface area, and pore volume, in addition to a good distribution of Ce on the alumina surface. The results show that adsorption with activated alumina modified with Ce is efficient for defluoridation under laboratory conditions and further studies with groundwater are needed to assess the influence of co-existing ions.

Keywords: Water treatment. Adsorption. Fluoride. Activated alumina. Cerium.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Distribuição global da fluorose esquelética e dentária.	21
Figura 2 - Tipos de isotermas de adsorção.	30
Figura 3 - Esquema de impregnação de Ce e adsorção de F ⁻	37
Figura 4 - Poço de coleta de água subterrânea.	45
Figura 5 - Isotermas de adsorção/dessorção de gás N ₂ obtidas por porosimetria de N ₂	50
Figura 6 - Micrografia eletrônica de varredura dos materiais adsorventes.	51
Figura 7 - Difratoograma dos materiais adsorventes e do reagente contendo Ce.	52
Figura 8 - Grupos funcionais dos materiais adsorventes.	54
Figura 9 - Ponto de carga zero da AA-Ce.	55
Figura 10 - Gráfico de Pareto.	57
Figura 11 - Superfície de resposta de adsorção de F ⁻ por AA-Ce.	58
Figura 12 - Concentração de F ⁻ adsorvida ao longo do tempo. (temperatura 25 °C, pH 6,5, dosagem de adsorvente de 3 g L ⁻¹ , agitação de 150 rpm).	61
Figura 13 - Modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich.	65
Figura 14 - Isotermas de Langmuir para diferentes temperaturas.	64
Figura 15 - Gráfico de Pareto para águas subterrâneas.	67
Figura 16 - Superfície de resposta das melhores condições para águas subterrâneas.	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tratamentos da alumina ativada encontrados na bibliografia.....	36
Tabela 2 - Razões de massa.....	41
Tabela 3 - Variáveis e níveis do planejamento experimental.....	43
Tabela 4 - Matriz do delineamento experimental.....	43
Tabela 5 - Equipamentos e métodos utilizados para avaliação de parâmetros de qualidade da água. ..	46
Tabela 6 - Temperaturas de calcinação.	47
Tabela 7 - Razões de massa de impregnação de CeO ₂	48
Tabela 8 - Área de superfície específica, volume e tamanho de poros dos materiais adsorventes.	48
Tabela 9 - Resultados dos experimentos de adsorção de F ⁻ com AA-Ce.	56
Tabela 10 - ANOVA obtida no Statistica.....	56
Tabela 11 - Parâmetros da cinética de adsorção de F ⁻ por AA-Ce (temperatura= 25°C; pH= 6; agitação= 150 rpm).	62
Tabela 12 - Ajustes dos modelos de Langmuir e Freundlich.	63
Tabela 13 - Diferentes tratamentos e seus resultados na desfluoretação de águas.....	65
Tabela 14 - Melhores condições do experimento para águas subterrâneas.....	66
Tabela 15 - ANOVA obtida para águas subterrâneas.	67

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Principais diferenças entre fisissorção e quimissorção.....	25
Quadro 2 - Mapeamento dos materiais adsorventes.....	51

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET	Brunauer-Emmette-Teller
CeO ₂	Óxido de Cério
Ce (NO ₃) ₃	Nitrato de cério
Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	Nitrato de cério III hexahidratado
Cl ⁻	Cloretos
CO ₃ ²⁻	Carbonatos
CT	Centro de Tecnologia
DEQ	Departamento de Engenharia Química
DRX	Difração de raio-X
EPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EUA)
FT-IR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
HCO ₃ ⁻	Bicarbonatos
LAPAM	Laboratório de Processos Ambientais
LEMA	Laboratório de Engenharia de Meio Ambiente
MEV	Microscopia de Varredura
NO ₃ ⁻	Nitratos
pHPZC	Ponto de Carga Zero
Shaker	Banho Maria Metabólico com Agitação Orbital tipo Dubnoff Marconi
SO ₄ ²⁻	Sulfatos
UFMS	Universidade Federal de Santa Maria
VMP	Valor Máximo Permitido

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	16
2.1 OBJETIVO GERAL.....	16
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3 REVISÃO DA LITERATURA	17
3.1 CONTAMINAÇÃO POR ÍONS FLUORETO	17
3.1.1 Contaminação natural - Geoquímica do flúor	17
3.1.2 Contaminação antrópica	19
3.2 REMOÇÃO DE ÍONS FLUORETO DE ÁGUAS PARA ABASTECIMENTO	21
3.3 MATERIAIS ADSORVENTES	32
3.3.1 Alumina Ativada (AA)	35
4 METODOLOGIA	39
4.1 PREPARO DA ÁGUA SINTÉTICA CONTENDO F ⁻	39
4.2 PROCEDIMENTOS DE IMPREGNAÇÃO DA ALUMINA ATIVADA (AA).....	39
4.3 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL	42
4.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO	42
4.4.1 Planejamento experimental	42
4.4.2 Determinação das melhores condições	43
4.4.3 Cinética de adsorção	44
4.5. DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES ÓTIMAS PARA ÁGUAS SUBTERRÂNEAS	45
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
5.1 PREPARO DA ÁGUA SINTÉTICA CONTENDO F ⁻	47
5.2 PROCEDIMENTO DE IMPREGNAÇÃO DA ALUMINA.....	47
5.3 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL	48
5.3.1 BET	48
5.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a Espectroscopia de Dispersão em Energia (MEV-EDS).	51
5.3.3 Análise de difração de raios-X (DRX)	52
5.3.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)	53
5.3.5 Ponto de carga zero (pHpzc)	54
5.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO	55
5.4.1 Melhores condições do experimento	55
6 CONCLUSÃO	71
7 TRABALHOS FUTUROS	72

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73
APÊNDICE A – CÁLCULOS PARA RAZÃO DE MASSA DE 20%.	79
APÊNDICE B – ENSAIOS DE CINÉTICA E RESPECTIVOS RESULTADOS PARA CADA REPETIÇÃO.....	80

1 INTRODUÇÃO

A água é essencial para vida e tem importante papel na saúde e sobrevivência humana (NDAMBIRI E ROTICH, 2018). Seu uso pode ser indireto, como para produção de alimentos, ou direto, como para o abastecimento humano (SEELEN et al., 2019). A água destinada para consumo humano possui limitações relacionadas à sua qualidade, que é decorrente da combinação entre as características naturais da bacia e os fatores antrópicos que conduzem à sua modificação (BRINDHA et al., 2011). Apesar da existência de padrões de potabilidade, cerca de 80 % das doenças do mundo estão relacionadas à má qualidade da água (FALLAHZADEH et al., 2018). De acordo com um relatório divulgado pela Organização Mundial da Saúde (OMS) e o UNICEF em 2017, cerca de 2,1 bilhões de pessoas ainda não têm acesso a água com gestão segura, sendo que destas, 844 milhões não possuem sequer acesso aos serviços básicos de água potável (WHO; UNICEF, 2017). Dentre as limitações da qualidade da água, está a presença de íons dissolvidos além do limite permitido pelas legislações vigentes, tornando-a prejudicial e não adequada para uso doméstico (BRINDHA et al., 2011).

A busca por fontes de água subterrânea vem aumentando, frente à demanda e às perdas de qualidade dos mananciais superficiais. Em alguns casos, a água subterrânea captada de poços pode apresentar, naturalmente, qualidade imprópria para o consumo (BOENO; DESCOVI; SILVA, 2018). Em águas subterrâneas um elemento possivelmente encontrado é o flúor (F) que é proveniente da atividade vulcânica e, por esse motivo, frequentemente encontrado em rochas vulcânicas. O F presente nessas rochas, acaba por ser transferido para as águas subterrâneas pela interação água-rocha (GÓMEZ-HORTIGÜELA et al., 2013), o que o torna amplamente distribuído no ambiente geológico. Ele pode ser encontrado na composição de diversas rochas (BHATNAGAR; KUMAR; SILLANPÄÄ, 2011) ou minerais e, por isso, é frequentemente encontrado em águas subterrâneas extraídas de regiões ricas nestes minerais (WHO, 2011). O íon fluoreto (F⁻) é um constituinte benéfico para ossos e dentes em determinadas concentrações (JIMÉNEZ-REYES; SOLACHE-RÍOS, 2010), sendo que seus efeitos dependem da dosagem e do tempo de exposição ao íon. A Organização Mundial de Saúde (OMS) traz o limite máximo recomendável de F⁻ (1,5 mg L⁻¹) e recomendações das concentrações indicadas para proteção contra cárie dentária (WHO, 2011) e, no Brasil, há legislação trazendo os limites de concentração de F⁻ na água para abastecimento (0,6 mg L⁻¹ a 1,7 mg L⁻¹). De acordo com a OMS, concentrações elevadas de F⁻ em águas de abastecimento, caracterizam um problema de saúde pública enfrentado por diversas regiões do mundo (WHO, 2011), como África, Austrália, América do Sul e Ásia, especialmente em países em desenvolvimento, como a Índia (GHOSH

et al., 2013). A ingestão frequente de concentrações de F^- superiores às recomendadas, pode resultar em diversas doenças (YADAV et al., 2018).

Para atingir as concentrações recomendadas de F^- nas águas subterrâneas utilizadas para uso doméstico, existem algumas alternativas de tratamento. No entanto, existem limitações na maioria dos métodos utilizados (BHATNAGAR; KUMAR; SILLANPÄÄ, 2011). Os métodos de precipitação e coagulação utilizando sais metálicos nem sempre atingem a eficácia desejada, além de necessitarem de doses elevadas de reagentes, gerando lodos tóxicos. A osmose reversa, eletrocoagulação e eletrodialise são eficientes e geram pouco lodo, mas se limitam pelos altos custos e supervisão especializada (WAMBU et al., 2013). A adsorção é o método mais utilizado, pois apresenta menos desvantagens comparada aos demais métodos: possui maior rentabilidade, facilidade de operação, alta remoção e capacidade de reutilizar o adsorvente através do processo de regeneração (YADAV et al., 2018).

Os critérios utilizados para a escolha do adsorvente, vão além da sua capacidade de adsorção, devendo ser considerado também o custo, facilidade de operação, potencial de reutilização e regeneração (KUMARI; BEHERA; MEIKAP, 2019a), área superficial (WAMBU et al., 2013), cinética, resistência térmica, mecânica e química, bem como sua disponibilidade (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017). Os adsorventes também podem ser melhorados através da incorporação de íons, modificando sua estrutura, aumentando a porosidade e sua área superficial (RAGHAV; KUMAR, 2019). Muitos materiais vem sendo testados para adsorção de F^- , principalmente carvões ativados, alumina ativada e resinas de troca iônica (WAMBU et al., 2013). Mesmo não havendo ainda um adsorvente ideal para desfluoretação, a alumina ativada é recomendada pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA dos EUA) para este fim. Alguns procedimentos de impregnação química podem ainda melhorar suas propriedades de adsorção (KUMARI; BEHERA; MEIKAP, 2019a) como alumina ativada impregnada com óxido de cobre (CuO) com capacidade máxima de adsorção ($Q_{máx}$) de F^- de $7,22 \text{ mg g}^{-1}$ (BANSIWAL et al., 2010); alumina ativada impregnada com cloreto de zinco ($ZnCl_2$) com $Q_{máx}$ de $8,10 \text{ mg g}^{-1}$ (OLIVEIRA, 2019); alumina ativada impregnada com lantânio (La) com $Q_{máx}$ de $6,7 \text{ mg g}^{-1}$ (CHENG et al., 2014); alumina mesoporosa preparada com soluções de ácido esteárico, nitrato de alumínio e Tea com $Q_{máx}$ de $3,48 \text{ mg g}^{-1}$ (DAYANANDA et al., 2015), entre outros. Dessa forma, é necessário o desenvolvimento de estudos de diferentes tratamentos na busca de otimizar e viabilizar seu uso.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo principal desta dissertação de mestrado consistiu em modificar a superfície da alumina ativada com cério (Ce) e avaliar sua capacidade na adsorção de íons fluoreto (F^-) da água.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos foram:

- Preparar um adsorvente através de um procedimento de impregnação de Ce na alumina ativada em três diferentes razões de massa, e três diferentes temperaturas de calcinação;
- Avaliar a capacidade dos adsorventes afim de selecionar o de maior potencial de adsorção;
- Caracterizar o material impregnado escolhido de melhor eficiência na remoção de F^- ;
- Avaliar a capacidade de adsorção da alumina ativada impregnada com Ce, determinando as melhores condições de pH e concentrações de adsorvente;
- Estudar a cinética e equilíbrio de adsorção de F^- pelo adsorvente impregnado em águas sintéticas;
- Avaliar as condições ótimas de pH e massa de adsorvente, na adsorção de íons F^- em águas subterrâneas.

3 REVISÃO DA LITERATURA

Neste tópico serão apresentadas informações relevantes sobre o elemento F e a contaminação da água subterrânea por F^- . Foi dado enfoque nos processos de tratamento através da adsorção, corroborando a importância da pesquisa.

3.1 CONTAMINAÇÃO POR ÍONS FLUORETO

3.1.1 Contaminação natural - Geoquímica do flúor

Em águas subterrâneas um elemento possivelmente encontrado é o flúor (F), proveniente da atividade vulcânica, que libera F magmático (geralmente fluoreto de hidrogênio) através da desgaseificação vulcânica (GÓMEZ-HORTIGÜELA et al., 2013).

O F é o elemento mais leve e mais eletronegativo do grupo dos halogêneos, e é um dos elementos mais reativos e oxidativos encontrados na natureza. Ele prevalece abundantemente nas áreas com condição climática semi-árida, nas rochas vulcânicas e nas fontes de água subterrânea com menor teor de cálcio (Ca) (ALI et al., 2016; MULLICK; NEOGI, 2019). Ele tem comportamento geoquímico de caráter homogêneo, com alta mobilidade em qualquer condição ambiental: ácida ou alcalina, oxidante ou redutora (LICHT; MORITA; TARVAINEN, 1996). Em águas naturais, pode ser encontrado devido ao contato com os minerais provenientes de rochas subterrâneas e sua capacidade de liberar ou adsorver F (NANNI, 2008). Sua forma mais solúvel é o ânion fluoreto (F^-), ácido fluorídrico (HF) não dissociado, e seus complexos com alumínio, boro e ferro, sendo este último caso, encontrado em meios ácidos e em condições ambientais superficiais (PITTER, 1985). Outros estados de oxidação são raramente encontrados em sistemas aquosos naturais. No entanto, podem existir outras variedades de F dissolvido, como associado às sílicas (LUCAS, 1988).

A biodisponibilidade do F depende de inúmeros fatores. Como ânion de alguns minerais, o F pode formar fluorita (ocorre principalmente como mineral acessório de rochas graníticas), fluorapatita e topázio, e pode fazer uma substituição isomorfa nas posições hidróxido (OH), como nas micas e anfibólios, formadores de rochas silicato (LUCAS, 1988). Também pode estar contido na apatita, pegmatita, hornblenda, moscovita, biotita, villiaumita e em nas argilas, onde se liga deslocando o OH da superfície da argila, reação fortemente dependente do pH (AYOUB; GUPTA, 2006). O acúmulo desse elemento no solo é baixo, sendo

mais frequente em solos ácidos, podendo ser encontrado em concentrações altas em algumas regiões devido às atividades antrópicas (KANDUTI; STERBENK; ARTNIK, 2016).

O íon F^- está contido em todas as águas naturais. Em águas superficiais doces as concentrações são muito baixas (0,01 a 0,3 $mg L^{-1}$), sendo que as maiores concentrações de F^- são encontradas perto de fontes termais de origem vulcânica. Sua ocorrência natural nas águas subterrâneas é maior em profundidades maiores, chegando a concentrações superiores a 35 $mg L^{-1}$ em determinadas regiões do mundo (KANDUTI; STERBENK; ARTNIK, 2016).

A liberação do F^- das rochas acontece pela ação do intemperismo e depende das características dos minerais presentes. As concentrações de F^- nas águas subterrâneas resultam do equilíbrio entre a água e a capacidade dos minerais das rochas de sorver ou liberar o íon, e dependem de inúmeros fatores, como hidrotermalismo, profundidade, trajetórias de fluxo e condições hidrológicas da trajetória. Devido à baixa solubilidade da maioria dos minerais, a migração do F^- para a água ocorre de maneira lenta, motivo pelo qual as águas superficiais apresentam baixas concentrações. Durante a migração do F^- , este também pode ser fixado temporariamente em minerais argilosos (GÓMEZ-HORTIGÜELA et al., 2013; LUCAS, 1988; MARIMON, 2006; NANNI, 2008). De acordo com Silva et al., (2014), concentrações anômalas de F^- ocorrem em aquíferos cristalinos, porosos e cáusticos.

As águas subterrâneas constituem aproximadamente 90% do suprimento de água potável na zona rural dos países em desenvolvimento (KUNDU; MANDAL; HAZRA, 2009), sendo que há ocorrência de concentrações altas de F^- contidas em poços de grande parte da África, China, Oriente Médio e sul da Ásia (Índia e Sri Lanka). Um dos cinturões conhecidos com maiores concentrações de F^- , se estende ao longo da fenda da África Oriental, da Eritreia ao Malawi. Outro cinturão estende-se da Turquia através do Iraque, Irã, Afeganistão, Índia, norte da Tailândia e China. Cintos semelhantes também são encontrados nas Américas e no Japão (AYOOB; GUPTA, 2006). No Quênia, localizado no leste africano, foram relatados poços utilizados para abastecimento humano, com concentrações de F^- de até 18 $mg L^{-1}$ (AYOOB; GUPTA, 2006).

O uso de águas subterrâneas com altas concentrações de F^- também tem sido um problema enfrentado por um dos maiores aquíferos transfronteiriços do mundo, o Sistema Aquífero Guarani (SAG). Poços com teores elevados desse íon são encontrados em diversas regiões do aquífero, não se restringindo às zonas preferenciais (BOENO; DESCOVI; SILVA, 2018). Em países em desenvolvimento, como a Índia, grande parte da população depende unicamente de águas subterrâneas, pois cerca de 68% da população habita a área rural, não

sendo possível atender a demanda somente com o tratamento das águas superficiais (KARMAKAR et al., 2016).

3.1.2 Contaminação antrópica

No setor industrial, pode ocorrer utilização de F, bem como sua geração como subproduto na produção de inseticidas, pesticidas, fertilizantes, indústria de petróleo, vidro, alumínio, cerâmica, teflon, galvanoplastia, usinas de extração de berílio, entre outros. Essas atividades industriais podem contribuir para o aumento de F na água através da disposição inadequada dos efluentes (DEHGHANI et al., 2016; KANDUTI; STERBENK; ARTNIK, 2016). Além disso, o F está contido no carvão, sendo liberado através da sua queima e se espalhando na atmosfera (ABE et al., 2004).

O F também é encontrado em produtos de higiene bucal e alimentos, como suplementos alimentares, carnes, peixes, cereais, chocolates, leite, sal fluoretado, frutas enlatadas e chás, além de legumes em algumas regiões do mundo. Sua presença nos itens alimentícios, possivelmente, resulta do uso de água contendo F e do uso de fertilizantes no solo durante a produção (AYOGB; GUPTA, 2006; KANDUTI; STERBENK; ARTNIK, 2016). A disposição de lodos de esgoto contendo F, também podem contribuir para o aumento da concentração do elemento no solo (EDMUNDS; SMEDLEY, 2013).

Marimon (2006), mesmo defendendo que concentrações elevadas de F no aquífero da região central do Rio Grande do Sul (RS) estejam relacionadas à interação água-rocha em profundidade, relata que o alto uso de fertilizantes fosfatados na produção de tabaco que ocorre na região é uma fonte difusa potencial de contaminação por F nas águas subterrâneas.

Apesar das várias possibilidades de ingestão do íon, a principal rota para o corpo humano ocorre por meio da ingestão de água (GANYAGLO et al., 2019).

3.1.3 Flúor e a saúde humana – aspectos legais e a situação global

O efeito do F à saúde humana está relacionado com a concentração ingerida, podendo ser benéfico para ossos e dentes em determinadas concentrações (JIMÉNEZ-REYES; SOLACHE-RÍOS, 2010). A fluoretação das águas superficiais destinadas ao abastecimento humano, foi implantada considerando a falta de acesso à higiene bucal por parte da população. O objetivo é o controle da progressão de cárie dentária, fator crucial em termos de saúde pública. A Organização Mundial de Saúde (OMS) recomenda que a concentração de F⁻ na água

potável esteja entre 0,5 a 1 mg L⁻¹, trazendo como Valor Máximo Permitido (VMP) 1,5 mg L⁻¹ (WHO, 2011). A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EUA) - EPA estabeleceu o padrão primário (limite obrigatório) de F⁻ de 4 mg L⁻¹, embora o padrão secundário para água potável nos EUA seja de 2 mg L⁻¹ (EDMUNDS; SMEDLEY, 2013).

No Brasil, a PORTARIA GM/MS Nº 888, DE 4 DE MAIO DE 2021a traz como valor máximo permitido 1,5 mg L⁻¹, seguindo os limites de F⁻ de acordo com a Portaria 05/2017 que são delimitados de acordo com a temperatura diária do ar, variando de 0,6 mg L⁻¹ de F⁻ (temperaturas mais quentes) a 1,7 mg L⁻¹ de F⁻ (temperaturas frias) (BRASIL, 2017; BRASIL 2021). Há ainda regiões mais restritivas, como o estado do Rio Grande do Sul, que traz na Portaria nº 10/1999, concentrações dentro da faixa de 0,6 a 0,9 mg L⁻¹ de F⁻, tendo como ideal 0,8 mg L⁻¹ de F⁻. Porém, algumas regiões do mundo são menos restritivas, como é o caso da Tanzânia, que tem 8 mg L⁻¹ de F⁻ como padrão nacional, refletindo as altas concentrações do íon nas águas da região e a dificuldade da obtenção de água de qualidade em quantidade suficiente (EDMUNDS; SMEDLEY, 2013).

