

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

Robson Alves de Oliveira

**PROCESSOS ADSORTIVOS APLICADOS À DESFLUORETAÇÃO DE  
ÁGUA SUBTERRÂNEA PARA ABASTECIMENTO HUMANO**

Santa Maria, RS  
2019

**Robson Alves de Oliveira**

**PROCESSOS ADSORTIVOS APLICADOS À DESFLUORETAÇÃO DE ÁGUA  
SUBTERRÂNEA PARA ABASTECIMENTO HUMANO**

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, na área de concentração Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Doutor em Engenharia Civil**.

ORIENTADOR: Prof. Doutor Elvis Carissimi  
COORIENTADORA: Prof<sup>ª</sup>. Doutora Liliana Amaral Féris

Santa Maria, RS  
2019

Oliveira, Robson Alves de  
PROCESSOS ADSORTIVOS APLICADOS À DESFLUORETAÇÃO DE  
ÁGUA SUBTERRÂNEA PARA ABASTECIMENTO HUMANO / Robson  
Alves de Oliveira.- 2019.  
222 p.; 30 cm

Orientador: Elvis Carissimi  
Coorientadora: Liliana Amaral Féris  
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa  
Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Civil, RS, 2019

1. Síntese assistida por ultrassom 2. Desfluoretação 3.  
Águas subterrâneas 4. Cloreto de zinco 5. Íons fluoreto  
I. Carissimi, Elvis II. Amaral Féris, Liliana III.  
Título.

**Robson Alves de Oliveira**

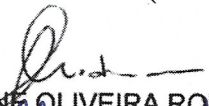
**PROCESSOS ADSORTIVOS APLICADOS À DESFLUORETAÇÃO DE ÁGUA  
SUBTERRÂNEA PARA ABASTECIMENTO HUMANO**

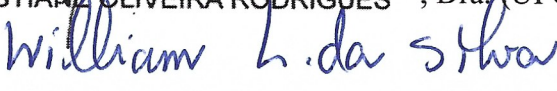
Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, na área de concentração Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Doutor em Engenharia Civil**.

**Aprovado em 26 de abril de 2019:**

  
ELVIS CARISSIMI, Dr. (UFSM)  
(Presidente/Orientador)

  
LILIANA AMARAL FÉRIS, Dra. (UFRGS)  
(Coorientadora)

  
CRISTIANE OLIVEIRA RODRIGUES, Dra. (UFCSPA) - Videoconferência

  
WILLIAM LEONARDO DA SILVA, Dr. (UFN)

  
GUILHERME LUIZ DOTTO, Dr. (UFSM)

  
SÉRGIO LUIZ JAHN, Dr. (UFSM)

Santa Maria, RS  
2019

## DEDICATÓRIA

*Aos meus pais, Sinézio e Regina, a minha família, minha esposa Vivi, minhas filhas postizas e ao Heitor, que veio dar novo sentido as nossas vidas, me ensinando o que é ser pai.*

## AGRADECIMENTOS

A Companhia Riograndense de Saneamento (Corsan), cujo projeto “Remoção de Íons Fluoreto da Água Subterrânea” e bolsa foram fundamentais para a realização deste estudo;

A Celta Brasil pela doação de alumina ativada, material imprescindível para o estudo realizado, e a Giovanna Calabria que sempre atendeu prontamente as minhas solicitações;

Aos meus pais, Sinézio e Regina, que mesmo longe, sempre apoiaram esta empreitada;

A minha esposa Vivi, e minhas filhas postizas que sempre me apoiaram e fizeram todo o possível para que eu pudesse dedicar o maior tempo possível a pesquisa e a tese;

Ao Professor Elvis Carissimi que aceitou orientar este trabalho, e foi uma luz no momento que eu me encontrava perdido;

A professor Liliana Amaral Féris, pela coorientação e sugestões para conclusão do trabalho;

Aos professores Sérgio Luiz Jahn e Guilherme Luiz Dotto, que me “adotaram” na Engenharia Química. Sem a ajuda de vocês com certeza este trabalho não poderia ser concluído, deixo aqui registrado o meu muito obrigado;

Ao Ezequiel Somavilla, Juliana Feijó e a Renata Pigatto que foram, além de amigos, fundamentais para realização do estudo. Lembro ainda do Davi Roth, e das meninas que entraram posteriormente no projeto, meu muito obrigado;

A UFSM pela oportunidade de desenvolver e concretizar este estudo;

Aos professores e funcionários do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil por contribuírem de uma forma ou de outra pela conquista desse título;

E a todos aqueles que não me recordo agora, mas que de uma forma ou de outra contribuíram para que esse momento torna-se real.

## RESUMO

### PROCESSOS ADSORTIVOS APLICADOS À DESFLUORETAÇÃO DE ÁGUA SUBTERRÂNEA PARA ABASTECIMENTO HUMANO

AUTOR: Robson Alves de Oliveira

ORIENTADOR: Prof. Doutor Elvis Carissimi

COORIENTADORA: Prof.<sup>a</sup> Doutora Liliana Amaral Féris<sup>1</sup>

O fluoreto ( $F^-$ ) é um elemento que está comumente presente na água subterrânea, e que em concentrações excessivas pode torna-la imprópria para consumo. A contaminação das águas subterrâneas por íons fluoreto pode ocorrer através de processos naturais ou devido à atividade antrópica, com o lançamento de despejos industriais contendo fluoreto. Uma ingestão excessiva de fluoreto pode, a longo prazo, causar a chamada fluorose dentária e esquelética. Além disso, a ingestão de fluoreto em excesso também pode, em casos graves, conduzir a lesões neurológicas, Mal de Alzheimer e câncer. Por isso é fundamental à desfluoretação da água subterrânea para abastecimento humano. A adsorção é uma técnica de destaque entre as metodologias disponíveis para desfluoretação da água, sendo uma das mais eficientes em termos de custo, concepção e operação. Nesse sentido, o presente estudo teve como objetivo principal a aplicação da adsorção para a desfluoretação de água subterrânea para abastecimento humano no Estado do Rio Grande do Sul. Para isso foram realizados ensaios preliminares para remoção de fluoreto de soluções sintéticas  $5 \text{ mg L}^{-1}$ , nos quais foram utilizados diversos adsorventes, comerciais e alternativos. Foi proposto um processo de síntese assistida por ultrassom de um adsorvente à base de alumina ativada modificada com  $ZnCl_2$  (AA- $ZnCl_2$ ). Na etapa de caracterização foram obtidos o ponto de carga zero dos adsorventes alumina ativada comercial em pó sem modificação química (AACP) e AA- $ZnCl_2$ , e foram utilizadas as técnicas de BET, microscopia eletrônica de varredura com EDS, análise de difração de raios-X e FT-IR. Foi realizado um procedimento para obtenção das melhores condições do processo de adsorção de fluoreto com a AA- $ZnCl_2$ , utilizando um Delineamento Composto Central para dois fatores (pH e massa de adsorvente), com metodologia de superfície de resposta. Foram realizados ensaios de cinética e isotermas adsorção de fluoreto para a AACP e a AA- $ZnCl_2$ , e obtidas as condições ideais do adsorvente proposto para adsorção de fluoreto da água subterrânea. Nos ensaios preliminares a AACP apresentou eficiências de remoção de fluoreto de 65,4 e 66% para soluções sintéticas, e de apenas 38,6% para a água subterrânea. Já a AA- $ZnCl_2$  foi o adsorvente que apresentou o melhor percentual de remoção, tanto para soluções sintéticas (> 98%), quanto para a água subterrânea (55,4%). A análise das concentrações residuais de fluoreto, cloreto, nitrato, sulfato e fosfato obtidas para a solução sintética de fluoreto mostrou que esses parâmetros atendem ao valor máximo permitido estipulado pelo padrão brasileiro de potabilidade (Portaria de Consolidação n. 5/2017). Os resultados do procedimento para obtenção das melhores condições do processo de adsorção de fluoreto mostraram que as duas variáveis, pH e massa de adsorvente, e suas interações na capacidade de adsorção são significantes ao nível de significância adotado. A AA- $ZnCl_2$  apresentou propriedade de adsorção de fluoreto na faixa de pH de 4 a 10, e a massa definida como a ideal para os experimentos seguintes foi de  $3 \text{ g L}^{-1}$ . Os resultados dos ensaios de cinética de adsorção demonstraram que a AA- $ZnCl_2$  apresentou uma adsorção extremamente rápida e eficiente. Para uma concentração inicial de fluoreto de  $5 \text{ mg L}^{-1}$ , foi alcançada uma eficiência de remoção de 97,4% com apenas 5 minutos de tempo de contato, sendo obtido um residual de fluoreto de apenas  $0,133 \text{ mg L}^{-1}$ . O modelo cinético de pseudo segunda-ordem foi o que descreveu mais

adequadamente a cinética de adsorção de fluoreto, apresentando valores de  $R^2 \geq 0,99$ . Os resultados dos ensaios de isotermas de adsorção de fluoreto indicaram que o modelo de isoterma de Freundlich se ajustou melhor aos dados experimentais do que o modelo de isoterma de Langmuir. Após os ensaios para obtenção das condições ideais do adsorvente para adsorção de fluoreto da água subterrânea, conclui-se que a massa ideal, suficiente para reduzir a concentração de fluoreto ao limite estabelecido pelo Anexo XX da Portaria de Consolidação nº 5, foi a de  $5 \text{ g L}^{-1}$ . Os resultados mostraram que a utilização da adsorção com alumina ativada modificada com  $\text{ZnCl}_2$  via síntese assistida por ultrassom é eficiente para a desfluoretação de água subterrânea para abastecimento humano.

**Palavras chaves:** Síntese assistida por ultrassom. Desfluoretação. Águas subterrâneas. Cloreto de zinco. Íons fluoreto.

---

<sup>1</sup>Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul



## ABSTRACT

### ADSORPTIVE PROCESSES APPLIED TO THE DEFLUORIDATION OF UNDERGROUND WATER FOR HUMAN SUPPLY

AUTHOR: Robson Alves de Oliveira  
ADVISOR: Prof. Doutor Elvis Carissimi  
CO-ADVISOR: Prof.<sup>a</sup> Doutora Liliana Amaral Féris<sup>1</sup>

Fluoride ( $F^-$ ) is an element that is commonly present in groundwater, and that in excessive concentrations may make it unfit for consumption. Contamination of groundwater by fluoride ions may occur through natural processes or due to anthropic activity, with the release of fluoride-containing industrial waste. Excessive intake of fluoride may, in the long run, cause so-called dental and skeletal fluorosis. In addition, ingestion of excess fluoride can also, in severe cases, lead to neurological damage, Alzheimer's disease and cancer. That is why it is fundamental to the de-watering of groundwater for human supply. Adsorption is a prominent technique among the available methodologies for water defluoride, being one of the most efficient in terms of cost, design and operation. In this sense, the main goal of the present study was the application of adsorption to groundwater defluoride for human supply in the State of Rio Grande do Sul. Preliminary tests were carried out for the removal of fluoride from synthetic solutions  $5 \text{ mg L}^{-1}$ , in which several adsorbent, commercial and alternative. A process of ultrasonic assisted synthesis of an adsorbent based on activated alumina modified with  $ZnCl_2$  (AA- $ZnCl_2$ ) has been proposed. In the characterization step, the adsorbents adsorbents adsorbents commercial powder without chemical modification (AACP) and AA- $ZnCl_2$  were obtained, and BET, EDS scanning electron microscopy, diffraction analysis of X-rays and FT-IR. A procedure was performed to obtain the ideal conditions of the fluoride adsorption process with AA- $ZnCl_2$ , using a Central Compound Design for two factors (pH and adsorbent dosage) with response surface methodology. Kinetic and isothermal adsorption tests of fluoride were carried out for AACP and AA- $ZnCl_2$ , and the optimum adsorbent conditions proposed for adsorption of groundwater fluoride were obtained. In the preliminary tests AACP it presented fluoride removal efficiencies of 65.4 and 66% for synthetic solutions, and only 38.6% for groundwater. The adsorbent presented the best percentage of removal for both synthetic solutions ( $> 98\%$ ) and groundwater (55.4%). The analysis of the residual concentrations of fluoride, chloride, nitrate, sulfate and phosphate obtained for the synthetic solution of fluoride showed that these parameters meet the maximum permitted value stipulated by the Brazilian standard regulation of potability (Portaria de Consolida o n  5/2017). The results of the procedure to obtain the ideal conditions of the fluoride adsorption process showed that the two variables, pH and adsorbent dosage, and their interactions on the adsorption capacity are significant at the level of significance adopted. The AA- $ZnCl_2$  exhibited fluoride adsorption property in the pH range of 4 to 10, and the dosage defined as the ideal for the following experiments was  $3 \text{ g L}^{-1}$ . The results of adsorption kinetics tests showed that AA- $ZnCl_2$  presented an extremely fast and efficient adsorption. For an initial fluoride concentration of  $5 \text{ mg L}^{-1}$ , a removal efficiency of 97.4% was achieved with only 5 minutes of contact time, and a fluoride residual of only  $0.133 \text{ mg L}^{-1}$  was obtained. The kinetic model of pseudo-second order was the one that most adequately described the kinetics of fluoride adsorption, presenting values of  $R^2 \geq 0.99$ . The results of the fluoride adsorption isotherms tests indicated that the Freundlich isotherm model fitted better to the experimental data than the Langmuir isotherm model. After the tests to obtain the optimum adsorbent conditions for adsorption of groundwater

fluoride, it is concluded that the ideal dosage, sufficient to reduce the fluoride concentration to the limit established by Annex XX of “Portaria de Consolidação nº 5/2017”, was that of 5 g L<sup>-1</sup>. The results showed that the adsorption with ZnCl<sub>2</sub>-modified activated alumina via ultrasonic assisted synthesis is efficient for the groundwater defluorination for human supply.

**Keywords:** Síntese assistida por ultrassom. Desfluoretação. Águas subterrâneas. Cloreto de zinco. Íons fluoreto.

---

<sup>1</sup>Department of Chemical Engineering - Federal University of Rio Grande do Sul

## LISTAS DE FIGURAS

Figura 1 – Distribuição global da fluorose dentária e esquelética.....	23
Figura 2 – Possíveis comportamentos das isotermas de adsorção .....	71
Figura 3 – Municípios da quarta colônia de imigração italiana do Rio Grande do Sul .....	140
Figura 4 – Diagrama esquemático de uma unidade de HPLC.....	144
Figura 5 – Cromatógrafo 930 Compact IC Flex da Metrohm utilizado na determinação da concentração de íons fluoreto .....	145
Figura 6 – Isotermas de adsorção/dessorção do gás N <sub>2</sub> obtidas por porosimetria de N <sub>2</sub> da AACCP e da AA-ZnCl <sub>2</sub> .....	166
Figura 7 – Ponto de carga zero da alumina ativada comercial em pó sem modificação química e da alumina ativada modificada com ZnCl <sub>2</sub> .....	167
Figura 8 – Micrografia eletrônica de varredura da alumina ativada modificada com ZnCl <sub>2</sub> .....	169
Figura 9 – EDS da alumina ativada modificada com ZnCl <sub>2</sub> .....	170
Figura 10 – Difratoograma das amostras de alumina AACCP e AA-ZnCl <sub>2</sub> .....	171
Figura 11 – Espectro de FT-IR das amostras de alumina AACCP (a) e AA-ZnCl <sub>2</sub> (b).....	172
Figura 12 – Gráfico de Pareto para a adsorção do íon fluoreto.....	175
Figura 13 – Superfície de resposta para a adsorção do íon fluoreto.....	180
Figura 14 – Remoção (%) de F <sup>-</sup> da AACCP e da AA-ZnCl <sub>2</sub> para diferentes C <sub>0</sub> .....	181
Figura 15 – Estudo das isotermas de Langmuir e Freundlich para a AACCP e a AA-ZnCl <sub>2</sub> ..	187

## LISTAS DE TABELAS

Tabela 1 – Capacidade de adsorção ( $q_e$ ) em $\text{mg g}^{-1}$ obtida em estudos de remoção de $\text{F}^-$ por adsorção .....	33
Tabela 2 – Área de superfície específica ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ), Volume dos poros ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ) e Diâmetro dos poros (nm ou Å) de adsorventes estudados para a remoção de $\text{F}^-$ .....	38
Tabela 3 – Adsorventes e intervalos de temperatura estudados em processos exotérmicos de remoção de $\text{F}^-$ por adsorção.....	42
Tabela 4 – Adsorventes e intervalos de temperatura estudados em processos endotérmico de remoção de $\text{F}^-$ por adsorção.....	44
Tabela 5 – Valores de $\text{pH}_{\text{PZC}}$ e do pH de maior eficiência citados em estudos de remoção de $\text{F}^-$ .....	46
Tabela 6 – Massa ( $\text{g L}^{-1}$ ), $q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e $R\%$ de estudos de remoção de $\text{F}^-$ por adsorção.....	64
Tabela 7 – Íons coexistentes com maior e menor interferência na adsorção de $\text{F}^-$ .....	69
Tabela 8 – Valores de $q_{\text{max}}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ ), $C_o$ inicial ( $\text{mg L}^{-1}$ ), $K_L$ ( $\text{L mg}^{-1}$ ), $R_L$ , $R^2$ , pH e temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) encontrados na literatura de remoção de $\text{F}^-$ .....	74
Tabela 9 – Valores de $K_F$ , $C_o$ ( $\text{mg L}^{-1}$ ), $n_F$ , $R^2$ , pH, temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) encontrados na literatura de remoção de $\text{F}^-$ .....	82
Tabela 10 – Valores de $q_{e \text{ cal}}$ , $q_{e \text{ exp}}$ , $k_1$ e $R^2$ encontrados na literatura de remoção de $\text{F}^-$ .....	90
Tabela 11 – Valores de $q_{e \text{ cal}}$ , $q_{e \text{ exp}}$ , $k_2$ e $R^2$ encontrados na literatura de remoção de $\text{F}^-$ .....	92
Tabela 12 – Adsorventes utilizados em trabalhos recentes sobre remoção de $\text{F}^-$ por adsorção .....	96
Tabela 13 – Comparativo do custo de adsorventes tradicionais e compósitos poliméricos.....	99
Tabela 14 – Níveis e fatores do planejamento experimental.....	149
Tabela 15 – Materiais adsorventes utilizados e remoção percentual de $\text{F}^-$ obtida nos ensaios preliminares .....	154
Tabela 16 – Remoção da solução sintética de $\text{F}^-$ com os diferentes processos de síntese de adsorvente assistida por ultrassom.....	157
Tabela 17 – Comparação das eficiências de remoção obtidas sem o processo de ultrassom e com o processo de ultrassom .....	159
Tabela 18 – Concentrações residuais de fluoreto, cloreto, nitrato, sulfato e fosfato, pH final e $R\%$ .....	160
Tabela 19 – Principais características químicas da água subterrânea utilizada.....	162

Tabela 20 – Concentrações residuais de fluoreto, cloreto, nitrato, sulfato e fosfato, pH final, R% e $q_e$ .....	162
Tabela 21 – Área de superfície específica, volume e tamanho de poros das aluminas .....	163
Tabela 22 – ANOVA do modelo polinomial para a adsorção do íon fluoreto .....	174
Tabela 23 – Resultados de capacidade de adsorção do íon fluoreto pela AA-ZnCl <sub>2</sub> .....	176
Tabela 24 – Parâmetros dos modelos cinéticos de pseudo primeira-ordem e de pseudo segunda-ordem para a AACP e a AA-ZnCl <sub>2</sub> .....	184
Tabela 25 – Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich obtidos para a AACP e a AA-ZnCl <sub>2</sub> .....	188
Tabela 26 – Concentrações residuais de fluoreto, cloreto, nitrato, sulfato e fosfato, pH final e a remoção % de F <sup>-</sup> .....	192
Tabela 27 – Resultado dos ensaios de adsorção/dessorção .....	193

## LISTAS DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA	Alumina ativada
AAA	Adsorvente à base de alumina ativada por ácido
AAA	Adsorvente à base de alumina por ativação ácida em $H_2SO_4$
AA-CaCl <sub>2</sub>	Alumina ativada modificada com cloreto de cálcio dihidratado
AACP	Alumina ativada comercial em pó sem modificação química
AA-La	Adsorvente à base de alumina ativada modificada com nitrato de lantânio
AA-ZnCl <sub>2</sub>	Alumina ativada modificada com cloreto de zinco anidro
AC-Mg	Adsorvente à base de magnésio (Mg) impregnado em carvão ativado em pó (AC)
AC-Mg-Mn-Zr	Adsorvente à base de magnésio (Mg), manganês (Mn) e zircônio (Zr) impregnados em carvão ativado em pó (AC) via síntese assistida por ultrassom
ACMN	Adsorvente à base de nanopartículas magnéticas de pseudoboemita e shell quitosana
AC-Mn	Adsorvente à base de manganês (Mn) impregnado em carvão ativado em pó (AC)
AC-Zr	Adsorvente à base de zircônio (Zr) impregnado em carvão ativado em pó (AC)
AFAN	Adsorvente à base de alginato carregado com Fe-Al-Ni
AICFA	Adsorvente à base de cinzas de fibra de coco impregnadas com hidróxido de alumínio
Al(OH) <sub>3</sub>	Hidróxido de alumínio
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de alumínio
AlFu MOF	Adsorvente metal-orgânico fumarato de alumínio
AlFu MOF	Adsorvente à base de fumarato de alumínio
AOAC	AOAC International
ASTM	ASTM International - Standards Worldwide
BPD-1	Adsorvente à base de pó de casca de banana sem tratamento
BPD-2	Adsorvente à base de pó de casca de banana tratado termicamente
BPD-2	Adsorvente à base de pó de casca de banana revestido com cálcio
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ,	Carbonato
Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (F, Cl, OH)	Apatita
Ca-Al-La	Adsorvente à base de nitratos de cálcio, alumínio e lantânio
CaF <sub>2</sub>	Fluorita

## LISTAS DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CaF <sub>2</sub>	Fluoreto de cálcio
CaO	Óxido de cálcio
DCCR	Delineamento Composto Central
C <sub>e</sub>	Concentração residual de F <sup>-</sup> no estado de equilíbrio (mg L <sup>-1</sup> )
CeO <sub>2</sub>	Óxido de cério
chá-Al	Adsorvente à base de nanopartículas de óxido de alumínio
chá-PAM-Al	Adsorvente à base de resíduos de chá como meio de suporte nanopartículas de óxido de alumínio hidratado e poliacrilamida aniônica
Cl <sup>-</sup>	Cloreto
CMC-Z	Adsorvente à base de zircônio (IV) imobilizado em carboximetilcelulose de sódio
C <sub>o</sub>	Concentração inicial de fluoreto (mg L <sup>-1</sup> )
CSBC	Adsorvente à base de biocarbono da palha de milho
D201	Trocador aniônico comercial de poliestireno
DRX	Difratômetro de raios-X
DTAB	Dodecyltrimethylammonium bromide
E%	Erro percentual
ED	Eletrodiálise
EDS	Espectroscopia de raios X por Dispersão em Energia
F	Teste F de Fischer
F <sup>-</sup>	Íon fluoreto
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Adsorvente à base de nanopartículas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> e Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dopadas com sulfato
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /quitosana/Al(OH) <sub>3</sub>	Adsorvente à base de esferas magnéticas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /quitosana/Al(OH) <sub>3</sub>
Fe-Ag MBON	Adsorvente composto à base de óxido de ferro e prata
FT-IR	Espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier
GL ou df	Graus de liberdade
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Bicarbonato
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peróxido de hidrogênio
HAO	Adsorvente à base de hidróxido de alumínio e oxalato
HCZMO	Adsorvente à base de óxido misto composto por Ce (IV) hidratado + Zr (IV)
HF	Ácido fluorídrico
HFO	Óxido férrico hidratado

## LISTAS DE ABREVIATURAS E SIGLAS

HHS	United States Department of Health and Human Service
HPA	Adsorvente à base de hidroxiapatita
HPLC	High performance liquid chromatography
IC	Ion chromatography
Índice CPO-D	Número médio de dentes permanentes cariados, perdidos e obturados, aos 12 anos de idade, em determinado espaço geográfico, no ano considerado
ISE	Ion selective electrode
ISSO	International Organization for Standardization
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
$k_F$	Constante de capacidade de adsorção de Freundlich ( $\text{mg g}^{-1} \cdot (\text{L mg}^{-1})^{1/n}$ )
$\text{LaF}_3$	Fluoreto de lantânio
LALDH-201	Adsorvente à base de hidróxidos duplos lamelares e trocador aniônico D201
LDH	Hidróxidos duplos lamelares
LFBC	Adsorvente composto à base de bayerita e ferridrita
LFBC	Adsorvente à base de bayerita e ferridrita
Li/Al-LDHs	Adsorvente à base de hidróxidos duplos lamelares dopados com La
MA	Alumina mesoporosa
MCH-La	Adsorvente à base de hidrogel catiônico magnético carregado com lantânio
MCLB	Adsorvente à base de esferas de quitosana magnética modificadas com $\text{La}^{3+}$
MCLRB	Adsorvente à base de esferas de quitosana magnética modificadas com terras raras misturadas
MCSBC	Adsorvente à base de biocarbono da palha de milho com remoção magnética
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Mg-Al-LDH	Adsorvente composto por Mg, Al, hidróxidos duplos lamelares e alginato
$\text{NO}_3^-$	Nitrato
N	
$\text{Na}_3\text{AlF}_6$	Criolita
NC	Organic mattererich natural clay
NEERI	National Environmental Engineering Research Institute



## LISTAS DE ABREVIATURAS E SIGLAS

NF	Nanofiltração
$\text{OH}^-$	Íon hidroxila
OI	Osmose Inversa
$\text{PO}_4^{3-}$	Fosfato
p	p-valor
PFAN	Adsorvente à base de pectina modificada com Fe-Al-Ni
$\text{pH}_{\text{PZC}}$	Ponto de carga zero
PSM	Processos de separação por membranas
PVA	Álcool Polivinílico
$q_{\text{cal}}$	Capacidade de adsorção calculada ( $\text{mg g}^{-1}$ )
$q_e$	Capacidade de adsorção do adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ )
$q_{e \text{ cal}}$	Capacidade de adsorção calculada ( $\text{mg g}^{-1}$ )
$q_{e \text{ exp}}$	Capacidade de adsorção obtida experimentalmente ( $\text{mg g}^{-1}$ )
QM ou MS	Quadrado médio
$q_{\text{max}}$	Capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ )
$R^2$	Coefficiente de determinação
$\text{SO}_4^{2-}$	Sulfato
s	Desvio-padrão amostral
SHAP	Adsorvente à base de hidroxiapatita dopada com sulfato
SPADNS	Sodium-2-(p-Sulfophenylazo)-1,8-dihydroxynaphthalene3,6-disulfonate-Zirconium
SQ ou SS	Soma dos quadrados
TDS	Total dissolved solids
$\text{TiO}_2$	Dióxido de titânio
TISAB	Total ionic strength adjustment buffer
$\text{UiO-66-NH}_2$	Adsorvente à base de $\text{UiO-66-NH}_2$
US EPA	United States Environmental Protection Agency
VMP	Valor Máximo Permitido
WHO	World Health Organization
X-B	Adsorvente à base de xerogéis de sílica
X-LaCl e X-LaCl-M	Adsorventes à base de xerogéis de sílica, dopados com $\text{LaCl}_3$ e secos a diferentes temperaturas
X-LaO	Adsorvente à base de xerogéis de sílica dopados com $\text{La}_2\text{O}_3$
Zr-PAM/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$	Adsorvente à base de nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ encapsuladas em uma rede de Zr (IV) e poliácridamida

## SUMÁRIO

1	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	16
2	<b>OBJETIVOS</b> .....	19
2.1	OBJETIVO GERAL.....	19
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	19
3	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	20
3.1	A CONTAMINAÇÃO POR FLUORETO, SUAS CONSEQUÊNCIAS E LIMITES PERMITIDOS.....	20
3.1.1	<b>Causas da contaminação</b> .....	20
3.1.2	<b>Efeitos do fluoreto à saúde humana</b> .....	22
3.2	REMOÇÃO DE FLUORETO DA ÁGUA DE ABASTECIMENTO HUMANO....	25
3.2.1	<b>Processos de coagulação-precipitação</b> .....	26
3.2.2	<b>Processos de separação por membranas</b> .....	28
3.2.3	<b>O processo de adsorção para desfluoretação</b> .....	29
3.3	ESTUDO DA ADSORÇÃO EM BATELADA.....	32
3.3.1	<b>Capacidade de adsorção de fluoreto</b> .....	32
3.3.2	<b>A área de superfície específica e o tamanho das partículas do adsorvente</b> .....	37
3.3.3	<b>A influência da temperatura na adsorção de F<sup>-</sup></b> .....	42
3.3.4	<b>A influência do pH na adsorção de F<sup>-</sup></b> .....	44
3.3.5	<b>O efeito da massa de adsorvente na remoção de F<sup>-</sup></b> .....	63
3.3.6	<b>O efeito dos íons coexistentes na remoção de F<sup>-</sup></b> .....	69
3.3.7	<b>Modelagem do equilíbrio do processo de adsorção</b> .....	71
3.3.8	<b>Modelagem cinética do processo de adsorção</b> .....	88
3.3.9	<b>O papel da ultrasonicação na síntese de adsorventes</b> .....	94
3.4	ADSORVENTES UTILIZADOS NA DESFLUORETAÇÃO.....	95
3.4.1	<b>A alumina ativada</b> .....	99
3.4.2	<b>Os óxidos de ferro e alumínio</b> .....	107
3.4.3	<b>Óxidos de zircônio e lantânio</b> .....	115
3.4.4	<b>Adsorventes naturais ou de resíduos</b> .....	123
3.4.5	<b>Hidróxidos duplos lamelares</b> .....	129
3.4.6	<b>Nanotubos de carbono</b> .....	131
3.4.7	<b>Estruturas metal-orgânica</b> .....	133
3.4.8	<b>Hidroxiapatita</b> .....	134
3.4.9	<b>Dióxido de titânio</b> .....	136
3.4.10	<b>Magnésio e Cério</b> .....	137
3.4.11	<b>Materiais argilosos</b> .....	138
4	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	139
4.1	ESTRUTURA FÍSICA E ENSAIOS PRELIMINARES DE ADSORÇÃO DE FLUORETO.....	139
4.1.1	<b>Estrutura física</b> .....	139
4.1.2	<b>Definição do ponto de captação de água subterrânea</b> .....	140
4.1.3	<b>Ensaio preliminares de adsorção de fluoreto</b> .....	141
4.1.4	<b>Preparo das soluções padrão de fluoreto</b> .....	142
4.1.5	<b>Condições experimentais dos ensaios preliminares</b> .....	143
4.1.6	<b>Determinação da concentração íons fluoreto</b> .....	143
4.2	SÍNTESE ASSISTIDA POR ULTRASSOM DO ADSORVENTE.....	146
4.2.1	<b>Condições experimentais dos novos ensaios</b> .....	146
4.3	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES.....	147

4.4	ENSAIOS DE ADSORÇÃO.....	148
4.4.1	<b>Determinação das melhores condições do processo de adsorção</b> .....	148
4.4.2	<b>Cinética de adsorção</b> .....	150
4.4.3	<b>Experimento de isoterma de adsorção</b> .....	150
4.4.4	<b>Desempenho estatístico dos modelos cinéticos e de isoterma</b> .....	151
4.5	MELHORES CONDIÇÕES DO ADSORVENTE PROPOSTO PARA ADSORÇÃO DE F <sup>-</sup> DA ÁGUA SUBTERRÂNEA.....	152
5	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	154
5.1	ENSAIOS PRELIMINARES DOS ADSORVENTES COMERCIAIS E ALTERNATIVOS IN NATURA E MODIFICADOS QUIMICAMENTE .....	154
5.2	SÍNTESE ASSISTIDA POR ULTRASSOM DO ADSORVENTE .....	156
5.2.1	<b>Aplicação em solução sintética de fluoreto</b> .....	157
5.2.2	<b>Análise das concentrações residuais de cloreto, nitrato e sulfato</b> .....	160
5.2.3	<b>Resultado preliminar do adsorvente proposto para água subterrânea</b> .....	161
5.3	CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES.....	163
5.3.1	<b>Porosimetria por adsorção de N<sub>2</sub></b> .....	163
5.3.2	<b>Ponto de carga zero (pH<sub>pzc</sub>)</b> .....	167
5.3.3	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada com a Espectroscopia de Dispersão em Energia (MEV-EDS)</b> .....	168
5.3.4	<b>Análise de difração de raios-X (DRX)</b> .....	171
5.3.5	<b>Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)</b> .....	172
5.4	DETERMINAÇÃO DAS MELHORES CONDIÇÕES DO PROCESSO DE ADSORÇÃO PARA ALUMINA ATIVADA MODIFICADA COM ZnCl <sub>2</sub> .....	174
5.5	RESULTADOS DOS ENSAIOS DE CINÉTICA E DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE FLUORETO.....	181
5.5.1	<b>Cinética de adsorção de fluoreto</b> .....	181
5.5.2	<b>Ensaio de isoterma de adsorção de fluoreto</b> .....	187
5.6	RESULTADO DA DETERMINAÇÃO DAS MELHORES CONDIÇÕES DO ADSORVENTE PROPOSTO PARA ADSORÇÃO DE F <sup>-</sup> DA ÁGUA SUBTERRÂNEA.....	191
5.6.1	<b>Obtenção das melhores condições de massa</b> .....	191
5.6.2	<b>Experimentos de dessorção</b> .....	193
5.6.3	<b>Alumínio e zinco residuais</b> .....	194
6	CONCLUSÃO .....	196
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	202
	<b>ANEXO A</b> .....	217
	<b>ANEXO B</b> .....	219
	<b>ANEXO C</b> .....	221

## 1 INTRODUÇÃO

A poluição da água é um grande problema nos países em desenvolvimento, especialmente em regiões onde há dependência das águas subterrâneas como fonte de abastecimento (CRAIG et al., 2015; SURIYARAJ; SELVAKUMAR, 2016). A disponibilidade de água potável está diminuindo gradualmente devido à deposição de resíduos orgânicos e inorgânicos no ambiente aquático. Quase 40% da população mundial enfrenta escassez quantitativa de água. Além disso, a qualidade da água em rios e lençóis freáticos tem sido afetada pela poluição devido aos resíduos e contaminantes provenientes de cidades, indústrias e da agricultura (SURIYARAJ; SELVAKUMAR, 2016).