No processo metabólico, após a ingestão de F, os níveis plasmáticos aumentam rapidamente devido à pronta absorção do estômago, processo que depende do pH e que distingue o F de outros halogêneos e da maioria das substâncias. Os adultos retêm cerca de 36% de F ingerido, enquanto as crianças retêm aproximadamente 50%. 99% do F retido fica contido em tecidos mineralizados (ossos e dentes) e 1% pode ser encontrado em tecidos moles (BUZALAF; WHITFORD, 2011).

A ingestão de concentrações de F superiores às recomendadas, pode resultar em fluorose dentária (> 1,5 mg L⁻¹) e fluorose esquelética (> 3,0 mg L⁻¹) quando consumida durante um tempo prolongado. A fluorose é caracterizada por manchas nos dentes e ossos, e pode causar lesões neurológicas em alguns casos (BHATNAGAR; KUMAR; SILLANPÄÄ, 2011). Estudos também sugerem relações entre a ingestão de F e problemas no sistema endócrino, neurotoxicidade e problemas renais (DOLOTTSEVA, 2008), além de doenças como osteoporose, artrite, fragilidade óssea, câncer, infertilidade, distúrbios da tireoide e Alzheimer (YADAV et al., 2018).

Em 2015 a incidência de águas subterrâneas com alto teor de F foram relatadas em 23 nações ao redor do mundo (ROUT et al., 2015). Também em 2015, estimou-se que 200 milhões de pessoas no mundo consumiam água com concentrações de F⁻ superiores ao VMP pela OMS (BHATNAGAR; KUMAR; SILLANPÄÄ, 2011) e de acordo com Fallahzadeh et al., (2018), o consumo de água potável contendo F⁻ é responsável por 65% da fluorose endêmica, que foi relatado como um problema de saúde pública em pelo menos 25 países ao redor do mundo em

al., (2015), que classifica os métodos em três categorias: tratamentos químicos, separação por membranas e técnicas de adsorção. Cabe ressaltar que os métodos existentes podem ser utilizados de forma isolada ou combinada (SHINZATO et al., 2018).

Apesar dos vários métodos de remoção de F^- da água, ainda não há um considerado eficaz, seguro e barato suficiente para ser implementado amplamente, havendo sempre limitações nas técnicas existentes (BHATNAGAR; KUMAR; SILLANPÄÄ, 2011; VITHANAGE; BHATTACHARYA, 2015). As deficiências do tratamento químico compreendem a utilização de elevadas doses de reagentes gerando lodos tóxicos, além de nem sempre atingirem a eficiência desejada. Já as tecnologias de membranas são limitadas pelos altos custos operacionais e de manutenção e requerem supervisão especializada. O método de adsorção é o mais utilizado devido à sua boa relação custo-benefício, simplicidade e possibilidade de reutilização do adsorvente (AZARI et al., 2015; WAMBU et al., 2013).

A problemática associada às tecnologias de tratamento oferecidas, ainda se estendem quanto à eficiência do método em tratar águas reais, pois geralmente as tecnologias produzem resultados satisfatórias na remoção de F^- da água sintética, o que não ocorre da mesma forma para as águas subterrâneas naturais. Dessa forma, tecnologias confiáveis, viáveis, sustentáveis e socialmente adaptáveis, especialmente às condições rurais que são as mais necessitadas, ainda precisam ser desenvolvidas (AHAMAD et al., 2018). A seguir serão descritos alguns métodos empregados para remoção de F^- .

3.2.1 Tratamento químico

O tratamento químico é frequentemente utilizado em águas contendo teores elevados de F^- . Os principais mecanismos deste método envolvem a coagulação e a precipitação com o uso de agentes químicos (SHINZATO et al., 2018). O alumínio e o cal são os coagulantes mais utilizados para desfluoretação por método de precipitação (BHATNAGAR; KUMAR; SILLANPÄÄ, 2011).

Kang et al., (2019) estudaram o uso de um subproduto residual da dessulfuração de gases de combustão de calcário úmido como um material potencial para remoção de F^- . O Ca liberado do resíduo formou CaF_2 , obtendo até 93,3 % de remoção de F^- em uma concentração inicial de 109 mg L^{-1} de F^- . Apesar do potencial de desfluoretação, a precipitação como CaF_2 utilizando sais de cálcio ou cal solúveis é limitada pelo seu produto de solubilidade e eficácia insuficiente em concentrações mais baixas de F^- , além de deixar alta concentração de íons residuais, exigindo ajuste de pH pós-tratamento (GOGOI et al., 2015).

A técnica de Nalgonda é um dos exemplos mais populares desse método, sendo utilizada para desfluoretação da água em pequenas comunidades (até 200 pessoas) de países em desenvolvimento como Índia, Quênia, Senegal e Tanzânia. Essa técnica consiste na adição de sais de alumínio, cal e pó branqueador à água contaminada com F^- , seguido de mistura rápida, floculação, sedimentação, filtração e desinfecção.

Desenvolvida na Índia, Nalgonda pode obter um bom potencial de remoção (até 70%) (AYOOB; GUPTA; BHAT, 2008) e, apesar de ser aplicada em alguns países, pode gerar efeitos secundários, como a alta concentração de Al residual na água (BHATNAGAR; KUMAR; SILLANPÄÄ, 2011; YADAV et al., 2018), além de ser limitada devido aos seus altos custos com produtos químicos, formação de lodo com conteúdo de complexo tóxico de fluoreto de alumínio (AlF) e frequente sabor desagradável da água (BHATNAGAR; KUMAR; SILLANPÄÄ, 2011; YADAV et al., 2018).

3.2.2 Separação por membranas

A osmose reversa e a nanofiltração apresentam alta eficiência, sendo que se diferenciam pelos poros da membrana, que são um pouco maiores na nanofiltração, oferecendo menos resistência à passagem do solvente em solutos. A retenção de solutos é atribuída principalmente aos efeitos estéricos e de carga e, embora o F^- seja um íon muito pequeno, ele é mais fortemente retido em membranas de nanofiltração do que ânions como Cl^- (cloreto) e NO_3^- (nitrato). Essa preferência ocorre porque o F^- é mais fortemente hidratado do que outros ânions monovalentes devido à sua densidade de carga e o consequente efeito estérico (MOHAPATRA et al., 2009).

Shen, Richards, & Schäfer, (2016), analisaram a viabilidade de um sistema de nanofiltração / osmose reversa em escala piloto movido a energia solar, no tratamento de água salobra com altas concentrações de F^- (47 mg L^{-1} de F^-). O sistema foi implantado em uma escola rural no norte da Tanzânia e a remoção de íons F^- chegou a mais de 98%. Porém, as flutuações na irradiação solar resultaram em variações na eficiência, por vezes excedendo os padrões de potabilidade local. Karbasdehi et al., (2016) analisaram a eficiência de dessalinizadores (osmose reversa) domésticos na remoção de F^- da água, obtendo uma média de remoção de 63,7%.

Um exemplo interessante em que o processo de membranas foi viabilizado, ocorreu no sul da Finlândia, onde foram relatadas concentrações de $1,8 \text{ mg L}^{-1}$ de F^- , que encontram-se um pouco acima do máximo permitido pela legislação local ($1,5 \text{ mg L}^{-1}$ de F^-). A companhia pública de abastecimento optou por tratar cerca de 30% da água por membranas de osmose,

chegando a uma concentração de $0,03 \text{ mg L}^{-1}$ de F^- . Essa água tratada é então misturada com uma parcela não tratada, fazendo uma diluição e chegando à concentração de $1,3 \text{ mg L}^{-1}$ de F^- , que fica dentro do permitido e pode ser consumida pela população (SEHN, 2008).

A eletrodialise é a remoção de íons de soluções aquosas através de membranas seletivas de troca iônica sob a força motriz de um campo elétrico (MOHAPATRA et al., 2009). Oliveira et al., (2016) avaliaram a capacidade de remoção de íons, dentre eles o F^- , de um sistema piloto de eletrodialise reversa, obtendo eficiência de remoção de F^- de 86,6%, ou seja, de uma concentração inicial $8,95 \text{ mg L}^{-1}$ de F^- chegou a $1,21 \text{ mg L}^{-1}$ de F^- após o tratamento.

Apesar da sua elevada eficiência e de não requererem aditivos, as técnicas de membrana são onerosas devido ao seu alto gasto de energia e custos de instalação, além de serem propensas a incrustações ou degradação das membranas (BHATNAGAR; KUMAR; SILLANPÄÄ, 2011; SHINZATO et al., 2018). Além disso, as membranas removem todos os íons da água e, como alguns minerais e íons são essenciais e devem estar presentes na água potável, esses métodos requerem um processo de remineralização para recuperá-los. Dessa forma, os métodos de membrana tornam-se economicamente inadequados e ambientalmente insustentáveis (YADAV et al., 2018).

3.2.3 Adsorção

A contaminação química da água, seja por poluentes orgânicos ou inorgânicos, suscitou a necessidade do desenvolvimento de técnicas para remover esses poluentes. Nesse contexto, a adsorção tornou-se popular como um processo de separação e purificação, sendo um dos processos mais eficientes no tratamento de águas para consumo e águas residuárias (NASCIMENTO et al., 2014). O método de adsorção apresenta menores deficiências comparado aos demais métodos, pois possui maior rentabilidade, facilidade de operação, alta remoção e possibilidade de reutilizar o adsorvente através do processo de regeneração (YADAV et al., 2018). Por sua simplicidade e versatilidade, a adsorção em fase sólida torna-se apropriada para o tratamento de água potável, especialmente para pequenas comunidades. Além disso, essa técnica pode remover íons em uma ampla faixa de pH e em uma concentração residual mais baixa que a precipitação (MALIYEKKAL et al., 2008).

A adsorção em fase sólida explora a capacidade de sólidos em agrupar em sua superfície substâncias específicas que estejam presentes em soluções aquosas. A adsorção sólido/líquido consiste na transferência de massa de um soluto, que está presente na fase líquida, para a superfície porosa de uma fase sólida (CARDOSO, 2012). Quanto maior for a superfície externa

da fase sólida, mais favorável será a adsorção. O componente que se acumula no material sólido é denominado *adsorvato* (ou adsorbato), enquanto que o material sólido o qual o adsorvato se acumula é chamado *adsorvente* (ou adsorbente) (NASCIMENTO et al., 2014).

A separação por adsorção está baseada em três mecanismos: estérico, de equilíbrio e cinético. Para o mecanismo estérico, o material possui poros com determinadas dimensões que permitem a entrada de moléculas específicas, excluindo as outras. Já para os mecanismos de equilíbrio, é possível a acomodação de diferentes espécies de adsorvatos, havendo apenas compostos que possuem mais afinidade com o material adsorvente. O mecanismo cinético baseia-se nas diferentes taxas de difusão das espécies químicas nos poros adsorventes, sendo que, controlando o tempo de contato, as espécies de mais fácil difusão serão preferencialmente adsorvidas (NASCIMENTO et al., 2014).

O processo de adsorção ainda pode ser classificado quanto às forças envolvidas: físicas (fisissorção) ou químicas (quimissorção). O Quadro 1 mostra as principais diferenças entre fisissorção e quimissorção.

Quadro 1 - Principais diferenças entre fisissorção e quimissorção.

FISSORÇÃO	QUIMISSORÇÃO
Baixo calor de adsorção	Alto calor de adsorção
Não específica	Específica
Monocada ou multicamada	Preferencialmente monocamada
Não ocorre dissociação das espécies adsorvidas	Pode envolver dissociação
Significativa apenas em temperaturas relativamente baixas	Possível através de uma ampla faixa de temperatura
Rápida, não ativada e reversível	Pode ser lenta, ativada e irreversível
Não compartilhamento ou transferência de elétrons e o adsorvato mantém sua identidade, apesar de poder ser deformado pela presença dos campos de força da superfície.	Ocorre combinação química entre as superfícies do material adsorvente e do adsorvato, onde há transferência ou compartilhamento de elétrons e novas configurações eletrônicas podem se formar.

Fonte: Adaptado de CARDOSO, (2012).

A adsorção de íons F^- nas partículas sólidas ocorre por três etapas: (a) transferência de massa externa (transferência de íons F^- da solução aquosa para a superfície externa do adsorvente), denominada difusão molecular; b) adsorção de F^- sobre partículas superficiais; e

(c) difusão intrapartículas (transferência de F^- adsorvido para as superfícies internas do adsorvente). A capacidade de adsorção de um material pode ser definida pela quantidade de F^- adsorvido por unidade de massa de adsorvente, diferentemente da eficiência de remoção, que é definida pela remoção máxima em porcentagem e em condições ideais (MOHAPATRA et al., 2009; YADAV et al., 2018).

3.2.3.1 Fatores que influenciam a adsorção

Os fenômenos de adsorção são influenciados por vários fatores, como pelas propriedades do adsorvente e do adsorvato, a temperatura do sistema e o pH do meio (NASCIMENTO et al., 2014). A seguir, serão abordados os fatores que influenciam no processo de adsorção.

a) Característica do adsorvente e do adsorvato

São as características do adsorvente e do adsorvato que determinam os mecanismos de adsorção, que pode incluir troca iônica, interações eletrostáticas, precipitação superficial, reações químicas ou uma combinação destes (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017).

As características das partículas adsorventes são relevantes no processo de adsorção. Sua estrutura, tamanho, área de superfície e forma dos poros podem impactar notavelmente a adsorção. Dessa forma, partículas menores resultam no aumento da área de superfície específica e maior acessibilidade aos poros da área interna, otimizando a adsorção de F^- (CHENG et al., 2014; CRAIG et al., 2015). Outra forma de otimizar a adsorção é aumentar a proporção de adsorvente/solução, o que gerará o aumento da superfície disponível para adsorção por litro de solução (CRAIG et al., 2015).

As propriedades particulares do adsorvato também influenciam diretamente na adsorção, como seu tamanho, que é importante considerar sempre que a taxa de adsorção for dependente do transporte intraparticular. Outro atributo de forte influência é a polaridade do adsorvato, uma vez que determina a afinidade entre espécies (NASCIMENTO et al., 2014).

O adsorvato F^- é agrupado como uma base dura devido ao seu pequeno tamanho iônico e alta propriedade eletronegativa. Por ser o elemento mais eletronegativo da tabela periódica, apresenta capacidade de se associar a diversos íons eletricamente positivos, como Mg^{2+} , Mn^{4+} , Fe^{2+} , La^{3+} , etc (KUMARI et al., 2020), motivo pelo qual raramente é encontrado na natureza

em sua forma elementar. Em condições padrão de temperatura e pressão, pode ser encontrado na sua forma biatômica (F_2), em estado gasoso. O F é encontrado, principalmente, ligando-se à água, formando ácido fluorídrico (HF) e com íons metálicos, formando fluoretos (F^-) (GOMES, 2019).

Em águas naturais o F é encontrado em sua forma iônica F^- , sendo que em água superficial doce as concentrações costumam ser baixas, variando de 0,01 a 0,3 mg L⁻¹. Já em fontes termais de origem vulcânica, encontram-se concentrações mais altas de F^- . No solo, o acúmulo desse elemento costuma ser baixo, sendo mais frequente em solos ácidos (KANDUTI; STERBENK; ARTNIK, 2016).

O pH da solução é um parâmetro importante no estudo da adsorção em fase aquosa, pois causa variação na carga superficial do adsorvente e do adsorvato, governando as interações eletrostáticas entre ambos (BAUTISTA-TOLEDO et al., 2005; KUMARI; BEHERA; MEIKAP, 2019a). De acordo com Nascimento et al. (2014), a adsorção é afetada pelo pH porque este determina o grau de distribuição das espécies químicas presentes, sendo que a intensidade desse efeito depende das características do adsorvente. Para que haja adsorção, as cargas entre o adsorvato e o adsorvente devem ser opostas, havendo interação eletrostática (BAUTISTA-TOLEDO et al., 2005; KUMARI; BEHERA; MEIKAP, 2019a).

O ponto de carga zero (pHPZC) de uma superfície é o valor necessário para que a carga líquida do adsorvente seja nula e, por isso, é um índice que determina a tendência de uma superfície se tornar positiva ou negativa. Dessa forma, para valores de pH inferiores ao pHPZC, a carga superficial é positiva e a adsorção de ânions é favorecida; enquanto para valores de pH superiores ao pHPZC, a carga superficial é negativa e a adsorção de cátions é favorecida (NASCIMENTO et al., 2014). Acima do pHPZC, os prótons estão sendo removidos da superfície adsorvente, o que diminui o número de OH^- superficiais necessários para adsorção do F ou a troca iônica e cria uma carga superficial líquida negativa. A diminuição do pH aumenta o número de OH^- de superfície disponíveis para troca ou adsorção, porém, pHs muito baixos podem favorecer a dissolução do íon, fator que deve ser também avaliado (CRAIG et al., 2015).

b) Temperatura

O efeito da temperatura sobre a adsorção relaciona-se, principalmente, à constante de velocidade de adsorção, pois o aumento da temperatura aumenta também as velocidades de vários processos físico-químicos. O aumento da temperatura gera diminuição da viscosidade da

solução, aumentando a taxa de difusão das moléculas do adsorvato nos poros do adsorvente. Além disso, a variação da temperatura altera o estado de equilíbrio da adsorção para um determinado adsorvato (NASCIMENTO et al., 2014). Assim, a temperatura exerce um efeito marcante no processo de adsorção, pois seu aumento afeta a solubilidade de F^- , que tende a migrar da fase sólida para a fase de solução (MONDAL; BHAUMIK; DATTA, 2015).

c) Tempo de contato

O tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato é um parâmetro importante, pois indica o comportamento cinético da adsorção (NASCIMENTO et al., 2014). Nos minutos iniciais, costuma-se atingir as maiores taxas de adsorção, uma vez que os sítios ativos do adsorvente vão sendo ocupados gradualmente (DEHGHANI et al., 2016).

d) Taxa de agitação

A taxa de agitação é um fator crucial no processo de adsorção, uma vez que influencia a distribuição de soluto na solução (KUMARI; BEHERA; MEIKAP, 2019a). Kumari; Behera; Meikap (2019), que avaliaram o potencial de desfluoretação da alumina ativada modificada com H_2SO_4 à diferentes taxas de agitação, relatam que a máxima adsorção de F^- foi de 95,3 % à 100 rpm, 98,12% à 200 rpm e 98,32% à 400 rpm, mostrando a influência da taxa de agitação sobre a adsorção.

Mukherjee et al., (2018) fizeram um comparativo sobre as capacidades de desfluoretação de biossorventes e analisaram, dentre outros parâmetros, a influência da taxa de agitação, analisando o processo à 150, 200, 250, 300 e 350 rpm. As desfluoretações máximas para os dois adsorventes testados (89% e 78%) foram alcançadas a 250 rpm. Os autores explicam que em taxa de agitação muito baixa, os adsorventes, ao invés de se espalharem uniformemente nas respectivas soluções, conglomeraram-se, enterrando assim vários locais de ligação sob as camadas superiores e impossibilitando o contato com o F^- . Dessa forma, o fenômeno de adsorção aconteceu somente nas camadas superiores. Por outro lado, o aumento adicional na taxa de agitação (acima de 250 rpm) pode ter causado a colisão das moléculas (adsorvente-adsorvato), não havendo tempo suficiente de contato para formação de ligação.

e) Dosagem de adsorvente

O incremento da dose de adsorvente para uma mesma concentração de adsorvato, resulta no aumento da eficiência de adsorção (%), mas também na redução da capacidade de adsorção (mg g^{-1}). Isso porque, com o aumento da dose de adsorvente, os sítios adsorventes de F aumentam, portanto, mais F é removido. Porém, com o incremento da dose de adsorvente, não há utilização do excesso de sítios adsorventes disponíveis por unidade de peso, o que atribui à capacidade reduzida de adsorção (KUMARI; BEHERA; MEIKAP, 2019a).

f) Concentração do adsorvato

Quando o adsorvato é colocado em contato com o adsorvente, as moléculas ou íons tendem a fluir do meio aquoso para a superfície do adsorvente até que a concentração de soluto na fase líquida permaneça constante, ou seja, que o sistema atinja o estado de equilíbrio. Dessa forma, temos conhecimento que uma determinada massa de adsorvente é capaz de adsorver uma determinada massa de adsorvato (NASCIMENTO et al., 2014). Por esse motivo, conforme a concentração de adsorvato é aumentada para uma mesma dosagem de adsorvente a remoção diminui devido à menor disponibilidade de locais de ligação no adsorvente (MUKHERJEE et al., 2018).

3.2.3.2 Modelos de equilíbrio

Na operação de adsorção, a transferência do adsorvato da fase líquida para a fase sólida ocorre até o equilíbrio ser alcançado entre a quantidade de adsorvato ligada no adsorvente e a quantidade de adsorvato restante na solução (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017). A obtenção de uma isoterma de adsorção é um processo, em que uma massa de adsorvente é adicionada em um volume (V) de uma série de soluções com concentrações iniciais (C_0) distintas e conhecidas.

Quando o equilíbrio é atingido, tem-se a concentração final de soluto na solução em equilíbrio (C_e) e a capacidade de adsorção do adsorvente (q), obtendo uma curva. O valor de C_e é referente à quantidade residual do adsorvato, enquanto para se obter q , é necessário fazer um balanço de massa em que a quantidade de adsorvato no adsorvente deve ser equivalente à quantidade de adsorvato removido da solução, sendo calculada através da Equação 1 que descreve a capacidade de adsorção no equilíbrio (NASCIMENTO et al., 2014).

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

Onde: q : capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g^{-1});

C_0 : concentração inicial do adsorvato (mg L^{-1});

C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1});

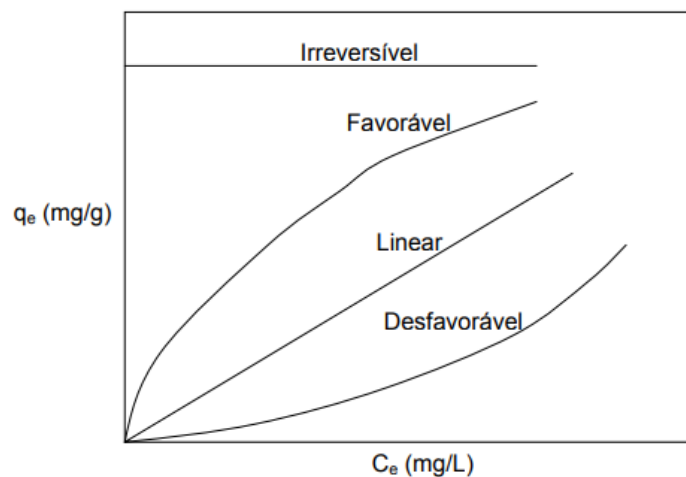
V : volume da solução (L);

m : massa do adsorvente (g).

À curva obtida, dá-se o nome de isoterma de adsorção, mostrada na Figura 2. Em uma isoterma linear a massa de adsorvato retida por unidade de massa de adsorvente é coincidente à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. Em uma isoterma favorável, a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida.

Já na isoterma desfavorável, a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é baixa mesmo para uma alta concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. E, por fim, na isoterma irreversível, a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente depende da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida (ALVES, 2007).

Figura 2 - Tipos de isotermas de adsorção.



Fonte: ALVES, (2007).

As equações isotérmicas de Langmuir e Freundlich são modelos típicos (teórico e empírico, respectivamente) de dois parâmetros que podem ser usados para prever o tipo de adsorção de íons no adsorvente. A equação de Langmuir baseia-se na adsorção em monocamada nos locais ativos do adsorvente; enquanto a equação de Freundlich é considerada como

adsorção em uma superfície heterogênea. Os modelos de Langmuir e Freundlich são representados matematicamente pelas Equações 2 e 3, respectivamente (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017; CAI et al., 2014).

$$qe = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

$$qe = K_F \cdot C_e^{1/n_F} \quad (3)$$

Onde:

qe: capacidade de adsorção em equilíbrio (mg g^{-1});

qm: capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1});

Ce: concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1});

KL: constante de Langmuir (adsorvente/adsorvato) (L mg^{-1});

KF: constante de capacidade de adsorção de Freundlich;

1/n: fator de heterogeneidade da superfície.

3.2.3.3 Modelos cinéticos

A cinética da sorção é um parâmetro importante para projetos de sistema de adsorção e é necessário para selecionar as condições operacionais ideais para o processo em lote em grande escala (MALIYEKKAL et al., 2008). A cinética de adsorção é expressa como a taxa de remoção do adsorvato na fase líquida, em relação ao tempo e pode ser conduzida por diferentes processos já citados: transferência de massa externa, difusão no poro e difusão na superfície (NASCIMENTO et al., 2014).

Os modelos cinéticos são utilizados para avaliar os mecanismos de adsorção, transporte de massa e processos de reação química. Tais informações são importantes, especialmente, para analisar qual o potencial de um material para aplicações comerciais.

A cinética do sistema determina o tempo de adsorção e as dimensões do reator, prevendo as taxas gerais de um sistema. Para entendimento da cinética, foram estabelecidos modelos, dentre eles os mais utilizados são o modelo de pseudo-primeira ordem e o modelo de pseudo-segunda ordem (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017).

A taxa de adsorção pode ainda ser afetada por diversos fatores, tais como pela temperatura, pH, força iônica, concentração inicial do adsorvato, agitação, tamanho das partículas e distribuição do tamanho dos poros (NASCIMENTO et al., 2014). Os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem são os mais utilizados. Para pseudo-primeira ordem, utiliza-se a Equação 4 (LAGERGREN, 1898 apud ROSA, 2018).

$$q = q_e - (q_e \text{Exp}(-k_1 * t)) \quad (4)$$

Onde:

q_e : capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g^{-1});

q : capacidade de adsorção no tempo t (mg g^{-1});

k_1 : taxa constante para equação pseudo-primeira ordem;

t : tempo (min).

Já a pseudo-segunda ordem é expressa como a Equação 5 (LAGERGREN, 1898 apud ROSA, 2018).

$$q = \frac{t}{((1/(k q_e^2)) + (t/q_e))} \quad (5)$$

Onde:

q_e : capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g^{-1});

q : capacidade de adsorção no tempo t (mg g^{-1});

k : taxa constante para equação pseudo-segunda ordem;

t : tempo (min).

3.3 MATERIAIS ADSORVENTES

O desempenho de um material adsorvente no tratamento de água depende de vários parâmetros, incluindo propriedades do fluido, características e concentração de poluentes e presença de outros elementos. Logo, o que determina o mecanismo de adsorção que irá ocorrer são as características do adsorvente e adsorvato, podendo incluir troca iônica, interações

eletrostáticas, precipitação superficial, reações químicas ou uma combinação delas (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017).

Para desenvolver um sistema de adsorção adequado, a escolha de um bom adsorvente é fundamental. Além da capacidade de adsorção, diversos critérios devem ser levados em consideração para a escolha do adsorvente, como seu custo, facilidade de operação, disponibilidade, estabilidade mecânica, estabilidade química e térmica, potencial de reutilização e regeneração e a sua área superficial (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017; KUMARI; BEHERA; MEIKAP, 2019a; WAMBU et al., 2013).

O potencial de adsorção de um material pode ainda ser otimizado através da incorporação de íons, modificando sua estrutura e aumentando a porosidade e sua área superficial (RAGHAV; KUMAR, 2019). Muitos materiais vem sendo testados para adsorção de F^- , principalmente carvões ativados, alumina ativada, resinas sintéticas de troca iônica e alguns materiais alterativos e/ou naturais (SHINZATO et al., 2018; WAMBU et al., 2013).

O carvão ativado é um material comumente utilizado no processo de adsorção de F^- (SHINZATO et al., 2018). Algumas modificações são testadas afim de melhorar seu potencial de adsorção, como por exemplo, síntese com zircônio (Zr) (até 90% de adsorção em amostra sintética) (VELAZQUEZ-JIMENEZ et al., 2014) e carbono ativado por vapor de Aegle marmelos (BAC) (até 89% de adsorção em amostra sintética) (MUKHERJEE et al., 2018). O desempenho do carvão ativado depende do pH da água, sendo melhor em $pH \leq 3$, além de ser relativamente caro (RAGHAV; KUMAR, 2019), fatores que limitam seu uso (SHINZATO et al., 2018).

A quitosana, devido aos seus grupos funcionais OH^- e $^-\text{NH}_2$, tem mostrado alto potencial de adsorção de diversos poluentes da água. Dessa forma, muitos compostos à base de quitosana tem sido testados na adsorção de F^- , muitas vezes aliados a modificações, como quitosana modificada com terras raras mistas (LIANG et al., 2013) e bio-adsorvente à base de compósito de quitosana reticulada imobilizada com Ce (ZHU et al., 2017). Apesar dos grupos OH^- e $^-\text{NH}_2$ na quitosana serem os principais responsáveis pela adsorção, esses locais de ligação ativos não estão prontamente disponíveis para sorção quando a mesma está em gel ou em sua forma natural (KAMBLE et al., 2007).

Algumas resinas sintéticas aniônicas, também são utilizadas para adsorção de F^- , uma vez que contêm grupos funcionais quaternários de amônio e são fortemente básicas. Porém, as resinas muitas vezes obedecem uma ordem de preferência, o que compromete a adsorção de F^- uma vez que são adsorvidos primeiro espécies aniônicas como sulfatos (SO_4^{2-}), NO_3^- , Cl_2 , entre

outros (LUO; INOUE, 2004). Além disso, a capacidade da resina aumenta com razões mais altas de flúor total, mas a maioria das águas subterrâneas possuem baixas concentrações de F⁻ (AYOOB; GUPTA; BHAT, 2008).

Adsorventes à base de cálcio (Ca) também demonstram capacidade de adsorção de F⁻, pois o Ca tem boa afinidade pelo ânion. Podem ser citados a utilização da Cal (TURNER; BINNING; STIPP, 2005), partículas de CaO sintetizadas pelo método sol-gel (PATEL; PAL; MENON, 2009) e adsorventes preparados a partir de resíduos gerados na indústria, como é o caso do carvão de osso (ALKURDI et al., 2019), que está disponível comercialmente no mundo todo e sua capacidade de adsorção *in natura* varia de 1 a 5 mg g⁻¹, dependendo do fornecedor (ROJAS-MAYORGA et al., 2015). Algumas pesquisas ainda são realizadas visando melhorar o potencial de adsorção desse material, podendo ser por pirólise térmica (ASGARI et al., 2019; ROJAS-MAYORGA et al., 2013; SHAHID; KIM; CHOI, 2019) ou impregnações químicas (CHATTERJEE; MUKHERJEE; DE, 2018; NIGRI et al., 2016; ZÚÑIGA-MURO et al., 2017).

É também encontrado na literatura o reaproveitamento de outros resíduos com potencial de desfluoretação, como é o caso de lodo calcinado (proveniente da estação de tratamento de água de um município) em que se obteve adsorção de até 2.04 mg g⁻¹ (PIGATTO et al., 2020). Outro resíduo que já foi avaliado como potencial adsorvente de F⁻ foi o resíduo de suco de laranja desidratado carregado com metal (Zr, Ce e Al), em que se obteve adsorção de F⁻ de 1,43, 1,22 e 0,67 mg g⁻¹, respectivamente (PAUDYAL et al., 2013).

Materiais a base de Al também são atraentes para adsorção de íons F⁻, uma vez que podem interagir e adsorvê-los na superfície do material (ROJAS-MAYORGA et al., 2015). Dentre os vários materiais que podem apresentar potencial de adsorção pela presença de Al em sua composição, estão as argilas (AHAMAD et al., 2018; MOBARAK et al., 2018), as zeólitas (SUN et al., 2011) e a bauxita (CRAIG et al., 2015; VIVEK VARDHAN; SRIMURALI, 2016). No entanto, o potencial de adsorção desses materiais naturais é muito inferior aos materiais sintetizados (HE et al., 2019).

Os óxidos metálicos apresentam capacidade de adsorção de F⁻ devido à sua carga superficial positiva (KUMARI; BEHERA; MEIKAP, 2019b), especialmente de Fe e Al (KUMARI; BEHERA; MEIKAP, 2019a). Além disso, os óxidos cerâmicos também são bons materiais adsorventes para vários ânions em solução aquosa, o que é atribuído ao alto teor de grupos OH⁻ presente.

Sínteses podem ainda otimizar o potencial de adsorção dos óxidos em amostras sinteticamente contaminadas por F⁻, como óxidos cerâmicos de Ce e Mn pelo método solvotérmico em microondas (até 68% de adsorção em solução sintética) (VENCES-

ALVAREZ et al., 2019) e óxidos bimetálicos Ce-Fe com estrutura de poros hierárquica (até 94% de adsorção em solução sintética) (TANG; ZHANG, 2016). Além disso Tokunaga et al., (1995) destaca que o óxido hidratado de Ce (IV) foi o material mais eficaz na remoção de F^- dentre os investigados Al (III), Ca (II), Y (III), La (III), Ce (III / IV), Nd (III), Sm (III), Gd (III), Si (IV), Ti (IV) e Zr (IV) nas formas de óxidos, óxidos hídricos e carbonatos básicos.

A alumina é um óxido de metal que possui alta afinidade ao F^- (KUMARI; BEHERA; MEIKAP, 2019b), sendo um dos adsorventes mais confiáveis para sua remoção (AHAMAD et al., 2018). Por esse motivo, sua utilização comercial vem recebendo atenção (KUMARI; BEHERA; MEIKAP, 2019a). Como esse material é objeto de estudo no desenvolvimento dessa pesquisa, mais informações foram trazidas separadamente, no próximo capítulo.

Vale ressaltar que todos os estudos citados anteriormente, são equivalentes à diferentes massas de adsorvente, diferentes concentrações iniciais de F^- , tempos de contato distintos, dentre outras variáveis, além da maioria deles serem testados em amostras sinteticamente contaminadas com F^- , não reproduzindo as condições de águas naturais.

3.3.1 Alumina Ativada (AA)

Devido à sua alta eletronegatividade e pequeno tamanho iônico, O F^- tem forte atração por íons metálicos multivalentes, como óxidos de metal. A alumina (Al_2O_3) é um exemplo de óxido de metal, possuindo alta afinidade e seletividade para o F. Essa propriedade tem atraído pesquisadores, que estudam impregnações para melhorar ainda mais esse potencial de adsorção.

A alumina é amplamente utilizada para a desfluoretação na forma de AA comercialmente disponível (CHENG et al., 2014; CRAIG et al., 2015; KUMARI; BEHERA; MEIKAP, 2019a; MILLAR et al., 2017). A alumina geralmente tem um custo mais baixo do que as resinas sintéticas disponíveis para desfluoretação.

Os principais problemas que afetam o desempenho da AA estão relacionados, primeiramente, com o pH da solução (MILLAR et al., 2017). O pH ideal está situado entre 5 e 6, podendo ocorrer competição pelos sítios de adsorção entre o F^- e os silicatos e hidróxidos presentes no material, em $pH > 7$. Em contrapartida, em $pH < 5$ pode ocorrer a dissolução da estrutura da alumina (SHINZATO et al., 2018).

De acordo com Millar et al., (2017), que avaliaram a AA para a remoção de F^- de águas subterrâneas de alta alcalinidade, em pHs elevados (9 e 10), a sorção do F^- diminuiu em até 20%. Outros fatores que influenciam na capacidade de sorção de F^- , são as características físicas da AA, como o tamanho das partículas (granulometria).

Segundo Craig; Stillings e Decker (2017), que avaliaram a capacidade de adsorção de F^- da AA sob condições variadas, a taxa de adsorção aumentou drasticamente com os tamanhos de partícula mais finos: com concentração inicial de F^- 10 mg L^{-1} , 90% foi adsorvido na faixa de 0,125 e 0,250 mm após 1 h, enquanto a faixa de 0,5 e 1,0 mm exigiu 24 h para atingir 90% de adsorção. Dessa forma, para aumentar a taxa de adsorção, recomenda-se um tamanho de partícula relativamente fino (CRAIG; STILLINGS; DECKER, 2017).

Diante das limitações da AA, diversos tratamentos e impregnações são testados na tentativa de aumentar a capacidade de remoção de F^- . Alguns tratamentos encontrados na literatura, apresentam-se na tabela 1. A impregnação realizada nessa pesquisa foi tratada em um item específico.

Tabela 1 - Tratamentos da alumina ativada encontrados na bibliografia.

Referência	Tratamento	Amostra	Remoção (mg/g)	pH
Bansiwal et al. (2010)	AM impregnada com CuO	Sintética	7,22 (Langmuir)	6
Cheng et al. (2014)	AA modificada por La^{3+}	Sintética	6,7 (Langmuir)	7
Dayananda et al. (2015)	γ - Al_2O_3 mesoporosa sintetizada	Sintética	3,48 (Freundlich)	6,8
He et al. (2019)	AM modificada com Ce e La	Sintética	Ce: 14, 29 (Sips) La: 26,45 (Sips)	6
Kumari et al. (2019)	AA por ácido nítrico	Sintética	45,75 (Freundlich)	3,5
Kumari et al. (2020)	Alumina acidificamente ativada modificada com Ca e Zr	Águas residuárias industriais	216 (Langmuir)	6
Maliyekkal et al. (2008)	AA impregnada com $Mg(OH)_2$	Sintética	10,12 (Sips)	6,5 a 7
Millar et al. (2017)	AA	Água subterrânea	6,63 29,8 23,78	8 6 4
Oliveira (2019)	AA modificada com $ZnCl_2$	Sintética	6,42 (Freundlich)	6

Fonte: A autora (2020).

3.3.1.1 Impregnação com Ce

A modificação de adsorventes com cátions multivalentes pode alterar as propriedades de superfície dos materiais de adsorção e sua afinidade pelo F (CHENG et al., 2014). O

protocolo de impregnação e suas condições operacionais são fundamentais para melhorar o desempenho do adsorvente. Os elementos chamados de “terras raras” (como lantânio (La) e cério (Ce)) são agentes químicos atraentes para modificar quimicamente a superfície de adsorventes para sua aplicação no tratamento de água.

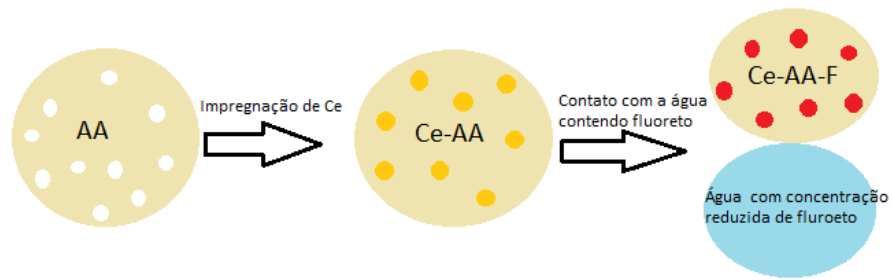
Eles possuem excelentes propriedades físico-químicas e, por esse motivo, são utilizados em diferentes aplicações na indústria química e petroquímica, metalúrgica, eletrônica, energética e outros campos (ZÚÑIGA-MURO et al., 2017).

Os metais de terras raras têm fortes tendências para dissociar grupos OH em íons hidroxila por causa de seu potencial iônico e forte basicidade, o que resulta em potencial promissor para desfluoração. Uma variedade de rotas de síntese podem ser usadas para a incorporação de elementos de terras raras nas superfícies adsorventes e sua eficácia depende do tipo de terra rara, das propriedades do adsorvente e das condições de impregnação. (TANG; ZHANG, 2016; ZÚÑIGA-MURO et al., 2017).

Diferentes adsorventes modificados por Ce foram relatados na literatura, como por exemplo, um resíduo de suco de laranja carregado com Zr^{4+} e Ce^{4+} sintetizado para desfluoretação da água (PAUDYAL et al., 2013), um adsorvente híbrido preparado por carbonização de amido impregnado de sulfato de amônio e Ce foi relatado para remoção de F^- em solução aquosa (SIVASANKAR et al., 2013), adsorvente de quitosana modificada com terras raras (La e Ce) para remoção de F^- da solução aquosa (LIANG et al., 2013) e carvão de osso impregnado com Ce para desfluoretação da água (ZÚÑIGA-MURO et al., 2017). Apesar das impregnações com La apresentarem maior potencial de adsorção na maioria das pesquisas citadas acima, o La possui um custo mais alto que o Ce, motivo pelo qual foi optado por trabalhar com Ce nessa pesquisa.

Por ser o mais abundante dos elementos terras raras, o cério (Ce) tem várias aplicações industriais e comerciais, incluindo a síntese de novos materiais (ZÚÑIGA-MURO et al., 2017). Portanto, um melhor entendimento da impregnação de Ce na superfície da AA pode contribuir para síntese de um material eficaz para desfluoretação. Segundo Kang; Yu e Ge (2017), os mecanismos de remoção de F^- por óxido de cério (CeO_2) incluem, principalmente, troca iônica, adsorção de superfície e preenchimento dos poros. A hipótese simplificada do que ocorre ao realizar a impregnação da AA com o reagente precursor do Ce, é que o mesmo incorpora no material e aumenta a adsorção de íons F^- (Figura 3).

Figura 3 - Esquema de impregnação de Ce e adsorção de F^- .



Fonte: A autora (2021).

4 METODOLOGIA

Neste t3pico, ser3o abordadas as metodologias utilizadas para s3ntese do adsorvente e para os demais ensaios de adsorç3o, o local de realizaç3o da pesquisa, os aparelhos e reagentes utilizados e demais detalhes sobre o procedimento que foi realizado ao longo do estudo.

A metodologia contempla pesquisas bibliogr3ficas sobre os m3todos mais utilizados para desfluoretaç3o, bem como a busca continua por detalhes do m3todo escolhido. As fontes utilizadas englobam livros e principalmente peri3dicos de revistas e outros materiais acessados atrav3s de plataformas online como Portal de Peri3dicos da Capes, *Science Direct* e *Scopus*.

A pesquisa foi desenvolvida no Laborat3rio de Engenharia de Meio Ambiente (LEMA) do Centro de Tecnologia (CT) e a caracterizaç3o do material adsorvente no Laborat3rio de Processos Ambientais (LAPAM) do Departamento de Engenharia Qu3mica (DEQ) e no Laborat3rio de Materiais Inorg3nicos (LMI) do Departamento de Qu3mica, todos pertencentes 3 UFSM.

4.1 PREPARO DA 3GUA SINT3TICA CONTENDO F⁻

Foram utilizadas amostras de 3gua destilada, sinteticamente contaminadas com F⁻ na concentraç3o 5 mg L⁻¹ a partir do reagente fluoreto de s3dio anidro (NaF). Para o preparo da soluç3o padr3o 100 mg L⁻¹ F⁻, foi pesada a massa de 0,221 g de NaF em um b3quer 100 mL. O sal foi dissolvido em 3gua destilada e transferido para um bal3o volum3trico de 100 mL, que foi preenchido com 3gua destilada at3 o menisco. Ap3s a homogeneizaç3o da soluç3o, a mesma foi transferida para erlenmayer de polietileno coberto com papel filme e armazenada na geladeira. As soluç3es que foram utilizadas nos ensaios, foram preparadas por diluiç3o. Dessa forma, para obter 5 mg L⁻¹ de F⁻, foi pipetado 50 mL da soluç3o padr3o (100 mg L⁻¹ de F⁻) em um bal3o volum3trico de 1000 mL, e o mesmo foi completado at3 o menisco (OLIVEIRA, 2019). Os frascos de polietileno foram utilizados n3o s3 para armazenamento, como tamb3m nos ensaios de adsorç3o, uma vez que o F pode reagir com o vidro (APHA, 2012).