Segundo Ahamad et al. (2018) a água subterrânea é a principal fonte de água potável para o consumo doméstico de pessoas que vivem em áreas rurais e semiurbanas na maior parte do mundo. Os mananciais subterrâneos constituem-se em fontes de água de boa qualidade em áreas urbanas, bem como áreas rurais, porque são relativamente isentos de contaminantes orgânicos (AHAMAD et al., 2018; BHAUMIK; MONDAL, 2014; NASR et al., 2013). No entanto, as características químicas das águas subterrâneas desempenham um papel importante ao determinar se estas estão disponíveis para utilização (KARMAKAR et al., 2016; TOMAR; KUMAR, 2013). A presença de certos íons inorgânicos, em baixas ou altas concentrações, nas águas subterrâneas torna-a imprópria para consumo (AHAMAD et al., 2018). Assim, o excesso desses íons deve ser removido. Esses constituintes, que podem estar presentes naturalmente ou contaminando as fontes de água devido à atividade antrópica, têm se tornado um grande problema de saúde pública (EMAMJOMEH; SIVAKUMAR; VARYANI, 2011; MONDAL; BHAUMIK; DATTA, 2015; SURIYARAJ; SELVAKUMAR, 2016). Fluoreto, arsênio e nitrato são os principais contaminantes da água potável que causam problemas de saúde, mas o poluente mais preocupante é o fluoreto (BHATNAGAR; KUMAR; SILLANPÄÄ, 2011; DAYANANDA et al., 2014; SAMARGHANDI et al., 2015; TOMAR; KUMAR, 2013; WHO, 2011). O íon fluoreto ( $F^-$ ) é a forma estável do flúor encontrada no meio ambiente e que se combina com outros elementos (BASU et al., 2013; MILLAR et al., 2017; VITHANAGE; BHATTACHARYA, 2015), sendo o 13º elemento mais abundante na crosta da Terra. (BASU et al., 2013). O termo fluoreto é usado para todas as formas do elemento quando não há a necessidade de diferenciação entre a forma iônica e molecular ou gasosa e particulada (KATSUÓKA, 1996). O fluoreto é encontrado em todas as águas naturais em alguma concentração (BASU et al., 2013; MILLAR et al., 2017), entretanto, sendo um dos

contaminantes mais abundantes na água (RAGHAV; KUMAR, 2019) é mais comumente encontrado nas águas subterrâneas (JIN et al., 2016).

A saúde humana pode ser afetada pela presença insuficiente ou excessiva de fluoreto. A cárie dentária pode se desenvolver em concentrações entre 0 e 0,5 mg L<sup>-1</sup>, enquanto a fluorose dentária pode aparecer em concentrações entre 1,5 e 4 mg L<sup>-1</sup>. Além disso há um aumento do risco de fluorose esquelética, paralisia, incapacidade ou até morte para maiores concentrações de fluoreto (HERNÁNDEZ-CAMPOS et al., 2018). Segundo Craig et al. (2015) a maioria dos problemas de saúde relacionados ao fluoreto ocorre em comunidades pobres do mundo em desenvolvimento, onde as concentrações de F<sup>-</sup> nas águas subterrâneas são altas e as fontes primárias de água potável são provenientes de poços perfurados a mão ou de poços artesianos. O fluoreto é classificado pela Organização Mundial de Saúde (WHO) como um contaminante químico natural capaz de causar graves efeitos adversos na saúde dos seres humanos e animais quando a sua concentração excede os limites permitidos. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA, sigla em inglês) e o Conselho Alemão de Pesquisa classificam o íon fluoreto como um poluente prioritário (SINGH; SINGH; SINGH, 2014), isso significa que o F<sup>-</sup> é uma substância química que representa risco à saúde. Ele é considerado uma toxina cumulativa (ANSARI et al., 2011; BHAUMIK; MONDAL, 2014) e um dos mais sérios limitadores para utilização da água (EMAMJOMEH; SIVAKUMAR; VARYANI, 2011).

A contaminação da água potável por fluoreto é um problema generalizado, que pode ser visto em todo o mundo (DEHGHANI et al., 2016; DENG et al., 2016; DONG; WANG, 2016; GOGOI et al., 2015; NUR et al., 2014; PRASAD; AMIN; SELVARAJ, 2014; SINGH; SINGH; SINGH, 2014; VITHANAGE; BHATTACHARYA, 2015), e as várias doenças e efeitos nocivos causados pela água contaminada com F<sup>-</sup> têm sido motivo de grande preocupação para a sociedade (MULLICK; NEOGI, 2019; SURIYARAJ; SELVAKUMAR, 2016). A concentração de F<sup>-</sup> nas águas subterrâneas é muitas vezes superior ao limite máximo de 1,5 mg L<sup>-1</sup> estabelecido pela WHO. Em algumas aldeias da China ela excede 8 mg L<sup>-1</sup>, e em algumas áreas da Índia, chega a 30 mg L<sup>-1</sup> (LI et al., 2018). Há mais relatos na literatura de que em alguns países a concentração de F<sup>-</sup> na água potável pode ser maior que 30-35 mg L<sup>-1</sup> (AZARI et al., 2015; CHEN et al., 2016; CHENG et al., 2014; DAYANANDA et al., 2014; EMAMJOMEH; SIVAKUMAR; VARYANI, 2011, KUMARI; BEHERA; MEIKAP, 2019). Diversos estudos descrevem a ocorrência de concentrações elevadas de F<sup>-</sup> na água potável, notadamente em países da América, África e da Ásia (DEHGHANI et al., 2016; LIANG et al., 2018; MOHAPATRA et al., 2009). Assim, é evidente que a presença de F<sup>-</sup> na água de abastecimento ainda é um problema a ser resolvido em muitos países ao redor do mundo

(MONDAL; BHAUMIK; DATTA, 2015). E como argumentam Cai et al. (2016), a descontaminação da água com fluoreto ainda é uma tarefa desafiadora e de preocupação global.

De acordo com a literatura, estima-se que entre 200-260 milhões de pessoas em todo o mundo consomem água com concentrações de  $F^-$  que excedem a orientação da Organização Mundial de Saúde de  $1,5 \text{ mg L}^{-1}$  (AZARI et al., 2015; BHATNAGAR; KUMAR; SILLANPÄÄ, 2011; CHAI et al., 2013; JIN et al., 2016; TANG; ZHANG, 2016; YE et al., 2018). A maioria dessas pessoas vive em países tropicais, onde o problema é agravado pela necessidade de beber mais água por causa do calor (MOHAPATRA et al., 2009). A China e a Índia são os dois países mais afetados, com aproximadamente 35 e 26 milhões de pessoas, respectivamente, sob risco do fluoreto (JADHAV et al., 2015). Por esse motivo, a água potável está fora do alcance das pessoas abaixo da linha da pobreza e não tem outra alternativa senão usar a água contaminada com  $F^-$  (RAGHAV; KUMAR, 2019).

Diante disso algum tipo de tratamento especial deve ser empregado para remoção do excesso desse íon (BARATHI; KUMAR; RAJESH, 2014; BHAUMIK; MONDAL, 2014; TOMAR; KUMAR, 2013; TOMAR; PRASAD; KUMAR, 2013). Sob estas circunstâncias são necessárias pesquisas para identificar uma metodologia para a remoção de  $F^-$  que seja ao mesmo tempo, eficiente, sustentável e capaz de reduzir os seus níveis a limites aceitáveis (ALI; ALOTHMAN; SANAGI, 2015; AZARI et al., 2015; BARATHI; KUMAR; RAJESH, 2014).

A adsorção é um meio de separação de misturas que tem passado por um grande desenvolvimento, sendo frequentemente recomendada como um método simples e de baixo custo para remover o excesso de fluoreto da água potável (BHATNAGAR; KUMAR; SILLANPÄÄ, 2011; MOHAPATRA et al., 2009; RAGHAV; KUMAR, 2019), sendo econômico, é muito pesquisado para a remoção de  $F^-$ . Isto é particularmente importante em regiões pobres do mundo onde instalações avançadas de tratamento de água não são uma opção (CRAIG; STILLINGS; DECKER, 2017). No entanto, para ser desenvolvido em escala comercial o processo exige um adsorvente que seja adequado em termos de disponibilidade, quantidade e custos econômico e ambiental. Nessa perspectiva, é fundamental a pesquisa para a busca de novos adsorventes e otimização das condições de separação. Com isso busca-se também o atendimento de princípios básicos da Lei nº 11.445, de 5 de janeiro de 2007, como a adoção de métodos, técnicas e processos que considerem as peculiaridades locais e regionais e a eficiência e sustentabilidade econômica (BRASIL, 2007).

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O presente estudo teve como objetivo principal a aplicação da adsorção para a desfluoretação de água subterrânea para abastecimento humano no Estado do Rio Grande do Sul.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para alcançar o objetivo geral foram propostos os seguintes objetivos específicos:

- Avaliar a eficiência de diferentes adsorventes comerciais e biossorventes para a remoção de fluoreto.
- Realizar a caracterização do(s) adsorventes que possam ser utilizados na desfluoretação da água para consumo humano.
- Estudar o processo de cinética e de equilíbrio de adsorção de fluoreto pelo(s) adsorvente(s) sintetizado(s).
- Obter as melhores condições dos parâmetros da adsorção para a utilização do(s) adsorvente(s) na desfluoretação de água subterrânea no Estado do Rio Grande do Sul.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste tópico serão apresentadas as informações consideradas de maior relevância relacionadas a presença de fluoreto na água de abastecimento, e que foram utilizadas para o desenvolvimento da presente tese de doutorado, com enfoque para o estado da arte do processo de adsorção.

#### 3.1 A CONTAMINAÇÃO POR FLUORETO, SUAS CONSEQUÊNCIAS E LIMITES PERMITIDOS

O fluoreto é um elemento que está comumente presente nas águas naturais superficiais ou subterrâneas, seja quando as condições naturais favorecem a sua dissolução, seja quando efluentes industriais forem lançados nos corpos hídricos, assim trata-se de uma toxina cumulativa e é um dos mais sérios limitadores a utilização da água potável.

##### 3.1.1 Causas da contaminação

A contaminação das águas superficiais e subterrâneas por fluoreto é reconhecida como um problema grave (AZARI et al., 2015), ocorrendo através de duas maneiras diferentes, via processos naturais ou devido à atividade antrópica, com o lançamento de despejos industriais contendo  $F^-$ .

As águas superficiais não poluídas geralmente contêm baixas concentrações de fluoreto, mas as concentrações nas águas subterrâneas podem ser mais altas em algumas áreas (MILLAR et al., 2017). A concentração natural de fluoreto nas águas subterrâneas depende das características geológicas, como a natureza dos vários tipos de rochas, à atividade vulcânica e a ocorrência dos minerais que contém  $F^-$  (AHAMAD et al., 2018; MULLICK; NEOGI, 2019). Mas, também depende de outros fatores, como: as características químicas e físicas do aquífero, a porosidade e acidez do solo, a temperatura, a ação de outros elementos químicos, e a profundidade dos poços (EMAMJOMEH; SIVAKUMAR; VARYANI, 2011; TAHAIKT et al., 2008). A desagregação química de minerais que contém  $F^-$  é uma das razões para a sua presença nas águas subterrâneas (BARATHI; KUMAR; RAJESH, 2014), pois diferentes minerais são fontes geológicas naturais de  $F^-$  que pode ser lançado nessas águas (AZARI et al., 2015; SUN et al., 2011). O  $F^-$  é um íon fortemente eletronegativo que é comumente encontrada em combinação com compostos de cálcio ou de sódio que ocorrem naturalmente no solo e na água



(MULLICK; NEOGI, 2019; PRASAD; AMIN; SELVARAJ, 2014). Por esse motivo, o fluoreto é um dos elementos mais reativos e oxidativos encontrados na natureza (MULLICK; NEOGI, 2019). A fluorita  $[CaF_2]$ , a apatita  $[Ca_5(PO_4)_3(F, Cl, OH)]$  e a criolita  $[Na_3AlF_6]$  são os principais minerais responsáveis pela contaminação das águas subterrâneas com  $F^-$  (BHAUMIK; MONDAL, 2014; HERNÁNDEZ-CAMPOS et al., 2018; MOBARAK et al., 2018; MOHAN; KUMAR; SRIVASTAVA, 2014; MUKHERJEE et al., 2017; PATEL et al., 2014; YE et al., 2018). Além disso, silicatos hidratados como biotita a  $[K(Mg,Fe)_3(AlSi_3O_{10})(F,OH)_2]$ , a muscovita  $[KAl_2(AlSi_3O_{10})(F,OH)_2]$ , a hornblenda  $[(Ca,Na)_{2-3}(Mg,Fe,Al)_5(Al,Si)_8O_{22}(OH,F)_2]$  e a turmalina  $[Na(Mg,Fe,Li,Mn,Al)_3Al_6(BO_3)_3Si_6O_{18}(OH,F)_4]$  podem conter quantidades significativas de  $F^-$  na sua estrutura cristalina (MOHAPATRA et al., 2009; PATEL et al., 2014).

O intemperismo, a dissolução das rochas e outros processos pedogênicos podem liberar o  $F^-$  nas águas subterrâneas e superficiais (PATEL et al., 2014; VITHANAGE; BHATTACHARYA, 2015), mas a solubilidade do  $F^-$  é baixa e sua velocidade de dissolução é lenta em condições normais de temperatura e pressão (MOHAPATRA et al., 2009; PATEL et al., 2014). Assim, o enriquecimento das águas subterrâneas por  $F^-$  é geralmente atribuído à uma prolongada interação água-rocha (PATEL et al., 2014), porém o  $F^-$  pode ser lixiviado devido à erosão pela água da chuva, levando a contaminação natural das águas subterrâneas e superficiais (BHAUMIK; MONDAL, 2014; SINGH; SINGH; SINGH, 2014; SUN et al., 2011). Essa mobilidade do  $F^-$  é a causa da maioria dos problemas ambientais relacionados com a sua presença em condições naturais (VITHANAGE; BHATTACHARYA, 2015).

Shen e Schäfer (2015) observaram que altos níveis de  $F^-$  foram detectados em águas naturais caracterizadas por elevada força iônica, alto teor de carbono inorgânico e, em algumas ocasiões, concentrações de carbono orgânico total mais elevadas. Segundo Wen et al. (2013), regiões semiáridas ou áridas favorecem as altas concentrações de  $F^-$  nas suas águas subterrâneas. Além disso, condições geotérmicas propiciam a dissolução de minerais ricos em  $F^-$  e sua adição nas águas subterrâneas. Sendo assim, a contaminação natural da água por  $F^-$  é problema de saúde, especialmente nessas regiões, onde a geologia fornece fontes de íons  $F^-$  e paralelamente a isso as pessoas bebem mais água (ANSARI et al., 2011; TCHOMGUI-KAMGA et al., 2010).

Enquanto, a contaminação das águas superficiais por esse íon ocorre em função da utilização do flúor em processos industriais, como na produção do alumínio e do aço, no acabamento e galvanoplastia de metais, na fabricação de vidro e cerâmica, na fabricação de semicondutores, em centrais termelétricas a carvão, plantas de extração de berílio e no

beneficiamento e utilização de fertilizantes, e posterior lançamento dos efluentes gerados nesses processos. Esse flúor é em seguida introduzido no ambiente aquático na forma de  $F^-$  (AZARI et al., 2015; DEHGHANI et al., 2016; HU et al., 2018; KARMAKAR et al., 2016; MOBARAK et al., 2018; MULLICK; NEOGI, 2019; WU et al., 2016). Esse é um problema que vem despertando sérias preocupações entre o público e pesquisadores, principalmente porque esses efluentes industriais possuem concentrações de  $F^-$  muito superiores às das águas naturais (BHATNAGAR; KUMAR; SILLANPÄÄ, 2011). Mullick e Neogi (2019) citam que estas indústrias descarregam efluentes com concentração típica de fluoreto na faixa de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  a  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ .

### 3.1.2 Efeitos do fluoreto à saúde humana

O fluoreto é um elemento necessário para os seres humanos e animais, que pode ser benéfico ou prejudicial para a saúde de acordo com a sua concentração na água potável que é a sua fonte primária de ingestão (HERNÁNDEZ-CAMPOS et al., 2018; HU et al., 2018; MOBARAK et al., 2018; MUKHERJEE et al., 2017). O  $F^-$  é reconhecido como um constituinte essencial na dieta humana (LI et al., 2018), e é considerado benéfico em níveis médios de cerca de  $0,5$  a  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$  (JIN et al., 2016; KUMARI; BEHERA; MEIKAP, 2019; LIANG et al., 2018; RAGHAV; KUMAR, 2019). A exposição a níveis adequados de  $F^-$  tem mostrado ser um dos métodos mais eficazes de controle de cáries, especialmente em crianças. Uma concentração de  $1 \text{ mg L}^{-1}$  de  $F^-$  na água potável tem sido associada à diminuição da cárie dentária (CRAIG et al., 2015), enquanto em comunidades da África e do Oriente Médio que não tem exposição adequada ao flúor para prevenção de cáries, o índice de dentes cariados, perdidos e obturados (Índice CPO-D), têm aumentando de forma constante (NAIDOO et al., 2015). Narvai, Frazão e Castellanos (1999) citam uma redução no CPO-D aos 12 anos de idade no Brasil no período de 1980-1996, que passou de 7,73 para 3,1, respectivamente, atribuindo ao aumento da cobertura de água fluoretada e a melhora na higiene dos dentes.

Apesar disso, uma ingestão excessiva de  $F^-$ , a longo prazo, pode causar a chamada fluorose dentária e a fluorose esquelética (AHAMAD et al., 2018; HERNÁNDEZ-CAMPOS et al., 2018; HU et al., 2018; JIN et al., 2016; KARMAKAR et al., 2016; KUMARI; BEHERA; MEIKAP, 2019; MULLICK; NEOGI, 2019; SURIYARAJ; SELVAKUMAR, 2016; TANG; ZHANG, 2016; WU et al., 2016; YE et al., 2018). Ahamad et al. (2018) relatam que o consumo de águas com concentrações de fluoreto acima de  $1,5 \text{ mg L}^{-1}$  estão associadas à fluorose dentária, enquanto concentrações de  $3 \text{ mg L}^{-1}$  ou superiores estão associadas à fluorose

esquelética. Para concentrações acima de  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , estão associadas à fluorose esquelética incapacitante. A fluorose esquelética afeta todas as idades e pode resultar em osteosclerose, calcificação ligamentar e tendínea e deformidade óssea (CRAIG et al., 2015). A ingestão de  $F^{-}$  em excesso também pode, em casos graves, conduzir a lesões neurológicas, Mal de Alzheimer e câncer (JIN et al., 2016; MOBARAK et al., 2018; RAGHAV; KUMAR, 2019; SURIYARAJ; SELVAKUMAR, 2016; WU et al., 2016). De acordo com Dehghani et al. (2016), existem estudos que apoiam a hipótese de que o  $F^{-}$  pode ser neurotóxico para o desenvolvimento das capacidades cognitivas de crianças. Enquanto Tomar e Kumar (2013) reportam que estudos têm demonstrado que importantes doenças renais tem uma grande inclinação com a toxicidade do  $F^{-}$ , assim uma exposição de curto prazo a doses elevadas de  $F^{-}$  pode afetar consideravelmente a função renal.

A fluorose associada a altas concentrações de  $F^{-}$  na água potável tem sido descrita em muitos estudos, principalmente em países de baixa renda. Segundo Raghav e Kumar (2019), 32 países estão enfrentando um nível endêmico de fluorose, sendo mais prevalente na Índia, China e em partes da África (ALI; ALOTHMAN; SANAGI, 2015; CRAIG et al., 2015; RAGHAV; KUMAR, 2019; VITHANAGE; BHATTACHARYA, 2015). Apesar disso, a fluorose também está presente nos Estados Unidos, Canadá, Brasil, Paquistão, Sri Lanka, Europa continental (ALI; ALOTHMAN; SANAGI, 2015) e em Gana (CRAIG et al., 2015). A Figura 1 apresenta a distribuição global da fluorose dentária e esquelética.

Figura 1 – Distribuição global da fluorose dentária e esquelética



Fonte: Adaptado de Ali, Alothman e Sanagi (2015).

Em países em desenvolvimento (como a Índia), onde a população rural corresponde a aproximadamente 68% do total, devido ao custo e à situação econômica, não é possível tratar a água de superfície. Assim, grande parte da população indiana depende unicamente de águas subterrâneas (KARMAKAR et al., 2016). Estima-se que 1 milhão de pessoas são afetadas pela fluorose na Índia, e o excesso de  $F^-$  nas águas subterrâneas é um problema grave em 17 estados do país (GOGOI et al., 2015). Segundo Raghav e Kumar (2019), a população rural é mais propensa a fluorose porque o fornecimento de água potável é uma tarefa desafiadora, que requer um grande investimento para mudanças tecnológicas, mão de obra, operação e manutenção, o que acaba aumentando o custo da água potável.

A fluorose também é uma conhecida doença endêmica de populações rurais do norte da China, resultado da exposição a concentrações elevadas de  $F^-$  em suas águas subterrâneas (WEN et al., 2013). Nesse país, pessoas dentro de uma área de 2,2 milhões de  $km^2$  sofrem de fluorose endêmica devido aos altos níveis de  $F^-$  na água de abastecimento. Além disso, 1,4 milhão de pessoas sofrem de fluorose óssea (CAI et al., 2015a; CHAI et al., 2013; WAN et al., 2015).

Shen et al. (2015) constataram a presença de concentrações excessivas de  $F^-$  na de água de localidades do norte da Tanzânia, que são utilizadas como a principal fonte para consumo humano por parte das comunidades rurais, trazendo impactos graves na saúde da população de bebês e de idosos dessa região, resultando em fluorose dentária e esquelética severas. No Vale do Rift (leste da África), mais de 80 milhões de pessoas exibem diferentes níveis de sintomas de fluorose (SHEN; SCHÄFER, 2015). Rafique et al. (2013) relatam que no Paquistão foram identificados casos de pessoas que sofrem de fluorose relacionada com o consumo de água contaminada com  $F^-$  devido à descarga industrial, demonstrando que a poluição por efluentes com altas concentrações de  $F^-$  também está se tornando um problema.

Sari et al. (2004) realizaram um estudo de revisão de literatura sobre o quadro epidemiológico da fluorose dentária no Brasil, constatando uma prevalência de fluorose entre 20 e 30% no país. Cangussu et al. (2002), ao realizarem uma revisão sobre a fluorose dentária no Brasil demonstraram que a doença representa um significativo problema de saúde pública bucal e que a sua forma mais severa normalmente ocorre em locais com alta concentração de  $F^-$  nos mananciais. Silva e Maltz (2001) realizaram estudo sobre a prevalência de fluorose em escolares de 12 anos de Porto Alegre, no Estado do Rio Grande do Sul, no período de 1998/1999, onde a prevalência de escolares com fluorose foi de 52,9%, mas com baixo grau de severidade. Rigo et al. (2010) estudaram a frequência e a severidade da fluorose dentária nos escolares de doze e de quinze a dezenove anos de idade do município de Passo Fundo (Rio

Grande do Sul) e observaram uma expressiva prevalência de fluorose dentária (32,8%), embora com um baixo grau de severidade.

Diante disso, constata-se que a principal causa da fluorose no Brasil (e no Estado do Rio Grande do Sul) está relacionada com o excesso de fluoreto nas águas subterrâneas utilizadas para abastecimento humano.

Considerando prejudicial uma concentração de  $F^-$  na água potável maior do que  $1,5 \text{ mg L}^{-1}$ , a Organização Mundial de Saúde (WHO) estabeleceu este limite máximo como recomendação de meta a ser seguida pelos países, sendo desejável uma concentração entre  $0,5$  a  $1 \text{ mg L}^{-1}$  (WHO, 2011). O Departamento de Saúde e Serviços Humanos dos Estados Unidos (HHS), está propondo definir o nível de  $0,7 \text{ mg L}^{-1}$  como o recomendado de  $F^-$  na água potável (CHOI et al., 2015).

O anexo XX da Portaria de Consolidação nº 5 do Ministério da Saúde de 28 de setembro de 2017 estabelece a concentração máxima de  $1,5 \text{ mg L}^{-1}$  para íons  $F^-$  em águas de abastecimento distribuídas no Brasil (BRASIL, 2017). No Estado do Rio Grande do Sul, a secretaria estadual da saúde expediu a Portaria n.º 10/99 que define teores de concentração do íon  $F^-$  nas águas para consumo humano fornecidas por sistemas públicos de abastecimento. A portaria estabelece que o teor de concentração ideal no Estado é de  $0,8 \text{ mg L}^{-1}$ , e que serão consideradas dentro do padrão de potabilidade as águas que apresentarem a concentração de íon  $F^-$  dentro da faixa de  $0,6$  a  $0,9 \text{ mg L}^{-1}$  (RIO GRANDE DO SUL, 1999).

### 3.2 REMOÇÃO DE FLUORETO DA ÁGUA DE ABASTECIMENTO HUMANO

Desde 1930 tem havido um interesse contínuo na investigação de métodos de remoção de fluoreto de água (DAYANANDA et al., 2014). Assim, em vista dos efeitos tóxicos ocasionados pelo consumo excessivo de  $F^-$  e da importância da desfluoretação para a salvaguarda da saúde humana, vários métodos de remoção desse íon de águas com concentração naturalmente elevada ou de águas contaminadas têm sido constantemente propostos (BHAUMIK; MONDAL, 2014; MONDAL; BHAUMIK; DATTA, 2015; SINGH; SINGH; SINGH, 2014). Portanto, há uma preocupação mundial em aumentar continuamente o desenvolvimento de tecnologias de tratamento do  $F^-$  (SINGH; SINGH; SINGH, 2014). Ahamad et al. (2018) ressaltam ainda quem o método de tratamento de água contendo fluoreto deve ser adequado e eficiente, e mais importante, deve ser aceitável pelas pessoas.

Mohapatra et al. (2009), Singh, Singh e Singh (2014) e Wan et al. (2015), classificam as tecnologias de desfluoretação em duas grandes categorias genéricas: processos de separação

por membranas (PSM) e os processos por adsorção. Porém, Dayananda et al. (2014) e Vithanage e Bhattacharya (2015) classificam as tecnologias de desfluoretação em quatro categorias, incorporando as técnicas de coagulação/precipitação e de troca iônica as duas já citadas. Já Emamjomeh, Sivakumar e Varyani (2011) salientam que estas tecnologias podem ser divididas em duas categorias: métodos de precipitação e métodos de adsorção. Para Azari et al. (2015), as tecnologias de desfluoretação podem ser classificadas três categorias principais, processos por membranas, processos químicos e técnicas de adsorção. Hernández-Campos et al. (2018), citam que os tratamentos mais frequentes para a remoção de fluoreto das águas são a separação de membranas, as resinas de troca iônica, a eletrodialise e a adsorção.

Todavia, apesar de existirem várias tecnologias de desfluoretação, ainda não foi encontrado nenhum método capaz de ser, simultaneamente, eficiente, seguro e barato o suficiente para ser amplamente implementado (BASU et al., 2013; DAYANANDA et al., 2014; VITHANAGE; BHATTACHARYA, 2015; SINGH; SINGH; SINGH, 2014; TOMAR; KUMAR, 2013). Assim, tecnologias de tratamento ainda precisam ser identificadas e desenvolvidas (AHAMAD et al., 2018). As principais deficiências da maioria desses métodos são os altos custos operacionais e de manutenção envolvido no tratamento, necessitando de pré-tratamento, a regeneração, eliminação de resíduos e a poluição secundária (ALI; ALOTHMAN; SANAGI, 2015; AZARI et al., 2015; BHATNAGAR; KUMAR; SILLANPÄÄ, 2011; RAFIQUE et al., 2013; TOMAR; KUMAR, 2013). Uma tecnologia de desfluoretação livre dos defeitos acima mencionados e ao mesmo tempo simples de usar, ainda não está disponível (GOGOI et al., 2015), ou seja, embora as pesquisas em desfluoretação tenham tido avanços significativos, ainda não há uma solução que atenda, simultaneamente o custo econômico (de aquisição e manutenção dos sistemas), social (redução da problemática da fluorose) e ambiental (tratamento e descarte adequado dos resíduos gerados no processo). Todas as tecnologias desenvolvidas até agora têm seus pontos fortes e fracos e estão sendo refinadas. Tecnologias de tratamento confiáveis, rentáveis, sustentáveis e socialmente adaptáveis ainda precisam ser identificadas e desenvolvidas (AHAMAD et al., 2018). Por isso, ainda existe a necessidade de se buscar uma melhor tecnologia para desfluoretação da água potável (VITHANAGE; BHATTACHARYA, 2015).