4.2 PROCEDIMENTOS DE IMPREGNAÇ3O DA ALUMINA ATIVADA (AA)

A AA utilizada foi fornecida pela empresa CELTA BRASIL, contendo SiO₂ ≤ 0,5%; um teor de Fe₂O₃ ≤ 0,05%; um teor de Na₂O ≤ 0,45%; granulometria: 1,0-1,6 mm; densidade aparente ≤ 0,75 g mL⁻¹; superf3cie espec3fica: 280-360 m² g⁻¹ e porosidade ≥ 0,40 mL g⁻¹, segundo ficha t3cnica disponibilizada pelo fabricante. Por3m, para essa pesquisa, a alumina foi

macerada com auxílio de cadinho e pistilo, até que fosse possível a passagem pela peneira de 60 MESH (partículas menores que 0,250 mm).

A granulometria foi modificada com o intuito de diminuir o tamanho do grão, o que geralmente causa o aumento da área superficial específica e, conseqüentemente, melhora a adsorção (CRAIG et al., 2015). Posteriormente, a alumina foi lavada com água destilada, filtrada em filtro de café e seca em estufa à 105 °C durante 24 horas.

a. Determinação da temperatura de calcinação

Para determinar a temperatura de calcinação do material, determinou-se uma impregnação com razão de massa de CeO₂ de 20% (Apêndice A). Foram testadas as temperaturas de 300° C, 350° C e 400° C. Para isso foram separados 3 béqueres, e adicionado em cada um 2,52 g do reagente (Ce(NO₃)₃.6H₂O), 100 mL de água destilada e 5 g de AA.

Os béqueres foram submetidos à mistura em agitador magnético por 30 minutos e colocados em estufa a 105° C por 24 horas. Após as 24 h os materiais que já estavam secos, foram transferidos para três cadinhos de porcelana e submetidos às três temperaturas distintas em forno mufla durante 60 minutos. Dado esse tempo, o cadinho era retirado da mufla e era colocado outro com a respectiva temperatura de calcinação. O procedimento foi repetido um para cada temperatura.

Após retirados da mufla, os materiais foram esfriados à temperatura ambiente e lavados com água destilada com auxílio de filtro à vácuo até estabilizar seu pH, que foi monitorado com fitas para medição de pH. Os materiais foram então testados previamente para decidir qual a temperatura de calcinação mais eficiente, sendo que a metodologia utilizada para os ensaios preliminares foi adaptada de Oliveira (2019).

Dessa forma, foram adicionados 100 mL de água 4,9 mg L⁻¹ de F⁻ (preparada a partir da solução 100 mg L⁻¹ de F⁻) e 0,5 g de cada material em 3 erlenmeyer de polietileno. Os frascos foram submetidas à agitação em Banho Maria Metabólico com Agitação Orbital tipo Dubnoff Marconi MA095 (Shaker) durante 90 minutos, posteriormente, filtradas com filtros de seringa de membrana de nylon com diâmetro de poro de 0,22 µm, armazenadas em copos plásticos cobertos com papel filme e então encaminhadas para análise de F⁻ em cromatografia líquida de alta eficiência. A temperatura de calcinação que demonstrou maior potencial de adsorção de F⁻ foi a utilizado no restante da pesquisa.

b. Determinação da razão de massa de CeO₂

Afim de determinar qual a melhor razão de massa de CeO₂ para impregnação da alumina, foram preparadas três soluções em béqueres de 200 mL, utilizando 100 mL de água destilada e três razões de massa diferentes de CeO₂, que foram calculadas através da mesma lógica relatada no Apêndice A para razão de massa 20%, utilizando o reagente (Ce(NO₃)₃.6H₂O), como mostra a Tabela 2. Nesse caso utilizou-se as razões de massa de CeO₂ proporcionais à 10 g de alumina ativada.

Tabela 2 - Razões de massa.

RAZÃO DE MASSA	MASSA DE CE(NO ₃) ₃ .6H ₂ O (G)
CeO ₂ 10%	2,52
CeO ₂ 15%	3,78
CeO ₂ 20%	5,05

Fonte: A autora (2020).

Dessa forma, as massas calculadas para cada razão de massa, foram pesadas em balança analítica, adicionadas nos béqueres com 100 mL de água destilada, e levadas para agitação em agitador magnético durante 60 minutos. Após esse tempo, elas foram transferidas para cadinhos de porcelana e submetidas à aquecimento de 105° C na estufa, durante 24 horas. Posteriormente foram submetidas à calcinação em forno mufla, à 350° C (determinada a melhor temperatura de calcinação) durante 60 minutos.

Após retirados da mufla, os materiais foram esfriados à temperatura ambiente e lavados com água destilada com auxílio de filtro à vácuo até estabilizar seu pH, que foi monitorado com fitas de pH. Os ensaios para avaliação de qual maior razão de massa foram os mesmos citados anteriormente, a partir de metodologia adaptada de Oliveira (2019).

Dessa forma, foram adicionados 100 mL de água contendo 10,2 mg L⁻¹ de F⁻ (preparada a partir da solução 100 mg L⁻¹) e 0,5 g de cada material em 3 erlenmayer de polietileno. Os frascos foram submetidas à agitação em Shaker durante 90 minutos, posteriormente, as amostras foram filtradas com filtros de seringa de membrana de nylon com diâmetro de poro de 0,22 µm, armazenadas em copos plásticos cobertos com papel filme e então encaminhadas para análise de F⁻ em cromatografia líquida de alta eficiência. O material com razão de massa que demonstrou maior potencial de adsorção de F⁻ foi o utilizado no restante da pesquisa.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

Foram caracterizadas tanto a AA *in natura*, quanto a impregnada com Ce, para fins de comparação. Para analisar a morfologia da superfície e a composição química foi utilizada a Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a Espectroscopia de Dispersão em Energia (MEV-EDS), por meio de um microscópio eletrônico de varredura VEGA 3 SBU marca TESCAN com detector ED.

A determinação da área de superfície específica ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), volume de poros ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) e o diâmetro de poros (nm) foram realizadas por meio da análise da adsorção/dessorção de gás N_2 , a partir da equação de Brunauer-Emmette-Teller (BET). Para identificar a presença de fases cristalinas nos materiais, sfoi utilizada a análise de difração de raios-X (DRX) com um difratômetro de raios-X (Rigaku, Miniflex 300).

Para identificação dos grupos funcionais que podem atuar como sítios de adsorção, foi utilizada a espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) (Shimadzu, IR Prestige 21).

A determinação do ponto de carga zero pHPZC foi realizada através do método de experimento dos 11 pontos, decrito por Zanella; Tessaro e Féris (2015). Em erlenmeyers de 250 mL foram adicionados 50 mg do adsorvente e 50 mL de solução NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com valores de pH ajustados de 1 a 11 com soluções de NaOH e HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Os erlenmeyers foram agitados no Shaker em temperatura ambiente durante 24 horas. Após, as amostras foram retiradas do shaker e foram verificados os pHs das soluções para elaboração da curva. Para os pHs que se mantiveram durante a agitação, foram realizadas mais duas repetições.

4.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

4.4.1 Planejamento experimental

Para possibilitar a análise das melhores condições de experimento, foi utilizado um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) 2^2 , com 4 pontos axiais e 3 pontos centrais, totalizando 11 ensaios. As variáveis escolhidas são pH e massa de adsorvente. A Tabela 3 mostra as variáveis e níveis do planejamento experimental e a Tabela 4 a matriz do delineamento.

Tabela 3 - Variáveis e níveis do planejamento experimental.

Variável	-1,41	-1	0	1	1,41
Dosagem (g L ⁻¹)	1	1,6	3	4,4	5
pH	4	4,9	7	9,1	10

Fonte: A autora (2020).

Tabela 4 - Matriz do delineamento experimental.

Ensaio	pH (codificado)	pH	Dosagem (codificada)	Dosagem (g L ⁻¹)
1	-1	4,9	-1	1,6
2	1	9,1	-1	1,6
3	-1	4,9	1	4,4
4	1	9,1	1	4,4
5	-1,41	4,0	0	3,0
6	1,41	10,0	0	3,0
7	0	7,0	-1,41	1,0
8	0	7,0	1,41	5,0
9	0	7,0	0	3,0
10	0	7,0	0	3,0
11	0	7,0	0	3,0

Fonte: A autora (2020).

4.4.2 Determinação das melhores condições

Para determinar as melhores condições para o experimento, as condições experimentais foram adaptadas de Oliveira (2019). Para isso, foram preenchidos 13 erlenmeyers (12 + o branco) de polietileno com 100 mL de água destilada com concentração de F⁻ de 5 mg L⁻¹ e foram utilizados os pHs e dosagens do adsorvente alumina ativada impregnada com Ce (AA-Ce) obtidos no delineamento experimental.

Dessa forma, foi feito o ajuste de pH de cada amostra e adicionado a respectiva dosagem de adsorvente. Os erlenmeyers foram submetidos à agitação durante 90 minutos em Shaker, em velocidade de 150 rpm e à temperatura ambiente, e então as amostras foram retiradas do shaker, filtradas com filtros de seringa de membrana de nylon com diâmetro de poro de 0,22 µm, armazenadas em copos plásticos cobertos com papel filme e encaminhadas para análise de íons F⁻ em cromatografia líquida de alta eficiência.

Os resultados foram inseridos no software *Statistic 7.0* para obtenção da tabela ANOVA, superfície de resposta e gráfico de Pareto.

4.4.3 Cinética de adsorção

A realização dos ensaios de cinética foi baseada no procedimento descrito por Nascimento et al. (2014). As melhores condições de pH e massa de adsorvente foram fixadas para realização dos ensaios em que foi avaliado o potencial de adsorção do material ao longo do tempo.

Para isso, foram preenchidos 9 erlenmeyers de 250 mL, com 100 mL de água destilada com concentração de 5 mgL^{-1} de F^- , um para cada tempo e um para o branco (amostra sem material adsorvente). Em cada erlenmayer foram adicionadas 0,3 g do adsorvente AA-Ce. Os tempos definidos foram adaptados de Ribeiro (2011) e são de 10, 20, 30, 45, 60, 120, 180 e 360 minutos. Dessa forma, em 10 minutos de agitação foi coletada a alíquota do primeiro frasco para análise da concentração de F^- . Em 20 minutos do segundo frasco e assim sucessivamente.

Para análise de F^- , as amostras foram filtradas com filtros de seringa de membrana de nylon com diâmetro de poro de $0,22 \text{ }\mu\text{m}$, armazenadas em copos plásticos cobertos com papel filme e então encaminhadas para análise em cromatografia líquida de alta eficiência.

A cinética de adsorção foi determinada através do software *Statistic 7.0*, por regressão não linear. A qualidade dos ajustes dos modelos foi mensurada através do coeficiente de determinação (R^2) fornecido no software e pelo coeficiente de ajuste de determinação (R^2_{adj}) e o erro relativo médio (EMR), calculados no software Excel.

4.4.4 Isotermas de adsorção

Os estudos das isotermas foram baseados nos procedimentos descritos por NASCIMENTO et al., (2014) e pelos procedimentos efetuados por OLIVEIRA, (2019). No experimento de isotermas, foram fixados o volume da solução e massa de adsorvente, variando a concentração de soluto.

O pH inicial da solução foi corrigido para o valor ideal obtido e o experimento foi realizado à 25, 35 e 45 °C. Foram preparadas amostras de água destilada com concentração de 5, 20, 40 e 80 mg L^{-1} de F^- através de diluições de uma solução padrão $100 \text{ mg L}^{-1} \text{ F}^-$, e uma solução 120 mg L^{-1} preparada separadamente. As amostras foram submetidas à 150 rpm de agitação durante 60 minutos. Após, foram filtradas e analisadas as concentrações de F^- em

solução. Os dados foram submetidos à análise e enquadramento nos modelos de isotermas de Langmuir e Freundelich.

As isotermas de adsorção foram determinadas através do software *Statistic 7.0*, por regressão não linear. A qualidade dos ajustes dos modelos foi mensurada através do coeficiente de determinação (R^2) fornecido no software e pelo erro relativo médio (EMR), calculados no software Excel.

4.4.5 Análise estatística

Todos os ensaios relatados foram reproduzidos em triplicata e foram feitas médias para obtenção dos valores finais. A partir do planejamento experimental (DCCR), foi possível analisar os efeitos e determinar as variáveis significativas no intervalo de confiança escolhido. Também foi gerada no *Statistic 7.0* a tabela de Análise de Variância (ANOVA), teste de regressão e foi fornecido o R^2 para validação ou não do modelo.

4.5. DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES ÓTIMAS PARA ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

Os ensaios para determinação das melhores condições de experimento também foram reproduzidos em amostras de água subterrânea. O poço escolhido para a coleta de água subterrânea está localizado na área rural de Frederico Westphalen - RS, na Linha Brondani, identificado pela CPRM (Serviço Geológico do Brasil) como JP 138, situado em latitude $27^{\circ}15'0.90''S$ e longitude $53^{\circ}20'50.00''O$ (SIAGAS, 2017). O poço está desativado e encontrava-se em condições ruins de conservação (Figura 4), com presença de vegetação em seu entorno e sem perímetro de proteção imediata (ausência de cercamento). Uma análise realizada pelo mesmo poço por Sanini, Mancuso, Pasini, (2020) determinou pH alcalino de 9,58, F^- em solução de $3,255 \text{ mg L}^{-1}$ e temperatura de $17,8^{\circ} C$.

Figura 4 - Poço de coleta de água subterrânea.



Fonte: A autora (2020).

Para coleta e armazenamento da água seguiu-se a NBR 9898 —Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1987). Nos estudos de remoção de F^- de águas naturais, também é crucial considerar os íons interferentes, naturalmente presentes na água subterrânea, como cloretos (Cl^-), nitratos (NO_3^-), sulfatos (SO_4^{2-}), bicarbonatos (HCO_3^-) e carbonatos (CO_3^{2-}) (OLIVEIRA, 2019). Dessa forma, além das análises de F^- em solução, foram realizadas análises de outros parâmetros nas amostras de água subterrânea, afim de avaliar possíveis interferências na adsorção devido a presença de outros íons na água. Na Tabela 5 estão especificados alguns dos equipamentos e metodologias que serão utilizados na pesquisa.

Tabela 5 - Equipamentos e métodos utilizados para avaliação de parâmetros de qualidade da água.

Parâmetro avaliado	Equipamento/método utilizado
Ph	Medidor de pH Thermo Scientific Orion A221
Cloretos	Cromatógrafo de Íons 930 Compact IC Flex da Metrohm
Flúor	Cromatógrafo de Íons 930 Compact IC Flex da Metrohm
Nitratos	Cromatógrafo de Íons 930 Compact IC Flex da Metrohm
Sulfatos	Cromatógrafo de Íons 930 Compact IC Flex da Metrohm

Fonte das metodologias: APHA et al. (2005).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 PREPARO DA ÁGUA SINTÉTICA CONTENDO F⁻

A partir do preparo da amostra sintética 100 mg L⁻¹ de F⁻ obteve-se as concentrações utilizadas por diluição.

5.2 PROCEDIMENTO DE IMPREGNAÇÃO DA ALUMINA

Após macerada, lavada e seca, foram determinadas as condições de impregnação da alumina ativada para serem utilizadas no restante da pesquisa.

a. Determinação da temperatura de calcinação

Os resultados obtidos nos testes para determinação da temperatura de calcinação, encontram-se na Tabela 6. A adsorção máxima de F⁻ ocorreu quando utilizado o adsorvente calcinado à 350 °C e, por esse motivo, fixou-se essa temperatura de calcinação. Possivelmente, na temperatura de calcinação 300 °C ainda não houve a obtenção de óxido de cério. Já na temperatura de calcinação de 400 °C é possível que o óxido de cério obtido tenha se degradado à outros compostos e por isso não estava integralmente na forma necessária para adsorção de íons fluoreto.

Tabela 6 - Temperaturas de calcinação.

Temperatura (° C)	Ci (mg L ⁻¹)	Cf Ensaio 1 (mg L ⁻¹)	Cf Ensaio 2 (mg L ⁻¹)	Cf Ensaio 3 (mg L ⁻¹)	Média (mg L ⁻¹)	% de adsorção	q (mg g)
300	4,900	2,400	1,600	1,900	1,967	59,800	5,866
350	4,900	0,570	0,450	0,150	0,390	92,041	9,020
400	4,900	3,000	2,700	0,900	2,200	55,100	5,400

Ci = concentração inicial; Cf = concentração final; q = capacidade máxima de adsorção.

Fonte: A autora (2020).

b. Determinação da razão de massa

Os resultados dos testes de razões de massa de 10, 15 e 20%, encontram-se na Tabela 7. A concentração inicial de F⁻ em solução foi de 10,2 mg L⁻¹. O material que apresentou maior adsorção de F⁻ foi o preparado com razão de massa de 20% de CeO₂. Isso já era esperado, uma

vez que, o aumento da quantidade de CeO₂ impregnada aumenta a quantidade de sítios ativos para adsorção.

Tabela 7 - Razões de massa de impregnação de CeO₂.

Razão de Massa	Concentração final				Eficiência (%)	q (mg g)
	Ensaio 1 (mg L ⁻¹)	Ensaio 2 (mg L ⁻¹)	Ensaio 3 (mg L ⁻¹)	Média (mg L ⁻¹)		
CeO ₂ 10%	4,900	4,100	5,400	4,800	52,940	10,800
CeO ₂ 15%	2,370	1,300	2,600	2,090	79,510	16,220
CeO ₂ 20%	0,810	0,370	0,330	0,500	95,060	19,393

Fonte: A autora (2020).

5.3 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

5.3.1 BET

O tamanho de poros, volume de poros e área superficial da AA comercial macerada e da AA modifica com Ce, foram obtidas através de um analisador de área de superfície (BET). Como observado na Tabela 8, após a impregnação do material, houve uma redução (25,67%) na área de superfície específica, redução (24,67%) no volume de poros e um pequeno aumento (1,27%) do diâmetro de poros. Considerando o aumento da adsorção de íons F⁻ após a impregnação, há uma indicação de que, apesar da área de superfície do adsorvente ser um fator relevante, não é o único fator que determina a capacidade de adsorção de F⁻ (DAYANANDA et al., 2014).

Tabela 8 - Área de superfície específica, volume e tamanho de poros dos materiais adsorventes.

Material Adsorvente	Diâmetro de Poros (nm)	Volume de Poros (cm ³ g ⁻¹)	Área de Superfície Específica (m ² g ⁻¹)
AA	5,725	0,462	322,806
AA-Ce	5,798	0,348	239,948
Desvio Padrão	0,0516	0,0806	58,5895

Fonte: A autora (2021).

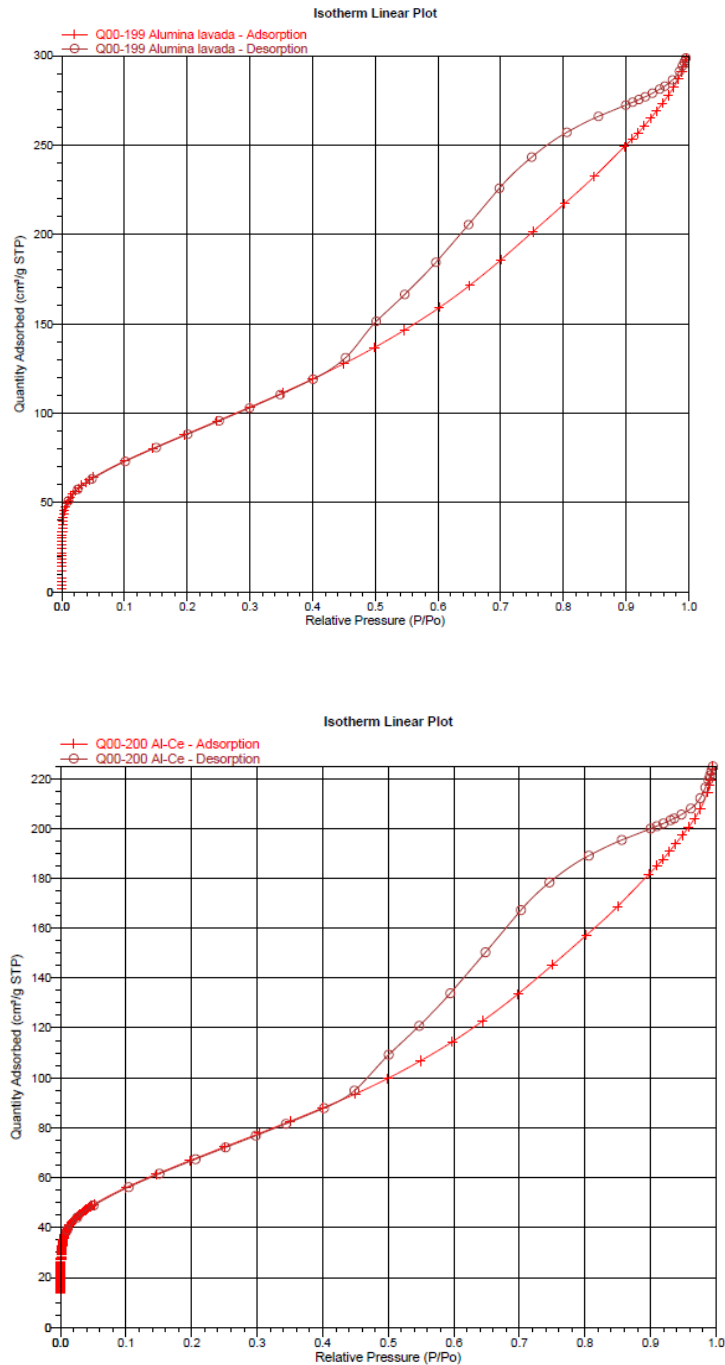
Oliveira, (2019) constatou redução na área de superfície específica e no diâmetro de poros da alumina modificada por $ZnCl_2$, bem como aumento no potencial de adsorção o material modificado, quando comparado com a alumina comercial em pó. Dayananda et al. (2014) observaram que a área de superfície BET e o volume de poro das aluminas carregadas com CaO diminuíram (de 284 para até 86 $m^2 g^{-1}$, e de 0,7 para até 0,23 $cm^3 g$, respectivamente) com o aumento da carga de CaO no material mesoporoso. Também houve um pequeno aumento no diâmetro de poro (de 7,4 para até 10,9 nm) sendo que, nesse trabalho, a variação do diâmetro de poros não teve variação significativa estatisticamente. A redução no volume dos poros aponta que as partículas de CaO foram incorporadas aos poros do material, o que pode ter ocorrido no material impregnado com Ce do presente trabalho.

He et al, (2019), que compararam o potencial de adsorção de alumina mesoporosa impregnada com Ce, obtiveram redução na área de superfície (de 318,19 para 257,37 $m^2 g^{-1}$), no volume de poro (de 0,52 para 0,49 $cm^3 g^{-1}$) e no diâmetro de poro (de 5,43 para 4,78 nm). Mesmo com esses resultados, os autores relataram aumento na adsorção de 12,32 $mg g^{-1}$ (alumina mesoporosa) para 14.29 $mg g^{-1}$ (alumina mesoporosa impregnada por Ce) corroborando a ideia de que tais características não são as únicas responsáveis pela adsorção.

Kumari, Behera e Meikap (2019) obtiveram resultados distintos dos obtidos nesse trabalho, tendo como valores de área de superfície específica 74,72 e 87,44 $m^2 g^{-1}$, para a alumina pura e alumina por ativação ácida em H_2SO_4 , respectivamente. O volume de poro também foi inferior, com 0,214 e 0,251 $cm^3 g^{-1}$, para a alumina pura e alumina por ativação ácida em H_2SO_4 , respectivamente. Já o diâmetro de poro, foi de 11,51 nm para alumina pura e 11,49 nm para a alumina por ativação ácida em H_2SO_4 .

As isotermas de adsorção e dessorção obtidas na análise BET encontram-se na Figura 5.

Figura 5 - Isotermas de adsorção/dessorção de gás N₂ obtidas por porosimetria de N₂.



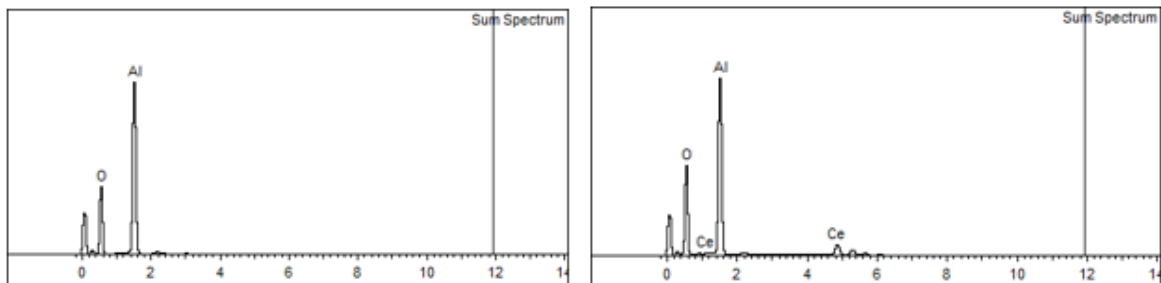
Fonte: A autora (2021).

A isoterma obtida se assemelha às isotermas do tipo IV, que são típicas de sólidos com poros razoavelmente grandes (mesoporosos) e, na maioria dos casos, esse tipo de isoterma exibe uma proeminente região na qual a pressão relativa varia pouco e o volume adsorvido aumenta bruscamente (GOMES, 2011; TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001). Além disso, é um indicativo de poros com formato semelhante a uma fenda (OLIVEIRA, 2019; WU et al., 2016).

5.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a Espectroscopia de Dispersão em Energia (MEV-EDS).

Para caracterizar a morfologia da superfície e a composição química do material foi, utilizada a Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a Espectroscopia de Dispersão em Energia (MEV-EDS). A Figura 6 apresenta a micrografia da superfície da alumina ativada comercial (AA) e alumina ativada impregnada com Ce (AACe), respectivamente, onde é possível visualizar que os elementos que haviam no material eram Al e O, sendo adicionado Ce, o que era esperado após a impregnação.

Figura 6 - Micrografia eletrônica de varredura dos materiais adsorventes.

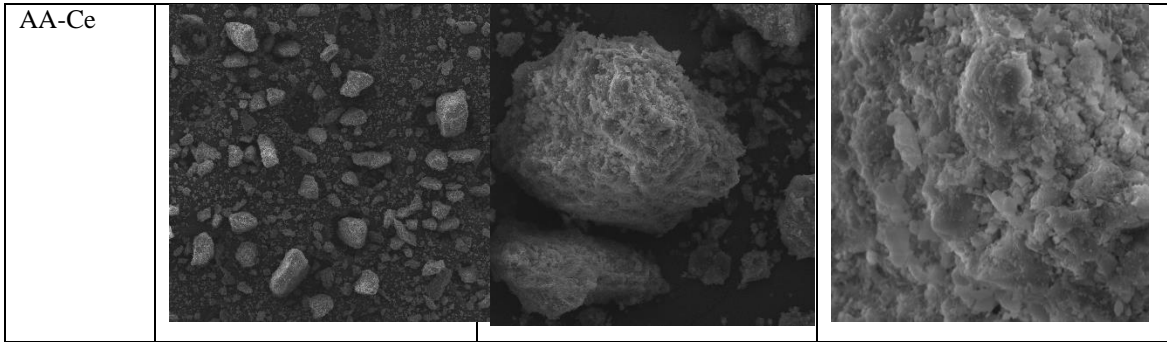


Fonte: A autora (2021).

Através do mapeamento do material, foi possível observar uma mudança morfológica após a impregnação com Ce. No quadro 2, em ampliação de 5000X, pode-se perceber um aumento na homogeneidade da superfície após a impregnação com Ce, o que aponta uma boa distribuição do Ce pela superfície do material.

Quadro 2 – Mapeamento dos materiais adsorventes.

Ampliação	200x	1500x	5000x
AA			

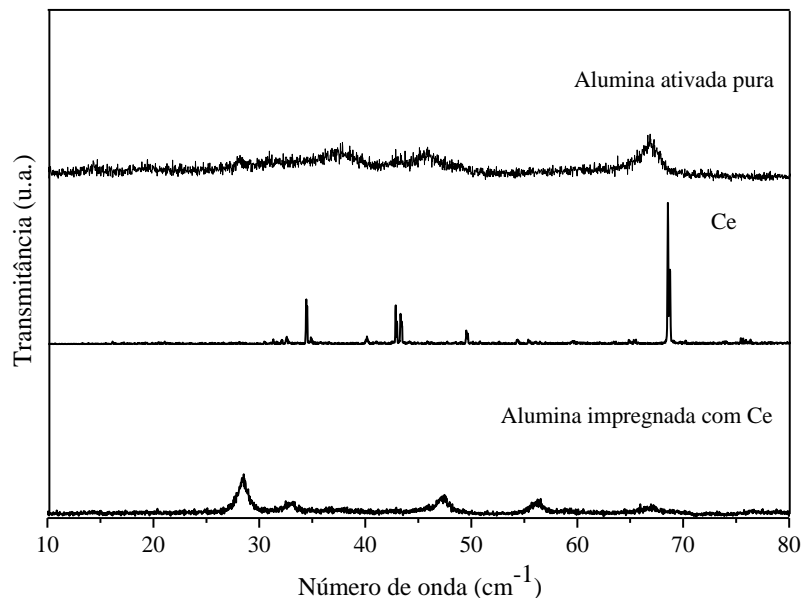


Fonte: A autora (2021).

5.3.3 Análise de difração de raios-X (DRX)

Para identificação da presença de fases cristalinas nos adsorventes, foi utilizada a análise de difração de raios-X (DRX) com um difratômetro de raios-X (Rigaku, Miniflex 300). A análise foi realizada para AA, para AA-Ce e para o reagente precursor do Ce ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), sendo que o difratograma obtido encontra-se na Figura 7.

Figura 7 - Difratograma dos materiais adsorventes e do reagente contendo Ce.



Fonte: A autora (2020).

A grande diferença entre os picos apresentados pela AA e pela AA-Ce confirma as mudanças no material após a impregnação. A alumina ativada apresentou o maior em $66,72^\circ$,

com picos um pouco inferiores em 37,42° e 45,52°. Resultados semelhantes foram encontrados por Oliveira (2019) que caracterizou a alumina ativada comercial em pó, à nível de comparação com outro adsorvente, encontrando picos de 37,36°; 45,7° e 66,7°. Picos semelhantes também foram identificados por He et al. (2019) para alumina mesoporosa, sendo eles 36,9 °, 46,0 ° e 66,8 °, o que confirma a composição do material antes da impregnação.

Já na alumina impregnada com Ce foi identificado um grande pico à 28,44°, seguido de picos menores de 47,15°, 56,25° e 66,6°. Para maior conhecimento do causador dessas mudanças, o reagente precursor de Ce também foi testado afim de analisar a sua influência na alumina após a impregnação.

Porém, os picos obtidos para o precursor de Ce não coincidiram com os picos verificados no AA-Ce, o que pode ter acontecido devido ao tratamento térmico à que foi submetido o AA-Ce, uma vez que através do reagente $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, obtém-se CeO_2 por meio da calcinação. A identificação desse forte pico de difração na AA-Ce (28,44°) pode ser atribuída à espécie CeO_2 (28,5°) (HE et al., 2019), que foi obtida a partir do precursor $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ no processo de impregnação.

A intensidade dos diferentes picos do material após a impregnação foi reduzida, o que indicou que o óxido de cério estava bem disperso e houve formação em monocamada espalhada na superfície do portador após a calcinação (HE et al., 2019). De acordo com Gong et al. (2012), que analisou diferentes tipos de aluminas na adsorção de F^- , aluminas preparadas sob condições de temperatura de calcinação e/ou pHs distintos poderão apresentar composição química e propriedades de superfície variadas.

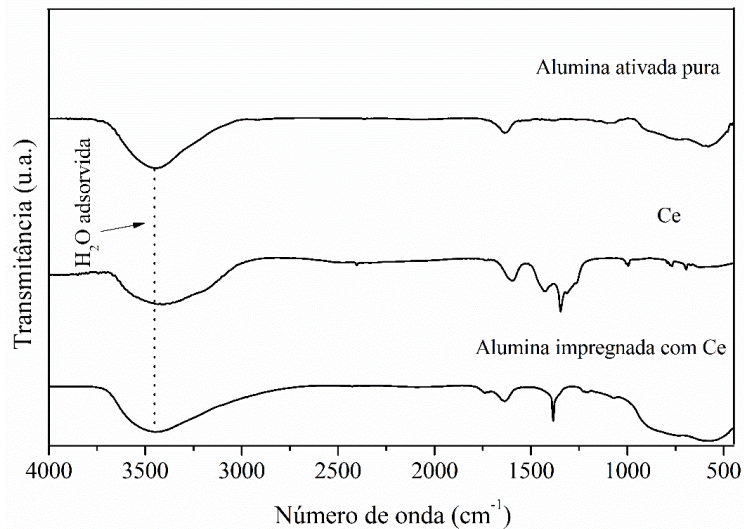
5.3.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

Os grupos funcionais que podem atuar como sítios de adsorção, foram identificados através da espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) (Shimadzu, IR Prestige 21). Além da alumina ativada pura e alumina ativada impregnada com Ce, a análise também foi realizada no reagente $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, precursor utilizado na impregnação, com o objetivo de identificar os novos picos da alumina ativada após a impregnação (Figura 8).

É possível perceber que houve diminuição na transmitância do material impregnado com Ce, o que pode ser explicado pela interação entre Ce e grupos funcionais de superfície da alumina (HE et al., 2019). Para alumina ativada os maiores picos de transmitância obtidos foram 3448,87, 1633,78, 609,53 e 586,39, enquanto para o material impregnado com Ce, foram obtidos picos de 3444,05, 1636,67, 1383,98, 604,41, 588,31 e 566,13.

É possível perceber que os novos picos que surgiram na alumina ativada impregnada com Ce coincidem com os visualizados no nitrato de Ce, justificando assim a mudança do material. Kumari; Behera; Meikap (2019), que realizaram a mesma análise para alumina ativada modificada com H_2SO_4 atribuíram as bandas próximas a 1633, 1400 à vibração de flexão OH (“bending vibration”). Já o pico próximo a 656, foi atribuído a vibração de rede de Al-OH (“lattice vibration mode”), enquanto o pico de 3462, foi atribuído à vibração de alongamento da ligação (“stretching vibration”) OH da água. Da mesma forma, He et al. (2019) associaram a banda em torno de 3500 à vibração elástica típica de OH e as ligações de hidrogênio.

Figura 8 - Grupos funcionais dos materiais adsorventes.



Fonte: A autora (2021).

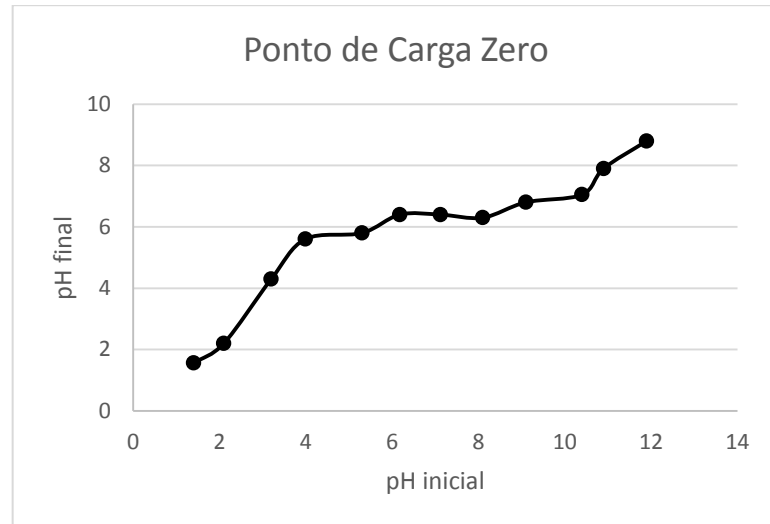
5.3.5 Ponto de carga zero (pH_{PZC})

O efeito do pH na adsorção de F^- está relacionado com o ponto de carga zero (pH_{PZC}) da superfície do material adsorvente (LIANG et al., 2018), pois o pH_{PZC} implica na carga superficial e a acidez/basicidade da superfície variam com o tipo de material. Para pHs inferiores ao pH_{PZC}, a superfície do adsorvente é carregada positivamente e a adsorção de F^- é favorecida. Já para pHs acima do pH_{PZC}, espera-se que a maior presença de íons OH^- neutralize as cargas positivas da superfície, além de competirem com os íons F^- pelos sítios ativos, reduzindo assim a capacidade de adsorção (OLIVEIRA, 2019).

O pH_{PZC} é amplamente utilizado para quantificação da magnitude da carga elétrica na camada dupla (CHENG et al., 2014). O pH_{PZC} é o valor de pH em que há equilíbrio de cargas

entre o material adsorvente e a solução. Os resultados mostrados na Figura 9 indicam que isso ocorreu em pH inicial 6,18 e final 6,4. O experimento foi repetido para esse pH, com pH inicial 6,3, obtendo pH final 6,5. Dessa forma, 6,45 é o pH_{PZC} do adsorvente alumina ativada impregnada com cério (AACe).

Figura 9 - Ponto de carga zero da AA-Ce.



Fonte: A autora (2020).

O pH_{PCZ} de adsorventes com alumina varia de 6,20 a 8,90 (CHOI; CHEN, 1979). Ku; Chiou (2002) verificaram pH_{PCZ} 8,00 para alumina ativada comercial. Já, Cheng et al. (2014) relataram ter verificado pH_{pzc} de 8,94 para alumina ativada comercial e 9,57 para alumina ativada impregnada com lantânio (La).

5.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

5.4.1 Melhores condições do experimento

As melhores condições do experimento foram avaliadas através de um DCCR para dois fatores. As variáveis independentes utilizadas foram pH (4 a 10) e dosagem de adsorvente (1 a 5 g L⁻¹), tendo como variável dependente a porcentagem de adsorção de íons F⁻, com concentração inicial de 5,35 mg L⁻¹. Os resultados obtidos a partir dos experimentos do delineamento experimental para determinar as melhores condições do experimento, encontram-se na Tabela 9.

Tabela 9 - Resultados dos experimentos de adsorção de F⁻ com AA-Ce.

Dosagem ads (g (100mL ⁻¹))	pH inicial	pH final	Cf de F ⁻ (g L ⁻¹)	Desvio Padrão	% de remoção	q (mg g ⁻¹)
0,160	5,020	5,820	0,623	0.404	88,565	29.854
0,160	8,940	6,670	1,270	0.121	76,568	25.813
0,440	4,970	6,150	0,343	0.045	93,760	11.492
0,440	9,050	6,850	0,147	0.025	97,409	11.939
0,300	4,110	5,920	0,557	0.115	89,802	16.144
0,300	10,300	7,180	0,320	0.096	94,193	16.933
0,100	6,890	6,900	2,140	0.078	60,427	32.600
0,500	7,000	6,540	0,170	0.035	96,976	10.460
0,300	6,920	6,120	0,103	0.029	98,213	17.656
0,300	7,240	6,430	0,113	0.035	98,027	17.622
0,300	7,300	6,380	0,100	0.036	98,275	17.667
Branco	5,020	5,760	5,397	0.050	0,006	-

Ci de F⁻: 5,397 mg L⁻¹.

Fonte: A autora (2020).

A Tabela 10 mostra a ANOVA obtida com os dados de percentual de remoção no software *Statistica*, sendo efetuada a análise de variância e coeficiente de regressão ao nível de significância de 95%.

Tabela 10 - ANOVA obtida no *Statistica* para remoção de F⁻ (%).

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado Médio	Fcalculado	p-valor
Regressão	1254,018	5,000	250,804	9,070	< 0,05
Resíduos	138,265	5,000	27,653		
Total	1392,283	10,000	139,228		
% variação explicado (R²) = 0,9; F_{tabelado} = 2,978					

Fonte: A autora (2020).

Através do coeficiente de regressão gerado no *software*, foram analisadas quais variáveis eram significativas, foi gerado o gráfico de Pareto, bem como a equação do modelo (Eq 6), onde é possível calcular a porcentagem de remoção do F⁻ e função da dosagem de adsorvente e a equação para calcular a capacidade de adsorção (Eq 7). O alto valor do coeficiente de determinação (R²), que descreve a proporção da variância total dos dados observados explicada pelo modelo, é um indicativo de um bom ajuste do modelo apresentado

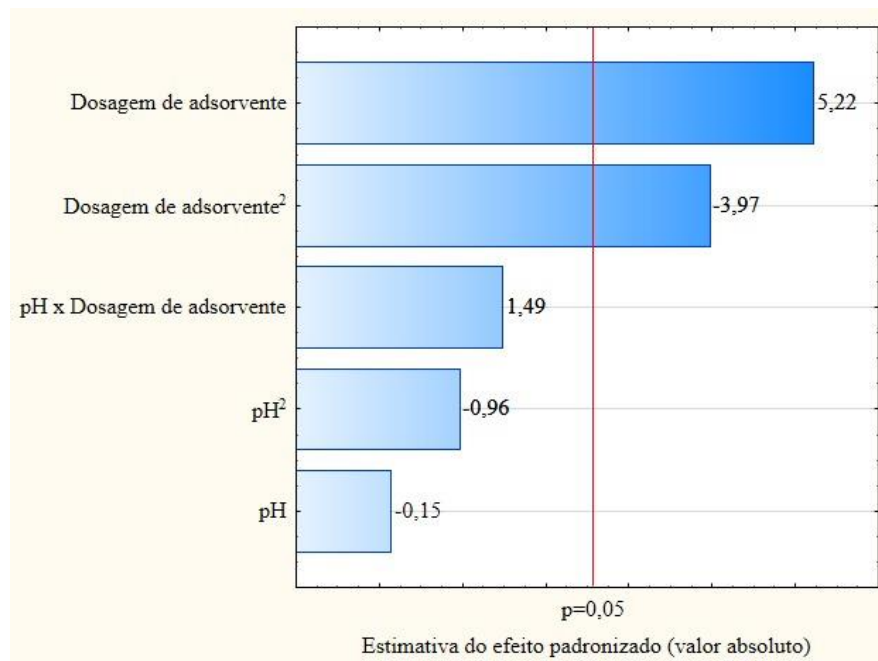
pela equação obtida. Além disso, o $F_{\text{calculado}}$ (9,070) é mais de três vezes maior que o F_{tabelado} (2,978), o que indica que o modelo é preditivo ao nível de significância utilizado, que foi de 95% ($p < 0,05$).

O gráfico de Pareto encontra-se na Figura 10. Através dele é possível perceber que, de acordo com o DCCR, o pH não é uma variável significativa nem quanto aos efeitos lineares, tão pouco quadráticos. Já a dosagem de adsorvente (representada pelo “D” na equação) apresenta significância na remoção de íons F^- , tanto quanto aos efeitos lineares quanto quadráticos.

$$\% \text{ de remoção} = 98,156 + 9,725D - 8,829D^2 \quad (\text{eq. 6})$$

- em que D é a dosagem de adsorvente.