### **3.2.1 Processos de coagulação-precipitação**

O processo de coagulação-precipitação é uma metodologia tradicional, eficiente e barata e por isso comumente utilizada para desfluoretação da água (BHATNAGAR; KUMAR;

SILLANPÄÄ, 2011, DENG et al., 2016; VITHANAGE; BHATTACHARYA, 2015). Nessa técnica dosagens de coagulante químico são adicionadas na água bruta para formar um sólido floculento ou flocos que podem ser filtrados da água. Entretanto, os métodos de coagulação-precipitação não são bem-sucedidos em reduzir as concentrações de  $F^-$  aos níveis desejados para água potável (BHATNAGAR; KUMAR; SILLANPÄÄ, 2011, VITHANAGE; BHATTACHARYA, 2015). A concentração de  $F^-$  no efluente desse processo é elevada, sendo de aproximadamente  $10 \text{ mg L}^{-1}$  (DENG et al., 2016). Além disso, os processos de coagulação-precipitação apresentam deficiências como os custos operacionais e de manutenção, o complicado processo envolvido no tratamento, além da gerarem resíduos (BHAUMIK; DATTA, 2015; GOGOI et al., 2015; MONDAL; BHAUMIK; DATTA, 2015; RAFIQUE et al., 2013). O processo de precipitação química pode ser combinado com outras tecnologias usadas para desfluoretação da água, como por exemplo, a precipitação química seguida por osmose inversa (OI) (DENG et al., 2016).

A adição de cal é a tecnologia mais comum de desfluoretação da água por precipitação, e é empregada para águas com alta concentração de  $F^-$ . A cal é usada para formar  $\text{CaF}_2$  precipitado e reduzir a concentração de  $F^-$  (EMAMJOMEH; SIVAKUMAR; VARYANI, 2011). Gogoi et al. (2015) argumentam que o calcário é um material de baixo custo e facilmente disponível, mas que por si só não pode remover  $F^-$  eficientemente. A desfluoretação por precipitação como  $\text{CaF}_2$ , usando sais de cálcio solúveis ou cal, é limitada pela solubilidade do produto. Além disso, o processo deixa alta concentração de íons residuais, o que requer um pós-tratamento para ajuste do pH. A precipitação de  $F^-$  utilizando sais de cálcio e de fosfato, como o fluoreto de cálcio e, ou, a fluorapatita, também é teoricamente possível. A cinética lenta de reação desse processo pode ser catalisada num leito de contato saturado com carbono ativado de osso (DENG et al., 2016; Gogoi et al., 2015).

Uma variante do processo de coagulação-precipitação e a técnica de Nalgonda (BARATHI; KUMAR; RAJESH, 2014; BHATNAGAR; KUMAR; SILLANPÄÄ, 2011; FAWELL et al., 2006, RAFIQUE et al., 2013). Ela foi adaptada e desenvolvida na Índia pelo Instituto Nacional de Pesquisa em Engenharia Ambiental (NEERI), para ser aplicada tanto em nível doméstico, como em comunidades (FAWELL et al., 2006). As unidades de desfluoretação são comumente projetadas para serem usadas por comunidades pequenas (cerca de 200 pessoas) (BHATNAGAR; KUMAR; SILLANPÄÄ, 2011). A técnica de Nalgonda é amplamente utilizada em países em desenvolvimento, como a Índia, Quênia, Senegal e Tanzânia (BHATNAGAR; KUMAR; SILLANPÄÄ, 2011). O processo é baseado na coagulação-floculação-sedimentação com sulfato de alumínio adicionado na água. Em comparação com a

floculação normal da água potável, é exigida uma dose muito maior de sulfato de alumínio no processo de desfluoretação. Muitas vezes é necessária a adição simultânea de cal para garantir um pH neutro na água tratada e a precipitação completa do alumínio. A filtração é necessária como uma etapa de polimento, a fim de assegurar que não haja partículas na água tratada (FAWELL et al., 2006). Toda a operação de uma unidade pode ser concluída dentro de 2 a 3 h, com uma série de bateladas em um dia. Contudo, uma desvantagem relatada dessa técnica é a alta concentração de alumínio residual (2-7 mg L<sup>-1</sup>) na água tratada, que é superior a recomendação da WHO de 0,2 mg L<sup>-1</sup> (BARATHI; KUMAR; RAJESH, 2014; BHATNAGAR; KUMAR; SILLANPÄÄ, 2011).

### **3.2.2 Processos de separação por membranas**

Os processos de separação por membranas compreendem a osmose inversa, a nanofiltração (NF) e a eletrodialise (ED) (MOHAPATRA et al., 2009). A NF e a OI rejeitam íons com base no tamanho e na carga elétrica, e a retenção de F<sup>-</sup> depende das características do soluto, da membrana, bem como da qualidade da água e das condições, em especial do pH e pressão. (SINGH; SINGH; SINGH, 2014; SHEN et al., 2015). A ED utiliza como força motriz um gradiente de potencial elétrico e, pode ser aplicada nos casos em que pelo menos uma das espécies apresente carga elétrica (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

A OI surgiu como uma alternativa a outros métodos convencionais de tratamento (HU; DICKSON, 2006) e produz água de pureza extremamente elevada. A OI é um processo físico em que os contaminantes são removidos pela aplicação de pressão sobre a água de alimentação, para dirigi-la através de uma membrana semipermeável. É o inverso da osmose natural, resultado da pressão aplicada no lado concentrado da membrana, que ultrapassa a pressão osmótica natural (MOHAPATRA et al., 2009). São necessárias unidades de pré-tratamento antes do sistema de OI para reduzir o entupimento da membrana e melhorar a sua eficiência operacional. As tecnologias convencionais (coagulação-floculação, de desinfecção, de ajustamento do pH, inibidores de incrustação e de filtração com meios granulares) podem ser aplicadas como pré-tratamento (JAMALY et al., 2014; SINGH; SINGH; SINGH, 2014). Uma desvantagem da OI é que até 99% dos sais presentes na água são rejeitados pela membrana, o que significa que quase todo o F<sup>-</sup> é eliminado (HU; DICKSON, 2006).

Em adição as membranas tradicionais de OI, tem-se hoje as membranas de NF, que foram introduzidas pela primeira vez no final dos anos 80 (MOHAMMAD et al., 2015), sendo um processo relativamente novo (HU; DICKSON, 2006). Avanços ao longo dos últimos 6 anos



têm mostrado um crescimento significativo de artigos publicados sobre membranas de NF em diferentes áreas (MOHAMMAD et al., 2015). A NF faz uso do mesmo princípio da OI, entretanto, as membranas têm poros maiores e oferecem menos resistência à passagem tanto de solvente, quanto de solutos, tendo baixa rejeição a sais. Como consequência, as pressões necessárias são muito mais baixas, são necessários menos requisitos de energia e a remoção de soluto é muito menos custosa (NASR et al., 2013; HU; DICKSON, 2006; MOHAMMAD et al., 2015; MOHAPATRA et al., 2009; SINGH; SINGH; SINGH, 2014). O sucesso da NF deve-se à sua singularidade de ter seletividade entre as espécies destinadas a separação (MOHAMMAD et al., 2015), sendo mais adequada para a produção de água potável sem a necessidade de remineralização (NASR et al., 2013). Em particular, no tratamento de águas ricas em  $F^-$ , o processo de NF pode fornecer uma desfluoretação parcial e um conteúdo ideal de  $F^-$  no permeado pode ser obtido através da otimização da pressão (NASR et al., 2013; HU; DICKSON, 2006). Entretanto, a utilização de compostos inorgânicos, tal como  $CaCO_3$  nas membranas produz cheiro na água (MONDAL; BHAUMIK; DATTA, 2015).

Do ponto de vista de Shen et al. (2015), as grandes vantagens da OI e da NF é que elas podem ser utilizadas em unidades descentralizadas, em nível doméstico ou em comunidade, como a remoção simultânea de bactérias e vírus. Entretanto, Rafique et al. (2013) e Vithanage e Bhattacharya (2015) argumentam que apesar de os processos de desfluoretação por membranas serem bastante eficientes, não são econômicos o suficiente para a instalação e operação em comunidades. Por isso, os altos custos operacionais e de manutenção são uma limitação dessa técnica (MONDAL; BHAUMIK; DATTA, 2015), sobretudo para os países em desenvolvimento, onde a problemática do excesso de  $F^-$  é constantemente relatada (RAFIQUE et al., 2013; VITHANAGE; BHATTACHARYA, 2015).

Já as técnicas eletroquímicas, como a ED, têm um alto custo de instalação e manutenção. Especialmente para países em desenvolvimento, o elevado custo da tecnologia, o custo do fornecimento de energia, produtos químicos caros, os custos operacionais e de manutenção, o custo de regeneração e o uso de acessórios sofisticados agem como principal obstáculo para sua implementação. (VITHANAGE; BHATTACHARYA, 2015).

### **3.2.3 O processo de adsorção para desfluoretação**

A adsorção é uma técnica de destaque entre as diversas metodologias disponíveis para desfluoretação da água, sendo uma das mais eficientes em termos de custo, concepção e operação. É ambientalmente correta, oferece alternativas confiáveis com resultados

satisfatórios, sendo por isso amplamente utilizada (AHAMAD et al., 2018; BUAMAH; ODURO; SADIK, 2016; CAI et al., 2016, 2018; CHEN et al., 2016; CRAIG; STILLINGS; DECKER, 2017; DONG; WANG, 2016; HE et al., 2016; JIN et al., 2016; KANG; YU; GE, 2017; KUMARI; BEHERA; MEIKAP, 2019; LIANG et al., 2018; LIN; LIU; CHEN, 2016; MARKEB et al., 2017; MOBARAK et al., 2018; MULLICK; NEOGI, 2019; SURIYARAJ; SELVAKUMAR, 2016; WU et al., 2016; YE et al., 2018). Além disso, seus benefícios adicionais são a ausência de subprodutos secundários e poluentes perigosos secundários (KUMARI; BEHERA; MEIKAP, 2019). Li et al. (2018) afirmam que a adsorção é o método mais amplamente utilizado para a remoção de fluoreto da água potável e Ahamad et al. (2018) citam ainda que a adsorção é aplicável para a remoção de fluoreto mesmo em baixas concentrações.

A adsorção envolve a acumulação de moléculas de soluto numa interface (por exemplo, líquido-sólido), com o soluto seletivamente distribuído entre as fases líquida e sólida. A acumulação por unidade de área de superfície é pequena, assim, os sólidos altamente porosos com grande área interna por unidade de volume são os preferidos (PERRY; GREEN; MALONEY, 1997). Adsorvato ou adsorbato é a denominação dada ao soluto que se acumula na interface do material. Adsorvente ou adsorbente é a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula (NASCIMENTO et al., 2014). As superfícies adsorventes são muitas vezes fisicamente e/ou quimicamente heterogêneas e as energias de ligação podem variar muito de um local para outro. Assim, procura-se promover a adsorção física ou fisissorção, que envolve forças de van der Waals, e é mais adequada para um processo em que a capacidade do adsorvente deve ser regenerada (PERRY; GREEN; MALONEY, 1997). Constituintes orgânicos e inorgânicos presentes na fase aquosa são removidos de forma eficiente pela tecnologia de adsorção (CHUNG et al., 2015). A eficiência do processo é muito dependente das propriedades físico-químicas dos materiais adsorventes (CHENG et al., 2014). Assim, apesar de a adsorção ser um método prático e de baixo custo para remoção de fluoreto, ela necessita de um de material mecanicamente resistente, seletivo e com alta capacidade de remoção de fluoreto (HERNÁNDEZ-CAMPOS et al., 2018). Por isso, Hu et al. (2018) argumentam que um adsorvente com alta capacidade de adsorção é o fator chave para o método de adsorção.

Os critérios para selecionar um adsorvente adequado incluem a capacidade de adsorção, que deve apresentar um elevado potencial de remoção de  $F^-$ , o custo do material, a facilidade de operação e a possibilidade de regeneração e reutilização do material (KUMARI; BEHERA; MEIKAP, 2019; RAGHAV; KUMAR, 2019). Buamah; Oduro e Sadik (2016) argumentam que o adsorvente deve possibilitar a sua regeneração para minimizar a eliminação frequente dos

meios esgotados que poderiam representar um risco para o meio ambiente. Uma fácil dessorção de  $F^-$  também é importante para múltiplas reutilizações do adsorvente, reduzindo os custos operacionais (NUR et al., 2014).

Devido a necessidade de desenvolver adsorventes que sejam eficientes para reduzir o nível de  $F^-$  ao limite estabelecido pela WHO, um grande número de compostos têm sido testados para a desfluoretação (BARATHI; KUMAR; RAJESH, 2014; CHENG et al., 2014). Um grande número de adsorventes inorgânicos foram testados para a remoção de fluoreto das águas contaminadas. Entretanto, esses adsorventes têm a desvantagem de baixa capacidade de adsorção, baixa porcentagem de regeneração e tecnicamente falta de viabilidade para aplicação em pequenas comunidades (KUMARI; BEHERA; MEIKAP, 2019). Segundo Ahamad et al. (2018) vários destes adsorventes apresentam um certo nível de capacidade de adsorção de fluoreto, mas com limitações, pois alguns só podem ser usados em uma faixa estreita de pH e outros são muito caros para serem utilizados no tratamento de água em escala real. Além disso, muitos adsorventes dão resultados satisfatórios para soluções sintéticas em laboratório, mas não funcionam satisfatoriamente para águas subterrâneas naturais.

Os óxidos metálicos apresentam uma melhor capacidade de adsorção de fluoreto devido à sua carga superficial positiva (KUMARI; BEHERA; MEIKAP, 2019). Entre esses adsorventes, a alumina é o adsorvente mais amplamente utilizado, mas sua aplicação é limitada pela baixa capacidade de adsorção em pH neutro, fraca cinética de adsorção e dificuldades de regeneração (GONG et al., 2012). He et al. (2016) argumentam que o principal problema relacionado ao processo de adsorção aplicado a desfluoretação ainda não foi resolvido, e está relacionado com as baixas capacidades de adsorção e a fraca seletividade dos adsorventes. Vithanage e Bhattacharya (2015) destacam que, tanto o descarte como o fornecimento contínuo de adsorventes eficientes, ainda são problemáticos. Como exposto por Li et al. (2018), a regeneração do adsorvente exausto é um problema, pois como o  $F^-$  é geralmente adsorvido quimicamente nos adsorventes, deve ser realizada uma lavagem com solução alcalina, ácida ou salina para regenerar o adsorvente, produzindo uma grande quantidade de água residual e causando poluição secundária ao meio ambiente. Além disso, a capacidade de adsorção de  $F^-$  do adsorvente diminui significativamente após vários ciclos de adsorção e regeneração.

Assim, com a intenção de resolver estas limitações, atualmente o foco dos estudos está no desenvolvimento de novos adsorventes que apresentem, simultaneamente, um baixo custo, alta eficiência para a remoção de  $F^-$  (AZARI et al., 2015; LIN; LIU; CHEN, 2016), e a possibilidade de utilização em vários ciclos de adsorção e regeneração.

### 3.3 ESTUDO DA ADSORÇÃO EM BATELADA

Dentre os fatores que influenciam na adsorção, Suriyaraj e Selvakumar (2016) citam a área de superfície do adsorvente, temperatura, pH, natureza do adsorvente e do soluto e a velocidade de agitação. Em estudos baseados no processo de adsorção é desejável ter o conhecimento dessas variáveis e a sua influência sobre a capacidade de adsorção, a fim de maximizar a eficiência de remoção do contaminante (BHAUMIK; MONDAL, 2014; SINGH; SINGH; SINGH, 2014). Basicamente, o estudo da adsorção tem como objetivo determinar a eficiência do adsorvente e o efeito dessas variáveis de controle sobre o processo. Além desses fatores deve-se ser considerado em estudos de remoção de  $F^-$  o efeito de íons interferentes. Naturalmente a água contém ânions como cloreto ( $Cl^-$ ), nitrato ( $NO_3^-$ ), sulfato ( $SO_4^{2-}$ ), bicarbonato ( $HCO_3^-$ ), carbonato ( $CO_3^{2-}$ ) e fosfato ( $PO_4^{3-}$ ), além de cátions metálicos, que podem competir no processo de adsorção e formar complexos estáveis com o  $F^-$ .

Os estudos relacionados ao processo de adsorção para desfluoretação encontrados na literatura envolvem dois tipos de sistemas: (a) sistemas em batelada em escala de bancada, nos quais é tratado um volume fixo de solução sintética de  $F^-$  ou água subterrânea natural; (b) sistemas contínuos, em colunas de leito fixo ou expandido, nos quais o volume tratado varia com o tempo. Os fatores que influenciam na escolha do modo de operação do sistema de adsorção, se contínuo ou em batelada, são o volume a ser tratado e o tempo de contato. Quando o objetivo é tratar grandes volumes, o sistema em coluna é mais adequado, pois a batelada de grandes volumes tende a ter um maior custo de implementação (NASCIMENTO et al., 2014).

Assim, uma etapa essencial nos estudos de adsorção é a definição dos limites das variáveis que serão estudadas. Mesmo para a etapa de determinação das melhores condições do processo é necessário que sejam definidos valores mínimos e máximos da massa de adsorvente a ser aplicada em determinado volume, as concentrações iniciais de fluoreto, o intervalo de pH a ser estudado e o tempo de contato.

#### 3.3.1 Capacidade de adsorção de fluoreto

A capacidade de adsorção do adsorvente  $q_e$  ( $mg\ g^{-1}$ ) representa a quantidade de adsorvato ( $F^-$ ) adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio e é o principal parâmetro necessário para a concepção de um sistema de adsorção. É calculada pela Equação (1):

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (1)$$

Em que  $C_o$  é a concentração inicial de  $F^-$  ( $mg L^{-1}$ );  $C_e$  é a concentração residual de  $F^-$  no estado de equilíbrio ( $mg L^{-1}$ );  $V$  é o volume de solução (mL) e  $m$  é a massa de adsorvente na solução (g). A eficiência de remoção ou percentagem de remoção  $E_R$  é calculada pela Equação (2):

$$E_R = \frac{(C_o - C_f)}{C_o} \times 100 \quad (2)$$

A Tabela 1 apresenta valores de capacidade de adsorção ( $q_e$ ) em  $mg g^{-1}$ , obtidas em trabalhos recentes envolvendo a remoção de fluoreto por adsorção, as condições envolvendo a remoção de fluoreto em cada caso, como a massa de adsorvente (Massa) em  $g L^{-1}$ , a concentração inicial de fluoreto ( $C_o$  de  $F^-$ ) em  $mg L^{-1}$ , o pH e o tempo de contato (Tempo) em min. Esses parâmetros serviram de base para definição dos intervalos de estudo dos ensaios preliminares.

Tabela 1 – Capacidade de adsorção ( $q_e$ ) em  $mg g^{-1}$  obtida em estudos de remoção de  $F^-$  por adsorção

(continua)

Referência	Materiais adsorventes	$q_e$ ( $mg g^{-1}$ )	Massa ( $g L^{-1}$ )	$C_o$ de $F^-$ ( $mg L^{-1}$ )	pH	Tempo (min)
Ahamad et al. (2018)	Alumina ativada (AA)	130	1	5	6,0	120
		100	2			
	Alume	182	1			
		91,5	2			
		Pó de tijolo (BP)	115,2			
100,0	2					
Ali, Alothman e Sanagi (2015)	Nanopartículas de ferro impregandas via tecnologia verde	1,44	2,5	4,0	7,0	25
Azari et al. (2015)	Nanoadsorvente de óxido de ferro e prata	20	0,5	10	3,0	60
		21,54		15		
		24,27		20		
		26,3		25		
Babaeiveli e Khodadoust (2013)	Pó de dióxido de titânio cristalino ( $TiO_2$ )	28,69	25	30	7,3	1440
		0,153		5		
Barathi; Kumar e Rajesh (2014)	Zircônio impregnado em matriz de celulose	1,0	5	10	5,0	50
		1,94		20		
Basu et al. (2013)	Alumina impregnada em grânulos de alginato	3,51	20	50	7,5	1080
		7,09		100		

Tabela 1 – Capacidade de adsorção ( $q_e$ ) em  $\text{mg g}^{-1}$  obtida em estudos de remoção de  $\text{F}^-$  por adsorção

(continuação)						
Referência	Materiais adsorventes	$q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	Massa ( $\text{g L}^{-1}$ )	$C_o$ de $\text{F}^-$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	pH	Tempo (min)
Bhaumik e Mondal (2014)	Pó de casca de banana sem tratamento (BPD-1)	40,7				167
	Pó de casca de banana tratado termicamente (BPD-2)	41,1	0,1	10	6,0	175
	Pó de casca de banana revestido com cálcio (BPD-3)	41,8				153
Buamah, Oduro e Sadik (2016)	Resíduo de minério de bauxita revestido com óxido de alumínio (AOCB)	1,105	12	60	$7 \pm 0,05$	7200
	Carvão vegetal revestido com óxido de alumínio (AOCC)	1,76				
Cai et al. (2015a)	Resíduos de chá como suporte para óxido de alumínio hidratado e poliacrilamida aniônica	7,43	1,2	10	-	180
		13,55		20		
		18,68		30		
Cai et al. (2015b)	Resíduos de chá sem tratamento	0,988	2	10	$7,0 \pm 0,2$	300
	Resíduos de chá com óxido de Fe	1,64				
	Resíduos de chá com óxido de Al	4,46				
	Resíduos de chá com óxidos de Al e Fe	4,46				
Cai et al. (2016)	Adsorvente híbrido de Li/Al LDHs nanocristalino reutilizável (LALDH-201)	32,6	0,5	20	$7,3 \pm 0,2$	150
Cai et al. (2018)	Li/Al LDHs (LA3)	17,3	0,5	20	$7,0 \pm 0,2$	1440
	Li/Al LDHs dopado com La (LAL03)	35,4				
	Alumina Ativada (AA)	3,5*				
Chai et al. (2013)	Compósito à base de nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ dopadas com sulfato	10*	1	11	7,0	550
		20*		21		
		34*		45		
Chen et al. (2016)	Microesferas e hidroxiapatita (HPA)	4,0	0,5	10	7,0	480
	Microesferas de hidroxiapatita dopadas com sulfato (SHPA)	7,3				
Chen et al. (2011a)	Grânulos de vidro revestidos com nanoadsorvente a base de ferro, alumínio e cério (Fe–Al–Ce)	2,77	5	0,001 M	7,0	2160
Chen et al. (2011b)	Grânulos de vidro revestidos com nanoadsorvente a base de ferro, alumínio e cério (Fe–Al–Ce)	2,22	5	0,001 M	5,8	2160
Cheng et al. (2014)	Alumina ativada (AA)	6,4*	1,25	10	7,0	360
	Alumina ativada modificada com nitrato de lantânio (AA-LA)	7,01				
Dayananda et al. (2014)	(Alumina mesoporosa) $\text{Al}_2\text{O}_3$	1,38	3	5	$6,8 \pm 0,2$	480
		1,80		10		
		2,24		20		
		2,89		30		
		1,48		5		
	Alumina mesoporosa modificada com CaO ( $\text{CaO}20\text{Al}_2\text{O}_3$ )	3,20	10			
		6,56	20			
	9,87	30				

Tabela 1 – Capacidade de adsorção ( $q_e$ ) em  $\text{mg g}^{-1}$  obtida em estudos de remoção de  $\text{F}^-$  por adsorção

(continuação)						
Referência	Materiais adsorventes	$q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	Massa ( $\text{g L}^{-1}$ )	$C_0$ de $\text{F}^-$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	pH	Tempo (min)
Dehghani et al. (2016)	Nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NCPMs)	0,23	0,5	1	5	70
		0,42		2		
		0,89		4		
	Nanotubos de carbono de paredes simples (NCPSS)	0,27		1		
		0,53		2		
		1,11		4		
Dong e Wang (2016)	Hidrogel catiônico magnético carregado com lantânio (MCH-La)	60,9	0,3	20	$7,0 \pm 0,2$	1440
Gao et al. (2014)	Mg, Al e hidróxidos duplos lamelares (LDHs) imobilizados em nano flocos magnéticos de alginato	32,4	0,5	2	5,0	3000
Ghosh et al. (2014)	Óxido misto composto por Ce (IV) hidratado + Zr (IV) (adsorvente HCZMO).	4,7*	1,0	5,0	$5,8 \pm 0,2$	120
		9,5*		10,0		
		16,4*		20,0		
Gong et al. (2012)	Alumina (A1)	27,5*	0,4	10	$6,0 \pm 0,2$	1440
	Alumina (A2)	27,2*				
	Alumina (A3)	27*				
	Alumina (A4)	26*				
	Alumina (A5)	25,5*				
He et al. (2016)	Nanofios de hidroxiapatita (HAP)	2,98	0,5	5	7,0	500
		6,28		10		
Hu et al. (2018)	Esferas magnéticas de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /quitosana/ $\text{Al}(\text{OH})_3$	10,45	0,10	10	6,0	240
		22,37		20		
		74,48		40		
Jia et al. (2015)	Adsorvente compósito à base de bayerita e ferridrita (LFBC)	9,229	1	10	7,0	300
		18,17		20		
		28,05		30		
Jin et al. (2016)	Nanoplacas porosas de $\text{MgO}$	19,85	1	20	7,0	180
Kang, Yu e Ge (2017)	Três diferentes morfologias de óxido de cério - $\text{CeO}_2$ (nanocubos, octaedros e nanobastões),	69,3	0,5	50	3,5	720
Karmakar et al. (2016)	Estrutura metal-orgânica fumarato de alumínio (AlFu MOF)	39,5	0,75	30	7,0	2100
Kumari, Behera e Meikap (2019)	Alumina por ativação ácida em $\text{H}_2\text{SO}_4$	0,8 *	14	10	6,5	180
		1,40 *		20		
		2,5 *		30		
		2,8 *		40		
		3,40 *		50		
		3,9 *		60		
Li et al. (2018)	Elétrodo de carvão ativado carregados com $\text{Ti}(\text{OH})_4$	10,4 - 16,9	-	50	-	-
Liang et al. (2018)	Esferas magnéticas de quitosana	1,63	2,0	10	5,0	500
	Esferas magnéticas de quitosana modificadas com $\text{La}^{3+}$ (MCLB)	3,52				
	Esferas magnéticas de quitosana modificadas com terras raras misturadas (MCLRB)	3,80				
Lin, Liu e Chen (2016)	Composto $\text{UiO-66-NH}_2$	1,55 - 22,8	0,5	20		30

Tabela 1 – Capacidade de adsorção ( $q_e$ ) em  $\text{mg g}^{-1}$  obtida em estudos de remoção de  $\text{F}^-$  por adsorção

(continuação)						
Referência	Materiais adsorventes	$q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	Massa ( $\text{g L}^{-1}$ )	$C_0$ de $\text{F}^-$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	pH	Tempo (min)
Mahapatra, Mishra e Hota (2013)	Nanofibras de alumina sintetizadas pelo método de “electrospinning”	1,2	5,0	10	7,0	180
Markeb et al. (2017)	Nanopartículas magnéticas de Ce-Ti@Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	10,31	1	10	5	60
		10,32			7	
		9,2*			9	
		8,5*			11	
Mobarak et al. (2018)	Argila rica em matéria orgânica tratada com solução de surfactante catiônico/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .	33,4±0,81	2	80	25,0	360
Mondal, Bhaumik e Datta (2015)	Cinzas de fibra de coco impregnadas com hidróxido de alumínio (AICFA)	0,66*	0,05	1,0	5,0	70
Mukherjee et al (2017)	Biomassa de alga Nostoc sp. (BTA394) sem tratamento e tratadas com Ca <sup>2+</sup> .	0,6556	11,2	10	5,0	840
Mullick e Neogi (2019)	Magnésio, manganês e zircônio impregnados em carvão ativado em pó via síntese assistida por ultrassom	4,88	1	5	7,0	180
		9,83		10		
		18,9		20		
		23,7		25		
		24,9		30		
Nur et al. (2014)	Puro lite A520E	0,93	1	10	6,5	360
	Puro lite A502PS	1,38				
	Puro lite FerrIX A33E	0,74				
	Óxido férrico hidratado (HFO)	2,34				
	ZH	0,51				
	Dowex 21K	1,59				
Nur et al. (2014)	Óxido de alumínio	0,42	2	200	7,0	60
	Óxido férrico hidratado (HFO)	98,55				
Rafique et al. (2013)	Alumina ativada modificada imobilizada (AAMI)	0,48	10	5	7,0	120
Raghav e Kumar (2019)	Compósito de pectina carregado com Fe-Al-Ni (PFAN)	7,84	0,4	10	7,0	60
	Compósito de alginato carregado com Fe-Al-Ni (AFAN)	7,2				
Salifu et al. (2016)	Bauxita revestida com alumínio	0,4*	10	5 ± 0,2	7 ± 0,2	10560
Tang e Zhang (2016)	Compósito de óxido bimetálico Fe (III) e Ce (IV)	18,99	0,5	10	-	-
Vences-Alvarez et al. (2015)	Carbônio ativado granular comercial modificado com lantânio (GAC-La0,01)	3,2*	-	20	7,0	5760
	Carbônio ativado granular comercial modificado com lantânio (GAC-La0,02)	4*				
	Carbônio ativado granular comercial modificado com lantânio (GAC-La0,03)	4,9*				
	Carbônio ativado granular comercial modificado com lantânio (GAC-La0,05)	6,2				
	Carbônio ativado granular comercial modificado com lantânio (GAC-La0,1)	5,5				
	Carbônio ativado granular comercial modificado com lantânio (GAC-La0,15)	5,78				
	Carbônio ativado granular comercial modificado com lantânio (GAC-La0,2)	5,69				



Tabela 1 – Capacidade de adsorção ( $q_e$ ) em  $\text{mg g}^{-1}$  obtida em estudos de remoção de  $\text{F}^-$  por adsorção

Referência	Materiais adsorventes	$q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	Massa ( $\text{g L}^{-1}$ )	$C_o$ de $\text{F}^-$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	pH	(conclusão)
						Tempo (min)
Wan et al. (2015)	Nanopartículas magnéticas de $\gamma$ - $\text{AlOOH}@$ CS (pseudoboemita e shell quitosana)	3*	1,0	4	7,0	60
		9,5*		12		
		23*		30		
Wang et al. (2014)	Zircônio (IV) imobilizado em carboximetilcelulose de sódio (CMC-Zr)	37				600
Wu et al. (2011)	Nanoadsorvente a base de Fe-Al-Ce imobilizado em álcool polivinílico poroso (PVA)	4,46		19	6,5	
Xiang et al. (2014)	Adsorvente a base de nitratos de cálcio, alumínio e lantânio (Ca-Al-La)	8,60	1,0	10	$6,8 \pm 0,2$	180
		15,24		20		
		20,85		30		
Xu et al. (2016)	Alumina mesoporosa (MA)	10,4	5	60	$\approx 7$	300
		77,12		50		
Yu et al. (2018)	Fibras mesoporosas de $\text{ZrO}_2$	128,22	0,6	100	3,0	600
		213,84		200		
		297,70		300		
Zhang et al. (2014b)	Escória natural de composição basáltica de terras raras ( $\text{La}^{3+}$ ) modificada por alumínio ( $\text{Al}^{3+}$ )	0,11*	10	4,89	7,2	90
Zhu et al. (2015)	Óxido bimetálico $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$	46,38	1	100	2,0	240

\* valores obtidos graficamente

Fonte: Construção do autor.

### 3.3.2 A área de superfície específica e o tamanho das partículas do adsorvente

A área de superfície específica representa a área por unidade de massa do adsorvente, assim uma grande área de superfície específica favorece a adsorção, porque a adsorção é um fenômeno de superfície, assim sendo, sua intensidade é proporcional à área de superfície (NASCIMENTO et al., 2014). Assim, espera-se que a capacidade de adsorção do adsorvente tenha relação com a área superficial e o número de sítios ativos disponíveis. Entretanto, o desempenho da adsorção de  $\text{F}^-$  também pode ser influenciado por diferentes morfologias do adsorvente e tamanho e forma das microestruturas (CHEN et al., 2016).