Figura 10- Gráfico de Pareto.

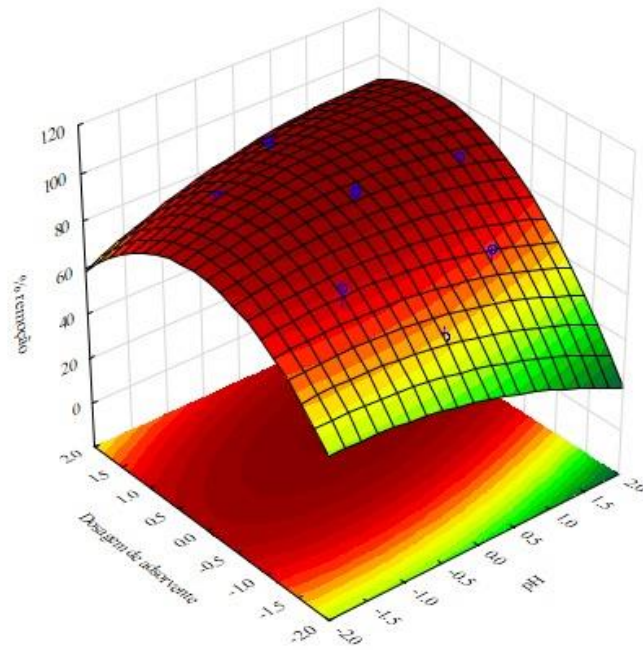


Fonte: A autora (2020).

Analisando o gráfico de Pareto, bem como a equação do modelo, é possível observar que a dosagem de adsorvente linear interfere positivamente na remoção de F^- , ou seja, quanto maior a dosagem de adsorvente, maior a remoção. Já a dosagem de adsorvente quadrática apresentou efeitos negativos quanto á remoção, o que pode ser justificado analisando a Figura 11, em que em dosagens maiores que a do ponto central (3 g L^{-1}) é possível observar menor

remoção de F^- em mesmo pH, comparando com as condições do ponto central. A superfície de resposta obtida pode ser observada na Figura 11. Nela é possível visualizar em que dosagem de adsorvente e pH foram obtidos os melhores percentuais de remoção.

Figura 11 - Superfície de resposta de adsorção de F^- por AA-Ce, utilizando o % de remoção como variável dependente.



Fonte: A autora (2020).

De acordo com os resultados obtidos no software *Statistica*, a única variável significativa seria a dosagem de adsorvente, ou seja, o adsorvente tem o mesmo potencial de adsorção independente do pH da solução. Também é possível observar que as amostras que tiveram maior remoção de F^- foram aquelas submetidas às condições do ponto central, o que corrobora que o pH influencia na adsorção de F^- (XU et al., 2016). Dessa forma, para viabilizar a pesquisa e utilização do adsorvente proposto, visando custo-benefício, optou-se por trabalhar na faixa ótima de dosagem de adsorvente de 3 g L^{-1} e pH da água destilada (6,5), que é próximo pH_{PCZ} . Por esse motivo, essas condições foram utilizadas nas outras análises realizadas.

Também foi gerada tabela ANOVA, gráfico de Pareto e superfície de resposta utilizando como variável dependente a capacidade de adsorção. Abaixo, seguem os resultados. Na tabela 11 encontra-se a ANOVA obtida quanto utilizados a capacidade de adsorção como variável dependente.

Tabela 11 - ANOVA obtida no Statistica para capacidade de adsorção (q) (mg.g).

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado Médio	Fcalculado	p-valor
Regressão	541,566	5,000	108,313	117,402	< 0,05
Resíduos	4,6129	5,000	0,923		
Total	546,1784	10,000	54,618		

% variação explicado (R²) = 0,99; Ftabelado= 1,895

Fonte: A autora (2020).

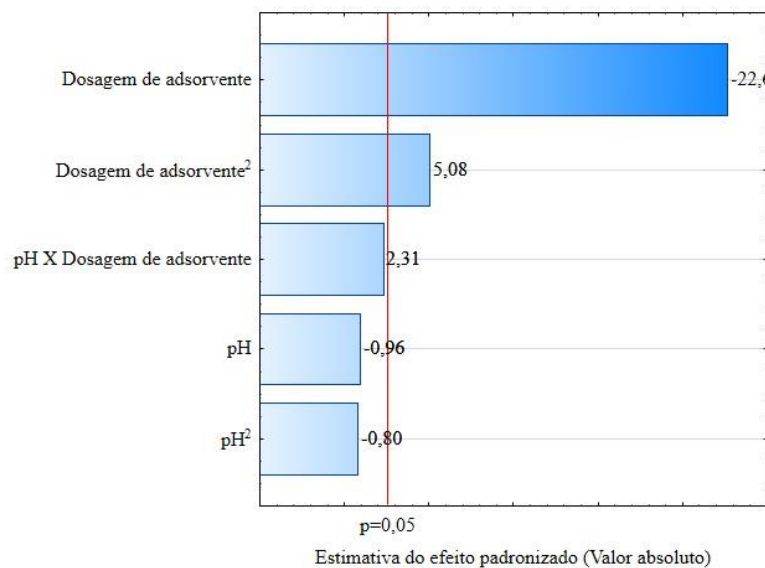
Nesse caso também observou-se um bom ajuste do modelo pelo R² e F calculado mais de 4x maior que Ftab. A equação 7 foi a obtida no software Statistica para calcular a capacidade de adsorção (q). Atraves do gráfico de Pareto (figura 12) pode-se observar que a única variável significativa é a dosagem de adsorvente, tanto quanto aos efeitos lineares quanto quadráticos.

$$q = 49,746 - 146,787D + 104,635D^2 \quad (\text{eq. 7})$$

- em que q é a capacidade de adsorção (mg g);

- em que D é a dosagem de adsorvente (g L⁻¹).

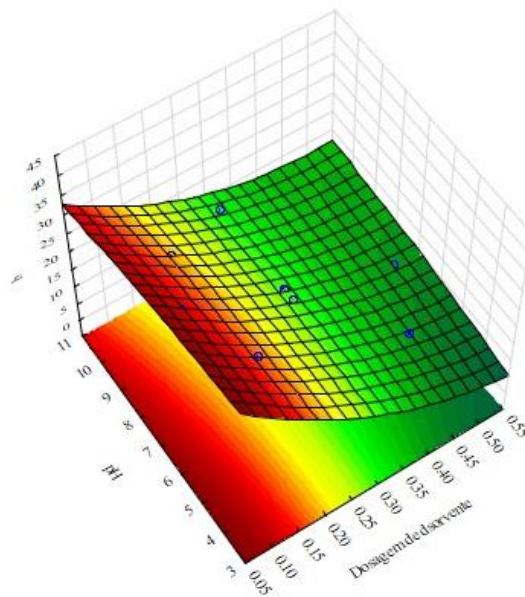
Figura 12 - Gráfico de Pareto para variável dependente q (mg g).



Fonte: A autora

A figura 13 mostra a superfície de resposta obtida quando utilizado a capacidade de adsorção como variável dependente. Através dela podemos perceber que, quanto maior a quantidade de adsorvente e mas alto o pH, menor a capacidade de F^- adsorvida por unidade de massa de adsorvente. Isso pode ser explicado pela mais alta disponibilidade de sítios de adsorção em dosagens de adsorvente mais elevadas, o que faz com que alguns sítios não sejam ocupados.

Figura 13 - Superfície de resposta obtida utilizando q (mg g) como variável dependente.



Fonte: A autora.

5.4.2. Cinética

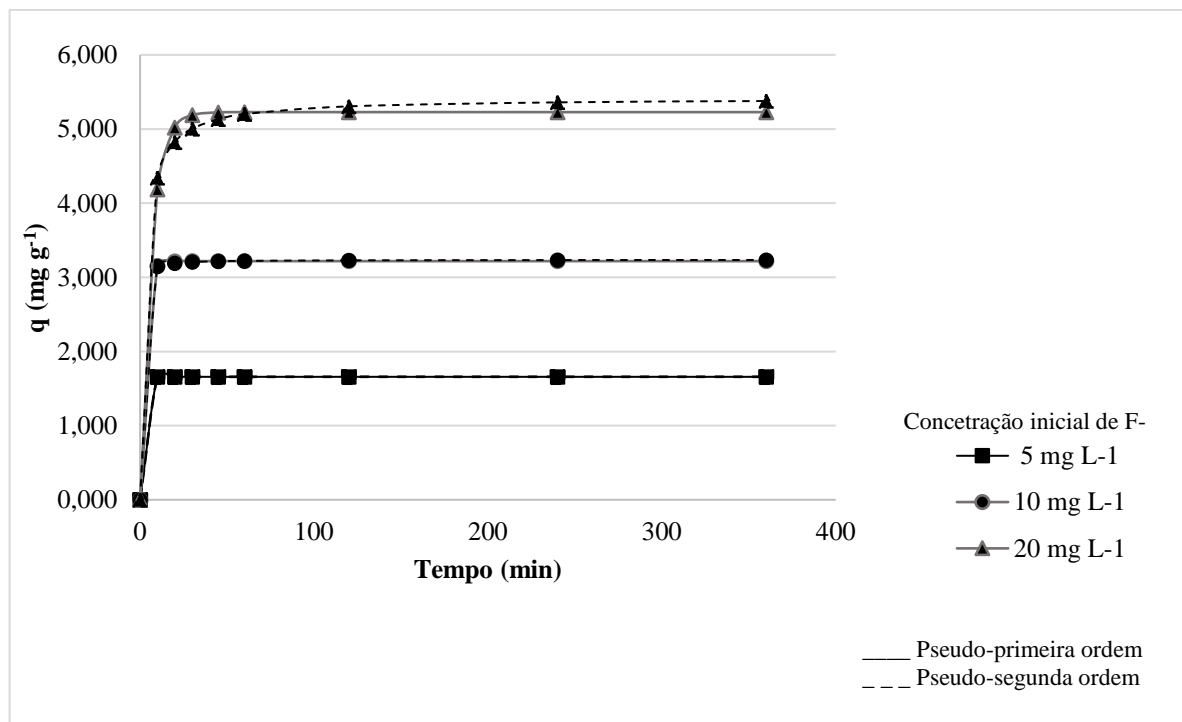
As concentrações finais de F^- obtidas nos ensaios de cinética (Apêndice B) foram inseridas no software *Statistica* para regressão não linear. Com os valores preditos e os respectivos tempos de contato, foram elaborados os gráficos para pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem (Figuras 12).

Analisando a concentração de F^- adsorvida ao longo do tempo, é possível perceber que a adsorção ocorreu nos primeiros minutos de contato da solução com o material adsorvente, para as três concentrações iniciais de F^- em solução (5, 10 e 20 mg L⁻¹), sendo 95%, 90% e 65%, respectivamente. As remoções máximas de F^- para 5, 10 e 20 mg L⁻¹ foram de 96 %, 92 % e 80 %, respectivamente.

Isso comprova que a adsorção ocorre de maneira rápida. De acordo com Dehghani et al. (2016), a maior taxa de adsorção ocorre nos primeiros minutos devido à grande disponibilidade de sítios ativos na superfície do adsorvente, que vão sendo ocupados gradualmente até atingir o estado de equilíbrio. Como o estado de equilíbrio ocorreu em cerca de 10 minutos, optou-se por trabalhar com o tempo de 60 minutos nos demais ensaios pois, de acordo com Nascimento et al. (2014), deve ser utilizado nas demais análises um tempo de contato maior que o tempo de equilíbrio determinado na cinética.

Nos gráficos obtidos para pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, é possível perceber que não houve diferença significativa nos valores preditos em concentração inicial de 5 e 10 mg L⁻¹, havendo diferença somente em alguns valores preditos obtidos em concentração inicial de 20 mg L⁻¹.

Figura 14 - Concentração de F⁻ adsorvida ao longo do tempo. (temperatura 25 °C, pH 6,5, dosagem de adsorvente de 3 g L⁻¹, agitação de 150 rpm).



Fonte: A autora (2021).

Os resultados obtidos pelos modelos cinéticos mostram que, apesar de não terem sido observadas grandes diferenças entre valores de q_e obtidos, é possível verificar que ambos modelos tiveram um bom ajuste estatisticamente, sendo que o pseudo-segunda ordem apresentou R² ligeiramente superiores, variando de 0,9998 a 0,9999, enquanto para pseudo-

primeira ordem o R^2 variou de 0,9977 a 0,999. Já os valores de x^2 para o modelo pseudo-primeira ordem variou de 1,5892 a 4,8200, enquanto para pseudo-segunda ordem variou de 1,5853 a 4,8253.

O EMR obtido para pseudo-primeira ordem variou de 0,4297 a 1,6229, enquanto para pseudo-segunda ordem variou de 0,2673 a 1,1275 (Tabela 11). Apesar das pequenas diferenças entre os modelos, estatisticamente o pseudo-segunda ordem teve alguns resultados melhores ao apresentar R^2 ligeiramente superiores e erros inferiores. O modelo pseudo-segunda ordem é baseado na capacidade de sorção da fase sólida e sugere que a quimissorção é o que controla a velocidade dos mecanismos de adsorção ao contrário do pseudo-primeira ordem, que prevê o comportamento ao longo de toda a gama de adsorção (AKSU; TEZER, 2005; ROSA, 2018).

Tabela 12 - Parâmetros da cinética de adsorção de F^- por AA-Ce (temperatura= 25°C; pH= 6; agitação= 150 rpm).

		Concentração inicial de fluoreto (mg L ⁻¹)		
Modelo cinético de adsorção	Parâmetro	5,0000	10,0000	20,0000
Pseudo primeira-ordem	q _e (mg g ⁻¹)	1,6600	3,2180	5,2280
	R ²	0,9995	0,9998	0,9977
	K1	3,2500	0,3934	0,1615
	q _e (mg g ⁻¹)	1,6600	3,2180	5,2276
	x ²	4,8200	2,4925	1,5892
	EMR (%)	0,5273	0,4297	1,6229
Pseudo segunda-ordem	q _e (mg g ⁻¹)	1,6600	3,2400	5,4139
	R ²	0,9998	0,9999	0,9990
	K2	86,5000	1,1000	0,0750
	q _e (mg g ⁻¹)	1,6600	3,2400	5,4139
	x ²	4,8253	2,4926	1,5853
	EMR (%)	0,5339	0,2673	1,1275

Fonte: A autora.

5.4.3 Isotermas de adsorção

Os experimentos de isotermas fornecem a informação da capacidade máxima de adsorção e podem explicar como ocorre a interação entre o adsorvente e adsorvato e de que forma o adsorvato está ligado à superfície adsorvente (KUMARI; BEHERA; MEIKAP, 2019a;

OLIVEIRA, 2019). Os resultados obtidos nos ensaios de isotermas de adsorção foram inseridos no software *Statistic* para realizar regressão não linear.

A Tabela 12 mostra os ajustes dos modelos de Langmuir e Freundlich. O modelo que melhor se ajustou foi o de Langmuir, uma vez que obteve-se R^2 superiores, variando de 0,781 à 0,958, enquanto que para Freundlich houve variação de 0,746 à 0,796. O EMR e o x^2 também foram inferiores no modelo de Langmuir, corroborando o melhor ajuste.

A adsorção do tipo Langmuir é considerada um processo de monocamada, onde a capacidade máxima de adsorção por unidade de massa de adsorvente é determinada junto com a constante de Langmuir mostrando a afinidade do soluto pelo adsorvente (CHUNG et al., 2015). A equação modelo de Langmuir pressupõe, também, que existe um número definido de sítios no adsorvente que possuem energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem entre elas. Além disso, presume que cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida (NASCIMENTO et al., 2014).

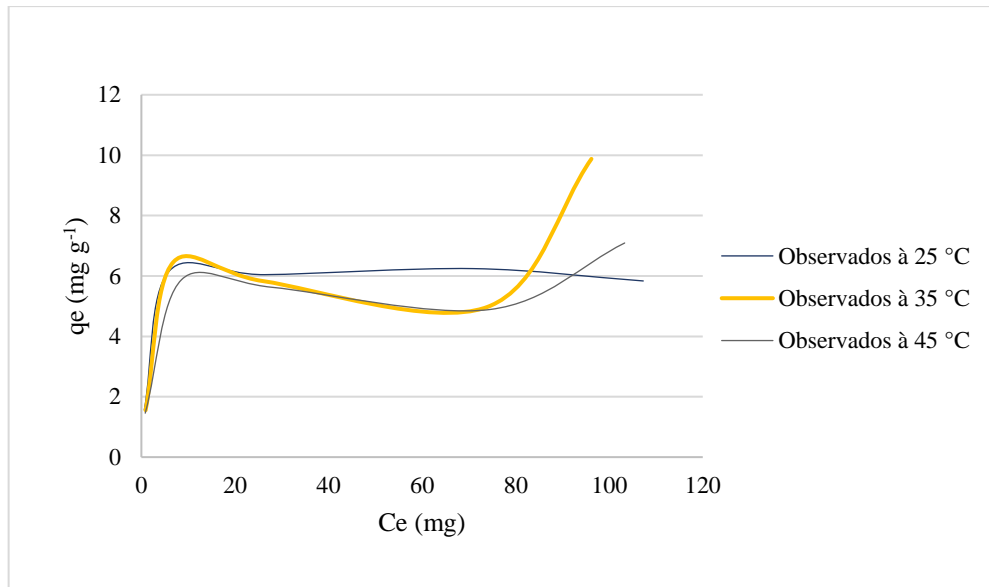
Tabela 13 - Ajustes dos modelos de Langmuir e Freundlich.

LANGMUIR					
T °C	R²	K	qm (mg g⁻¹)	EMR	x²
25	0,958	0,785	6,389	11,944	0,368
35	0,781	0,417	7,459	26,856	0,993
45	0,908	0,517	6,269	16,722	0,653
FREUNDLICH					
T °C	R²	K	N	EMR	x²
25	0,765	3,410	6,990	31,567	0,964
35	0,746	2,916	4,530	37,576	0,921
45	0,796	2,850	5,500	31,708	1,014

Fonte: A autora (2021).

As isotermas de adsorção também foram avaliadas em temperaturas distintas, sendo elas 25, 35 e 45 °C (Figura 13).

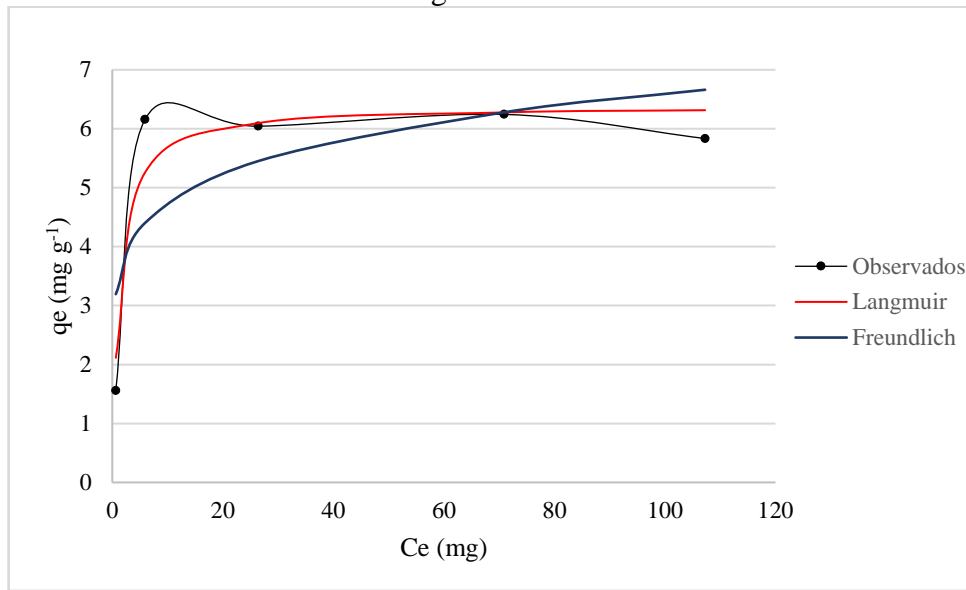
Figura 153 - Isotermas de Langmuir para diferentes temperaturas.



Fonte: A autora (2021).

A temperatura em que obteve-se maior adsorção foi a de 25 ° C, o que é um ponto positivo do material adsorvente, pois a temperatura é um fator crucial na determinação da eficiência de um adsorvente, uma vez que, quanto maior a temperatura exigida, maior o consumo de energia, aumentando os gastos envolvidos no processo. (MUKHERJEE et al., 2018). A partir dos resultados obtidos elaborou-se um gráfico (Figura 14) das isotermas de equilíbrio para os diferentes modelos na temperatura que apresentou melhores resultados. Analisando os gráficos pode-se perceber que, de acordo com Alves (2007) a isoterma é favorável à adsorção em todos modelos testados e para todas temperaturas.

Figura 164 - Modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich.



Fonte: A autora (2021).

A temperatura de maior $Q_{\text{máx}}$ pode ser comparada com a de outros estudos, na Tabela 14, onde estão listados os resultados dessa pesquisa, juntamente com resultados consultados em artigos ou teses que utilizaram AA (alumina ativada) ou AM (alumina mesoporesa) aliada à tratamentos.

Tabela 14 - Diferentes tratamentos e seus resultados na desfluoretação de águas.

Adsorvente	Dosagem (g L ⁻¹)	Tempo de equilíbrio (min)	ph	Temperatura (° C)	Qmax (mg g ⁻¹)	Modelo	Referência
AA Impregnada Com Ce	3	10	6,5	25	6,157	Langmuir	Presente Trabalho
AA Impregnada Com ZnCl ₂	3	5	6	24	8,10	Freundlich	(Oliveira, 2019)
Nanofibras De Alumina Sintetizadas Pelo Método De Eletrofiliação	0,5	60	7	25	1,2	Freundlich	(Mahapatra; Mishra; Hota, 2013)
AM Preparada Com Soluções Aquosas De Ácido Esteárico, Nitrato De Alumínio E Tea	5	36000	6,8	30	3,48	Freundlich	(Dayananda Et Al., 2015)
AM Sintetizada Por Método Hidrotérmico	10	180	3	25	8,25	Langmuir	(Xu Et Al., 2016)
AA Modificada Por La ³	2	60	7	25	6,70	Langmuir	(Cheng Et Al., 2014)
Óxido De Cobre Incorporado em AM	0,4	-	7	30	7,22	Langmuir	(Bansawal Et Al., 2010)

*AA: alumina ativada; AM: alumina mesoporesa.

5.5 DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES ÓTIMAS PARA ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

A água subterrânea utilizada foi coletada do mesmo poço que recebeu classificação por Sanini, Mancuso e Pasini (2020) como bicarbonatada sódica, com alcalinidade de 0 mg CaCO₃ L⁻¹ de hidróxidos, 112,6 CaCO₃ L⁻¹ de carbonatos e 48,1 mg CaCO₃ L⁻¹ de bicarbonatos. A dureza cálcica verificada pelos autores foi de 1,12 mg L⁻¹, enquanto a dureza de magnésio de 0,29 mg L⁻¹. Já o fósforo foi identificado em concentração de 0,032 mg L⁻¹, e sódio e potássio apresentaram concentrações de 76,16 mg L⁻¹ e de 0,10 mg L⁻¹, respectivamente. As demais análises foram realizadas por cromatografia e detectaram 3,83 mg L⁻¹ de cloreto, 0,2 mg L⁻¹ de nitrato, 11,59 mg L⁻¹ de sulfato e 7,53 mg L⁻¹ de F⁻ na água subterrânea utilizada nesse estudo.

As melhores condições do experimento para os ensaios com água subterrânea foram avaliadas através de um DCCR para dois fatores, utilizando o mesmo planejamento elaborado para amostras sintéticas. As variáveis independentes utilizadas foram pH (4 a 10) e dosagem de adsorvente (1 a 5 g L⁻¹), tendo como variável dependente a porcentagem de adsorção de íons F⁻. A concentração inicial de F⁻ da água subterrânea coletada foi de 7,53 mg L⁻¹. Os resultados obtidos a partir dos experimentos do delineamento experimental para determinar as melhores condições do experimento, encontram-se na Tabela 15.

Tabela 15 - Melhores condições do experimento para águas subterrâneas.

Dosagem ads	pH inicial	pH final	Cf de F ⁻ (g L ⁻¹)	% de remoção
0,160	5,030	5,900	1,827	75,741
0,160	8,700	8,000	5,630	25,232
0,440	5,420	6,000	0,716	90,483
0,440	9,140	7,700	2,073	72,466
0,300	3,900	6,200	1,003	86,676
0,300	10,200	7,300	6,147	18,371
0,100	6,970	6,800	5,620	25,365
0,500	7,330	6,500	1,053	86,012
0,300	7,400	6,000	2,657	64,719
0,300	6,800	6,560	2,553	66,091
0,300	7,000	6,430	2,543	66,224
Branco	9,200	7,663	7,610	-

Ci d F⁻ (g L⁻¹): 7,53

Fonte: A autora (2020).

Ao inserir os dados no software *Statistica*, foi efetuada a análise de variância e coeficiente de regressão ao nível de significância de 95% utilizando como variável dependente a remoção de F⁻. A Tabela 16 mostra a tabela ANOVA obtida.

Tabela 16 - ANOVA obtida para águas subterrâneas.

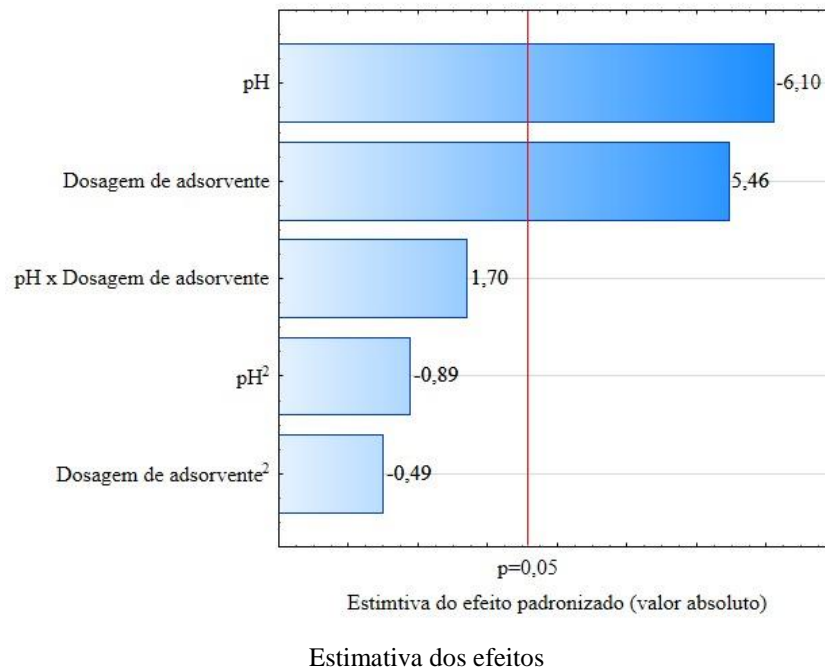
Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado Médio	Fcalculado	p-valor
Regressão	6475,224	5,000	1295,045	14,159	< 0,0001
Resíduos	457,311	5,000	91,462		
Total	6932,535	10,000	693,254		
% variação explicado (R²) = 0,93; Ftabelado= 2,978					

Fonte: A autora (2020).

Através do coeficiente de regressão gerado no *software*, foram analisadas quais variáveis eram significativas, foi gerado o gráfico de Pareto e a equação do modelo (Eq 8). O alto valor do coeficiente de determinação (R²) é um indicativo de um bom ajuste do modelo apresentado pela equação obtida. Além disso, o Fcalculado (14,159) é mais de quatro vezes maior que o Ftabelado (2,978), o que indica que o modelo é preditivo ao nível de significância utilizado, que foi de 95% ($p < 0,05$).

Através do gráfico de Pareto (Figura 17) é possível perceber que, de acordo com o DCCR, tanto o pH quanto a dosagem de adsorvente lineares são variáveis significativas. Considerando que na equação o pH encontra-se com sinal negativo, sabe-se que quanto menor o pH, maior a porcentagem de remoção de F⁻. Já quanto à dosagem de adsorvente, por ter sinal positivo, quanto maior a dosagem maior a porcentagem de remoção.

Figura 17 - Gráfico de Pareto para águas subterrâneas.



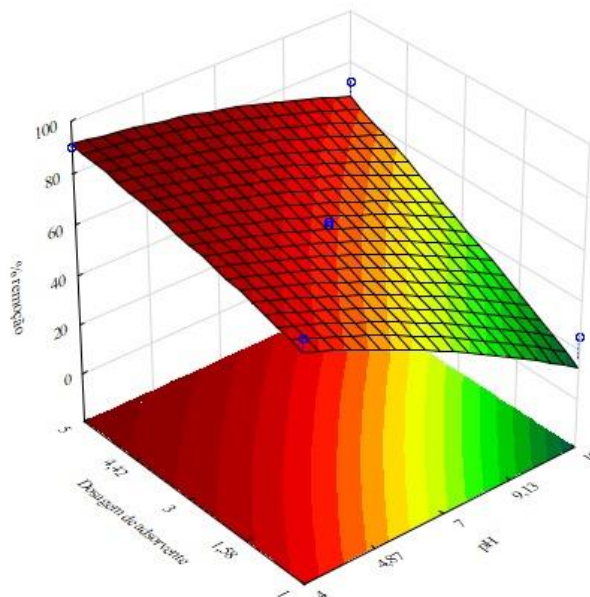
Fonte: A autora (2021).

$$\% \text{ de remoção} = 65,6307 - 20,666pH + 18,491D \tag{eq. 8}$$

- onde D é a dosagem de adsorvente.

Na superfície de resposta (Figura 18) é possível observar que a remoção de F⁻ aumenta concomitantemente ao decréscimo do pHs e a acréscimo de adsorvente.

Figura 18 - Superfície de resposta das melhores condições para águas subterrâneas.



Fonte: A autora (2020).

Ao contrário das amostras sintéticas, em que foram obtidos melhores porcentagens de remoção nas condições do ponto central, os melhores resultados foram obtidos em dosagens de adsorvente mais altas e pHs mais baixos, o que já era esperado. Isso pode ter ocorrido devido à diminuição de grupos OH em pHs mais baixos, o que disponibilizaria mais sítios de adsorção para o F⁻ uma vez que este disputa com OH (XU et al., 2016).

Também foi gerada a tabela ANOVA (tabela 17), gráfico de Pareto (figura 19) e superfície de resposta (figura 20), utilizando como variável dependente a capacidade de adsorção.

Tabela 17 - ANOVA obtida para variável dependente q (mg g) no Statistica.

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado Médio	Fcalculado	p-valor
Regressão	539,461	5,000	107,892	9,912	< 0,0001
Resíduos	54,426	5,000	10,885		
Total	593,886	10,000	59,389		
% variação explicado (R²) = 0,90; Ftabelado = 1,5512					

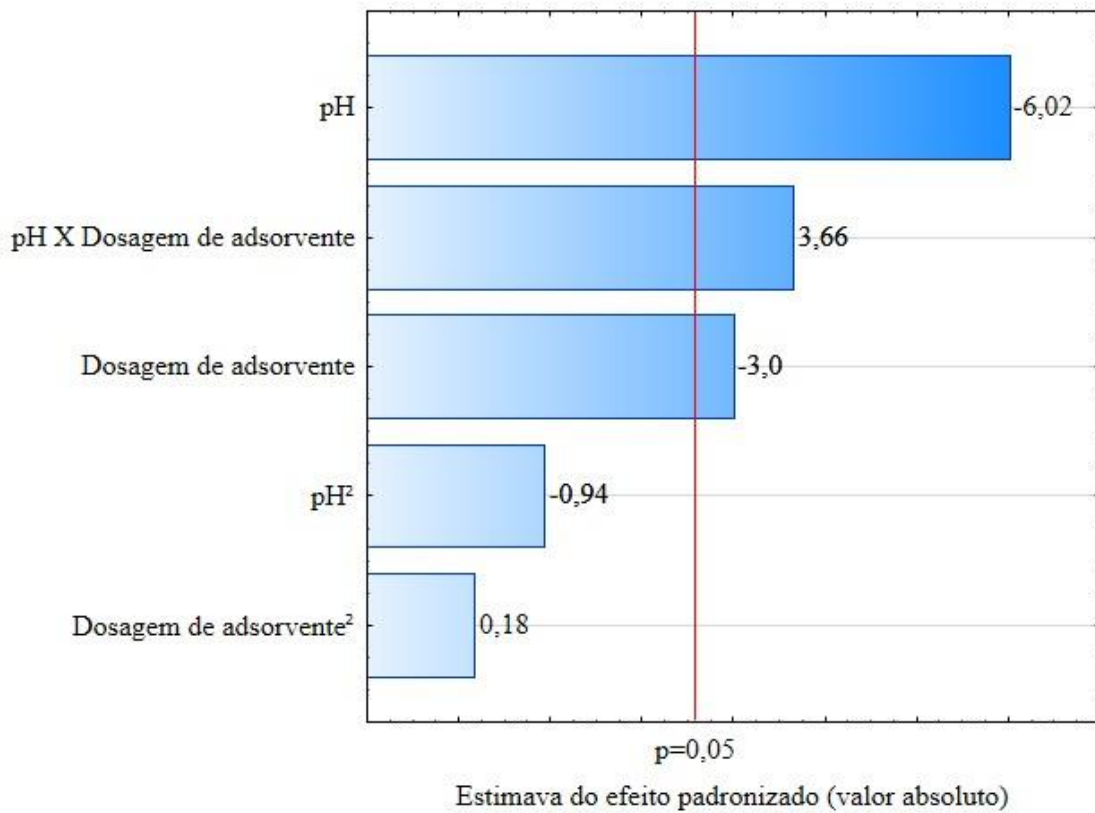
Fonte: A autora (2020).

A equação 9 foi obtida para o modelo utilizando variável dependente a capacidade de adsorção por unidade de massa (q). No gráfico de Pareto (figura 19), pode-se visualizar que as variáveis significativas foram o pH e a dosagem de adsorventes lineares.

$$q = 77,894 - 162,091D + 12,585pH \quad (\text{eq. 9})$$

- em que q é a capacidade de adsorção (mg g);
- em que D é a dosagem de adsorvente (g L⁻¹).

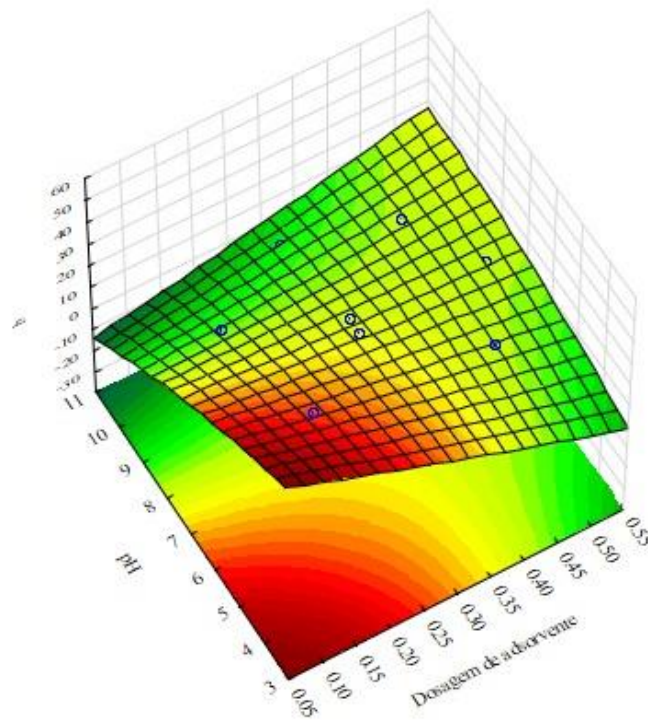
Figura 19 - Gráfico de Pareto para águas subterrâneas, utilizando q (mg g) como variável dependente.



Fonte: A autora (2021).

A superfície de resposta obtida para águas subterrâneas utilizando a capacidade de adsorção (q) como variável dependente, encontra-se na figura 20. Nela é possível perceber que a quantidade de F^- adsorvida por unidade de massa, é maior em condições de pHs mais ácidos e dosagens de adsorventes menores. O decréscimo que ocorre na capacidade de adsorção ao aumentar as dosagens de adsorvente pode estar associado ao número de sítios disponíveis: quanto maior a concentração de adsorvente, mais sobre sítios disponíveis que acabam não sendo ocupados.

Figura 20 - Superfície de resposta para águas subterrâneas, utilizando q (mg g) como variável dependente.



Fonte: A autora.

6 CONCLUSÃO

Das razões de massa e temperaturas de calcinação testadas no preparo do adsorvente, os melhores resultados foram obtidos à razão de massa de 20% de nitrato de cério III, com relação a alumina ativada. Já a temperatura de calcinação que apresentou resultados mais promissores foi de 350 °C. O material preparado apresentou potencial de adsorção de íons F^- , tanto das amostras de água sintética, quanto das amostras de água subterrânea natural. Obteve-se eficiência de remoção de F^- de mais de 98% na condições do ponto central (pH em torno de 7 e dosagem de adsorvente de 0,3 g L⁻¹) para amostra sintética e mais de 90% (em pH 4,97 e para dosagem de adsorvente de 0,44 mg L⁻¹) para água subterrânea natural.

O ponto de carga zero encontrado para a alumina ativada impregnada com Ce foi de 6,45. Através da caracterização do material, percebeu-se redução na área de superfície específica, no volume de poros, e um sutil aumento do diâmetro de poros. Além disso, a caracterização confirmou uma boa distribuição do Ce na superfície da alumina.

A isoterma que melhor representou o modelo obtido foi a de Langmuir sendo que, das três temperaturas testadas nas isotermas, ocorreu maior adsorção à 25 °C. O modelo cinético que melhor representou os resultados foi o pseudo-segunda ordem, sendo que o equilíbrio cinético foi atingido nos primeiros 10 minutos de contato entre a solução e o adsorvente.

Apesar dos resultados promissores do adsorvente preparado, mais testes são necessários para avaliar a desfluoretação de águas subterrâneas naturais, uma vez que foi observado diminuição na adsorção de F^- devido à presença de outros íons presentes em águas naturais.

7 TRABALHOS FUTUROS

Devido à redução do tempo de pesquisa prática e demais transtornos desencadeados pela pandemia, não foi possível realizar testes de dessorção para verificar o reuso do adsorvente, bem como avaliar se os metais impregnados foram lixiviados. Tais análises poderão ser realizadas em trabalhos futuros. O artigo elaborado a partir dos dados da pesquisa está sendo concluído e será selecionada uma revista para submissão. Além disso, outro artigo de revisão bibliográfica sobre toxicologia do flúor elaborado durante o mestrado está em andamento.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABE, I. et al. Adsorption of fluoride ions onto carbonaceous materials. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 275, n. 1, p. 35–39, 2004.
- AHAMAD, K. U. et al. Equilibrium and kinetics modeling of fluoride adsorption onto activated alumina, alum and brick powder. **Groundwater for Sustainable Development**, v. 7, p. 452–458, 2018.
- AKSU, Z.; TEZER, S. Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 3–4, p. 1347–1361, 2005.
- ALI, I.; ALOTHMAN, Z. A.; SANAGI, M. M. Green Synthesis of Iron Nano-Impregnated Adsorbent for Fast Removal of Fluoride from Water. **Journal of Molecular Liquids**, v. 211, p. 457–465, 2015.
- ALI, S. et al. Worldwide contamination of water by fluoride. **Environmental Chemistry Letters**, v. 14, n. 3, p. 291–315, 2016.
- ALKURDI, S. S. A. et al. Bone char as a green sorbent for removing health threatening fluoride from drinking water. **Environment International**, v. 127, n. December 2018, p. 704–719, 2019.
- ALVES, A. C. M. **Avaliação do tratamento de efluentes líquidos contendo cobre e chumbo por adsorção em carvão ativado**. [s.l.: s.n.].
- ASGARI, G. et al. Efficient fluoride removal by preparation, characterization of pyrolysis bone: Mixed level design experiment and Taguchi L 8 orthogonal array optimization. **Journal of Molecular Liquids**, v. 275, p. 251–264, 2019.
- AYOOB, S.; GUPTA, A. K. Fluoride in drinking water: A review on the status and stress effects. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 36, n. 6, p. 433–487, 2006.
- AYOOB, S.; GUPTA, A. K.; BHAT, V. T. A conceptual overview on sustainable technologies for the defluoridation of drinking water. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 38, n. 6, p. 401–470, 2008.
- AZARI, A. et al. Iron — silver oxide nanoadsorbent synthesized by co-precipitation process for Fluoride removal from aqueous solution and its adsorption mechanism. **RSC Advances**, v. 5, n. 106, p. 87377–87391, 2015.
- BANSIWAL, A. et al. Copper oxide incorporated mesoporous alumina for defluoridation of drinking water. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 129, n. 1–2, p. 54–61, 2010.
- BAUTISTA-TOLEDO, I. et al. Bisphenol A removal from water by activated carbon. Effects of carbon characteristics and solution chemistry. **Environmental Science and Technology**, v. 39, n. 16, p. 6246–6250, 2005.
- BHATNAGAR, A.; KUMAR, E.; SILLANPÄÄ, M. Fluoride removal from water by adsorption — A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, n. 3, p. 811–840, 2011.
- BOENO, T.; DESCOVI, L. L. V.; SILVA, S. Investigação Hidroquímica de Teores Elevados de Fluoreto em Águas Subterrâneas de Porção do Sistema Aquífero Guarani, no Sul do Brasil. **Anuário do Instituto de Geociências**, n. August, 2018.
- BONILLA-PETRICIOLET, A.; MENDOZA-CASTILLO, D. I.; REYNEL-ÁVILA, H. E. **Adsorption processes for water treatment and purification**. [s.l.: s.n.].
- BRASIL. **Portaria de Consolidação nº 5 de 28 de setembro de 2017. Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde Ministério da Saúde**, 2017.
- BRASIL. **Portaria GM/MS Nº 888, DE 4 DE MAIO DE 2021. Ministério da Saúde**, 2021.
- BRINDHA, K. et al. Fluoride contamination in groundwater in parts of Nalgonda District, Andhra Pradesh, India. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 172, n. 1–4, p. 481–492, 2011.