Isso foi demonstrado por Mobarak et al. (2018), ao estudarem a adsorção de fluoreto utilizando uma argila natural rica em matéria orgânica (NC) e sua modificação com solução de surfactante catiônico/ $\text{H}_2\text{O}_2$  (DTAB/ $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Segundo os autores, a alta área superficial  $66,97 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e o volume total de poros  $0,149 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  podem ser atribuídos ao baixo valor do diâmetro

médio dos poros (46,94 Å). Após o tratamento da NC com a solução DTAB/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, o diâmetro médio dos poros aumentou para 70,14Å e a área diminuiu para o valor de 20,56 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. A Tabela 2 apresenta valores de Área de Superfície Específica (ASE) em m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, de Volume dos Poros (VP) em cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> e Diâmetro dos Poros (DP) nm ou Å de materiais adsorventes utilizados em estudos de remoção de F<sup>-</sup> por adsorção.

Tabela 2 – Área de superfície específica (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), Volume dos poros (cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>) e Diâmetro dos poros (nm ou Å) de adsorventes estudados para a remoção de F<sup>-</sup>

(continua)

Referência	Materiais adsorventes	ASE (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	VP (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	DP (nm ou Å)
Azari et al. (2015)	Óxido de ferro	94,96	0,2520	5,84 Å
	Óxido de prata	74,34	0,2240	4,21 Å
	Óxido de ferro e prata (3:1)	254,24	0,6780	1,31 Å
	Óxido de ferro e prata (1:1)	189,57	0,3910	6,91 Å
	Óxido de ferro e prata (1:3)	145,74	0,4790	6,21 Å
Babaeiveli e Khodadoust (2013)	Pó de dióxido de titânio cristalino (TiO <sub>2</sub> )	56,00	-	20 nm
Bhaumik e Mondal (2014)	Pó de casca de banana sem tratamento (BPD-1)	312,3	-	-
	Pó de casca de banana tratado termicamente (BPD-2)	884,7	-	-
	Pó de casca de banana revestido com cálcio (BPD-3)	912,3	-	-
Cai et al. (2015a)	Resíduos de chá como suporte para óxido de alumínio hidratado e poliácridamida aniônica (chá-PAM-Al)	25,86	0,1370	19,76 nm
Cai et al. (2015b)	Resíduos de chá como meio suporte para óxido de alumínio hidratado	1,68	0,0083	27,87 nm
Cai et al. (2016)	Adsorvente híbrido de Li/Al LDHs (hidróxidos duplos lamelares) nanocristalino reutilizável (LALDH-201)	24,78	0,0656	11,96 nm
	Resina de troca aniônica macroporosa D201	12,45	0,0916	27,26 nm
Cai et al. (2018)	Li/Al LDHs (LA2)	4,4	-	4,0 nm
	Li/Al LDHs (LA3)	5,6	-	2,6 nm
	Li/Al LDHs (LA4)	4,8	-	2,4 nm
	Li/Al LDHs dopado com La (LAL01)	11,3	-	7,8 nm
	Li/Al LDHs dopado com La (LAL02)	13,0	-	7,1 nm
	Li/Al LDHs dopado com La (LAL03)	16,0	-	6,2 nm
	Li/Al LDHs dopado com La (LAL05)	15,0	-	5,8 nm
	Li/Al LDHs dopado com La (LAL08)	15,0	-	4,0 nm
Chai et al. (2013)	Nanopartículas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	66,8	-	-
	Nanopartículas de óxido de ferro-alumina não dopadas	71,32	-	-
Chen et al. (2016)	Microesferas e hidroxiapatita (HPA)	94,1	-	13,8 nm
	Microesferas de hidroxiapatita dopadas com sulfato (SHPA)	84,2	-	12,8-23 nm
Chen et al. (2011)	Grânulos de vidro revestidos com nanoadsorvente a base de ferro, alumínio e cério (Fe-Al-Ce)	90	-	40 nm
Çinarlı; Biçer; Mahramanlioğlu (2005)	Resíduo de mineração de carvão	10,4	0,0311	-
	Adsorvente produzido a partir de resíduos de mineração de carvão	161,9	0,0878	-

Tabela 2 – Área de superfície específica ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ), Volume dos poros ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ) e Diâmetro dos poros (nm ou Å) de adsorventes estudados para a remoção de  $\text{F}^-$

(continuação)

Referência	Materiais adsorventes	ASE ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	VP ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	DP (nm ou Å)
		292,1	0,135	-
		288,9	0,153	58 nm
Craig; Stillings; Decker (2017)	Alumina ativada sob condições variadas de acidez da superfície, período de hidratação e intervalo de tamanho de partículas	294,8	0,135	57 nm
		288,4	0,153	-
		285,2	0,136	-
		290,2	0,158	59 nm
Craig et al. (2015)	Alumina ativada (AA)	288,9	0,35	-
	bauxita	5,5	0,01	-
	laterita nativa	21,9	0,02	-
	Alumina mesoporosa ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	284	0,70	7,4 nm
	Alumina mesoporosa modificada com CaO ( $\text{CaO}_5\text{Al}_2\text{O}_3$ )	228	0,55	7,5 nm
Dayananda et al. (2014)	Alumina mesoporosa modificada com CaO ( $\text{CaO}_{10}\text{Al}_2\text{O}_3$ )	175	0,45	8,2 nm
	Alumina mesoporosa modificada com CaO ( $\text{CaO}_{15}\text{Al}_2\text{O}_3$ )	135	0,36	8,6 nm
	Alumina mesoporosa modificada com CaO ( $\text{CaO}_{20}\text{Al}_2\text{O}_3$ )	93	0,29	10,1 nm
	Alumina mesoporosa modificada com CaO ( $\text{CaO}_{30}\text{Al}_2\text{O}_3$ )	86	0,23	10,9 nm
Dehghani et al. (2016)	Nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NCPMs)	270	-	-
	Nanotubos de carbono de paredes simples (NCPSs)	700	-	-
Ghosh et al. (2014)	Óxido misto composto por Ce (IV) hidratado + Zr (IV) (adsorvente HCZMO).	185,03	0,1219	60 - 70 nm
Gong et al. (2012)	Alumina (A1)	91,4	-	-
	Alumina (A2)	95,5	-	-
	Alumina (A3)	113,2	-	-
	Alumina (A4)	100,3	-	-
	Alumina (A5)	258,2	-	-
He et al. (2016)	Nanofios de hidroxiapatita (HAP)	77	-	5 nm
Hernández-campos et al. (2018)	Xerogéis de sílica dopados com lantânio (X-B)	506,94	0,25	19,66 Å
	Xerogéis de sílica dopados com lantânio (X-LaCl)	579,67	0,54	37,36 Å
	Xerogéis de sílica dopados com lantânio (X-LaCl-M)	509,01	0,55	42,97 Å
	Xerogéis de sílica dopados com lantânio (X-LaO)	732,81	0,81	44,38 Å
Jia et al. (2015)	Adsorvente compósito à base de bayerita e ferridrita (LFBC)	115,95	0,448	-
Jin et al. (2016)	Nanoplacas porosas de MgO	47,4	-	144 Å
Kang; Yu; Ge (2017)	Nanobastões de óxido de cério ( $\text{CeO}_2$ )	11,10	0,241	3,056 nm
	Octaedros de óxido de cério ( $\text{CeO}_2$ )	160,20	0,387	3,054 nm
	Nanocubos de óxido de cério ( $\text{CeO}_2$ )	55,80	0,211	3,411 nm
Karmakar et al. (2016)	Estrutura metal-orgânica fumarato de alumínio (AlFu MOF)	1156	-	-
Kumari, Behera e Meikap (2019)	Alumina pura	74,72	0,214	115,100 Å
	Alumina por ativação ácida em $\text{H}_2\text{SO}_4$	87,44	0,251	114,907 Å
Liang et al. (2018)	Esferas magnéticas de quitosana modificadas com $\text{La}^{3+}$ (MCLB)	116,64	-	8,15 nm
	Esferas magnéticas de quitosana modificadas com terras raras misturadas (MCLRB)	21,24	-	21,24 nm
Lin, Liu; Chen (2016)	Composto $\text{UiO}-66\text{-NH}_2$	905	0,43	-
Ma et al. (2014)	Hidróxidos duplos lamelares de biocarbono-Mg/Al (CLDH)	73,9	-	-
	Hidróxidos duplos lamelares de biocarbono-Mg/Al (CPLDH)	80,5	-	-
	Hidróxidos duplos lamelares de biocarbono-Mg/Al (CPLDH-Ca)	87,7	-	-

Tabela 2 – Área de superfície específica ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ), Volume dos poros ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ) e Diâmetro dos poros (nm ou Å) de adsorventes estudados para a remoção de  $\text{F}^-$

(continuação)

Referência	Materiais adsorventes	ASE ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	VP ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	DP (nm ou Å)
Mobarak et al. (2018)	Argila natural rica em matéria orgânica (argila NC)	66,97	0,149	46,94 Å
	Argila rica em matéria orgânica tratada com solução de surfactante catiônico/ $\text{H}_2\text{O}_2$ (argila DTAB/ $\text{H}_2\text{O}_2$ )	20,56	0,099	70,14 Å
Millar et al. (2017)	Alumina Ativada (UOP-A201 )	350	-	-
Mohan, Kumar e Srivastava (2014)	Biocarbono da palha de milho com remoção magnética (MCSBC)	3,61	-	-
Mondal, Bhaumik e Datta (2015)	Cinzas de fibra de coco	20,40	-	-
	Cinzas de fibra de coco impregnadas com hidróxido de alumínio	26,3	-	-
Mukherjee et al (2017)	Biomassa de alga Nostoc sp. (BTA394) tratadas com $\text{Ca}^{2+}$ .	2,357	0,873	-
	Biomassa de alga Nostoc sp. (BTA394) sem tratamento	0,993	0,532	-
Mullick e Neogi (2019)	Carvão ativado em pó	1243,1	0,630	26,24 Å
	Carvão ativado em pó e Zn	1103,9	0,510	23,04 Å
	Carvão ativado em pó e Mg	1171,5	0,500	22,24 Å
	Carvão ativado em pó e Mn	1169,8	0,520	23,3 Å
	Mg, Mn e Zn impregnados em carvão ativado em pó via síntese assistida por ultrassom (AC-Mg-Mn-Zn)	834,3	0,370	24,34 Å
Nur et al. (2014)	Óxido férrico hidratado (HFO)	148	0,214	5,4 nm
Raghav; Kumar (2019)	Compósito de pectina carregado com Fe-Al-Ni (PFAN)	274,59	1,15	109,4 nm
	Compósito de alginato carregado com Fe-Al-Ni (AFAN)	95,73	1,02	58,02 nm
Salifu et al. (2016)	Bauxita bruta (RB)	2	0,700	-
	Bauxita revestida com alumínio (GACB)	197	0,122	-
Tomar; Prasad; Kumar (2013)	Compósito à base de zircônio e manganês (Zr-Mn)	234,973		11,2 Å
	Carbono ativado granular comercial (GAC)	1037	0,460	-
Vences-Alvarez et al. (2015)	Carbono ativado granular comercial modificado com lantânio (GAC-La0,03)	973	0,430	-
	Carbono ativado granular comercial modificado com lantânio (GAC-La0,05)	954	0,425	-
	Carbono ativado granular comercial modificado com lantânio (GAC-La0,1)	852	0,382	-
Vences-Alvarez et al. (2015)	Carbono ativado granular comercial modificado com lantânio (GAC-La0,15)	724	0,363	-
	Carbono ativado granular comercial modificado com lantânio (GAC-La0,2)	720	0,298	-
Wan et al. (2015)	Nanopartículas magnéticas de $\gamma\text{-AlOOH@CS}$ (pseudoboemita e shell quitosana)	111,78	-	30 - 50 nm
Wu et al. (2016)	Hidróxido de alumínio intercalado com oxalato (HAO)	68	-	7,0 nm
	Alumina mesoporosa (MA-0)	191	0,54	9,7 nm
Xu et al. (2016)	Alumina mesoporosa (MA-glucose - 1,0 mmol)	437	0,60	5,0 nm
	Alumina mesoporosa (MA-glucose - 2,5 mmol)	321	0,43	5,0 nm
	Alumina mesoporosa (MA-glucose - 4,0 mmol)	359	0,44	4,5 nm
	Alumina mesoporosa (MA-glucose - 5,0 mmol)	357	0,45	5,0 nm

Tabela 2 – Área de superfície específica ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ), volume dos poros ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ) e tamanho dos poros (nm ou Å) de adsorventes estudados para a remoção de  $\text{F}^-$

(conclusão)

Referência	Materiais adsorventes	ASE ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	VP ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	DP (nm ou Å)
Yu et al. (2018)	Fibras mesoporosas de $\text{ZrO}_2$ (250- $\text{ZrO}_2$ )	229,12	0,25	6,08
	Fibras mesoporosas de $\text{ZrO}_2$ (300- $\text{ZrO}_2$ )	206,8	0,24	6,39
	Fibras mesoporosas de $\text{ZrO}_2$ (350- $\text{ZrO}_2$ )	141,7	0,22	7,9
	Fibras mesoporosas de $\text{ZrO}_2$ (400- $\text{ZrO}_2$ )	111,97	0,21	9,5
	Fibras mesoporosas de $\text{ZrO}_2$ (450- $\text{ZrO}_2$ )	90,68	0,2	10,07
	Fibras mesoporosas de $\text{ZrO}_2$ (350- $\text{ZrO}_2$ )	52,85	0,1	3,54
	Fibras mesoporosas de $\text{ZrO}_2$ (350- $\text{ZrO}_2$ )	127,96	0,18	6,86
	Fibras mesoporosas de $\text{ZrO}_2$ (350- $\text{ZrO}_2$ )	138,71	0,17	7,48
	Fibras mesoporosas de $\text{ZrO}_2$ (350- $\text{ZrO}_2$ )	158,2	0,23	7,01
Zhu et al. (2015a)	Microtúbulos e esferas de alunita	206,25	0,136	-

Fonte: Construção do autor.

Após a análise de 44 trabalhos relacionados com a adsorção de fluoreto, conclui-se que existe uma grande disparidade de valores de área de superfície específica em função dos tipos de adsorventes utilizados na desfluoretação. Ressaltasse ainda que, nos estudos pesquisados nessa revisão de literatura não foi possível traçar uma relação direta entre o valor da área de superfície específica e os valores da capacidade de adsorção ou de eficiência de remoção de fluoreto. Salienta-se, contudo, que a área de área de superfície específica não é o principal fator que influencia na capacidade de adsorção.

O tamanho das partículas também influencia consideravelmente a adsorção de fluoreto. Craig et al. (2015) argumentam que as maneiras mais simples de melhorar a capacidade de adsorção são: (1) diminuir o tamanho de grão, o que geralmente aumenta a área de superfície específica, (2) diminuir o pH, mas de maneira que não seja baixo suficiente a ponto de causar dissolução e, (3) aumentar a razão adsorvente-solução, o que aumenta a área de superfície total disponível para adsorção por litro de água tratada.

Craig, Stillings e Decker (2017) estudaram as propriedades físico-químicas e a capacidade de adsorção de fluoreto da alumina ativada (AA) sob condições variadas de acidez da superfície, período de hidratação e intervalo de tamanho de partículas. Os autores demonstraram que a adsorção global não muda notavelmente entre as duas faixas de tamanho de partícula analisadas, mas a adsorção é muito mais rápida quando as partículas são reduzidas de 0,5-1,0 mm para 0,125-0,250 mm. No tamanho de partícula maior, a AA adsorve cerca de 10% de fluoreto da solução aos 5 min, necessitando de 24 h para remover 90%. Em contraste,

a AA mais fina adsorve quase 60% de fluoreto em cinco minutos e 90% após 40 min. Os autores atribuíram esse resultado à relação inversa entre a taxa de difusão e o tamanho das partículas. Argumentam ainda que o tamanho de partículas usado em um filtro de desfluoretação deve ser tão fino quanto razoavelmente possível, mantendo tempo uma vazão aceitável, ou seja, para aumentar a taxa de adsorção um tamanho de partícula relativamente fino é recomendado.

### 3.3.3 A influência da temperatura na adsorção de $F^-$

Segundo Nascimento et al. (2014), a influência da temperatura em processos de adsorção está relacionada com a energia cinética, mobilidade, solubilidade e potencial químico do adsorvato. Assim, uma mudança na temperatura de um processo conduzirá a uma alteração na capacidade de adsorção. Vários autores constataram em seus estudos que um aumento da temperatura teve um efeito negativo no processo de adsorção de  $F^-$ , o que é um indicativo de que o processo é exotérmico, e que temperaturas mais baixas favorecem a remoção do  $F^-$ . Salienta-se, contudo, que no estudo de Wang et al. (2014), apesar da capacidade de adsorção de  $F^-$  diminuir ligeiramente com o aumento da temperatura, os parâmetros termodinâmicos indicaram que o processo de adsorção é endotérmico. A Tabela 3 apresenta os adsorventes e os intervalos de temperatura estudados por esses autores.

Tabela 3 – Adsorventes e intervalos de temperatura estudados em processos exotérmicos de remoção de  $F^-$  por adsorção

(continua)

↑ Temperatura ↓ Capacidade de adsorção		
Referência	Materiais adsorventes	Temperatura
Ali, Alothman e Sanagi (2015)	Nanopartículas de ferro impregandas via tecnologia verde	20-30 °C
Azari et al. (2015)	Nanoadsorvente de óxido de ferro e prata	20-50 °C
Bhaumik e Mondal (2014)	Pó de casca de banana	40-70 °C
Gao et al. (2014)	Mg, Al e hidróxidos duplos lamelares (LDHs) imobilizados em nano flocos magnéticos de alginato	-
Jia et al. (2015)	Adsorvente compósito à base de bayerita e ferridrita (LFBC)	25-35 °C
Karmakar et al. (2016)	Estrutura metal-orgânica fumarato de alumínio (AlFu MOF)	20-60 °C

Tabela 3 – Adsorventes e intervalos de temperatura estudados em processos exotérmicos de remoção de  $F^-$  por adsorção

(conclusão)

↑ Temperatura ↓ Capacidade de adsorção		
Referência	Materiais adsorventes	Temperatura
Lin, Liu e Chen (2016)	Composto UiO-66-NH <sub>2</sub>	20-60 °C
Mohan, Kumar e Srivastava (2014)	Biocarbono da palha de milho com remoção magnética (MCSBC) e não magnética (CSBC).	25-45 °C
Mondal, Bhaumik e Datta (2015)	Cinzas de fibra de coco impregnadas com hidróxido de alumínio (AICFA)	40-100 °C
Tang e Zhang (2016)	Compósito de óxido bimetálico Fe (III)	25-35 °C
Wang et al. (2014)	Zircônio (IV) imobilizado em carboximetilcelulose de sódio	25-55 °C
Zhu et al. (2015a)	Microtúbulos e esferas de alunita	25-35 °C

Fonte: Construção do autor.

Provavelmente a elevação da temperatura provoca uma redução na espessura da camada limite (BHAUMIK; MONDAL, 2014), e a solubilidade do  $F^-$  (MONDAL; BHAUMIK; DATTA, 2015), assim os íons  $F^-$  tende a escapar da superfície adsorvente (fase sólida) para a solução (fase líquida), o que resulta em uma redução na adsorção capacidade como a elevação da temperatura é aumentada. Outra possibilidade apontada por Mondal, Bhaumik e Datta (2015) é que ocorre um aumento na energia térmica do  $F^-$  adsorvido a temperaturas mais altas, o que acaba causando um aumento da dessorção.

Entretanto, são encontrados trabalhos nos quais é relatado que a adsorção de  $F^-$  aumenta, com a elevação da temperatura, o que é um indicativo de que o processo de adsorção é endotérmico. A Tabela 4 apresenta os adsorventes e os intervalos de temperatura estudados por esses autores.

Tabela 4 – Adsorventes e intervalos de temperatura estudados em processos endotérmico de remoção de F<sup>-</sup> por adsorção

↑ Temperatura ↑ capacidade de adsorção		
Referência	Materiais adsorventes	Temperatura
Chen et al. (2016)	Microesferas de hidroxiapatita dopadas com sulfato (SHPA)	25-45 °C
Ghosh et al. (2014)	Óxido misto composto por Ce (IV) hidratado + Zr (IV) (adsorvente HCZMO).	15-45 °C
Rojas-Mayorga et al. (2015)	Carbônio ativado de osso, sintetizado via doping metálico, usando sais de alumínio e ferro	-
Wan et al. (2015)	Nanopartículas magnéticas de $\gamma$ -AlOOH@ CS (pseudoboemita e shell quitosana)	20-50 °C
Zhang et al. (2016)	Hidróxidos duplos lamelares LDHs e óxido de alumínio (LDHs/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	-

Fonte: Construção do autor.

De acordo com Ghosh et al. (2014), a elevação da temperatura provavelmente ocasiona um aumento dos sítios de adsorção termicamente acessíveis para a adsorção de F<sup>-</sup>, por desobstrução de poros, na superfície dos adsorventes.

Conclui-se que, dos 17 trabalhos analisados, em 12 foi constatado que uma elevação da temperatura de até 60 °C durante o processo não traz melhoria significativa para a capacidade de adsorção de F<sup>-</sup>. Ressalta-se ainda que essa constatação é muito importante para a utilização da adsorção para a desfluoretação, já que um sistema real deve funcionar a temperatura ambiente, e que nesse sistema a elevação da temperatura para um eventual ganho na capacidade de adsorção não é viável economicamente.

### 3.3.4 A influência do pH na adsorção de F<sup>-</sup>

A determinação do valor de pH favorável é uma etapa fundamental, pois este controla todo o processo de desfluoretação química (NUR et al., 2014; VITHANAGE; BHATTACHARYA, 2015). O pH interfere na interface sólido/líquido, alterando as cargas superficiais e os grupos funcionais, modificando as propriedades da superfície e os sítios ativos dos adsorventes (AZARI et al., 2015; LIANG et al., 2018). Além disso, a maioria dos



adsorventes utilizados para a remoção de  $F^-$  são aplicáveis somente em estreitos intervalos de pH (CHAI et al., 2013).

O primeiro passo na identificação do intervalo de pH favorável é a determinação do ponto de carga zero ( $pH_{PZC}$ ). O balanço de cargas elétricas na superfície do adsorvente pode ser positivo, negativo ou zero. O  $pH_{PZC}$  é definido como o pH em que a carga líquida da superfície do adsorvente é zero. Se o  $pH < pH_{PZC}$ , a carga de superfície é positivamente carregada pela quantidade excessiva de íons  $H^+$ , conseqüentemente é favorecida a adsorção de ânions. Se  $pH > pH_{PZC}$ , a carga de superfície é negativamente pelos íons  $OH^-$ , e em conseqüência é favorecida adsorção de cátions (KUMARI; BEHERA; MEIKAP, 2019; MULLICK; NEOGI, 2019).

O ponto de carga zero pode ser determinado por diferentes metodologias, entre elas: a) a medição direta do potencial zeta em diferentes pHs utilizando um Zetasizer, que foi utilizada por Babaeiveli e Khodadoust (2013), Chai et al. (2013), Cheng et al. (2014), Dong e Wang (2016), Gong et al. (2012), He et al. (2016), Karmakar et al. (2016), Mobarak et al. (2018), Nur et al. (2014), Raghav e Kumar (2019), Vences-Alvarez et al. (2015), Wan et al. (2015), Wu et al. (2016), Zhu et al. (2015a) e Zhu et al. (2015b); b) o “método de titulação para alumina mesoporosa”, utilizado por Gong et al. (2012); c) o chamado “experimento dos 11 pontos”, utilizado por Zanella, Tessaro e Féris (2015) e; d) o “método do desvio do pH”, que é semelhante ao “experimento dos 11 pontos” e foi utilizado por e Azari (2015), Bhaumik e Mondal (2014), Dayananda et al. (2014), Gong et al. (2012), Ma et al. (2014), Mohan, Kumar e Srivastava (2014), Mukherjee et al (2017) e Mullick e Neogi (2019).

Gong et al. (2012) sintetizaram cinco aluminas em diferentes pHs e temperaturas de calcinação: A1 (pH = 5, temperatura = 60 °C), A2 (pH = 7, temperatura = 60 °C), A3 (pH = 9, temperatura = 60 °C), A4 (pH = 9, temperatura = 150 °C) e A5 (pH = 9, temperatura = 500 °C). Os autores utilizaram a medição direta do potencial zeta, (PZC1), o “método de titulação para alumina mesoporosa” (PZC2) e o “método do desvio do pH” (PZC3) para determinação do ponto de carga zero. O PZC1 variou entre 9,2 a 10,1 e o PZC2 variou entre 9,4 a 9,7. Segundo os autores esses valores estavam dentro da faixa relatada para alumina na literatura, diminuindo ligeiramente na ordem de  $A1 > A2 > A3 > A4 > A5$ . Já o PZC3 variou entre 4,8 e 7,7 com a ordem de  $A1 < A2 < A3 < A4 < A5$ . Assim, os autores demonstraram que as diferentes metodologias de obtenção do ponto de carga zero resultam em valores distintos de  $pH_{PZC}$ . Além disso, demonstraram que para uma mesma metodologia de obtenção do  $pH_{PZC}$ , diferentes processos de síntese da alumina, resultam em diferentes valores de ponto de carga zero. O resultado do  $pH_{PZC}$  implica que a carga superficial e a acidez/basicidade da superfície variam com o tipo de alumina.

A Tabela 5 apresenta valores de  $pH_{PZC}$  de estudos de remoção de  $F^-$  por adsorção, e do pH no qual foram obtidas as melhores condições de remoção de fluoreto, ou seja, maiores valores de eficiência de remoção ou de capacidade de adsorção.

Tabela 5 – Valores de  $pH_{PZC}$  e do pH de maior eficiência citados em estudos de remoção de  $F^-$

(continua)

Referência	Materiais adsorventes	$pH_{PZC}$	$pH_{ideal}$
Ali, Alothman e Sanagi (2015)	Nanopartículas de ferro impregandas via tecnologia verde	-	7
Ansari et al. (2011)	Nanotubos de carbono de paredes múltiplas	-	5
Azari et al. (2015)	Óxido de ferro	5,9	-
	Óxido de prata	7,1	-
	Óxido de ferro e prata (3:1)	6,0	3
	Óxido de ferro e prata (1:1)	6,7	-
	Óxido de ferro e prata (1:3)	6,1	-
Babaeivelni e Khodadoust (2013)	Pó de dióxido de titânio cristalino ( $TiO_2$ )	6 - 6,5	2 - 5
Barathi; Kumar e Rajesh (2014)	Zircônio impregnado em matriz de celulose	-	4,5 - 5,5
Basu et al. (2013)	Alumina impregnada em grânulos de alginato	-	3,5 - 9,0
	Pó de casca de banana sem tratamento (BPD-1)	6,2	5,6
Bhaumik e Mondal (2014)	Pó de casca de banana tratado termicamente (BPD-2)	8,1	6,1
	Pó de casca de banana revestido com cálcio (BPD-3)	8,2	7,2
Cai et al. (2015a)	Resíduos de chá como suporte para óxido de alumínio hidratado e poliacrilamida aniônica	-	4 - 9
Cai et al. (2015b)	Resíduos de chá como meio de suporte para óxidos de Al e Fe	-	4 - 8
Cai et al. (2016)	Adsorvente híbrido de Li/Al LDHs (hidróxidos duplos lamelares) nanocristalino reutilizável (LALDH-201)	-	4 - 9
Cai et al. (2018)	Li/Al LDHs (hidróxidos duplos lamelares) dopados com La	-	5 - 6
Chai et al. (2013)	Nanopartículas de $Fe_3O_4/Al_2O_3$ dopadas com sulfato	11,20	4 - 10
Chen et al. (2016)	Microesferas de hidroxiapatita dopadas com sulfato (SHPA)	-	3 - 9
Cheng et al. (2014)	Alumina ativada (AA)	8,9	5,84
	Alumina ativada modificada com nitrato de lantânio (AA-LA)	9,6	4,99
Craig et al. (2015)	Alumina ativada	8	5,5 - 6,5
	Alumina mesoporosa ( $Al_2O_3$ ) modificada com CaO	11,9	4 - 10
Dayananda et al. (2014)	Alumina mesoporosa ( $Al_2O_3$ )	8,2	-
	Nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NCPMs) e de paredes simples (NCPSS)	-	5
Dong e Wang (2016)	Hidrogel catiônico magnético carregado com lantânio (MCH-La)	7	2,8 - 5,2
Gao et al. (2014)	Mg, Al e hidróxidos duplos lamelares (LDHs) imobilizados em nano focos magnéticos de alginato	9	5
Ghosh et al. (2014)	Óxido misto composto por Ce (IV) hidratado + Zr (IV) (adsorvente HCZMO).	-	5 - 7
	Alumina ativada (A1) PZC 1	10,1	
	Alumina ativada (A2) PZC 1	9,9	
	Alumina ativada (A3) PZC 1	9,7	
	Alumina ativada (A4) PZC 1	9,4	
	Alumina ativada (A5) PZC 1	9,2	
	Alumina ativada (A1) PZC 2	9,7	
	Alumina ativada (A2) PZC 2	9,7	
	Alumina ativada (A3) PZC 2	9,5	5,5 - 6,7
	Alumina ativada (A4) PZC 2	9,5	
	Alumina ativada (A5) PZC 2	9,4	
	Alumina ativada (A1) PZC 3	4,8	
	Alumina ativada (A2) PZC 3	5,3	
	Alumina ativada (A3) PZC 3	6,5	
Alumina ativada (A4) PZC 3	6,8		
Alumina ativada (A5) PZC 3	7,6		

Tabela 5 – Valores de  $pH_{PZC}$  e do pH de maior eficiência citados em estudos de remoção de  $F^-$ 

Referência	Materiais adsorventes	(conclusão)	
		$pH_{PZC}$	$pH_{ideal}$
He et al. (2016)	Nanofios de hidroxiapatita (HAP)	-	5 - 9
Hu et al. (2018)	Esféras magnéticas de $Fe_3O_4$ /quitosana/ $Al(OH)_3$	-	5
Jia et al. (2015)	Adsorvente compósito à base de bayerita e ferridrita (LFBC)	-	6 - 8
Jin et al. (2016)	Nanoplasmas porosas de $MgO$ e nanofios de $MgO$	-	2 - 11
Kang, Yu e Ge (2017)	Três diferentes morfologias de óxido de cério - $CeO_2$ (nanocubos, octaedros e nanobastões),	-	3
Karmakar et al. (2016)	Estrutura metal-orgânica fumarato de alumínio (AlFu MOF)	8,1	2 - 7
Kumari, Behera e Meikap (2019)	Alumina por ativação ácida em $H_2SO_4$	8,2	6 - 7
Liang et al. (2018)	Esféras magnéticas de quitosana modificadas com $La^{3+}$	-	5
Lin, Liu e Chen (2016)	Composto $UiO-66-NH_2$	-	3 - 7
Ma et al. (2014)	Hidróxidos duplos lamelares de biocarbono-Mg/Al (CLDH)	10,71	-
	Hidróxidos duplos lamelares de biocarbono-Mg/Al (CPLDH)	10,65	-
	Hidróxidos duplos lamelares de biocarbono-Mg/Al (CPLDH-Ca)	11,32	-
Mahapatra, Mishra e Hota (2013)	Nanofibras de alumina sintetizadas pelo método de “electrospinning”	-	7
Markeb et al. (2017)	Nanopartículas magnéticas de $Ce-Ti@Fe_3O_4$	-	5 - 11
Mobarak et al. (2018)	Argila rica em matéria orgânica tratada com solução de surfactante catiônico/ $H_2O_2$ (DTAB/ $H_2O_2$ )	3,2	2
Mohan, Kumar e Srivastava (2014)	Biocarbono da palha de milho com remoção magnética (MCSBC)	1,96	2
	Biocarbono da palha de milho (CSBC)	2,01	
Mondal, Bhaumik e Datta (2015)	Cinzas de fibra de coco impregnadas com hidróxido de alumínio (AICFA)	7,2	5
Mukherjee et al. (2017)	Biomassa de alga <i>Nostoc sp.</i> (BTA394) sem tratamento	5	5
	Carvão ativado em pó e zircônio (AC-Zn)	5,44	
	Carvão ativado em pó e magnésio (AC-Mg)	9,44	
	Carvão ativado em pó e manganês (AC-Mn)	6,23	2
	Magnésio, manganês e zircônio impregnados em carvão ativado em pó via síntese assistida por ultrassom (AC-Mg-Mn-Zn)	11,90	
Nur et al. (2014)	Óxido férrico hidratado (HFO)	4 - 5	3
Prasad, Amin e Selvaraj (2014)	Compósito à base de Zr e extrato aquoso de Aloe vera (CNZr)	-	7 - 9
Raghav e Kumar (2019)	Compósito de pectina carregado com Fe-Al-Ni (PFAN) e compósito de alginato carregado com Fe-Al-Ni (AFAN)	-	6
	Compósito de óxido bimetálico Fe (III) e Ce (IV)	-	2,9 - 10,1
Thakur et al. (2014)	Compósito magnético com nanopartículas de $Fe_3O_4$ encapsuladas em uma rede de Zr (IV) e poliacrilamida (Zr-PAM/ $Fe_3O_4$ ).	-	1 - 8
Tomar, Prasad e Kumar (2013)	Compósito à base de zircônio e manganês (Zr-Mn)	-	7
Vences-Alvarez et al. (2015)	Carbono ativado granular comercial (GAC)	8,7	
	Carbono ativado granular comercial modificado com lantânio (GAC-La0,05)	8,9	5 - 6
Wan et al. (2015)	Nanopartículas magnéticas de $\gamma-AlOOH@CS$ (pseudoboemita e shell quitosana) (ACMN)	10,1	4 - 10
Wang et al. (2014)	Zircônio (IV) imobilizado em carboximetilcelulose de sódio	-	4
Wu et al. (2016)	Hidróxido de alumínio intercalado com oxalato (HAO)	7	2
Xiang et al. (2014)	Adsorvente a base de nitratos de cálcio, alumínio e lantânio (Ca-Al-La)	-	3 - 8
Xu et al. (2016)	Alumina mesoporosa (MA)	-	3
Yu et al. (2018)	Fibras mesoporosas de $ZrO_2$	4,0	3
Zhu et al. (2015a)	Microtúbulos e esféras de alunita	8,37	6 - 8
Zhu et al. (2015b)	Óxido bimetálico $Al_2O_3-ZrO_2$	2,6	2

Fonte: Construção do autor.

No estudo de Ali, Alothman e Sanagi (2015), a máxima capacidade de adsorção, de 1,44 mg g<sup>-1</sup>, e remoção percentual, de 90%, foram obtidas em pH 7. Um aumento adicional no pH não aumentou a capacidade de adsorção. Portanto, esse valor foi considerado como sendo o pH ideal. Ansari et al. (2011) mostraram que a remoção de F<sup>-</sup> utilizando nanotubos de carbono de paredes múltiplas foi altamente dependente do pH das soluções. A adsorção máxima de 93,5% foi obtida em pH 5. Para valores de pH mais elevados, a capacidade de adsorção diminuiu significativamente, atingindo 41,2% em pH 9. Essa redução acentuada da remoção de F<sup>-</sup> adsorvido na faixa de pH alcalino foi atribuída à competição por sítios de adsorção entre os íons hidroxila e F<sup>-</sup>. Azari et al. (2015) demonstraram que a máxima remoção de F<sup>-</sup> (100% após 40 min), de um nanoadsorvente de óxido de ferro-prata (Fe–Ag MBON) ocorreu em pH 3. Esta condição levou a um aumento do número de prótons H<sup>+</sup> na superfície do adsorvente, induzindo uma carga positiva. Assim, a atração eletrostática entre os prótons da superfície e os íons F<sup>-</sup> proporcionou um aumento da capacidade de adsorção. O desempenho da eficiência de adsorção caiu rapidamente em condições neutra e alcalina, sendo de aproximadamente 60% em pH 7,0 e 30% em pH 11. A redução da adsorção em pH alcalino foi atribuída à elevada produção de OH<sup>-</sup>, que gerou uma força de repulsão eletrostática com o F<sup>-</sup>.

Babaeivelni e Khodadoust (2013) estudaram o efeito do pH (na faixa de 2 a 11), na adsorção de F<sup>-</sup> sobre o pó de dióxido de titânio cristalino (TiO<sub>2</sub>). Foi observado um aumento do pH final para valores de pH inicial menores que 7. Os autores atribuíram esse efeito a liberação de OH<sup>-</sup> do Ti(OH)<sub>4</sub> que é formado por hidrólise do TiO<sub>2</sub> na região de 4 ≤ pH ≤ 10. Os autores esclarecem ainda que embora em pH mais baixo as espécies de F<sup>-</sup> protonado possam se formar, a observação mostrou que o pH final aumenta, o que foi interpretado como resultado da liberação de íons de hidróxido na solução. Por outro lado, a liberação de prótons podem ser a razão para a diminuição do pH final observada para valores de pH inicial maiores que 7. A máxima captação de F<sup>-</sup> foi observada em pH ácido (pH 2), com uma capacidade de adsorção de aproximadamente 0,2 mg g<sup>-1</sup>. A capacidade de adsorção reduziu para 0,16 mg g<sup>-1</sup> em pH 7, e para 0,14 mg g<sup>-1</sup> em pH 9, e foi de apenas 0,02 mg g<sup>-1</sup> em pH 11. A redução na absorção de F<sup>-</sup> na solução alcalina foi atribuída à competição entre os grupos hidroxila e íons F<sup>-</sup> pelos sítios ativos no adsorventes. Por outro lado, os sítios de superfície carregados positivamente na solução ácida aumentam a captação de F<sup>-</sup>. A concentração final de F<sup>-</sup> na faixa de pH 7-8 estava quase no limite recomendado pela WHO de 1,5 mg L<sup>-1</sup>, enquanto nas soluções ácidas a concentração de F<sup>-</sup> foi menor do que 1 mg L<sup>-1</sup>.

Barathi, Kumar e Rajesh (2014) utilizaram hidróxido de zircônio impregnado em uma matriz de celulose para remoção de F<sup>-</sup>. No intervalo de pH 4,5 a 5,5 a adsorção de F<sup>-</sup> na

superfície do adsorvente é bastante eficiente. Os autores argumentaram que em meio fracamente ácido, o íon  $F^-$  pode interagir com os grupos hidroxilas superficiais da celulose carregadas positivamente. Acima de pH 5,5, a desprotonação dos grupos hidroxila da superfície do adsorvente a competição entre a  $OH^-$  e o  $F^-$  pelos sítios de adsorção ativos reduziu a eficiência do processo.

Basu et al. (2013) estudando um adsorvente composto por cálcio, alginato e alumina, verificaram que numa faixa de pH entre 3,5 a 9,0, a eficiência de remoção de  $F^-$  foi  $\geq 90\%$ . A eficiência de remoção diminuiu para aproximadamente 85% apenas para valores pH  $\geq 9$ , devido à competição com íons  $OH^-$ . Esta independência da eficiência de remoção do adsorvente em relação ao pH faz com que ele possa ser utilizado para a remoção de  $F^-$  da água potável originada de diferentes fontes, sem qualquer ajuste do pH. Bhaumik e Mondal (2014) realizaram 2 tratamentos no pó da casca da banana (BPD) e o utilizaram como adsorvente para a remoção de  $F^-$  de soluções aquosas, e estudaram o efeito do pH (na faixa de 2 a 10). O  $pH_{PZC}$  foi de 6,2; 8,1 e 8,2 para o pó de casca de banana sem tratamento (BPD-1), o tratado termicamente (BPD-2) e o revestido com cálcio (BPD-3), respectivamente. Os melhores percentuais de adsorção de  $F^-$  ocorreram em pH 6. O BPD-1, o BPD-2 e o BPD-3 apresentaram percentuais de remoção de aproximadamente 57; 76 e 82%, respectivamente. Os autores atribuíram o melhor resultado do tratamento BPD-3 ao fato do pó de casca de banana ter sido quimicamente tratado com solução de  $Ca^{2+}$ . Ressalta-se, contudo, que o BPD-3 apresentou maior área de superfície específica. Levando-se em consideração que o pH sempre foi menor que  $pH_{PZC}$ , a superfície da BPD é sempre positiva. Assim, os autores argumentam que a elevada capacidade de adsorção de  $F^-$  encontrada para pH  $< 6,2$  é devida à atração eletrostática do  $F^-$  com a superfície positiva do DBP.

Cai et al. (2015a) preparam um biossorvente de baixo custo utilizando resíduos de chá como meio de suporte para nanopartículas de óxido de alumínio hidratado e poliacrilamida aniônica (chá-PAM-Al). A influência do pH na adsorção foi estudada para um intervalo de 2 a 11. A capacidade de adsorção aumentou significativamente com o aumento do pH de 2 para 4, permaneceu aproximadamente constante até pH 9 e depois diminuiu à medida que o pH foi tornando-se ainda mais elevado. Em pH mais baixo, a adsorção de  $F^-$  declinou, devido não apenas à formação preferencial de HF solúvel, mas também à perda de íons de alumínio do biossorvente. Nesse intervalo, a capacidade de adsorção do chá-PAM-Al foi de aproximadamente  $7,5 \text{ mg g}^{-1}$ . Em valores pH mais alto, a presença de  $OH^-$  inibiu a adsorção de  $F^-$ , causando a desprotonação do chá-PAM-Al, que repele eletrostaticamente o íon  $F^-$ . Além disso, a competição entre os ânions pelos sítios ativos do biossorvente a pH mais alto, reduziu

ainda mais a capacidade de adsorção. De acordo com os autores, uma vez que o pH da água potável contaminada com  $F^-$  normalmente se encontra na faixa de 6 a 8, o chá-PAM-Al pode ser usado para remover o  $F^-$  sem o ajuste de pH.

Cai et al. (2015b) preparam 4 combinações de biosorventes utilizando resíduos de chá como meio de suporte para óxidos de Al e Fe: chá (sem tratamento), chá-Fe, chá-Al e chá-Al-Fe. As capacidades de adsorção dos adsorventes chá sem tratamento e chá-Fe diminuíram com o aumento do pH de 2 até 11. No entanto, as capacidades de adsorção dos adsorventes chá-Al e chá-Al-Fe exibiram uma tendência de aumento, à medida que o pH foi elevado de 2 até 4. Em seguida, mantiveram-se relativamente constantes até pH 8, apresentando valores de capacidade de adsorção de aproximadamente  $4,5 \text{ mg g}^{-1}$ , e depois diminuíram quando o valor de pH foi elevado ainda mais. Para qualquer valor de pH, as capacidades de adsorção dos biosorventes chá-Al e chá-Al-Fe foram sempre maiores que as do chá sem tratamento e chá-Fe. Isso demonstrou que o carregamento de Al aumentou a capacidades de adsorção de  $F^-$  dos resíduos de chá. Além disso, a capacidades de adsorção do biosorvente chá-Al-Fe foi sempre maior do que a do chá-Al, indicando que o carregamento simultâneo de Fe e Al, aumentou ainda mais a eficiência de remoção de  $F^-$ . O mecanismo predominante para a remoção de  $F^-$  foi a troca entre os grupos  $OH^-$  e  $F^-$  e a precipitação de  $F^-$  de alumínio. Em condições ácidas, a adsorção de  $F^-$  sobre os biosorventes chá-Al-Fe e chá-Al diminuiu devido à formação preferencial de espécies solúveis  $AlF_x$  e a precipitação do  $F^-$  de alumínio. A formação de ácido fluorídrico solúvel também contribuiu para o decréscimo da adsorção de  $F^-$ . Considerando um pH básico, a redução da capacidade de remoção de  $F^-$  foi atribuída à repulsão eletrostática e a concorrência entre os íons  $OH^-$  e  $F^-$  pelos sítios de adsorção. Quanto ao porquê de os resíduos de chá natural e Chá-Fe apresentaram menores eficiências de remoção de  $F^-$  dentro da faixa de pH examinado, os autores atribuem isso a propriedade de adsorção das amostras. No exemplo do Chá-Fe, o óxido férrico hidratado não é influenciado pelo pH. Por conseguinte, a adsorção de  $F^-$  pelo Chá-Fe continuou a diminuir à medida que o pH da solução de aumento de 2,0 até 11,0.

Cai et al. (2016) desenvolveram um adsorvente híbrido, impregnando Li/Al LDHs (hidróxidos duplos lamelares) no trocador aniônico comercial D201 (LALDH-201), e analisaram o efeito do pH na faixa de 2 a 12. O LALDH-201 exibiu uma capacidade de adsorção maior que a do D201 e da alumina ativada (AA). Os autores atribuem o bom resultado apresentado pelo LALDH-201 ao fato de que o adsorvente possuir mais sítios. A capacidade de adsorção do LALDH-201 aumentou rapidamente do pH 2 para 4, e diminuiu mais ligeiramente do pH 4 para o pH 9. Em seguida diminuiu acentuadamente do pH 9 para 12. De acordo com os autores, essa adsorção dependente do pH pode ser interpretada pelos seus diferentes

mecanismos de adsorção, que foram: (1) troca iônica entre o  $F^-$  e grupos covalentes da matriz do D201, (2) troca iônica entre o  $F^-$  e ânions permutáveis do Li/Al LDHs, e (3) troca de ligante para formar um complexo esfera interno, resultando na liberação do íon hidroxila. As capacidades de ambos, LALDH-201 e D201, diminuíram em pH alcalino ( $> 9,0$ ), possivelmente devido à competição entre  $OH^-$  e  $F^-$  pelos os locais permutáveis. Além disso, a maior concentração de íons hidroxila em solução alcalina restringe ainda mais a capacidade de adsorção de  $F^-$  do LALDH-201. A redução na adsorção observada para o D201 abaixo de pH 4 deve-se ao fato de que o  $F^-$  forma HF fracamente ionizado na solução ácida. Para o LALDH-201, a queda na capacidade de adsorção abaixo de pH 4 foi atribuída como um resultado de mais de um fator: a formação de HF fracamente ionizado, além disso, o LALDH-201 torna-se instável em pH 3,5, o que também é desfavorável para a adsorção de  $F^-$ . A capacidade de D201 foi relativamente estável em pH 4 a 9, onde a concentração de  $H^+$  ou  $OH^-$  foi insuficiente para afetar a troca iônica. Para AA, os resultados da indicaram que sua capacidade de adsorção de  $F^-$  foi reduzida em pH baixo e alto, com o pH ideal em 5-6.

Cai et al. (2018) sintetizaram adsorventes híbridos de Li/Al-LDHs dopados com dopado com lantânio (La). A adsorção de  $F^-$  a diferentes pHs pelos adsorventes LA3 (não dopado com La) e LAL03 (dopado com La) foi muito maior do que a da AA. Os maiores valores de capacidade de adsorção foram observados em pH = 7, sendo de aproximadamente 31,5; 17,5 e 3,5  $mg\ g^{-1}$  para o LAL03, o LA3 e AA, respectivamente. O LAL03 é carregado positivamente em pH = 7, e os autores atribuem isso a provável formação de  $Al-OH^{2+}$  e  $La-OH^{2+}$ , que é favorável para remoção de poluentes aniônicos como o  $F^-$ . Valores de pH  $< 4$  não foram considerados devido à formação do HF fracamente ionizado. Quando o pH foi aumentado para 8 foi observada redução na adsorção de  $F^-$ , que foi atribuída à competição entre  $OH^-$  e  $F^-$  pelos sítios de troca. Para pH  $> 10$ , a dissolução do alumínio da estrutura em camadas é atribuída como provável causa da redução da capacidade de adsorção. Os autores argumentam ainda que AA pode ser afetada negativamente por íons hidroxila em pHs elevados, o que resultou em sua faixa de pH ideal bastante estreita, de 5 a 6. Chai et al. (2013) demonstraram que um adsorvente compósito à base de  $Fe_3O_4/Al_2O_3$  dopado com sulfato está carregado positivamente para valores de pH  $< pHPZC$ , o que beneficia a adsorção de  $F^-$ . Assim, o adsorvente exibiu uma eficiência de adsorção elevada (de 90 a 70%), num amplo intervalo de pH (4 a 10). Para pH  $> pHPZC$ , a superfície das nanopartículas estava carregada negativamente, o que tende a repelir os íons  $F^-$ , reduzindo a adsorção. Como consequência, a pH  $> 11,2$  a eficiência de remoção diminuiu consideravelmente. A baixa eficiência de adsorção observada a pH  $< 4$  foi atribuída à formação de HF, que reduziu a atração eletrostática entre o  $F^-$  e a superfície do adsorvente.

Chen et al. (2016) obtiveram uma boa capacidade de desfluoretação para a hidroxiapatita (HPA) dopada com sulfato (SHPA), em uma ampla faixa de pH (de 3 a 9). As capacidades de adsorção da SHPA e da HPA foram de 7,5 e 4,0 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente. Na faixa de pH de 9 a 11 foi observada uma queda expressiva na capacidade de adsorção para ambos adsorventes. Para um valor de pH = 11, as capacidades de adsorção da SHPA e da HPA foram de 3,5 e 0,5 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente. Cheng et al. (2014) propuseram uma modificação da AA através da mistura do adsorvente com solução de nitrato de lantânio (adsorvente AA-La). A remoção de F<sup>-</sup> foi fortemente dependente do pH da solução. O pH<sub>PZC</sub> da AA foi 8,94 e da AA-La foi 9,57. A máxima adsorção pela AA foi a pH 5,84 e pela AA-La a pH 4,99. A faixa de pH ideal para ambos adsorventes foi de 4 a 8.

Craig et al. (2015) testaram a laterita nativa e a bauxita como adsorventes para a remoção de F<sup>-</sup> da água subterrânea em Gana, comparando-os com a AA, num intervalo de pH de 4 a 10. Na faixa de pH de 6,5 a 7,5, a bauxita adsorve de 8,9 a 10 % do F<sup>-</sup>, e a laterita de 5,5 a 10%. A bauxita mostra sua maior capacidade de adsorção, de aproximadamente 40-45%, em pH de 5,5 a pH 4. Enquanto a laterita, não adsorve mais que 40% até que o pH seja de aproximadamente 4,5 ou menor. Em comparação, a AA adsorve 99% do F<sup>-</sup> entre pH 5,5 e 6,5, mantendo uma adsorção de 92-95% em pH 7,5. Não foi observada diferença na capacidade de adsorção com a mudança na força iônica para qualquer um dos adsorventes. Segundo os autores isso indica que a força iônica não influencia na capacidade de adsorção de F<sup>-</sup>, e que existe uma interação química forte, em vez de uma fraca atração eletrostática.

Dayananda et al. (2014) demonstraram que a eficiência de F<sup>-</sup> adsorvido por adsorvente composto por alumina mesoporosa (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) modificada com CaO (CaO20@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), não sofreu variações significativas numa faixa de pH de 4 a 10, sendo sempre ≥ 90 %. Em comparação, o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puro apresentou uma eficiência média de F<sup>-</sup> adsorvido de 30%, para a faixa de pH de 4 a 10. Os valores de pH<sub>PZC</sub> encontrados para o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puro e para o CaO20@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram de 8,2 e 11,91, respectivamente, o que indica que o CaO20@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> possui uma capacidade de adsorção de F<sup>-</sup> melhor do que a do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puro. Dehghani et al. (2016) estudaram a remoção de F<sup>-</sup> por adsorção usando nanotubos de carbono de paredes múltiplas e de paredes simples. A máxima remoção de F<sup>-</sup> para ambos os adsorventes foi observada em pH ácido (pH 5). Isto se deve ao fato de não haver competição entre os grupos OH<sup>-</sup> e íons F<sup>-</sup> pelos sítios ativos, porque a superfície está carregada positivamente, o que favorece à atração eletrostática entre a superfície e os íons F<sup>-</sup>.

Dong e Wang (2016) estudaram o efeito do pH (na faixa de 3 a 11), na adsorção de F<sup>-</sup> por um adsorvente à base de hidrogel catiônico magnético carregado com lantânio (MCH-La).



A capacidade de adsorção do MCH-La manteve um valor constante de  $140 \text{ mg g}^{-1}$ , na faixa de pH 2,8 a 5,2. Em seguida, apresentou uma redução para  $121,2 \text{ mg g}^{-1}$ , na faixa de pH 5,2 a 6,9. A capacidade de adsorção manteve-se estável como um aumento do pH até 9,2. Quando o pH foi aumentado ainda mais, a capacidade de adsorção caiu significativamente, atingindo  $87 \text{ mg g}^{-1}$ . O processo de adsorção de  $\text{F}^-$  do MCH-La foi altamente dependente do pH e não coincidiu com a variação dos valores do potencial zeta (7). Este resultado demonstrou que a atração eletrostática não foi a única razão para a adsorção de  $\text{F}^-$  no MCH-La. A capacidade de adsorção de  $\text{F}^-$  do MCH-La apresentou um valor máximo entre pH 2,8 a 5,2. A atração eletrostática entre o  $\text{F}^-$  e os grupos funcionais positivamente carregados na superfície do MCH-La, como o  $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$  e o  $\text{La}-\text{OH}_2^+$ , teve um efeito importante no processo de adsorção. Além disso, os grupos funcionais  $\text{La}-\text{OH}_2^+$  puderam realizar troca com  $\text{F}^-$  na solução, o que também contribuiu para a capacidade de adsorção. Como o aumento do pH de 5,2 para 6,9, o MCH-La apresentou uma menor capacidade de adsorção que foi atribuída à transformação entre o  $\text{La}-\text{OH}_2^+$  e o  $\text{La}-\text{OH}$ . A capacidade de adsorção diminuiu consideravelmente na faixa de pH de 6,9 a 9,2 por causa da redução nos valores do potencial zeta. Para valores de pH entre 9,2 a 11, a grande quantidade de  $-\text{OH}$  na solução compete com o  $\text{F}^-$  pelos sítios ativos de adsorção nas nanopartículas de MCH-La, o que foi outro fator importante para reduzir a capacidade de adsorção.

Gao et al. (2014) demonstraram que a eficiência de remoção  $\text{F}^-$  com o adsorvente (Mg-Al-LDH) aumentou com pH, atingindo um máximo de 80% a pH 5. A eficiência diminuiu para valores maiores de pH. Os autores observaram uma acentuada redução na eficiência de remoção de  $\text{F}^-$ , de aproximadamente 70% para 20%, quando o pH foi aumentado de 7 para 11. Essa redução na remoção de  $\text{F}^-$  para valores de pH acima de 7 foi atribuída a um aumento na concentração dos íons  $\text{OH}^-$ . Já a baixa eficiência para  $\text{pH} < 3$ , deve-se, provavelmente, à protonação dos íons  $\text{F}^-$  e a dissolução de parte das camadas dos materiais em meio ácido. Ghosh et al. (2014) estudaram o efeito do pH na adsorção de  $\text{F}^-$  sobre o adsorvente HCZMO. A redução na capacidade de adsorção observada na faixa de pH ácido forte ( $\text{pH} \leq 3$ ), foi atribuída à presença de HF na solução com o  $\text{F}^-$  ( $\text{pK}_a = 3,3$ ). Os autores observaram que a capacidade de adsorção melhorou com o aumento do pH de 3 para 5. Isso é consequência do aumento da concentração de  $\text{F}^-$ , devido a dissociação do HF na solução aquosa. A capacidade de adsorção foi mais elevada no intervalo de pH entre 5 e 7, variando de aproximadamente 5 a  $13 \text{ mg g}^{-1}$ , para concentrações iniciais de  $\text{F}^-$  de 5 a  $20 \text{ mg L}^{-1}$ , respectivamente. Esta observação pode ser atribuída ao fato de que a superfície do HCZMO torna-se positiva em  $\text{pH} < 5,8$  ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) devido

à protonação, e os íons  $F^-$  da solução serão ligados à superfície do material. A capacidade de adsorção diminuiu consideravelmente para valores de  $pH \geq 7.0$ .

Gong et al. (2012) estudaram o efeito do pH na adsorção de  $F^-$  por cinco diferentes tipos de alumina. Os autores constataram que a adsorção de  $F^-$  foi fortemente dependente do pH, e que um pH ácido fraco favorece a remoção de  $F^-$ . No tratamento da água subterrânea o alto pH e os ânions coexistentes também afetaram negativamente a remoção de  $F^-$ . A melhor remoção de  $F^-$  ocorreu entre pH 5,5 e 6,7. No pH de 6,5-8,5, as aluminas A3, A4 e A5 foram mais sensíveis ao pH do que a A1 e a A2, apresentando acentuada redução na capacidade de adsorção. Os adsorventes sintetizados em laboratório apresentaram melhor remoção do que o  $Al(OH)_3$  e  $Al_2O_3$  comercial. A remoção do  $F^-$  pelos adsorventes comerciais foi significativamente inibida pelo pH elevado. A remoção de  $F^-$  pelos diferentes adsorventes variou na ordem de  $A1 > A2 > A3 > A4 > A5 > Al_2O_3$  comercial  $> Al(OH)_3$  comercial. Assim, os adsorventes A1 e A2 apresentaram melhor desempenho que outros adsorventes no tratamento da amostra real.

He et al. (2016) prepararam um adsorvente composto por nanofios ultralongos de hidroxiapatita (HPA) para a remoção de  $F^-$ . Quando o pH era inferior a 5, os nanofios de HAP estavam carregados positivamente, resultando numa eficiência de remoção de  $F^- > 90\%$ . Quando o pH estava entre 6 a 9, o valor do potencial zeta estava próximo de zero, ficando a remoção de  $F^-$  estabilizada em aproximadamente 85%. Quando o valor de pH era superior a 10, os nanofios de HAP estavam carregados negativamente, o que resultou na redução da remoção de  $F^-$ . Hu et al. (2018) estudaram o efeito do pH na adsorção de  $F^-$  utilizando esferas magnéticas de  $Fe_3O_4$ /quitosana/ $Al(OH)_3$ . A adsorção de  $F^-$  foi medida para valores iniciais de pH na faixa de 2 a 11. O pH da solução foi ajustado usando solução aquosa  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de HCl ou NaOH. Para o intervalo de pH de 2 a 4, as capacidades de adsorção foram de aproximadamente 32; 41,5 e 44,5  $\text{mg g}^{-1}$ , respectivamente. A maior capacidade de desfluoretação foi de 50,39  $\text{mg g}^{-1}$ , no pH 5. Isto ocorreu porque no meio ácido o grupo  $-NH_2$  pode ser protonado para  $-NH_3^+$ , e parte do  $Al(OH)_3$  também pode ser dissolvido em  $Al^{3+}$ . O  $-NH_3^+$  e o  $Al^{3+}$  proporcionaram um aumento da adsorção de  $F^-$  nas esferas de  $Fe_3O_4$ /quitosana/ $Al(OH)_3$  devido à força de atração eletrostática. Enquanto, para o intervalo de pH de 6 a 11, as capacidades de adsorção foram de aproximadamente 39,5; 32,5; 32,5; 23,5; 20 e 17,5  $\text{mg g}^{-1}$ , respectivamente.

Jia et al. (2015) comprovaram que o adsorvente composto à base de bayerita e ferridrita (LFBC) foi eficiente sob fracas condições básicas e ácidas. Na faixa de pH de 6 a 8, as taxas de remoção de  $F^-$  foram maiores que 90%, e diminuíram para 67,5% a pH 11. A pHs 5 e 4 as taxas de remoção diminuíram para 88,30% e 77,95%, respectivamente. Para valores de pH inicial

abaixo de 8, os valores de pH final aumentaram após a adsorção de  $F^-$ , o que indica que a concentração de íons  $OH^-$  aumentou. Segundo os autores, para a maioria dos adsorventes baseados em óxidos metálicos, a troca iônica entre os grupos  $OH^-$  da superfície e o  $F^-$  da solução desempenha um papel preponderante no processo de adsorção. Assim, o aumento do valor do pH foi atribuído a troca iônica entre os grupos  $OH^-$  e  $F^-$ . No entanto, todos os valores de pH final diminuíram, quando os valores do pH inicial eram maiores do que 8. Esse resultado indica que os íons  $OH^-$  em solução também foram adsorvidos pelo adsorvente, ocupando sítios de adsorção, assim as taxas de remoção de  $F^-$  diminuíram.

Jin et al. (2016) estudaram a adsorção de  $F^-$  em nanoplaças porosas de MgO. Os autores demonstraram que na faixa de 2 a 11, o valor do pH tem pouca influência na taxa de remoção de  $F^-$ . No entanto, quando o valor de pH aumenta para além de 12, a taxa de remoção de  $F^-$  diminuiu consideravelmente. A rápida redução da quantidade de  $F^-$  adsorvido na faixa de pH alcalino pode ser atribuída à competição de íons hidroxila com o  $F^-$  pelos sítios de adsorção. Kang, Yu e Ge (2017) prepararam nanobastões de óxido de cério ( $CeO_2$ ) e investigaram a influência do pH da solução no desempenho de remoção de  $F^-$ , concluindo que a adsorção é fortemente dependente do pH. A concentração inicial de  $F^-$  analisada foi de  $50 \text{ mg L}^{-1}$ , a massa de adsorvente foi de  $0,5 \text{ g L}^{-1}$ , a temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  e o tempo de contato de 12 horas. A capacidade de adsorção primeiro aumenta, e depois diminui rapidamente com o aumento do pH. Em pH 2 a capacidade de adsorção foi de aproximadamente  $72 \text{ mg g}^{-1}$ . A capacidade de adsorção máxima foi obtida em pH 3 (aproximadamente  $80 \text{ mg g}^{-1}$ ). Para o intervalo de pH de 4 a 11, a capacidade de adsorção diminui de aproximadamente 52 para  $10 \text{ mg g}^{-1}$ . De acordo com os autores, esse resultado pode ser, pelo menos em parte, atribuído às mudanças na carga superficial do adsorvente. A condição ácida é benéfica para formar mais ligações de hidrogênio e uma superfície carregada positivamente. Assim, aumentará a força de atração eletrostática e a reação de troca entre os íons  $F^-$  negativos e a superfície positivamente carregada do adsorvente, melhorando a capacidade de adsorção em baixos valores de pH. No entanto, valores de pH muito baixos ( $\text{pH} < 3$ ) levam à diminuição da capacidade de adsorção. Enquanto em pH elevado, a desprotonação promove uma carga negativa na superfície do adsorvente, e a força eletrostática repele o  $F^-$ . Além disso, a quantidade excessiva de íons hidroxila pode competir por sítios ativos no processo de adsorção, resultando em baixa capacidade de adsorção. Segundo os autores, esses resultados confirmam que as interações eletrostáticas e as reações de troca ânion/ligante desempenham papéis importantes no processo de remoção de F.