- BUZALAF, M. A. R.; WHITFORD, G. M. Fluoride metabolism. **Monographs in Oral Science**, v. 22, p. 20–36, 2011.
- CAI, H. et al. Removal of fluoride from drinking water using tea waste loaded with Al/Fe oxides: A novel, safe and efficient biosorbent. **Applied Surface Science**, 2014.
- CARDOSO, N. F. **ADSORÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS UT TILIZANDO BIORSORVENTES ALTERNATIVOS**. [s.l: s.n.].
- CHATTERJEE, S.; MUKHERJEE, M.; DE, S. Defluoridation using novel chemically treated carbonized bone meal: batch and dynamic performance with scale-up studies. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 18, p. 18161–18178, 2018.
- CHENG, J. et al. La³⁺-modified activated alumina for fluoride removal from water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 278, p. 343–349, 2014.
- CHOI, W. W.; CHEN, K. Y. Removal of Fluoride From Waters By Adsorption. **Journal / American Water Works Association**, v. 71, n. 10, p. 562–570, 1979.
- CHUNG, H. K. et al. Application of Langmuir and Freundlich isotherms to predict adsorbate removal efficiency or required amount of adsorbent. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 28, p. 241–246, 2015.
- CRAIG, L. et al. Comparing activated alumina with indigenous laterite and bauxite as potential sorbents for removing fluoride from drinking water in Ghana. **Applied Geochemistry**, v. 56, p. 50–66, 2015.
- CRAIG, L.; STILLINGS, L. L.; DECKER, D. L. Assessing changes in the physico-chemical properties and fluoride adsorption capacity of activated alumina under varied conditions. **Applied Geochemistry**, v. 76, p. 112–123, 2017.
- DAYANANDA, D. et al. Preparation of CaO loaded mesoporous Al₂O₃: Efficient adsorbent for fluoride removal from water. **Chemical Engineering Journal**, v. 248, p. 430–439, 2014.
- DAYANANDA, D. et al. A simple aqueous solution based chemical methodology for preparation of mesoporous alumina: Efficient adsorbent for defluoridation of water. **Particulate Science and Technology**, v. 33, n. 1, p. 8–16, 2015.
- DEGHANI, H. M. et al. Adsorptive removal of fluoride from aqueous solution using single- and multi-walled carbon nanotubes. **Journal of Molecular Liquids**, v. 216, p. 401–410, 2016.
- DOLOTTSEVA, I. M. **Effects of environmental fluoride on plants, animals and humans**. [s.l: s.n.].
- EDMUNDS, W. M.; SMEDLEY, P. L. Fluoride in natural waters. **Essentials of Medical Geology**, p. 311–336, 2013.
- FALLAHZADEH, R. A. et al. Spatial variation and probabilistic risk assessment of exposure to fluoride in drinking water. **Food and Chemical Toxicology**, v. 113, p. 314–321, 2018.
- GANYAGLO, S. Y. et al. Groundwater fluoride contamination and probabilistic health risk assessment in fluoride endemic areas of the Upper East Region, Ghana. **Chemosphere**, v. 233, p. 862–872, 2019.
- GHOSH, A. et al. Sources and toxicity of fluoride in the environment. **Research on Chemical Intermediates**, v. 39, n. 7, p. 2881–2915, 2013.
- GOGOI, S. et al. Fluoride removal from groundwater by limestone treatment in presence of phosphoric acid. **Journal of Environmental Management**, 2015.
- GOMES, B. P. S. **Análise do efeito tóxico e alterações transcriptômicas de células neuronais e gliais após exposição ao fluoreto**. [s.l: s.n.].
- GOMES, K. K. P. **Síntese e caracterização de aluminofosfato impregnado com molibdênio/zinco visando a dessulfurização por adsorção**. [s.l: s.n.].
- GÓMEZ-HORTIGÜELA, L. et al. Natural zeolites from Ethiopia for elimination of fluoride from drinking water. **Separation and Purification Technology**, v. 120, p. 224–229, 2013.
- GONG, W. X. et al. Adsorption of fluoride onto different types of aluminas. **Chemical**

- Engineering Journal**, v. 189–190, p. 126–133, 2012.
- HE, Y. et al. Enhanced fluoride removal from water by rare earth (La and Ce) modified alumina: Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and mechanism. **Science of the Total Environment**, v. 688, p. 184–198, 2019.
- HERNÁNDEZ-CAMPOS, M. et al. Lanthanum-doped silica xerogels for the removal of fluorides from waters. **Journal of Environmental Management**, v. 213, p. 549–554, 2018.
- JIMÉNEZ-REYES, M.; SOLACHE-RÍOS, M. Sorption behavior of fluoride ions from aqueous solutions by hydroxyapatite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 180, n. 1–3, p. 297–302, 2010.
- KAMBLE, S. P. et al. Defluoridation of drinking water using chitin, chitosan and lanthanum-modified chitosan. **Chemical Engineering Journal**, v. 129, n. 1–3, p. 173–180, 2007.
- KANDUTI, D.; STERBENK, P.; ARTNIK, A. Fluoride: a Review of Use and Effects on Health. **Materia Socio Medica**, v. 28, n. 2, p. 133, 2016.
- KANG, D.; YU, X.; GE, M. Morphology-dependent properties and adsorption performance of CeO₂ for fluoride removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 330, n. July, p. 36–43, 2017.
- KANG, J. et al. Efficient utilisation of flue gas desulfurization gypsum as a potential material for fluoride removal. **Science of the Total Environment**, v. 649, p. 344–352, 2019.
- KARBASDEHI, V. N. et al. Data on daily fluoride intake based on drinking water consumption prepared by household desalinators working by reverse osmosis process. **Data in Brief**, v. 8, p. 867–870, 2016.
- KARMAKAR, S. et al. Aluminium fumarate metal-organic framework: A super adsorbent for fluoride from water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 303, p. 10–20, 2016.
- KU, Y.; CHIOU, H. M. The adsorption of fluoride ion from aqueous solution by activated alumina. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 133, n. 1–4, p. 349–361, 2002.
- KUMARI, U. et al. Facile method to synthesize efficient adsorbent from alumina by nitric acid activation: Batch scale defluoridation, kinetics, isotherm studies and implementation on industrial wastewater treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 381, p. 120917, 2019.
- KUMARI, U. et al. Calcium and zirconium modified acid activated alumina for adsorptive removal of fluoride: Performance evaluation, kinetics, isotherm, characterization and industrial wastewater treatment. **Advanced Powder Technology**, n. xxxx, 2020.
- KUMARI, U.; BEHERA, S. K.; MEIKAP, B. C. A novel acid modified alumina adsorbent with enhanced defluoridation property: Kinetics, isotherm study and applicability on industrial wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, p. 868–882, 2019a.
- KUMARI, U.; BEHERA, S. K.; MEIKAP, B. C. Defluoridation of synthetic and industrial wastewater by using acidic activated alumina adsorbent : characterization and optimization by response surface methodology. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, v. 54, n. 1, p. 79–88, 2019b.
- KUNDU, M. C.; MANDAL, B.; HAZRA, G. C. Nitrate and fluoride contamination in groundwater of an intensively managed agroecosystem: A functional relationship. **Science of the Total Environment**, v. 407, n. 8, p. 2771–2782, 2009.
- LIANG, P. et al. Preparation of mixed rare earths modified chitosan for fluoride adsorption. **Journal of Rare Earths**, v. 31, n. 8, p. 817–822, 2013.
- LICHT, O. A. B.; MORITA, M. C.; TARVAINEN, T. A utilização de dados de prospecção geoquímica de flúor, no primeiro planalto paranaense, na identificação de áreas de interesse para a saúde pública - uma abordagem preliminar. **Geochimica Brasiliensis**, 1996.
- LUCAS, J. IN THE NATURAL ENVIRONMENT. **Journal of Fluorine**, v. 41, p. 1–8, 1988.
- MAHAPATRA, A.; MISHRA, B. G.; HOTA, G. Studies on electrospun alumina nanofibers for the removal of chromium(vi) and fluoride toxic ions from an aqueous system. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 4, p. 1554–1561, 2013.

- MALIYEKKAL, S. M. et al. Enhanced fluoride removal from drinking water by magnesia-amended activated alumina granules. **Chemical Engineering Journal**, v. 140, n. 1–3, p. 183–192, 2008.
- MARIMON, M. P. C. **O Flúor nas Águas Subterrâneas da Formação Santa Maria , na Região de Santa Cruz do Sul e Venâncio Aires , RS , Brasil O Flúor nas Águas Subterrâneas da Formação Santa Maria , na Região de Santa Cruz do Sul e Venâncio.** [s.l.: s.n.].
- MILLAR, G. J. et al. Activated alumina for the removal of fluoride ions from high alkalinity groundwater: New insights from equilibrium and column studies with multicomponent solutions. **Separation and Purification Technology**, v. 187, p. 14–24, 2017.
- MOBARAK, M. et al. **Modification of organic matter-rich clay by a solution of cationic surfactant/H₂O₂: A new product for fluoride adsorption from solutions.** [s.l.] Elsevier B.V., 2018. v. 192
- MOHAPATRA, M. et al. Review of fluoride removal from drinking water. **Journal of Environmental Management**, v. 91, n. 1, p. 67–77, 2009.
- MONDAL, N. K.; BHAUMIK, R.; DATTA, J. K. Removal of fluoride by aluminum impregnated coconut fiber from synthetic fluoride solution and natural water. **Alexandria Engineering Journal**, v. 54, n. 4, p. 1273–1284, 2015.
- MUKHERJEE, S. et al. A comparative study on defluoridation capabilities of biosorbents: isotherm, kinetics, thermodynamics, cost estimation, and eco-toxicological study. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 18, p. 17473–17489, 2018.
- MULLICK, A.; NEOGI, S. Ultrasound assisted synthesis of Mg-Mn-Zr impregnated activated carbon for effective fluoride adsorption from water. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 50, p. 126–137, 2019.
- NANNI, A. S. **O Flúor em águas do Sistema Aquífero Serra Geral no Rio Grande do Sul : origem e condicionamento geológico.** [s.l.: s.n.].
- NASCIMENTO, F. R. et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais.** [s.l.: s.n.].
- NDAMBIRI, H.; ROTICH, E. Valuing excess fluoride removal for safe drinking water in Kenya. **Water Policy**, v. 20, n. 5, p. 953–965, 2018.
- NIGRI, E. M. et al. Cow bones char as a green sorbent for fluorides removal from aqueous solutions: batch and fixed-bed studies. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 3, p. 2364–2380, 2016.
- OLIVEIRA, R. A. **Processos adsortivos aplicados à desfluoretação de água subterrânea para abastecimento humano.** [s.l.: s.n.].
- OLIVEIRA, W. DE et al. **Remoção de fluoreto de água por eletrodialise.** XIX CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS. **Anais...2016**
- PATEL, G.; PAL, U.; MENON, S. Removal of Fluoride from Aqueous Solution by CaO Nanoparticles. **Separation Science and Technology**, n. July 2014, p. 37–41, 2009.
- PAUDYAL, H. et al. Adsorptive removal of trace concentration of fluoride ion from water by using dried orange juice residue. **Chemical Engineering Journal**, v. 223, p. 844–853, 2013.
- PIGATTO, R. S. et al. An eco-friendly and low-cost strategy for groundwater defluorination: Adsorption of fluoride onto calcinated sludge. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 6, 2020.
- PITTER, P. FORMS OF OCCURRENCE OF FLUORINE IN DRINKING WATER. **Water Research**, v. 19, n. 3, p. 281–284, 1985.
- RAGHAV, S.; KUMAR, D. Comparative kinetics and thermodynamic studies of fluoride adsorption by two novel synthesized biopolymer composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 203, n. September 2018, p. 430–440, 2019.
- RIBEIRO, M. V. **Uso de Carvão de Osso Bovino na Defluoretação de Água para Uso em Abastecimento Público.** [s.l.: s.n.].

- ROJAS-MAYORGA, C. K. et al. Optimization of pyrolysis conditions and adsorption properties of bone char for fluoride removal from water. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 104, p. 10–18, 2013.
- ROJAS-MAYORGA, C. K. et al. Physico-chemical characterization of metal-doped bone chars and their adsorption behavior for water defluoridation. **Applied Surface Science**, v. 355, p. 748–760, 2015.
- ROSA, A. L. D. DA. **Uso De Microalgas Para Adsorção Do Corante Rodamina B Empregado Na Indústria De Tingimento De Ágata**. [s.l: s.n.].
- ROUT, T. K. et al. Study the Removal of Fluoride from Aqueous Medium by Using Nano-Composites. **Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences**, v. 5, n. 1, p. 38–52, 2015.
- SANINI, B. M.; MANCUSO, M. A.; PASINI, F. Uso de materiais alternativos para desfluoretação de água subterrânea. **Congresso Brasileiro Interdisciplinar em Ciência e Tecnologia - I CoBICET**, 2020.
- SARI, G. T. et al. Fluorose Dentária no Brasil : Quadro Epidemiológico Atual. **JBP revista Ibero-americana de odontopediatria & odontologia do bebê**, v. 7, n. 38, p. 387–394, 2004.
- SEELLEN, L. M. S. et al. Saving water for the future: Public awareness of water usage and water quality. **Journal of Environmental Management**, v. 242, n. October 2017, p. 246–257, 2019.
- SEHN, P. Fluoride removal with extra low energy reverse osmosis membranes: three years of large scale field experience in Finland. **Desalination**, v. 223, n. 1–3, p. 73–84, 2008.
- SHAHID, M. K.; KIM, J. Y.; CHOI, Y. G. Synthesis of bone char from cattle bones and its application for fluoride removal from the contaminated water. **Groundwater for Sustainable Development**, v. 8, p. 324–331, 2019.
- SHEN, J.; RICHARDS, B. S.; SCHÄFER, A. I. Renewable energy powered membrane technology: Case study of St. Dorcas borehole in Tanzania demonstrating fluoride removal via nanofiltration/reverse osmosis. **Separation and Purification Technology**, v. 170, p. 445–452, 2016.
- SHINZATO, M. C. et al. Métodos de remoção de íons fluoreto em água. **Revista do Instituto Geológico**, v. 39, n. 2, p. 71–89, 2018.
- SILVA, J. L. S. DA et al. Concentrações Anômalas De Flúor Em Águas Subterrâneas. **Ciência e Natura**, v. 36, n. 2, 2014.
- SIVASANKAR, V. et al. Cerium dispersed in carbon (CeDC) and its adsorption behavior: A first example of tailored adsorbent for fluoride removal from drinking water. **Chemical Engineering Journal**, v. 214, p. 45–54, 2013.
- SUN, Y. et al. Removal of fluoride from drinking water by natural stilbite zeolite modified with Fe(III). **Desalination**, v. 277, n. 1–3, p. 121–127, 2011.
- TANG, D.; ZHANG, G. Efficient removal of fluoride by hierarchical Ce-Fe bimetal oxides adsorbent: Thermodynamics, kinetics and mechanism. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 721–729, 2016.
- TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 808–818, 2001.
- TOKUNAGA, S. et al. Removal of fluoride ions from aqueous solutions by multivalent metal compounds. **International Journal of Environmental Studies**, v. 48, n. 1, p. 17–28, 1995.
- TURNER, B. D.; BINNING, P.; STIPP, S. L. S. Fluoride Removal by Calcite : Evidence for Fluorite Precipitation and Surface Adsorption. **Environmental Science Technolog & Technology**, v. 39, n. 24, p. 9561–9568, 2005.
- VELAZQUEZ-JIMENEZ, L. H. et al. Zirconium – Carbon Hybrid Sorbent for Removal of Fluoride from Water : Oxalic Acid Mediated Zr (IV) Assembly and Adsorption Mechanism. **Environmental Science & Technology**, n. Iv, 2014.

- VENCES-ALVAREZ, E. et al. Fluoride removal from water by ceramic oxides from cerium and manganese solutions. **Journal of Molecular Liquids**, v. 286, p. 110880, 15 jul. 2019.
- VITHANAGE, M.; BHATTACHARYA, P. Fluoride in the environment: sources, distribution and defluoridation. **Environmental Chemistry Letters**, v. 13, n. 2, p. 131–147, 2015.
- VIVEK VARDHAN, C. M.; SRIMURALI, M. Removal of fluoride from water using a novel sorbent lanthanum-impregnated bauxite. **SpringerPlus**, v. 5, n. 1, 2016.
- WAMBU, E. W. et al. Removal of fluoride from aqueous solutions by adsorption using a siliceous mineral of a kenyan origin. **Clean - Soil, Air, Water**, v. 41, n. 4, p. 340–348, 2013.
- WAMBU, E. W. et al. Review of fluoride removal from water by adsorption using soil adsorbents – an evaluation of the status. **Journal of Water Reuse and Desalination**, v. 6, n. 1, p. 1–29, 2016.
- WEN, D. et al. Arsenic, fluoride and iodine in groundwater of China. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 135, p. 1–21, 2013.
- WHO. **Guidelines for Drinking-water Quality 4th ed.**, WHO, Geneva, p. 340. **World Health Organization**, 2011.
- WU, S. et al. **High efficient removal of fluoride from aqueous solution by a novel hydroxyl aluminum oxalate adsorbent**. [s.l.] Elsevier Inc., 2016. v. 464
- XU, N. et al. **Controllable synthesis of mesoporous alumina with large surface area for high and fast fluoride removal**. [s.l: s.n.]. v. 42
- YADAV, K. K. et al. A review of emerging adsorbents and current demand for defluoridation of water: Bright future in water sustainability. **Environment International**, v. 111, n. July 2017, p. 80–108, 2018.
- ZANELLA, O.; TESSARO, I. C.; FÉRIS, L. A. Nitrata na aktivnom uglju modifikovanom sa CaCl₂: Ravnoteža, izoterme i kinetika. **Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly**, v. 21, n. 1, p. 23–33, 2015.
- ZHU, T. et al. Enhanced adsorption of fluoride by cerium immobilized cross-linked chitosan composite. **Journal of Fluorine Chemistry**, v. 194, p. 80–88, 2017.
- ZÚÑIGA-MURO, N. M. et al. Fluoride adsorption properties of cerium-containing bone char. **Journal of Fluorine Chemistry**, v. 197, p. 63–73, 2017.

APÊNDICE A – CÁLCULOS PARA RAZÃO DE MASSA DE 20%.

a. Determinação da temperatura de calcinação

Para determinar a temperatura de calcinação do material, determinou-se uma impregnação com razão de massa de CeO_2 de 20%. Para isso, foi realizado o seguinte cálculo:

- Somando a massa dos elementos que compõe o reagente, a massa do nitrato de cério III hexahidratado ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) é 434,23 g.

- Destes, 326,13 g são de nitrato de cério ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$), ou seja, 75,1 % do reagente.

- Porém, preciso obter CeO_2 a partir do reagente. Sendo assim, se tenho 326,13 g de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, tenho 172,11 g de CeO_2 .

- Considerando uma razão de massa de 20%, calculo:

$$5 \text{ g de alumina} \quad \text{_____} \quad 100\%$$

$$X \text{ g de } \text{CeO}_2 \quad \text{_____} \quad 20\%$$

$$X = 1 \text{ g de } \text{CeO}_2$$

- Para saber quanto preciso do reagente para obter CeO_2 , calculo:

$$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \quad \text{_____} \quad \text{CeO}_2$$

$$326,13 \text{ g} \quad \text{_____} \quad 172,11$$

$$X \quad \text{_____} \quad 1 \text{ g}$$

$$X = 1,89 \text{ g de } \text{Ce}(\text{NO}_3)_3.$$

- Porém, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ é apenas 75% do reagente, por isso é necessário adequar a proporção de 100%:

$$1,89 \text{ Ce}(\text{NO}_3)_3 \quad \text{_____} \quad 75\%$$

$$X \quad \text{_____} \quad 100\%$$

$$X = 2,52 \text{ g de } (\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$$

APÊNDICE B – ENSAIOS DE CINÉTICA E RESPECTIVOS RESULTADOS PARA CADA REPETIÇÃO.

5 PPM Valor verificado = 5.22

Amostra	Tempo	Cf1	Cf2	Cf3	Média	Desvio Padrão	Erro Padrão
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
1.000	10.000	0.260	0.260	0.210	0.243	0.029	0.017
2.000	20.000	0.290	0.190	0.210	0.230	0.053	0.031
3.000	30.000	0.280	0.160	0.260	0.233	0.064	0.037
4.000	45.000	0.330	0.370	0.220	0.307	0.078	0.045
5.000	60.000	0.480	0.120	0.240	0.280	0.183	0.106
6.000	120.000	0.490	0.150	0.170	0.270	0.191	0.110
7.000	240.000	0.220	0.170	0.190	0.193	0.025	0.015
8.000	360.000	0.320	0.150	0.170	0.213	0.093	0.054
9.000	branco	5.180	5.410	5.310	5.300		

10 PPM Valor verificado = 10.43

Amostra	Tempo	Cf1	Cf2	Cf3	Média	Desvio Padrão	Erro Padrão
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
1	10.000	0.940	0.990	0.950	0.960	0.026	0.015
2	20.000	0.940	0.890	0.940	0.923	0.029	0.017
3	30.000	0.790	0.820	0.800	0.803	0.015	0.009
4	45.000	0.740	0.760	0.720	0.740	0.020	0.012
5	60.000	0.760	0.810	0.810	0.793	0.029	0.017
6	120.000	0.730	0.770	0.730	0.743	0.023	0.013
7	240.000	0.670	0.720	0.690	0.693	0.025	0.015
8	360.000	0.750	0.770	0.730	0.750	0.020	0.012
9	branco	10.330	10.290	10.350	10.323	0.031	0.018

20 PPM Valor verificado = 20,02

Amostra	Tempo	Cf1	Cf2	Cf3	Média	Desvio Padrão	Erro Padrão
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
1	10.000	6.100	8.460	6.800	7.120	1.669	1.180
2	20.000	6.040	4.700	6.600	5.780	0.948	0.670
3	30.000	4.780	3.700	5.020	4.500	0.764	0.540
4	45.000	5.210	3.310	5.100	4.540	1.344	0.950
5	60.000	4.910	3.250	4.650	4.270	1.174	0.830
6	120.000	4.610	3.370	4.250	4.077	0.877	0.620
7	240.000	4.220	3.720	4.340	4.093	0.354	0.250
8	360.000	4.110	3.560	4.800	4.157	0.389	0.275
9	branco	19.900	21.590	0.000	13.830	1.195	0.845

Onde: Cf1 = concentração final da repetição 1; Cf2 = concentração final da repetição 2 e Cf3 = concentração final da repetição 3.