Karmakar et al. (2016) obtiveram uma capacidade de adsorção de 100% para o fumarato de alumínio (do AlFu MOF), num intervalo de pH 2 a 7. A capacidade de adsorção caiu para

valores de pH maiores do que 8. O  $pH_{PZC}$  do AlFu MOF foi a pH 8,1. Para valores de pH baixos, o adsorvente é carregado positivamente, o que facilita a adsorção de  $F^-$ . Já para valores de pH mais elevados, há abundância de  $OH^-$ , reduzindo a adsorção. Kumari, Behera e Meikap (2019) estudaram o efeito do pH inicial na remoção de  $F^-$  por alumina por ativação ácida em  $H_2SO_4$  (AAA) na faixa de 3 a 9. Foi utilizada uma solução de  $F^-$  com concentração inicial de  $40 \text{ mg L}^{-1}$ , uma massa de alumina de  $14 \text{ g L}^{-1}$ , um tempo de contato de 3 horas a uma temperatura de  $27^\circ\text{C}$ . Os autores observaram que as faixas extremas de pH mais baixo e mais alto foram desfavoráveis para a adsorção de  $F^-$  pela AAA. Um pH muito baixo promove a formação de ácido fluorídrico fraco, bem como de complexos  $AlF^{2+}$  e  $AlF^+$  que levam à diminuição da adsorção de  $F^-$ . Na região básica o motivo da redução da adsorção de  $F^-$  é o ambiente competitivo entre os íons  $F^-$  e  $OH^-$  para adsorver-se na AAA. Ambos os efeitos adversos foram pouco significativos na faixa de pH de 6-7, o que contribuiu para a adsorção máxima de  $F^-$  na AAA, que foi de aproximadamente 97%. Assim, o pH 6,5 foi considerado como sendo o pH ideal.

Liang et al. (2018) estudaram o efeito do pH (na faixa de pH 5 a 9) na adsorção de íons  $F^-$  em esferas de quitosana magnética modificadas com  $La^{3+}$  (MCLB) e com terras raras misturadas (MCLRB). A capacidade máxima de adsorção foi registrada em pH 5, sendo de aproximadamente  $3,3$  e  $3,65 \text{ mg g}^{-1}$  para o MCLB e o MCLRB, respectivamente. Em seguida a capacidade de adsorção mostrou uma redução. A adsorção de  $F^-$  do MCLRB foi maior que a do MCLB. Os autores consideraram que o MCLRB por ter sido mais efetivo em adsorver o  $F^-$ , é promissor para ser utilizado no futuro. Com o aumento do pH, a concentração de  $OH^-$  na solução aquosa aumenta, e o  $OH^-$  compete com o  $F^-$  pelos sítios de adsorção na superfície dos adsorventes, o que leva a um declínio da capacidade de adsorção. A adsorção de  $F^-$  nos adsorventes foi atribuída a troca aniônica entre o  $OH^-$  e  $F^-$ . Além disso, a interação ácido-base de Lewis também desempenha um papel importante no processo. Os autores esclarecem que a quitosana e seus derivados são adsorventes poliméricos orgânicos catiônicos. Sob condições ácidas, a carga negativa de íons dos metais pesados diminui, o que leva à diminuição da capacidade de neutralização. Sob condições alcalinas, a carga negativa da solução é aumentada, mas a molécula adsorvente contém um grupo amida, que é parcialmente hidrolisado em carboxílico após a alcalinização, e a adsorção é reduzida.

Lin, Liu e Chen (2016) ao verificarem o efeito do pH sobre a adsorção de  $F^-$  pelo adsorvente UiO-66- $NH_2$ , demonstraram que a  $pH = 7$ , a capacidade de adsorção no equilíbrio foi de  $44,25 \text{ mg g}^{-1}$ . Quando o pH foi alterado de 7 para 3, a capacidade de adsorção aumentou ligeiramente para  $47,65 \text{ mg g}^{-1}$ . Isso indicou que a capacidade de adsorção do UiO-66- $NH_2$  foi

bastante estável em meio ácido. Em contraste, quando o pH foi alterado de 7 para 11, a capacidade de adsorção diminuiu significativamente para  $26,46 \text{ mg g}^{-1}$ . Esse resultado revelou que o ambiente básico causa um efeito adverso sobre a capacidade de adsorção do UiO-66-NH<sub>2</sub>. Os autores atribuem esse resultado à concorrência entre o F<sup>-</sup> e o OH<sup>-</sup>, que reduz a capacidade de adsorção.

Mahapatra, Mishra e Hota (2013) utilizaram um adsorvente à base de alumina para a remoção de F<sup>-</sup>, alcançando um pH ideal de 7. Em pH ácido, a protonação cria uma superfície carregada positivamente na alumina, ocasionando um aumento da força de atração entre a superfície do adsorvente e os íons F<sup>-</sup>. Em pH 9, a eficiência de adsorção diminuiu porque a solução adquire uma carga negativa, e há repulsão entre a superfície da alumina negativamente carregada e os íons F<sup>-</sup>. Neste caso, os íons OH<sup>-</sup> também competem com o F<sup>-</sup>, colaborando para a redução da adsorção. A um pH altamente ácido (pH 3), há a formação de ácido fluorídrico e, conseqüentemente, a adsorção de F<sup>-</sup> diminuiu. Markeb et al. (2017) sintetizaram nanopartículas magnéticas (NPs) de Ce-Ti@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> que foram testadas para remoção de F<sup>-</sup> na faixa de pH de 5 a 11. A percentagem de remoção e a capacidade de adsorção de F<sup>-</sup> diminuem, com o aumento do pH. Mesmo assim, em pH 11, a porcentagem de remoção ainda era de 80%. De acordo com os autores, a diminuição da porcentagem de remoção pode ser atribuída às mudanças na superfície dos NPs, que se tornaram mais carregados negativamente. Portanto, uma competição pelos sítios de adsorção dos íons OH<sup>-</sup> com íons F<sup>-</sup> ocorre na solução aquosa, bem como modificações do nanomaterial nesta faixa de pH. No pH 5 e 7, as maiores porcentagens de remoção de F<sup>-</sup> e os maiores valores de capacidade de adsorção foram de 99,85 e 98,33%, e 10,31 e 10,32 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente.

Mobarak et al. (2018) estudaram o efeito do pH (no intervalo de 2 a 10) na adsorção de F<sup>-</sup> utilizando argila rica em matéria orgânica tratada com solução de surfactante catiônico/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Todas as argilas testadas (cruas e modificadas), apresentaram as capacidades máximas de adsorção de F<sup>-</sup> em pH 2. Nessa condição, as porcentagens de remoção de F<sup>-</sup> foram de 39,54 e 90,86% para a argila natural rica em matéria orgânica (argila NC) e a para a argila rica em matéria orgânica tratada com solução de surfactante catiônico/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (argila DTAB/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), respectivamente. Segundo os autores, é bem reconhecido que a superfície do DTAB/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é altamente protonada em meio ácido forte devido ao aumento de H<sup>+</sup> em solução. Portanto, a remoção máxima de F<sup>-</sup> a pH 2,0 é atribuída às forças de atração eletrostática entre os íons F<sup>-</sup> carregados negativamente, e a carga positiva da superfície da argila DTAB/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A percentagem máxima de adsorção da argila DTAB/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> diminuiu para de 86,11% com o aumento do pH da solução para 3. Em pH 5 e 7, a desprotonação da superfície da argila

DTAB/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> levou a uma diminuição na eficiência de remoção de F<sup>-</sup>, resultando nos valores de 69,76 e 41,79%, respectivamente. Em condições de pH alcalino, as fortes forças repulsivas entre o íon de F<sup>-</sup> e os sítios de carga negativa na superfície da argila DTAB/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> levaram a uma redução na adsorção de F<sup>-</sup>. Além disso, a competição entre o OH<sup>-</sup> e F<sup>-</sup> também contribuiu para a redução, resultando nas percentagens de 13,79 e 12,04% em pH 8 e 10, respectivamente.

Mohan, Kumar e Srivastava (2014) estudaram a remoção de F<sup>-</sup> de águas subterrâneas utilizando biocarbono da palha de milho, com remoção magnética (MCSBC) e não magnética (CSBC). O pH<sub>PZC</sub> do CSBC foi de 2,01 e o do MCSBC de 1,96. O percentual máximo de remoção de F<sup>-</sup>, alcançado a pH 2, foi de aproximadamente 95 e 90%, para o CSBC e o MCSBC, respectivamente. A adsorção diminuiu bruscamente do pH 2 para 4, caindo para aproximadamente 0 e 10%, para o CSBC e o MCSBC, respectivamente. A taxa de adsorção manteve-se aproximadamente constante no intervalo de pH 4 a 10. Mondal, Bhaumik e Datta (2015) utilizaram cinzas de fibra de coco impregnadas com hidróxido de alumínio (adsorvente AICFA), para a remoção de F<sup>-</sup>. O pH do meio teve um efeito significativo sobre a adsorção de F<sup>-</sup>. O pH<sub>PZC</sub> do AICFA foi de 7,2. A adsorção máxima foi obtida em pH 5, apresentando uma eficiência de aproximadamente 97% e uma capacidade de adsorção de aproximadamente 0,97 mg g<sup>-1</sup>. Nesse caso, como o pH < pH<sub>PZC</sub>, a carga de superfície é positiva, e a atração eletrostática entre a superfície do AICFA e os íons F<sup>-</sup> favorece a adsorção. A remoção de F<sup>-</sup> não foi satisfatória para valores de pH abaixo de 5. Isso pode ser atribuído à distribuição de F<sup>-</sup> e HF, que é controlada pelo pH da solução. Os resultados também revelaram que a remoção de F<sup>-</sup> reduziu significativamente quando o pH ≥ 8. Nesse caso, como o pH > pH<sub>PZC</sub>, a carga de superfície é negativa e, conseqüentemente, ocorre repulsão eletrostática entre o F<sup>-</sup> e a superfície do AICFA.

Mukherjee et al (2017) estudaram o efeito do pH na adsorção de F<sup>-</sup> por biomassa de alga *Nostoc sp.* (BTA394) tratadas com Ca<sup>2+</sup>. A maior percentagem de remoção de F<sup>-</sup> foi 73,43%, alcançada em pH 5, e esta diminuiu gradualmente com o aumento do pH. A disponibilidade de íons H<sup>+</sup> devido à protonação em pH ácido resulta no aumento da biossorção de F<sup>-</sup> no biossorvente. A medida que o pH aumenta, a basicidade do biossorvente também aumenta, devido à presença de íons OH<sup>-</sup>, o que causa repulsão dos íons F<sup>-</sup> carregados negativamente. Isso, por sua vez, não é favorável ao processo de biossorção. Mullick e Neogi (2019) estudaram o efeito do pH da solução na adsorção de F<sup>-</sup> utilizando adsorvente composto de magnésio (Mg), manganês (Mn) e zircônio (Zr), impregnados em carvão ativado em pó (AC), via síntese assistida por ultrassom. Foi verificada a remoção de F<sup>-</sup> no intervalo de pH da solução de 2 a 12. Foram estudados os compostos metálicos individuais impregnados no carvão

ativado em pó. Para os compósitos AC-Zr, AC-Mg e AC-Mn, o  $pH_{PZC}$  foi encontrado em pH 5,44; 9,44 e 6,23, respectivamente. Para o compósito tri-metal AC-Mg-Mn-Zr o  $pH_{PZC}$  aumentou para 11,9. Com isso a faixa de trabalho do pH favorável para adsorção de  $F^-$  é muito ampla, indicando a potencial aplicabilidade do compósito para águas fluoretadas coletadas de diferentes fontes. A partir da solução extremamente ácida (pH 2) a fortemente alcalina (pH 10), a remoção de  $F^-$  obtida atingiu 96%, caindo consideravelmente para 11% em pH 12. Os autores atribuem essa queda à presença excessiva de íons  $OH^-$  competindo com íons  $F^-$  pelos sítios ativos. Abaixo do pH de 11,9, a superfície é carregada positivamente e a adsorção de  $F^-$  é favorável, ocorrendo pela força de atração eletrostática. Com um pH extremamente alto de 12, o excesso de íons  $OH^-$  neutraliza a carga positiva da superfície e reduz a capacidade de adsorção. Nesta faixa, a adsorção ocorre pelo processo de troca iônica.

Nur et al. (2014) averiguaram que a capacidade de adsorção de  $F^-$ , utilizando óxido férrico hidratado (HFO), reduziu continuamente de aproximadamente 12 para 3  $mg\ g^{-1}$ , com o aumento do pH de 3 para 7. Os autores atribuíram esse efeito a um aumento das cargas negativas na superfície do HFO, que ocorre com o aumento do pH, e causa repulsão dos íons  $F^-$  negativamente carregados. Para valores de pH mais elevados, o aumento da concentração de íons  $OH^-$ , que compete com o  $F^-$ , também favorece a redução da adsorção. Prasad, Amin e Selvaraj (2014), utilizando compósito adsorvente à base de Zr, extrato de Aloe vera e quitosana, e constataram um aumento na adsorção de  $F^-$  no intervalo de pH de 2 a 7. A eficiência de adsorção máxima de 98,55% foi obtida em pH 7. Entretanto, em condições alcalinas (pH 9), a adsorção foi inferior a 78,20%. A adsorção diminuiu com aumento ainda maior do pH. Essa redução foi atribuída à competição entre os íons  $OH^-$  e o  $F^-$  pelos sítios de adsorção. Além disso, os grupos funcionais do adsorvente estão carregados negativamente em condições alcalinas.

Raghav e Kumar (2019) estudaram o efeito do pH na adsorção de  $F^-$  dois adsorvente compósitos, um de alginato carregado com Fe-Al-Ni (AFAN) e outro de pectina modificada com Fe-Al-Ni (PFAN). De acordo com os autores, os resultados mostraram que na faixa de 2 a 10, o pH teve um efeito desprezível na adsorção de  $F^-$ , o que indicou que tanto o PFAN, quanto o AFAN apresentaram boa propriedade de adsorção em uma ampla faixa de pH. Para os dois adsorventes, a condição de pH ácido foi mais favorável a adsorção de  $F^-$ . As capacidades de adsorção do PFAN e do AFAN aumentaram até pH 6 (7,85 e 7,05  $mg\ g^{-1}$ , respectivamente), diminuíram até pH 10 (5,2 e 4,4  $mg\ g^{-1}$ , respectivamente), e sofreram um decréscimo acentuado até pH 12 (3,2, e 2,4  $mg\ g^{-1}$ , respectivamente). A maior capacidade de adsorção de  $F^-$  foi obtida em  $pH < 7$ . Em  $pH > 7$ , a diminuição da taxa de adsorção de  $F^-$  foi atribuída à competição entre

$\text{OH}^-$  e  $\text{F}^-$ . Os valores finais de pH também foram analisados e aumentaram após a adsorção. Isto pode ser atribuído à protonação dos grupos  $-\text{OH}$  na superfície do adsorvente. Além disso, a troca de ligantes entre  $\text{OH}^-$  e  $\text{F}^-$  pode liberar o  $\text{OH}^-$ , o que aumenta o pH de equilíbrio da solução. Tang e Zhang (2016) obtiveram uma taxa de remoção de  $\text{F}^-$  superior a 90%, a baixos valores de pH (2,9-6,1), utilizando adsorvente compósito de óxido bimetálico Fe (III) e Ce (IV). O pH ácido é benéfico para a remoção de  $\text{F}^-$  pelo adsorvente porque ocorre o consumo de íons  $\text{OH}^-$  da água por íons de hidrogênio, o que promove a troca de grupos de  $\text{F}^-$  e  $\text{M-OH}$ . A remoção diminuiu gradualmente com o aumento do pH da solução, atingindo 82% a pH 10,1. O adsorvente apresentou uma alta capacidade de adsorção ( $> 21 \text{ mg g}^{-1}$ ), no intervalo de pH 2,9 a 10,1.

Thakur et al. (2014) sintetizaram um adsorvente compósito magnético seletivo ao íon  $\text{F}^-$  com nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  encapsuladas em uma rede de Zr (IV) e poliacrilamida (Zr-PAM/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). O adsorvente apresentou uma adsorção de  $\text{F}^-$  de aproximadamente 80% na faixa de pH 1 a 8, com um máximo de 93%, a pH 3. Os autores concluem que o compósito é eficiente numa larga faixa de pH. A presença de uma maior concentração de íons  $\text{F}^-$  livres a pH 3 conduziu a uma adsorção mais elevada. Íons  $\text{OH}^-$  competem com os íons de  $\text{F}^-$  pelos sítios de ligação disponíveis no adsorvente em meio alcalino, reduzindo a adsorção para valores mais elevados de pH. Tomar, Prasad e Kumar (2013) averiguaram que a eficiência de remoção de  $\text{F}^-$  de um adsorvente compósito à base de zircônio e manganês aumentou de aproximadamente 30 para 90%, com o aumento do pH de 1 até 7. Esse aumento na remoção foi atribuído a atração entre a superfície carregada positivamente e os íons de  $\text{F}^-$ . No entanto, após o pH 7 a eficiência de adsorção diminuiu, caindo para aproximadamente 50% a pH 10. Isso ocorre porque com o aumento da concentração de íons  $\text{OH}^-$  em solução, esses passam a competir com  $\text{F}^-$  pelos sítios de adsorção. Ademais, também ocorre uma mudança na carga de superfície do adsorvente, que passa a ser negativa.

Vences-Alvarez et al. (2015) obtiveram um  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  de 8,7 para o carbono ativado granular comercial (GAC) e de 8,9 para o GAC modificado com  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  de La (GAC-La0,05). O GAC-La0,05 apresentou uma carga positiva no pH utilizado nos ensaios de adsorção de  $\text{F}^-$  (pH = 7). Essa condição favorece a adsorção de  $\text{F}^-$  devido à atração eletrostática entre o adsorvente carregado positivamente e o ânion  $\text{F}^-$ . A capacidade de adsorção mais elevada (aproximadamente  $6 \text{ mg g}^{-1}$ ), foi obtida entre pH 5 e 6. Com o aumento do pH para 10, a capacidade de adsorção diminuiu para aproximadamente  $3 \text{ mg g}^{-1}$ . Isso está fortemente relacionada com a  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ . Quando o pH que é inferior a 8,9, o adsorvente está carregado positivamente e, conseqüentemente, atrai os íons  $\text{F}^-$ . Por outro lado, a medida que o pH aumenta



(> 8,9), a superfície do material adsorvente torna-se mais negativa, indicando um aumento da repulsão eletrostática entre o  $F^-$  e GAC-La0,05. Isso explica a baixa capacidade de adsorção do material em pH 10.

Wan et al. (2015) estudando o efeito no pH na adsorção de  $F^-$  pelo adsorvente ACMN, observaram que quando o pH da solução variou de 2 para 4, a taxa de adsorção aumentou de 35,18 para 70,10%. Para um amplo intervalo de pH (4 a 10), a taxa de remoção apresentou bom desempenho (aproximadamente 70%), mas caiu para valores de pH > 10.

Wang et al. (2014) estudaram o efeito do pH (na faixa de 1 a 11) na capacidade de adsorção de  $F^-$  de um adsorvente a base de zircônio (IV) imobilizado em carboximetilcelulose de sódio (CMC-Zr). Os autores observaram um aumento da capacidade de adsorção, com o aumento do pH numa faixa de 1 a 4. A capacidade máxima de adsorção de  $F^-$  no CMC-Zr foi de 47 mg g<sup>-1</sup> em pH 4. A capacidade de adsorção diminuiu para valores de pH maiores que 4, que foi considerado como sendo o pH ideal.

Wu et al. (2016) atestaram que a adsorção de  $F^-$  por adsorvente composto de hidróxido de alumínio e oxalato (HAO), apresentou uma tendência decrescente com o aumento do pH, sendo o  $pH_{PZC} = 7$ . A taxa de remoção diminuiu bruscamente na faixa de pH de 2 a 4, caindo de aproximadamente 63% para aproximadamente 37%. A redução foi mais lenta na faixa de pH 4 a 10. Quando o pH estava entre 10 e 11, a taxa de remoção tem nova redução brusca, de aproximadamente 33% para aproximadamente 25%. Para pH  $\geq 11$ , a remoção diminuiu lentamente novamente. Essa redução da remoção em pH alcalino foi atribuída à competição entre os íons  $OH^-$  e o  $F^-$  pelos sítios de adsorção na superfície.

Xiang et al. (2014) realizaram estudo do efeito do pH da solução na adsorção de  $F^-$  com adsorvente Ca–Al–La. Quando o valor de pH foi menor do que 3, à formação de ácido fluorídrico fracamente ionizado interferiu na eficiência de adsorção de  $F^-$ , que foi de aproximadamente 85%. Para uma faixa de pH de 3 a 11, os autores obtiveram uma excelente adsorção de  $F^-$ , com uma eficiência de remoção aproximadamente 90%. O pH ideal de remoção foi de 6,8, apresentando uma eficiência de remoção de 96,65%. A quantidade de  $F^-$  adsorvido diminuiu para aproximadamente 80% quando o valor do pH foi maior do que 11, provavelmente devido a competição entre os íons  $F^-$  e  $OH^-$ .

Xu et al. (2016) estudaram o efeito do pH da solução na remoção de  $F^-$  utilizando alumina mesoporosa (MA). Os resultados mostraram que o pH ideal para adsorção de  $F^-$  foi 3, e que nessa condição a taxa de remoção atingiu 97,7%. A taxa de remoção de  $F^-$  diminuiu acentuadamente com o aumento do pH da solução, atingindo 60% em pH 4,0 e 50% em pH de 5. O pH final de equilíbrio da solução manteve-se entre 7,5 e 7,7 após a adsorção, o que é mais

neutro do que o pH ideal para a MA. A taxa de remoção de  $F^-$  cai para 34,39% quando o pH da solução aumenta para 11. Com base nos resultados acima, os autores concluem que a MA sintetizada é inadequada para remover  $F^-$  de solução alcalina forte. A eficiência de remoção de  $F^-$  foi fortemente dependente do pH da solução e a capacidade máxima de adsorção de  $F^-$  foi obtida em pH 3. De acordo com os autores, esse fenômeno pode ser explicado da seguinte maneira: quando o pH da solução é menor que 3, os íons  $F^-$  podem formar HF ou complexação de  $AlF_x$ , o que resulta em menos eficiência de remoção de  $F^-$ ; por outro lado, a repulsão eletrostática dos íons  $F^-$  para a superfície carregada negativamente da MA está notavelmente aumentando quando o pH da solução excede 3. A competição por sítios ativos entre os íons de hidróxido, em excesso, também causa uma diminuição progressiva da remoção de  $F^-$  com o aumento do pH da solução. Além disso, os valores de pH de equilíbrio da solução após a adsorção de  $F^-$  estão em torno de 7, exceto para os valores finais da curva (5,9 e 8,2 respectivamente), o que é bastante próximo do pH de uma água neutra. Os autores esclarecem ainda que este resultado indica que é desnecessário ajustar o pH da solução com ácido ou base no processo de tratamento de água potável quando o pH final é de cerca de 7. Isso leva à uma redução de custos e simplifica os procedimentos para remover o  $F^-$  na água.

Yu et al. (2018) analisaram a influência do pH da solução no desempenho da adsorção de  $F^-$  utilizando fibras mesoporosas de  $ZrO_2$ . O valor do pH afeta dramaticamente a capacidade de adsorção, sendo a capacidade máxima de adsorção obtida em pH 3. À medida que o valor do pH da solução aumentou de 2 para 9, a capacidade diminuiu de 128,22 para 11,86  $mg\ g^{-1}$ . A mudança na superfície do adsorvente foi intensamente influenciada pelo valor do pH, e desempenhou um papel essencial na interação entre o adsorvente e o  $F^-$ . Como o valor de pH da solução estava abaixo do  $pH_{PZC}$  do  $ZrO_2$  ( $pH_{PZC} = 4$ ), os grupos hidroxilas na superfície das fibras estavam protonados, o que resultou no aumento dos sítios ativos e no reforço da interação entre o adsorvente e o  $F^-$ . Em contraste, a superfície das fibras de  $ZrO_2$  transportou cargas negativas em valores de pH alto, que foram repelidas pelo  $F^-$  pela mesma propriedade eletrônica. Houve um declínio da capacidade de adsorção quando o valor de pH foi reduzido para 2 devido ao fato de ácido fluorídrico foi formado e parte do  $F^-$  tornou-se indisponível para adsorção.

Zhu et al. (2015a) constataram que um adsorvente composto por alunite foi eficiente na faixa de pH 6 a 8, com taxas de remoção de  $F^- > 89\%$ . A taxa de remoção reduziu para 81,2% a pH 11 e para 73,8% a pH 4. O  $pH_{PZC}$  do adsorvente foi a 8,37. Zhu et al. (2015b) observaram que com o aumento do pH de 2 para 9, a capacidade de adsorção de  $F^-$  de um adsorvente óxido bimetálico  $Al_2O_3-ZrO_2$  sofreu uma redução de 46,38 para 19,8  $mg\ g^{-1}$ . Os autores atribuíram

esse comportamento a competição que ocorre entre os íons  $\text{OH}^-$  e  $\text{F}^-$  pelos sítios de adsorção a pH elevado. O potencial zeta é positivo na faixa de pH de 2 a 2,6, o que favorece a remoção de  $\text{F}^-$ , devido à atração eletrostática entre o  $\text{F}^-$  e o adsorvente. O potencial zeta é negativo quando o pH é superior a 2,6, o que é um outro motivo para a capacidade de adsorção ter diminuído, com o aumento do pH.

Após a análise de 52 artigos, conclui-se que o processo de adsorção de  $\text{F}^-$  é altamente dependente do pH, e que a capacidade de adsorção dos adsorventes é estável em meio ácido, o que favorece a protonação, criando uma superfície carregada positivamente nos adsorventes, ocasionando um aumento da força de atração entre a superfície e os íons  $\text{F}^-$ . Foi constatado ainda que os adsorventes para remoção de  $\text{F}^-$  normalmente funcionam bem em uma estreita faixa de pH, e que em apenas 17 trabalhos os materiais adsorventes utilizados foram eficientes na faixa de pH alcalino. Isso é importante porque espera-se que águas subterrâneas apresentem pH levemente alcalino, assim a desfluoretação dessas águas só será possível com um adsorvente que seja eficiente nessa faixa de pH. Observou-se ainda que as faixas de pH mais baixo e mais alto são desfavoráveis para a adsorção de  $\text{F}^-$ . Para valores de  $\text{pH} < 3-4$  ocorre a formação do HF fracamente ionizado e, conseqüentemente, a adsorção de  $\text{F}^-$  diminui. Para  $\text{pH} > 9-10$ , a eficiência de adsorção diminui porque a solução adquire uma carga negativa, e há repulsão entre a superfície dos adsorventes negativamente carregados e os íons  $\text{F}^-$ . Neste caso, os íons  $\text{OH}^-$  também competem com o  $\text{F}^-$ , colaborando para a redução da adsorção.

### 3.3.5 O efeito da massa de adsorvente na remoção de $\text{F}^-$

Como a adsorção é uma operação de transferência de massa, a massa de adsorvente também interfere diretamente na remoção de  $\text{F}^-$ . A Tabela 6 apresenta valores de Massa de adsorvente (Massa) em  $\text{g L}^{-1}$ , Capacidade de adsorção ( $q_e$ ) em  $\text{mg g}^{-1}$  e Remoção percentual de fluoreto ( $R\%$ ) de alguns trabalhos referenciado na literatura que estudaram o efeito da massa de adsorvente na remoção de  $\text{F}^-$ .

Tabela 6 – Massa ( $\text{g L}^{-1}$ ),  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $R\%$  de estudos de remoção de  $\text{F}^-$  por adsorção

Referência	Materiais adsorventes	massa ( $\text{g L}^{-1}$ )	$q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$R\%$
Ali, Alothman e Sanagi (2015)	Nanopartículas de ferro impregandas via tecnologia verde	2,5	1,44	90
Azari et al. (2015)	Óxido de ferro e prata (3:1)	0,5	20	100
Babaeiveli e Khodadoust (2013)	Pó de dióxido de titânio cristalino ( $\text{TiO}_2$ )	25	153,5	75
Barathi, Kumar e Rajesh (2014)	Zircônio impregnado em matriz de celulose	10 - 12	-	-
Bhaumik e Mondal (2014)	Pó de casca de banana sem tratamento (BPD-1)	1	17,4	69,4
	(BPD-2)	1	26,3	81,3
	(BPD-3)	1	39,5	82,6
Cai et al. (2015a)	alumínio hidratado (chá-Al)	1	-	71,5
	Resíduos de chá como suporte para óxido de alumínio hidratado e poliácridamida aniônica (chá-PAM-Al)	1,2	7,43	89,7
	Resíduos de chá	8	-	30
Cai et al. (2015b)	Resíduos de chá como suporte para óxido de Fe (chá-Fe)	8	-	60
	Resíduos de chá como suporte para óxido de Al (chá-Al)	0,4 - 2	-	90
	Resíduos de chá como suporte para óxidos de Al e Fe (chá-Al-Fe)	0,4 - 2	-	90
Dayananda et al. (2014)	Alumina mesoporosa ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) modificada com CaO ( $\text{CaO}20@\text{Al}_2\text{O}_3$ )	3	1,48	90
	Alumina mesoporosa ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	3,0	1,38	56
Ghosh et al. (2014)	Óxido misto composto por Ce (IV) hidratado	1	12,4	90
Hu et al. (2018)	Esferas magnéticas de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /quitosana/ $\text{Al}(\text{OH})_3$	0,1	35,5	-
Kumari, Behera e Meikap (2019)	Alumina por ativação ácida em $\text{H}_2\text{SO}_4$	14	-	96,7
Mobarak et al. (2018)	Argila rica em matéria orgânica tratada com solução de surfactante catiônico/ $\text{H}_2\text{O}_2$ (DTAB/ $\text{H}_2\text{O}_2$ )	8	-	92,6
Mullick e Neogi (2019)	Mg, Mn e Zn impregnados em carvão ativado em pó via síntese assistida por ultrassom (AC-Mg-Mn-Zn)	1	-	96
Rafique et al. (2013)	Alumina ativada modificada imobilizada (AAMI)	10	0,48	95
Raghav e Kumar (2019)	Compósito de pectina carregado com Fe-Al-Ni (PFAN)	0,5	10,91	98,2
	Compósito de alginato carregado com Fe-Al-Ni (AFAN)	0,5	2,3	92
Tang e Zhang (2016)	Compósito de óxido bimetalico Fe (III) e Ce (IV)	0,5	-	94,73
Thakur et al. (2014)	Compósito magnético com nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ encapsuladas em uma rede de Zr (IV) e poliácridamida (Zr-PAM/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).	6	-	95
Wang et al. (2014)	Zircônio (IV) imobilizado em carboximetilcelulose de sódio	8,0	-	90

Fonte: Construção do autor.

Ali, Alothman e Sanagi (2015) aplicaram massas de um adsorvente compósito a base de nanopartículas de ferro variando de 0,5-5,0 g L<sup>-1</sup>. Os autores obtiveram a máxima capacidade de adsorção de 1,44 mg g<sup>-1</sup> para a massa de 2,5 g L<sup>-1</sup>, com a qual obteve-se uma remoção percentual de F<sup>-</sup> de 90%. Um aumento adicional na massa (> 2,5 g L<sup>-1</sup>) não resultou em qualquer aumento na capacidade de adsorção. Azari et al. (2015) demonstraram que com o aumento da massa de óxido de ferro e prata (3:1) de 0,1 para 1 g L<sup>-1</sup>, a porcentagem de remoção aumentou de 26,21 para 100%, e a capacidade de adsorção diminuiu de 26,21 para 10 mg g<sup>-1</sup>. De acordo com os autores, isso aconteceu porque um aumento da quantidade de adsorvente fornece um maior número de sítios ativos disponíveis para a ligação do F<sup>-</sup>. A maior eficiência de adsorção de F<sup>-</sup> foi obtida com a massa de 1 g L<sup>-1</sup>, porém, considerando o custo adsorvente os autores adotaram o uso de 0,5 g L<sup>-1</sup> por ser um valor mais econômico. Babaeiveli e Khodadoust (2013) estudaram o efeito das massas de 10 a 50 g L<sup>-1</sup> do adsorvente dióxido de titânio cristalino em pó (TiO<sub>2</sub>) na adsorção de F<sup>-</sup>. A adsorção aumentou, com o aumento da massa até 25 g L<sup>-1</sup>. Para massas de 37,5 a 50 g L<sup>-1</sup>, não foi observado aumento na adsorção, porque foi obtida a saturação.

Barathi, Kumar e Rajesh (2014) utilizaram massas de hidróxido de zircônio impregnado em uma matriz de celulose variando de 6 a 12 g L<sup>-1</sup>, com a remoção do F<sup>-</sup> sendo efetiva na faixa de 10 a 12 g L<sup>-1</sup>. Os autores atribuem o aumento da adsorção à forte atração eletrostática entre o F<sup>-</sup> e o adsorvente biopolímero. Além de 12 g L<sup>-1</sup>, os sítios de adsorção ativos estão saturados e não há alteração significativa na porcentagem de adsorção. Bhaumik e Mondal (2014) utilizaram pó da casca da banana para a adsorção de F<sup>-</sup>, variando a massa de 0,01 a 1,0 g L<sup>-1</sup>. A porcentagem de adsorção de aumentou, com o aumento da massa de adsorvente, sendo que os maiores percentuais de adsorção foram 69,4, 81,3 e 82,6% para BPD-1 (sem tratamento), BPD-2 (tratado termicamente) e BPD-3 (revestido com cálcio), respectivamente. Foi observado que, até um certo nível, massas mais altas resultaram em maiores remoções de F<sup>-</sup>. Isso foi atribuído à maior disponibilidade de área superficial e de volume de poros.

Cai et al. (2015a) estudaram o efeito da massa do biossorvente chá como meio de suporte para alumínio e poliacrilamida aniônica (chá-PAM-Al), variando-a de 0,4 a 3,2 g L<sup>-1</sup>. O aumento da massa de chá-PAM-Al de 0,4 para 1,2 g L<sup>-1</sup>, aumentou a remoção de F<sup>-</sup> de 71,5 para 89,7%. Esse resultado foi atribuído ao aumento da área de superfície e do número de sítios de superfície disponíveis para adsorção. Para dosagens superiores a 1,2 g L<sup>-1</sup>, não houve aumento significativo na porcentagem de remoção de F<sup>-</sup>. Cai et al. (2015b) testaram resíduos de chá carregados com óxidos de Al/Fe com diferentes massas do adsorvente (0,4 - 8 g L<sup>-1</sup>). A remoção (%) de F<sup>-</sup> aumentou, com o aumento da massa, devido ao aumento do número de sítios superficiais ativos. Além disso, os biossorventes chá-Al e Chá-Al-Fe exibiram maiores

percentagens de remoção de  $F^-$  do que o resíduo de chá sem tratamento e chá-Fe. Este resultado demonstra que o carregamento de Al, aumenta a capacidade de adsorção de  $F^-$ . Para chá-Al e chá-Al-Fe, o nível máximo de remoção de  $F^-$  ocorreu na faixa de 0,4 a 2 g  $L^{-1}$ . Mesmo com um aumento ainda maior da massa de adsorvente, não foi observada mudança na porcentagem de remoção de  $F^-$ . Isso pode ser devido à baixa concentração de  $F^-$  remanescente disponível em concentrações mais altas de biossorvente.

Dayananda et al. (2014) estudaram o efeito da massa de adsorvente  $CaO_2@Al_2O_3$  na adsorção de  $F^-$ . Foi observado que inicialmente a porcentagem de remoção de  $F^-$  aumentou rapidamente com o aumento da massa, e que a remoção máxima ocorreu quando a massa foi de 3 g  $L^{-1}$ . A porcentagem de remoção de  $F^-$  aumentou de 20 para 90%, com o aumento na massa de  $CaO_2@Al_2O_3$  de 0,25 para 7,5 g  $L^{-1}$ . Entretanto, quando a massa foi superior a 3 g  $L^{-1}$ , não foi observado um aumento significativo na remoção de  $F^-$  com o aumento da massa. Assim, os autores consideraram que 3 g  $L^{-1}$  seria a massa ideal dos adsorventes de  $Al_2O_3$  e  $CaO_2@Al_2O_3$ . Nessa condição,  $Al_2O_3$  puro removeu aproximadamente 56% do  $F^-$  da solução, enquanto o  $CaO_2@Al_2O_3$  removeu aproximadamente 90% do  $F^-$ . Ghosh et al. (2014) variaram a massa do adsorvente HCZMO de 0,2 a 1 g  $L^{-1}$ , sendo que a massa de adsorvente para a remoção máxima de  $F^-$  foi de 1 g  $L^{-1}$ . As porcentagens de adsorção aumentaram de 40 para 98,0% com o aumento da massa de 0,2 para 1 g  $L^{-1}$ . O aumento da adsorção com concentrações crescentes é uma consequência direta da maior quantidade de sítios de ligação disponíveis para o  $F^-$ .

Gong et al. (2012) estudaram o efeito da massa de cinco diferentes tipos de alumina na desfluoretação. Para reduzir a concentração de  $F^-$  de água natural abaixo de 1,0 mg  $L^{-1}$ , as massas necessárias de A1, A2, A3, A4 e A5 foram 0,2; 0,3; 0,5; 0,5 e 1 g  $L^{-1}$ , respectivamente. Já para os adsorventes comerciais  $Al(OH)_3$  e  $Al_2O_3$ , a massa foi 5 g  $L^{-1}$  para ambos, com o  $F^-$  sendo reduzido para 1,86 e 1,28 mg  $L^{-1}$ , respectivamente. Hu et al. (2018) estudaram o efeito da massa de esferas magnéticas de  $Fe_3O_4$ /quitosana/ $Al(OH)_3$  no intervalo de 0,05 - 0,25 g  $L^{-1}$ . Para as massas de 0,05 e 0,10, as capacidades de adsorção foram de 23,5 e 35,5 mg  $g^{-1}$ , respectivamente. Assim, a capacidade de adsorção aumentou com o aumento da massa de adsorvente. Segundo os autores isso ocorreu porque os sítios de adsorção aumentaram à medida que a massa aumentou. Para as massas de 0,15; 0,20 e 0,25 g  $L^{-1}$  as capacidades de adsorção foram de aproximadamente 31; 23,5 e 18,5 mg  $g^{-1}$ , respectivamente. Assim, a capacidade de adsorção diminuiu com o aumento da massa. Portanto, um excesso de adsorvente reduz a eficiência da adsorção, com a melhor massa sendo a de 0,10 g  $L^{-1}$ .

Kumari, Behera e Meikap (2019) constataram que um aumento na massa da alumina por ativação ácida em  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , de 2 a  $26 \text{ g L}^{-1}$ , aumenta a eficiência de remoção de  $\text{F}^-$  de 50,2 para 99,2%, mas reduz a capacidade de adsorção de 10,15 para  $0,32 \text{ mg g}^{-1}$ . A massa ideal encontrada foi de  $14 \text{ g L}^{-1}$ . Os autores apontam duas prováveis causas para essa variação: (i) a concentração constante de  $\text{F}^-$  que foi utilizada ( $40 \text{ mg L}^{-1}$ ), e (ii) os sítios ativos no adsorvente constantes por unidade de massa. Com o aumento da massa de adsorvente, o número de sítios disponíveis para adsorção de  $\text{F}^-$  aumenta, portanto, mais  $\text{F}^-$  é removido. Mas, com o incremento ainda maior da massa de adsorvente, não há a utilização do excesso de adsorvente disponível por unidade de massa, o que atribui à redução da capacidade de adsorção. Consequentemente, ocorre menor eficiência de utilização por unidade de massa do adsorvente. Mobarak et al. (2018) estudaram o efeito da massa de argila rica em matéria orgânica tratada com solução de surfactante catiônico/ $\text{H}_2\text{O}_2$  na adsorção de  $\text{F}^-$  (argila DTAB/ $\text{H}_2\text{O}_2$ ) no intervalo de 2 a  $12 \text{ g L}^{-1}$ . As percentagens de remoção de  $\text{F}^-$  variaram de 25,9 a 92,6% com massas de 2 a  $8 \text{ g L}^{-1}$ . O aumento da taxa de captação de  $\text{F}^-$  com a massa de adsorvente foi atribuído ao aumento da área de superfície, com mais sítios ativos disponíveis para a adsorção de  $\text{F}^-$ . Um aumento na massa da argila DTAB/ $\text{H}_2\text{O}_2$  superior a  $8 \text{ g L}^{-1}$  não permitiu nenhuma melhoria clara na porcentagem de remoção de  $\text{F}^-$ .

Mullick e Neogi (2019) estudaram a influência da massa na adsorção de  $\text{F}^-$  utilizando adsorvente compósito de magnésio, manganês e zircônio impregnados em carvão ativado em pó via síntese por ultrassom no intervalo de 0,5 a  $2 \text{ g L}^{-1}$ . O aumento da massa de 0,5 para  $1 \text{ g L}^{-1}$ , ocasionou um aumento na captação de  $\text{F}^-$ . Os autores atribuíram a rapidez do processo à grande força motriz da transferência de massa entre os poros livres e os íons  $\text{F}^-$  e ao tamanho maior dos sítios de adsorção. Um aumento da massa para valores superiores a  $1 \text{ g L}^{-1}$ , ocasionou pequeno aumento na remoção, com o processo tornando-se gradual devido à saturação dos poros e redução da força motriz de transferência de massa com a menor quantidade de íons  $\text{F}^-$  remanescentes na solução. Assim,  $1 \text{ g L}^{-1}$  foi adotada como sendo a massa ideal.

Rafique et al. (2013) observaram que para uma massa de alumina ativada modificada imobilizada de  $5 \text{ g L}^{-1}$ , a eficiência de remoção de  $\text{F}^-$  foi de 70 % e a capacidade de adsorção de  $0,35 \text{ mg g}^{-1}$ . A adsorção percentual de  $\text{F}^-$  aumentou, com o aumento da massa de adsorvente. Segundo os autores, esse aumento na eficiência de remoção, com a massa, foi devido ao aumento da área de superfície e mais sítios ativos estavam disponíveis para adsorção de  $\text{F}^-$ . Mas para uma massa maior que  $10 \text{ g L}^{-1}$ , a porcentagem de remoção não aumentou. Assim, essa foi considerada como a massa ideal, sendo obtida uma eficiência de remoção de  $\text{F}^-$  de 95% e uma capacidade de adsorção de  $0,48 \text{ mg g}^{-1}$ . Raghav e Kumar (2019) analisaram o efeito da massa

de dois adsorventes à base dos polímeros pectina e alginato e óxido trimetálico (Fe-Al-Ni) no intervalo de 0,05 a 0,5 g L<sup>-1</sup>, para ambos os adsorventes (PFAN e AFAN). A porcentagem e a capacidade de adsorção de F<sup>-</sup> foram máximas para o PFAN e o AFAN na massa de 0,5 g L<sup>-1</sup>, o que resultou em 98,2 e 92%, e 10,91 e 2,3 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente. A porcentagem de adsorção aumentou, com o aumento da massa de adsorvente em ambos os casos, devido à disponibilidade de um maior número de sítios ativos para a adsorção de F<sup>-</sup>.

Tang e Zhang (2016) analisaram o efeito da massa de 0,3 a 1,5 g L<sup>-1</sup> de adsorvente compósito de óxido bimetálico Fe (III) e Ce (IV) na remoção de F<sup>-</sup>. A remoção de F<sup>-</sup> aumentou de 85,74 para 94,73%, com o aumento da massa de adsorvente de 0,3 para 0,5 g L<sup>-1</sup>. Nenhum aumento adicional da taxa de remoção de F<sup>-</sup> foi observado com um aumento ainda maior da massa de adsorvente. Assim, 0,5 g L<sup>-1</sup> foi definida como sendo a massa ideal. Thakur et al. (2014) otimizaram a massa de um adsorvente seletivo ao íon F<sup>-</sup> composto por Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Zr (IV) e poliacrilamida (Zr-PAM/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) na faixa de 4-10 g L<sup>-1</sup>. Inicialmente, a remoção percentual aumentou, com o aumento na massa. De acordo com os autores, o aumento do número de sítios de adsorção ativos com massas crescentes de adsorvente explica o aumento na eficiência de remoção. A partir da massa de 6 g L<sup>-1</sup>, a adsorção tornou-se constante porque a quantidade de sítios disponíveis no compósito é maior do que a necessária para a C<sub>0</sub> de F<sup>-</sup> (5 mg L<sup>-1</sup>). Wang et al. (2014) estudaram o efeito da massa de adsorvente CMC-Zr na faixa de 4 a 20 g L<sup>-1</sup>. A porcentagem de adsorção aumentou de aproximadamente 85 para 90%, com o aumento da massa de 4 para 8 g L<sup>-1</sup>, respectivamente. Isso foi atribuído à crescente área de superfície e mais sítios ativos disponíveis para adsorção. No entanto, a porcentagem de adsorção diminuiu para massas superiores a 8 g L<sup>-1</sup>. De acordo com os autores essa redução deve-se aos sítios de adsorção estarem saturados durante o processo.

Após a análise de 19 artigos nos quais foi estudado o efeito da massa de adsorvente na remoção de F<sup>-</sup>, constatou-se que, independentemente do adsorvente utilizado, um aumento da quantidade de adsorvente fornece um maior número de sítios ativos disponíveis para a ligação do F<sup>-</sup>. Entretanto, após um determinado valor de massa, atinge-se um limite, e com um incremento da massa não há a utilização do excesso de adsorvente disponível. Conseqüentemente, ocorre menor eficiência de utilização por unidade de massa do adsorvente e a capacidade de adsorção tende a diminuir. Isso ocorre como consequência da baixa concentração de F<sup>-</sup> remanescente.



### 3.3.6 O efeito dos íons coexistentes na remoção de F<sup>-</sup>

Naturalmente a água contém ânions como cloreto (Cl<sup>-</sup>), nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), sulfato (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), bicarbonato (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>), carbonato (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) e fosfato (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>), além de cátions metálicos, que podem competir no processo de adsorção e formar complexos estáveis com o F<sup>-</sup>. A Tabela 7 apresenta os íons coexistentes com maior e menor interferência na adsorção de F<sup>-</sup> encontrados na revisão de literatura.

Tabela 7 – Íons coexistentes com maior e menor interferência na adsorção de F<sup>-</sup>

Referência	Íons coexistentes	
	Maior interferência	Menor interferência
Ali, Alothman e Sanagi (2015)	Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup>	-
Ansari et al. (2011)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>
Azari et al. (2015)	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup>
Cai, J. et al., (2016)	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> > SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> > HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> > Cl <sup>-</sup> > NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
Chai et al (2013)	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup>
Chen et al. (2016)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup>
Dayananda et al. (2014)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup>
Dong e Wang (2016)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SiO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup>
Gao et al. (2014)	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> > SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> > HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ≅ Cl <sup>-</sup> > NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
Ghosh et al. (2014)	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> > Cl <sup>-</sup> > SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> > HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> > SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	
He et al. (2016)	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup>
Hu et al. (20186)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> > CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> > SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> > NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> > Cl <sup>-</sup>	
Jia et al. (2015)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , Cl <sup>-</sup>
Jin et al. (2016)	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup>
Karmakar et al. (2016)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup>
Liang et al. (2018)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup>
Mondal, Bhaumik e Datta (2015)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup>
Nur et al. (2014)	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> > SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> > NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> > Cl <sup>-</sup>	
Samarghandi et al. (2015)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup>
Wan et al. (2015)	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup>
Wu, S. et al. (2016)	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup>
Xiang et al. (2014)	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup>
Yu et al. (2018)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup>

Fonte: Construção do autor.

Após a análise de 23 artigos, conclui-se que os íons  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{PO}_4^{3-}$ , são os que mais apresentam efeito significativo na adsorção de  $\text{F}^-$ , reduzindo a capacidade de adsorção. Este decréscimo na adsorção é atribuído a competição pela adsorção entre o íon  $\text{F}^-$  e esses íons interferentes. Além disso, Azari et al. (2015) argumentam ainda que o impacto do impacto desses ânions no processo de adsorção também pode ser devido à afinidade desses íons com os adsorventes. Ressalta-se ainda que de acordo com Cai et al. (2016) e Cai et al. (2018), em geral, os ânions de maior valência exercem efeito interferente mais significativo na desfluoretação.

Ansari et al. (2011) destaca que o efeito do bicarbonato pode ser explicado pelo fato de que bases conjugadas de ácidos fracos produzem mais íons hidroxila, que competem com o  $\text{F}^-$  pelos sítios de adsorção. Cai et al. (2015b) destacam que a redução da capacidade de adsorção de  $\text{F}^-$  com o aumento da concentração de bicarbonato deve-se ao aumento do pH na solução. Ainda segundo Chen et al. (2016), uma alta concentração de  $\text{HCO}_3^-$  reduz a adsorção de  $\text{F}^-$  porque o raio iônico do  $\text{HCO}_3^-$  (1,56 Å) é semelhante ao do  $\text{F}^-$  (1,33 Å), de modo que o  $\text{HCO}_3^-$  adapta-se na estrutura do adsorvente, competindo com o fluoreto. Para Hu et al. (2018) o efeito adverso do  $\text{CO}_3^{2-}$  é devido ao fato do carbonato ter uma forte capacidade de adsorção para  $\text{H}^+$  na solução. Outro íon que visivelmente interfere na adsorção de  $\text{F}^-$ , reduzindo a percentagem de remoção é o  $\text{PO}_4^{3-}$ . Para Nur et al. (2014) os mecanismos de adsorção do fosfato faz com que esse íon seja fortemente adsorvido em óxidos metálicos e hidróxidos de elevada valência sendo, portanto, capaz de competir facilmente com  $\text{F}^-$ . Entretanto Chai et al (2013), Ghosh et al. (2014) e Wan et al. (2015) esclarecem que considerando a faixa típica de concentração natural de fosfato nas águas subterrâneas (que varia de 0 a 5  $\text{mg L}^{-1}$ ), é muito baixa, daí o efeito desse íon sobre a adsorção de  $\text{F}^-$  dificilmente deve ser um fator limitante para a desfluoretação da água subterrânea. De acordo com He et al. (2016) e Hu et al. (2018),  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  afetam significativamente a remoção de  $\text{F}^-$  porque esses íons são hidrolisados, conduzindo a um aumento do valor do pH. Como resultado, mais íons  $\text{OH}^-$  podem competir com o  $\text{F}^-$  pelos sítios de adsorção ativos, o que resulta na diminuição da capacidade de adsorção.

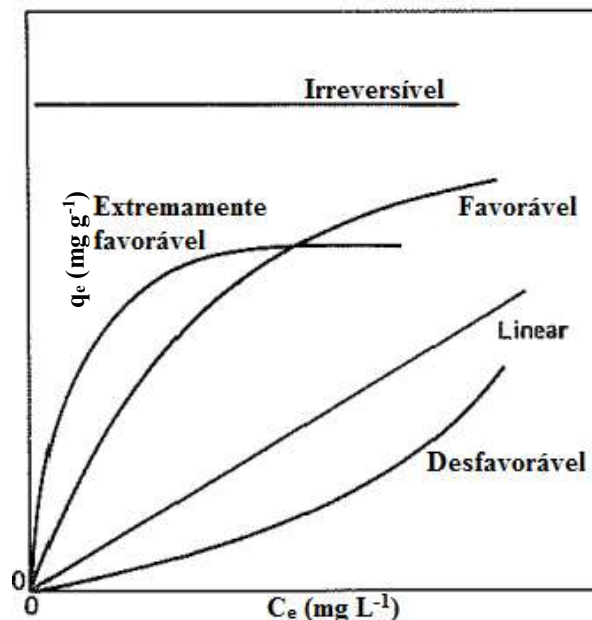
Por outro lado, os íons  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{Cl}^-$  foram os que menos interferiram na remoção de  $\text{F}^-$ . Nur et al. (2014) esclarece que o sulfato compete com  $\text{F}^-$  melhor do que  $\text{Cl}^-$  e o  $\text{NO}_3^-$ . Já o nitrato e cloreto são incapazes de competir bem com a  $\text{F}^-$ , quando estão em concentrações iguais. Segundo os autores, essa ordem de competição de ânions é semelhante ao relatado em outros estudos. Segundo Karmakar et al. (2016), ânions não especificamente adsorventes, como o nitrato e cloreto, não interferem no processo de adsorção. Para Chen et al. (2016), o  $\text{SO}_4^{2-}$  não reduz significativamente a adsorção de  $\text{F}^-$ , devido ao seu maior raio iônico (2,30 Å). O cloreto

e o nitrato não reduzem significativamente a adsorção de  $F^-$  porque esses dois íons possuem uma menor afinidade de ligação com os sítios ativos. Além disso, esses ânions possuem raio iônico maior do que o  $F^-$ .

### 3.3.7 Modelagem do equilíbrio do processo de adsorção

A relação entre a quantidade de um determinado soluto adsorvido por uma superfície adsorvente e a concentração de equilíbrio do soluto, a uma temperatura constante, é chamada de isoterma de adsorção. Elas são consideradas essenciais para a compreensão da natureza da interação entre o adsorvente aplicado e a concentração de adsorbato. (CAI et al., 2015a, 2015b; BHATNAGAR; KUMAR; SILLANPÄÄ, 2011; KUMARI; BEHERA; MEIKAP, 2019; RAFIQUE et al., 2013; WAN et al., 2015). Além disso, através da análise das isotermas é possível prever a capacidade máxima de adsorção (CAI et al., 2015b). Através da análise das formas das isotermas é possível obter informações importantes sobre o processo de adsorção. A Figura 2 apresenta as possíveis formas das curvas de isotermas de adsorção.

Figura 2 – Possíveis comportamentos das isotermas de adsorção



Fonte: Adaptada de Mccab, Smith e Harriott (1993).

Nas curvas extremamente favorável e favorável, a capacidade de adsorção é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorbato. A curva irreversível é um caso limite em

que a quantidade adsorvida é independente da concentração. A isoterma linear passa através da origem, e a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido. Na curva desfavorável a capacidade de adsorção independe da concentração de equilíbrio e, além disso a capacidade de adsorção é baixa, mesmo para uma alta concentração de equilíbrio (MCCAB; SMITH; HARRIOTT, 1993; NASCIMENTO et al., 2014).

O fator mais importante para a escolha de um modelo de isoterma, do ponto de vista da engenharia, é ter uma descrição matemática precisa ao longo de toda a gama de condições do processo. Geralmente é bastante fácil obter capacidades corretas em pontos selecionados, mas ter isotermas que funcionem em todas as condições é um fator crítico para um processo em que a capacidade de adsorção deve ser regenerada (PERRY; GREEN; MALONEY, 1997). Na maioria dos estudos envolvendo processos adsorptivos, modelos como às isotermas de Langmuir e Freundlich têm sido amplamente utilizadas para avaliar o fenômeno de adsorção (CHUNG et al., 2015; WAN et al., 2015).

Geralmente, os dados experimentais são ajustados aos modelos de adsorção, e o modelo que apresenta melhor resultado é usado para caracterizar o equilíbrio de adsorção. Com o modelo apropriado selecionado, os parâmetros de adsorção são obtidos e usados para descrever as características do processo. (CHUNG et al., 2015). Jeppu e Clement (2012) alertam que, infelizmente, nenhum dos modelos de isotermas analíticos disponíveis atualmente são capazes de prever os efeitos da dependência do pH na adsorção de uma forma consistente. Desse modo, existe a necessidade de desenvolver isotermas de adsorção que podem descrever os efeitos da dependência do pH no processo.

Para a alumina ativada, e para as suas modificações, espera-se que a concentração de equilíbrio seja atingida somente em elevadas concentrações inicial de  $F^-$ . Kumari, Behera e Meikap (2019) estudaram o efeito da concentração inicial de  $F^-$  utilizando alumina por ativação ácida em  $H_2SO_4$  observaram que o estágio de saturação da remoção ocorre em alta concentração de  $F^-$ . Os autores apontam como razão para essa variação a quase que total ocupação dos sítios de adsorção ativos do adsorvente disponíveis para os íons de fluoreto.

### 3.3.7.1 *Expressão matemática do modelo de isoterma de Langmuir*

A isoterma de Langmuir é considerada como a mais aplicável, sendo comumente utilizada em sistemas sólido/líquido (ANSARI et al., 2011; WAN et al., (2015). O modelo de Langmuir considera que a capacidade de adsorção máxima corresponde à formação de uma monocamada saturada de moléculas de adsorvato na superfície do adsorvente. Esse modelo

assume ainda que a adsorção ocorre numa superfície homogênea, com um número finito de sítios idênticos (sítios equivalentes), onde cada sítio pode conter apenas uma molécula, e que a energia de sorção de cada molécula é a mesma e não há interações entre as moléculas vizinhas (CAI. et al., 2015b; CHUNG et al., 2015; MAHAPATRA; MISHRA; HOTA, 2013; WAN et al., 2015). A capacidade máxima de adsorção é determinada juntamente com a constante de Langmuir, mostrando a afinidade do adsorvente para o soluto (CHUNG et al., 2015). O modelo de Langmuir é popular devido à sua simplicidade e facilidade de uso. Mesmo em aplicações em que o comportamento adsorptivo não atenda os pressupostos clássicos de Langmuir, esta abordagem oferece um método conveniente para ajustar os dados de adsorção (EPSTEIN et al., 2015). A Equação (3) apresenta a forma não linear da isoterma de Langmuir (LANGMUIR, 1918):

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

Em que  $q_e$  é a quantidade de  $F^-$  adsorvido no equilíbrio ( $mg\ g^{-1}$ );  $q_{\max}$  é uma constante que representa a capacidade máxima de adsorção ( $mg\ g^{-1}$ );  $K_L$  é a constante de energia de adsorção de Langmuir ( $L\ mg^{-1}$ ) e  $C_e$  é a concentração de  $F^-$  no equilíbrio ( $mg\ L^{-1}$ ). A isoterma de Langmuir pode ser utilizada para prever se um sistema de sorção será ou não favorecido num processo por batelada. Isso é feito através do parâmetro  $R_L$  (ou fator de separação), que é uma constante adimensional muito usada junto com o modelo de Langmuir (BHAUMIK; MONDAL, 2014). O fator de separação é um parâmetro essencial do modelo isoterma de Langmuir (KUMARI; BEHERA; MEIKAP, 2019). Este parâmetro indica a afinidade de material adsorvido com o adsorvente. O valor de  $R_L$  é calculado através da Equação (4):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o} \quad (4)$$

Se o valor de  $R_L = 0$ , o processo é dito irreversível; se  $0 < R_L < 1$  existe um indicativo de que o processo é favorável, com o adsorvato preferindo a fase sólida à líquida; se  $R_L = 1$ , a isoterma é linear e se  $R_L > 1$  existe um indicativo de que o processo é desfavorável, com o soluto preferindo a fase líquida à sólida (BHAUMIK; MONDAL, 2014; KUMARI; BEHERA; MEIKAP, 2019). A Tabela 8 apresenta valores de Capacidade máxima de adsorção ( $q_{\max}$ ) em  $mg\ g^{-1}$ , do intervalo de concentração inicial de fluoreto ( $C_o$  inicial) em  $mg\ L^{-1}$  utilizados em cada estudo, dos parâmetros  $K_L$  e  $R_L$ , do coeficiente de determinação ( $R^2$ ), do pH e da temperatura (Temp) em  $^{\circ}C$  obtidos com a isoterma de Langmuir.

Tabela 8 – Valores de  $q_{\max}$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_0$  inicial ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $K_L$  ( $\text{L mg}^{-1}$ ),  $R_L$ ,  $R^2$ , pH e temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) encontrados na literatura de remoção de  $\text{F}^-$ 

(continua)

Referência	Materiais adsorventes	$q_{\max}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$C_0$ inicial ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$K_L$ ( $\text{L mg}^{-1}$ )	$R_L$	$R^2$	pH	Temp ( $^{\circ}\text{C}$ )
Ahamad et al. (2018)	Alumina ativada (AA) (Forma linear 1)	13,35		0,693	0,223	0,919		
	Alumina ativada (AA) (Forma linear 2)	16,61		0,455	-	0,840		
	Alumina ativada (AA) (Forma linear 3)	13,59		0,680	-	0,646		
	Alumina ativada (AA) (Forma linear 4)	17,12		0,439	-	0,646		
	Alumina ativada (AA) (Forma linear 5)	14,63		0,581	0,256	0,918		
	Alume (Forma linear 1)	24,13		0,228	0,466	0,951		
	Alume (Forma linear 2)	27,86		0,188	-	0,674		
	Alume (Forma linear 3)	19,30	2 - 5	0,322	-	0,498	6,0	$22 \pm 1$
	Alume (Forma linear 4)	31,56		0,160	-	0,498		
	Alume (Forma linear 5)	28,08		0,187	0,516	0,951		
	Pó de tijolo (BP) (Forma linear 1)	1,84		0,002	0,989	0,903		
	Pó de tijolo (BP) (Forma linear 2)	1,00		0,091	-	0,254		
	Pó de tijolo (BP) (Forma linear 3)	0,30		0,227	-	0,522		
	Pó de tijolo (BP) (Forma linear 4)	1,37		0,086	-	0,522		
	Pó de tijolo (BP) (Forma linear 5)	1,89		0,051	0,795	0,932		
Ali, Alothman e Sanagi (2015)	Nanopartículas de ferro impregandas via tecnologia verde	2,18		5,290	0,067	0,990	-	20
		2,18	0,5 - 7,0	10,750	0,035	0,886	-	25
		1,34		12,210	0,019	0,884	-	30
Azari et al. (2015)	Nanoadsorvente de óxido de ferro e prata (Forma linear)	20,91		1,380	0,200	0,976		
	Nanoadsorvente de óxido de ferro e prata (Forma não-linear)	21,57	5 - 30	1,410	0,310	0,998	3,0	25
Babaeivelni e Khodadoust (2013)	Pó de dióxido de titânio cristalino ( $\text{TiO}_2$ )	0,270	5	1,120		0,980	7,3	25
Barathi; Kumar e Rajesh (2014)	Zircônio impregnado em matriz de celulose	4,9512	5	0,3863	0,3236	0,920	5,0	30
Basu et al. (2013)	Alumina impregnada em grânulos de alginato	17,00	10-100	0,230		0,990	7,5	-
Bhaumik e Mondal (2014)	Pó de casca de banana sem tratamento (BPD-1)	17,43		0,190	0,830	0,910		
	Pó de casca de banana tratado termicamente (BPD-2)	26,31	1,5 - 20,0	0,830	0,750	0,990	6,0	40
	Pó de casca de banana revestido com cálcio (BPD-3)	39,50		0,870	0,820	0,990		

Tabela 8 – Valores de  $q_{\max}$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_0$  inicial ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $K_L$  ( $\text{L mg}^{-1}$ ),  $R_L$ ,  $R^2$ , pH e temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) encontrados na literatura de remoção de  $\text{F}^-$ 

(continuação)								
Referência	Materiais adsorventes	$q_{\max}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$C_0$ inicial ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$K_L$ ( $\text{L mg}^{-1}$ )	$R_L$	$R^2$	pH	Temp ( $^{\circ}\text{C}$ )
Buamah, Oduro e Sadik (2016)	Resíduo de minério de bauxita revestido com óxido de alumínio (AOCB)	3,83	40 - 60	0,410	-	0,929	$7 \pm 0,05$	28
	Carvão vegetal revestido com óxido de alumínio (AOCC)	34,25		0,046	-	0,986		
Cai et al. (2015a)	Resíduos de chá como suporte para óxido de alumínio hidratado	24,18	5 - 200	0,027	0,883	0,929	4,0 - 9,0	$25 \pm 2$
	Resíduos de chá como suporte para óxido de alumínio hidratado e poliacrilamida aniônica	42,14		0,094	0,681	0,986		
Cai et al. (2015b)	Resíduos de chá sem tratamento	3,83	5 - 200	0,037	-	0,926	$7,0 \pm 0,2$	$25 \pm 2$
	Resíduos de chá com óxido de Fe	10,47		0,033	-	0,982		
	Resíduos de chá com óxido de Al	13,79		0,094	-	0,995		
	Resíduos de chá com óxidos de Al e Fe	18,20		0,055	-	0,975		
Cai et al. (2016)	Adsorvente híbrido de Li/Al LDHs (hidróxidos duplos lamelares) nanocristalino reutilizável (LALDH-201)	57,10	-	0,150	0,360	0,995	$7,3 \pm 0,2$	25
Cai et al. (2018)	Li/Al LDHs (LA3)	22,6	-	0,172	-	0,923	$7,0 \pm 0,2$	25
	Li/Al LDHs dopado com La (LAL03)	46,2		0,319	-	0,978		
Chai et al. (2013)	Nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (one-site)	7,01	2 - 160	-	-	-	$7 \pm 0,1$	25
	Nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ não dopadas (one-site)	24,78		-	-	-		
	Nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ dopadas com sulfato (one-site)	48,50		0,390	-	0,984		
	Nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ dopadas com sulfato (two-site Langmuir)	70,47		-	-	0,997		
Chen et al. (2016)	Microesferas e hidroxiapatita (HPA)	15,60	2 - 100	0,046	-	0,904	7,0	25
	Microesferas de hidroxiapatita dopadas com sulfato (SHPA)	31,60		0,048	-	0,903		25
		33,30		0,058	-	0,931		35
		37,10		0,058	-	0,897		45
Chen et al. (2011)	Grânulos de vidro revestidos com nanoadsorvente a base de ferro, alumínio e cério (Fe–Al–Ce)	5,90	NF	0,066	-	0,972	7,0	65

Tabela 8 – Valores de  $q_{\max}$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_0$  inicial ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $K_L$  ( $\text{L mg}^{-1}$ ),  $R_L$ ,  $R^2$ , pH e temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) encontrados na literatura de remoção de  $\text{F}^-$ 

(continuação)								
Referência	Materiais adsorventes	$q_{\max}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$C_0$ inicial ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$K_L$ ( $\text{L mg}^{-1}$ )	$R_L$	$R^2$	pH	Temp ( $^{\circ}\text{C}$ )
Cheng et al. (2014)	Alumina ativada (AA)	2,74		0,266	-	0,983	-	-
	Alumina ativada modificada com nitrato de lantânio (AA-LA)	6,70	0 - 20	0,862	-	0,972	7,0	25
Çinarlı, Biçer e Mahramanloğlu (2005)	Adsorvente produzido de resíduos de mineração de carvão	15,67	10 - 30	-	-	-	3,5	-
Dayananda et al. (2014)	Alumina mesoporosa ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	24,5	5 - 30	0,004	-	0,7391	$6,8 \pm 0,2$	$30 \pm 2$
	Alumina mesoporosa ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) modificada com CaO	137,0		0,084	-	0,9942		
Dehghani et al. (2016)	Nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NCPMs)	2,83	1 - 4	0,353	0,540	0,682	5,0	24
	Nanotubos de carbono de paredes simples (NCPSs)	2,40		0,415	0,500	0,807		
Dong e Wang (2016)	Hidrogel catiônico magnético carregado com lantânio (MCH-La)	149,99	0 - 80	0,38	-	0,9	$7,0 \pm 0,2$	$25 \pm 1$
Gao et al. (2014)	Mg, Al e hidróxidos duplos lamelares (LDHs) imobilizados em nano flocos magnéticos de alginato	40,17	2 - 50	0,061	-	0,926	5	20
		46,32		0,030	-	0,924		40
		61,84		0,031	-	0,725		60
Ghosh et al. (2014)	Óxido misto composto por Ce (IV) hidratado + Zr	19,515	5,0 - 35,0	0,744	-	0,993	$5,8 \pm 0,2$	30
Gong et al. (2012)	Alumina (A1)	68,49	10-150	0,559	-	0,991	$6,0 \pm 0,2$	5
		83,33		2,000	-	0,997		25
		123,50		1,884	-	0,965		45
	Alumina (A2)	69,44		0,929	-	0,997		5
		75,76		4,889	-	0,823		25
		89,29		4,667	-	0,998		45
	Alumina (A3)	42,82		2,330	-	0,953		5
		56,82		6,679	-	0,901		25
		68,03		3,196	-	0,989		45
	Alumina (A4)	42,74		1,454	-	0,978		5
		43,67		9,957	-	0,906		25
		53,48		8,905	-	0,957		45
	Alumina (A5)	35,34		1,685	-	0,973		5
		37,74		15,590	-	0,918		25
		52,08		7,680	-	0,964		45



Tabela 8 – Valores de  $q_{\max}$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_0$  inicial ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $K_L$  ( $\text{L mg}^{-1}$ ),  $R_L$ ,  $R^2$ , pH e temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) encontrados na literatura de remoção de  $\text{F}^-$ 

(continuação)

Referência	Materiais adsorventes	$q_{\max}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$C_0$ inicial ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$K_L$ ( $\text{L mg}^{-1}$ )	$R_L$	$R^2$	pH	Temp ( $^{\circ}\text{C}$ )
He et al. (2016)	Nanofios de hidroxiapatita (HAP)	27,03	1-200	0,0308	-	0,031	$7,0 \pm 0,1$	25
		40,00		0,0245	-	0,025		35
		45,45		0,0297	-	0,030		45
Hu et al. (2018)	Esferas magnéticas de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /quitosana/ $\text{Al}(\text{OH})_3$	73,63	5-120	0,010	-	0,99	6	25
		89,77		0,008	-	0,99		35
		140,85		0,006	-	0,99		45
Jia et al. (2015)	Adsorvente composto à base de bayerita e ferridrita (LFBC)	123,03	10-100	2,466	0,0371	0,982	7,0	25
		110,09		1,845	0,0490	0,999		35
		96,50		1,461	0,0575	0,990		45
Jin et al. (2016)	Nanoplacas porosas de $\text{MgO}$	173,32	20-200	0,103	-	0,919	7,0	ambiente
	Nanobastões de óxido de cério ( $\text{CeO}_2$ )	71,50		0,960	-	0,999		
Kang, Yu e Ge (2017)	Octaedros de óxido de cério ( $\text{CeO}_2$ )	28,30	5-150	0,100	-	0,995	3,5	$25 \pm 1$
	Nanocubos de óxido de cério ( $\text{CeO}_2$ )	7,00		1,190	-	0,993		
		600		0,016	0,04 - 0,08	0,92		20
Karmakar et al. (2016)	Estrutura metal-orgânica fumarato de alumínio (AlFu MOF)	550	10-1400	0,014	0,05 - 0,08	0,95	7,0	30
		504		0,011	0,06 - 0,5	0,97		40
		431		0,006	0,1 - 0,9	0,98		60
		67,95		0,00129	-	0,95		25
Kumari, Behera e Meikap (2019)	Alumina por ativação ácida em $\text{H}_2\text{SO}_4$	68,58	27 - 968	0,00152	-	0,94	6,5	35
		69,52		0,00162	-	0,95		45
		31		0,267	-	0,995		6 - 8
34	0,144	-	0,999					
Liang et al. (2018)	$\text{Ti}(\text{OH})_4$	31	50	0,267	-	0,995	5,0	30
	Eléctrodo de carvão ativado carregados com $\text{Ti}(\text{OH})_4$	34		0,144	-	0,999		
	Esferas magnéticas de quitosana modificada com $\text{La}^{3+}$ (MCLB)	20,53	5 - 25	0,024	0,625	0,983		
Lin, Liu e Chen (2016)	Composto $\text{UiO}-66\text{-NH}_2$	55,82	10-70	0,354	-	0,995	-	20
		52,63		0,158	-	0,98		40
		41,66		0,088	-	0,99		60
Mahapatra, Mishra e Hota (2013)	Nanofibras de alumina sintetizadas pelo método de	34,01	10 - 100	161,17	-	0,803	-	25
Markeb et al. (2017)	Nanopartículas magnéticas de $\text{Ce-Ti@Fe}_3\text{O}_4$	91,04	1	0,063	-	0,952	7,0	ambiente
	Óxido de Ce-Ti	44,37		0,064	-	0,986		

Tabela 8 – Valores de  $q_{\max}$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_0$  inicial ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $K_L$  ( $\text{L mg}^{-1}$ ),  $R_L$ ,  $R^2$ , pH e temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) encontrados na literatura de remoção de  $\text{F}^-$ 

(continuação)

Referência	Materiais adsorventes	$q_{\max}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$C_0$ inicial ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$K_L$ ( $\text{L mg}^{-1}$ )	$R_L$	$R^2$	pH	Temp ( $^{\circ}\text{C}$ )
Mobarak et al. (2018)	Argila rica em matéria orgânica tratada com solução de surfactante catiônico/ $\text{H}_2\text{O}_2$ .	53,7	20 - 120	0,061	-	0,998	2,0	25
Millar et al. (2017)	Alumina Ativada (UOP-A201 )	6,63	15 - 150	0,019	-	-	8,0	$30 \pm 0,1$
		29,83		0,045	-	-	6,0	
		23,78		0,663	-	-	4,0	
Mohan, Kumar e Srivastava (2014)	Biocarbono da palha de milho com remoção magnética (MCSBC)	4,11	1-100	0,35	-	0,992		25
		3,45		0,42	-	0,981	35	
		3,4		0,32	-	0,980	45	
	6,42	0,29		-	0,981	25		
	Biocarbono da palha de milho (CSBC)	5,17		0,25	-	0,976	35	
		4,99		0,05	-	0,941	45	
1,128		0,183	-	0,942	40			
Mondal, Bhaumik e Datta (2015)	Cinzas de fibra de coco impregnadas com hidróxido de alumínio (AICFA)	5,600	1,0	12,273	-	0,975	5,0	60
		5,827		12,636	-	0,954		80
		5,619		11,000	-	0,972		100
		2,958		5	0,047	-		0,9917
Mukherjee et al (2017)	Biomassa de alga Nostoc sp. (BTA394) tratadas com $\text{Ca}^{2+}$ .	4,720	10	0,306	-	0,996		
		1,97	15	0,013	-	0,989		
		1,21	20	0,030	-	0,992		
		3,40	-	0,227	-	0,995		
Mullick e Neogi (2019)	Magnésio, manganês e zircônio impregnados em carvão ativado em pó via síntese assistida por ultrassom	26,67	5 - 30	2,87	-	0,99	7	30
		27,17		1,58	-	0,99	45	
		27,45		1,02	-	0,98	60	
Nur et al. (2014)	Óxido férrico hidratado (HFO)	6,71	10		-	0,91	6,5	$24 \pm 1$
Prasad, Amin e Selvaraj (2014)	Compósito à base de Zr e extrato aquoso de Aloe vera (CNZr)	96	25 - 200	0,240	-	0,935	7,0	30
Rafique et al. (2013)	Alumina ativada modificada imobilizada (AAMI)	0,80	0,5 - 12	4,00	-	0,99	7,0	$20 \pm 1$
	Carbono ativado	0,49		2,63	-	0,99		
Raghav e Kumar (2019)	Compósito de pectina carregado com Fe-Al-Ni (PFAN)	200	10 - 100	0,05	0,66	0,90	7,0	25
		250		0,05	0,66	0,90	35	
		285		0,04	0,71	0,91	45	

Tabela 8 – Valores de  $q_{\max}$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_0$  inicial ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $K_L$  ( $\text{L mg}^{-1}$ ),  $R_L$ ,  $R^2$ , pH e temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) encontrados na literatura de remoção de  $\text{F}^-$ 

(continuação)								
Referência	Materiais adsorventes	$q_{\max}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$C_0$ inicial ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$K_L$ ( $\text{L mg}^{-1}$ )	$R_L$	$R^2$	pH	Temp ( $^{\circ}\text{C}$ )
Raghav e Kumar (2019)	Compósito de alginato carregado com Fe-Al-Ni (AFAN)	200	10 - 100	0,178	0,35	0,95	7,0	25
		200		0,185	0,35	35		
		142		0,304	0,24	0,93		45
Rathore e Mondal (2018)	Laterita tratada termicamente (TTL)	0,27	10	0,51	-	-	-	-
	Laterita tratada com ácido (ATL)	0,40		0,44	-	-	-	-
	Laterita tratada ácido-base (ABTL)	0,52		1,50	-	-	-	-
Rojas-Mayorga et al. (2015)	Carbono ativado de osso, sintetizado via doping metálico, usando sais de alumínio e ferro	15,01 - 41,44		0,08 - 0,14	-	0,91 - 0,98	7,0	25 - 40
Salifu et al. (2016)	Bauxita revestida com alumínio	5,6	$10 \pm 0,2$	0,032	-	0,929	$7 \pm 0,2$	20
Tang e Zhang (2016)	Compósito de óxido bimetálico Fe (III) e Ce (IV)	60,97	10 - 200	0,2564	0,2806	0,999	-	20
		59,35		0,2895	0,2567	0,999		30
		56,82		0,2102	0,3224	0,998		40
Thakur et al. (2014)	Compósito magnético com nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ encapsuladas em uma rede de Zr (IV) e poliacrilamida (Zr-PAM/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).	123,9	5 - 50	0,140	-	0,99	-	
Tomar, Prasad e Kumar (2013)	Compósito à base de zircônio e manganês (Zr-Mn)	3,1	10	1,390	-	0,940	7,0	29
Vences-Alvarez et al. (2015)	Carbono ativado granular comercial (GAC)	1,99	1 - 80	0,054	-	0,993	$7 \pm 0,2$	25
	Carbono ativado granular comercial modificado com lantânio (GAC-La0,05)	9,96		0,564	-	0,975		
	Nanopartículas magnéticas de $\gamma\text{-AlOOH@CS}$ (pseudoboemita e shell quitosana)	67,5		5 - 100	0,062	-		
	73,6	0,074	-		0,995	$7,0 \pm 0,1$	35	
	78,7	0,090	-		0,996	50		
Wang et al. (2014)	Zircônio (IV) imobilizado em carboximetilcelulose de sódio (CMC-Zr)	38,462	100 - 500	0,034	0,0583	0,967		25
Wu et al. (2016)	Hidróxido de alumínio intercalado com oxalato (HAO)	400,0		0,00225	-	0,997	6,5	25
	Hidróxido de alumínio $\text{Al}(\text{OH})_3$	18,28	-	0,0235	-	0,906		
	Óxido de alumínio ativado (AAO)	11,82		0,0196	-	0,990		

Tabela 8 – Valores de  $q_{\max}$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_0$  inicial ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $K_L$  ( $\text{L mg}^{-1}$ ),  $R_L$ ,  $R^2$ , pH e temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) encontrados na literatura de remoção de  $\text{F}^-$ 

Referência	Materiais adsorventes	$q_{\max}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$C_0$ inicial ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$K_L$ ( $\text{L mg}^{-1}$ )	$R_L$	$R^2$	(conclusão)	
							pH	Temp ( $^{\circ}\text{C}$ )
Xiang et al. (2014)	Adsorvente a base de nitratos de cálcio, alumínio e lantânio (Ca–Al–La)	29,30	10 - 50	0,7147	0,9956	0,999	$6,8 \pm 0,2$	25
		26,17		0,5680	0,9924			30
		24,13		0,5476	0,9942			0,998
Xu et al. (2016)	Alumina mesoporosa (MA)	8,25	10 - 100	0,346	0,0673 - 0,2301	0,984	sem ajuste de pH	25
Yu et al. (2018)	Fibras mesoporosas de $\text{ZrO}_2$	361,13	5 - 300	0,027	-	0,925	3,0	ambiente
Zhang et al. (2014a)	Partículas magnéticas de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ revestidas com óxido bimetálico de ferro-titânio (Fe-Ti)	41,8	5 - 200	0,23	-	0,998		25
Zhang et al. (2014b)	Escória natural de composição basáltica de terras raras ( $\text{La}^{3+}$ ) modificada por alumínio ( $\text{Al}^{3+}$ )	1,3		0,36	-	0,97	7,2	$10 \pm 1$
Zhang et al. (2016)	Hidróxidos duplos lamelares LDHs e óxido de alumínio ( $\text{LDHs}/\text{Al}_2\text{O}_3$ )	53,39	15 - 105	0,0971	-	0,97	5 - 7	30
		57,60		0,1207	-	0,98		45
		65,02		0,1400	-	0,98		60
Zhu et al. (2015)	Microtúbulos e esferas de alunita	85,84	5 - 200	3,750	0,025	0,998	7,0	25
		75,47		2,532	0,036	0,999		35
		65,19		1,739	0,052	0,999		45
Zhu et al. (2015)	Óxido bimetálico $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$	88,705	50 - 150	0,019	-	0,899	2,0	25
		86,338		0,023	-	0,929		30
		91,196		0,018	-	0,923		35
		83,845		0,019	-	0,945		40
		91,725		0,018	-	0,946		45

Fonte: Construção do autor.

### 3.3.7.2 Expressão matemática do modelo de isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é conhecida como a mais antiga relação que descreve o equilíbrio de adsorção. Esse modelo considerada a adsorção como um processo multicamada de superfície, em que a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente aumenta exponencialmente, e, baseia-se na adsorção sobre uma superfície heterogênea, na qual os sítios não são equivalentes, possuindo distintas energias de adsorção (ANSARI et al., 2011; CAI, H. et al., 2015b; KUMARI; BEHERA; MEIKAP, 2019; WAN et al., 2015). Os parâmetros  $K_F$  e  $n$  do modelo de Freundlich são utilizados para caracterizar o processo de adsorção (CHUNG et al., 2015; MAHAPATRA; MISHRA; HOTA, 2013). A Equação (5) apresenta a forma não linear do modelo de isoterma de Freundlich (1906):

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n_F}} \quad (5)$$

Em que  $q_e$  é a quantidade de  $F^-$  adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio ( $mg\ g^{-1}$ );  $C_e$  é a concentração de  $F^-$  no equilíbrio ( $mg\ L^{-1}$ );  $n_F$  é uma constante relacionada à heterogeneidade da superfície e  $K_F$  é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich ( $mg\ g^{-1})(L\ mg^{-1})^{1/n_F}$ .

De acordo com Nascimento et al. (2014) nessa situação a adsorção é favorecida. Um maior valor de  $n$ , e conseqüentemente menor valor de  $1/n$ , indica uma forte interação entre o adsorvato e o adsorvente. Os dados de equilíbrio de adsorção experimentais que possuam altos valores de concentração de adsorvato ( $C_e$ ) não se ajustam satisfatoriamente ao modelo de Freundlich (NASCIMENTO et al., 2014).

A Tabela 9 apresenta valores da constante  $K_F$ , do intervalo de concentração inicial de fluoreto ( $C_0$ ), do coeficiente  $n_F$ , do coeficiente de determinação ( $R^2$ ), do pH e da temperatura de estudos encontrados na literatura de remoção de fluoreto que utilizaram o modelo de isoterma de Freundlich.

Tabela 9 – Valores de  $K_F$ ,  $C_o$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $n_F$ ,  $R^2$ , pH, temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) encontrados na literatura de remoção de  $\text{F}^-$ 

(continua)

Referência	Materiais adsorventes	$K_F$ ( $\text{mg g}^{-1}$ ) ( $\text{mg L}^{-1}$ ) <sup>-1/n<sub>F</sub></sup>	Intervalo de $C_o$ de fluoreto ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$n_F$	$R^2$	pH	Temp ( $^{\circ}\text{C}$ )
Ahamad et al. (2018)	Alumina ativada (AA)	6,246		0,334	0,796		
	Alume	4,548	2 - 5	0,725	0,952	6,0	22 ± 1
	Pó de tijolo (BP)	0,101		1,129	0,938		
Ali, Alothman e Sanagi (2015)	Nanopartículas de ferro impregandas via tecnologia verde	1,70		3,420	0,788	-	20
		1,42	0,5 - 7,0	3,720	0,891	-	25
		1,30		4,280	0,910	-	30
Azari et al. (2015)	Nanoadsorvente de óxido de ferro e prata (Forma linear)	19,870		15,82	0,911		
	Nanoadsorvente de óxido de ferro e prata (Forma não-linear)	18,960	5 - 30	15,53	0,931	3,0	25
Babaeiveli e Khodadoust (2013)	Pó de dióxido de titânio cristalino ( $\text{TiO}_2$ )	0,15	5	0,003	0,875	7,3	25
Barathi; Kumar e Rajesh (2014)	Zircônio impregnado em matriz de celulose	1,24	5	1,5205	0,850	5,0	30
Basu et al. (2013)	Alumina impregnada em grânulos de alginato	5,64	10-100	4,240	0,840	7,5	-
	Pó de casca de banana sem tratamento (BPD-1)	9,42		1,4	0,98		
	Pó de casca de banana tratado termicamente (BPD-2)	0,07	1,5 - 20,0	5,1	0,94	6,0	40
Bhaumik e Mondal (2014)	Pó de casca de banana revestido com cálcio (BPD-3)	0,06		6,7	0,99		
	Resíduo de minério de bauxita revestido com óxido de alumínio (AOCB)	1,10		1,252	0,822		
				40 - 60			7 ± 0,05
Buamah, Oduro e Sadik (2016)	Carvão vegetal revestido com óxido de alumínio (AOCC)	1,76		3,479	0,979		
	Resíduos de chá como suporte para óxido de alumínio hidratado	2,477		2,500	0,893		
Cai et al. (2015a)	Resíduos de chá como suporte para óxido de alumínio hidratado e poliacrilamida aniônica	6,860	5 - 200	2,550	0,871	4,0 - 9,0	25 ± 2
	Resíduos de chá sem tratamento	0,383		2,186	0,960		
Cai et al. (2015b)	Resíduos de chá com óxido de Fe	0,882		2,101	0,975		
	Resíduos de chá com óxido de Al	3,800	5 - 200	4,012	0,947	7,0 ± 0,2	25 ± 2
	Resíduos de chá com óxidos de Al e Fe	3,958		3,514	0,911		
Cai et al. (2016)	Adsorvente híbrido de Li/Al LDHs (hidróxidos duplos lamelares) nanocristalino reutilizável (LALDH-201)	12,85	NF	0,360	0,955	7,3 ± 0,2	25

Tabela 9 – Valores de  $K_F$ ,  $C_o$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $n_F$ ,  $R^2$ , pH, temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) encontrados na literatura de remoção de  $\text{F}^-$ 

(continuação)								
Referência	Materiais adsorventes	$K_F$ ( $\text{mg g}^{-1}$ ) ( $\text{mg L}^{-1}$ ) <sup>-1/n<sub>F</sub></sup>	Intervalo de $C_o$ de fluoreto ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$n_F$	$R^2$	pH	Temp ( $^{\circ}\text{C}$ )	
Cai et al. (2018)	Li/Al LDHs (LA3)	6,634	NF	0,303	0,991	7,0 ± 0,2	25	
	Li/Al LDHs dopado com La (LAL03)	15,54		0,286	0,968			
Chen, Liang et al. (2016)	Microesferas e hidroxiapatita (HPA)	1,61	2 - 100	2,15	0,984	7,0	25	
	Microesferas de hidroxiapatita dopadas com sulfato (SHPA)	3,18		2,13	0,989		25	
		3,76		2,22	0,995		35	
		4,25		2,21	0,991		45	
Cheng et al. (2014)	Alumina ativada (AA)	1,260	0 - 20	1,565	0,980	7,0	25	
	Alumina ativada modificada com nitrato de lantânio (AA-LA)	2,080		1,786	0,952			
Çınarlı, Biçer e Mahramanloğlu (2005)	Adsorvente produzido de resíduos de mineração de carvão	0,730	10 - 30	-	-	-	-	
Dayananda et al. (2014)	Alumina mesoporosa ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	0,560	5 - 30	1,955	0,969	6,8 ± 0,2	30 ± 2	
	Alumina mesoporosa ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) modificada com CaO	13,59		2,391	0,578			
Dehghani et al. (2016)	Nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NCPPMs)	0,462	1 - 4	1,342	0,980	5,0	24	
	Nanotubos de carbono de paredes simples (NCPPSs)	0,57		1,304	0,993			
Dong e Wang (2016)	Hidrogel catiônico magnético carregado com lantânio (MCH-La)	45,34	0 - 80	0,32	0,79	7,0 ± 0,2	25 ± 1	
Gao et al. (2014)	Mg, Al e hidróxidos duplos lamelares (LDHs) imobilizados em nano flocos magnéticos de alginato	3,660	2 - 50	1,849	0,981	5	20	
		1,855		1,428	0,986		40	
		1,114		1,255	0,986		60	
Ghosh et al. (2014)	Óxido misto composto por Ce (IV) hidratado + Zr (IV) (adsorvente)	8,566	5,0 - 35,0	3,465	0,905	5,8 ± 0,2	30	
		21,23		2,525	0,936		5	
Gong et al. (2012)	Alumina (A1)	38,23	10-150	3,012	0,898	6,0 ± 0,2	25	
		53,36		2,899	0,898		45	
		25,31		3,401	0,893		5	
		39,26		4,098	0,858		25	
	Alumina (A2)	46,76		3,717	0,843		45	
		20,61		4,219	0,968		5	
		Alumina (A3)		29,75	5,464		0,868	25
				31,92	4,032		0,911	45

Tabela 9 – Valores de  $K_F$ ,  $C_o$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $n_F$ ,  $R^2$ , pH, temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) encontrados na literatura de remoção de  $\text{F}^-$ 

(continuação)

Referência	Materiais adsorventes	$K_F$ ( $\text{mg g}^{-1}$ ) ( $\text{mg L}^{-1}$ ) <sup>-1/n<sub>F</sub></sup>	Intervalo de $C_o$ de fluoreto ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$n_F$	$R^2$	pH	Temp ( $^{\circ}\text{C}$ )
Gong et al. (2012)	Alumina (A4)	19,01	10-150	4,202	0,953	$6,0 \pm 0,2$	5
		26,06		4,739	0,967		25
		31,80		4,484	0,946		45
	Alumina (A5)	17,19		4,926	0,945		5
		23,62		5,882	0,956		25
		30,39		4,630	0,928		45
He et al. (2016)	Nanofios de hidroxiapatita (HAP)	1,73	1-200	1,96	0,997	$7,0 \pm 0,1$	25
		2,06		1,87	0,994		35
		2,55		1,86	0,998		45
Hu et al. (2018)	Esferas magnéticas de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /quitosana/ $\text{Al}(\text{OH})_3$	2,10	5-120	1,42	0,97	6	25
		2,18		1,48	0,98		35
		1,50		1,21	0,99		45
Jia et al. (2015)	Adsorvente compósito à base de bayerita e ferridrita (LFBC)	26,06	10-100	2,874	0,897	7,0	25
		20,59		2,770	0,928		35
		17,14		2,801	0,893		45
Jin et al. (2016)	Nanoplacas porosas de $\text{MgO}$	20-200	13,36	1,780	0,993	7,0	ambiente
Karmakar et al. (2016)	Estrutura metal-orgânica fumarato de alumínio (AlFu MOF)	45	10-1400	2,60	0,98	7,0	20
		41,2		2,86	0,97		30
		35		2,60	0,97		40
		11,86		1,91	0,99		60
Kumari, Behera e Meikap (2019)	Alumina por ativação ácida em $\text{H}_2\text{SO}_4$	0,43	27 - 968	1,51	0,97	6,5	25
		0,56		1,57	0,96		35
		0,58		1,56	0,97		45
Li et al. (2018)	$\text{Ti}(\text{OH})_4$	8,55	50	3,490	0,864	6 - 8	-
	Eléctrodo de carvão ativado carregados com $\text{Ti}(\text{OH})_4$	6,359		2,769	0,905		
Liang et al. (2018)	Esferas magnéticas de quitosana modificadas com $\text{La}^{3+}$ (MCLB)	2,15	5 - 25	1,201	0,9925	5,0	30
	Esferas magnéticas de quitosana modificadas com terras raras misturadas (MCLRB)	2,19		1,209	0,9958		
Lin, Liu e Chen (2016)	Composto UiO-66- $\text{NH}_2$	22,82	10-70	4,04	0,951	-	20
		15,22		3,46	0,988	-	40
		7,56		2,51	0,989	-	60
Mahapatra, Mishra e Hota (2013)	Nanofibras de alumina sintetizadas pelo método de “electrospinning”	0,544	10 - 100	1,111	0,9925	-	25



Tabela 9 – Valores de  $K_F$ ,  $C_0$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $n_F$ ,  $R^2$ , pH, temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) encontrados na literatura de remoção de  $\text{F}^-$ 

(continuação)							
Referência	Materiais adsorventes	$K_F$ ( $\text{mg g}^{-1}$ ) ( $\text{mg L}^{-1}$ ) <sup>-1/n<sub>F</sub></sup>	Intervalo de $C_0$ de fluoreto ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$n_F$	$R^2$	pH	Temp ( $^{\circ}\text{C}$ )
Markeb et al. (2017)	Nanopartículas magnéticas de Ce-Ti@Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	21,543	1	3,95	0,895	7,0	ambiente
	Óxido de Ce-Ti	10,214		3,95	0,877		
Mobarak et al. (2018)	Argila rica em matéria orgânica tratada com solução de surfactante catiônico/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .	7,729	20 - 120	2,358	0,998	2,0	25
Millar et al. (2017)	Alumina Ativada (UOP-A201 )	4,208	15 - 150	2,78		8,0	30 ± 0,1
		1,780		3,125		6,0	
Mohan, Kumar e Srivastava (2014)	Biocarbono da palha de milho com remoção magnética (MCSBC)	1,37	1-100	3,846	0,881	-	25
		1,3		4,348	0,858	-	35
		1,2		4,167	0,845	-	45
		1,86		3,333	0,893	-	25
		1,48		3,448	0,839	-	35
Mondal, Bhaumik e Datta (2015)	Cinzas de fibra de coco impregnadas com hidróxido de alumínio (AICFA)	0,69	1,0	2,439	0,837	-	45
		0,301		0,797	0,440		40
		5,984		1,235	0,155	5,0	60
		0,004		0,306	0,914		80
		0,036		0,767	0,608		100
Mukherjee et al. (2017)	Biomassa de alga Nostoc sp. (BTA394) tratadas com Ca <sup>2+</sup> .	0,93	5	0,100	0,851	-	-
		1,57	10	0,104	0,870	-	-
		0,59	15	0,308	0,730	-	-
		0,24	20	0,441	0,785	-	-
	Biomassa de alga Nostoc sp. (BTA394) sem tratamento	0,23	-	0,775	0,962	-	-
Mullick e Neogi (2019)	Magnésio, manganês e zircônio impregnados em carvão ativado em pó via síntese assistida por ultrassom	16,44	5 - 30	2,50	0,79	7	30
		13,54		2,35	0,96		45
		11,72		2,25	0,98		60
Nur et al. (2014)	Purolite A520E	0,11	10	0,57	0,94	6,5	24 ± 1
	Purolite A502PS	0,26		0,57	0,98		
	Purolite FerrIX A33E	0,0008		0,25	0,66		
	Dowex 21K	0,56		0,74	0,81		
	Aluminium oxide	0,0004		0,22	0,84		
	ZH	0,48		0,94	0,90		
	Óxido férrico hidratado (HFO)	2,69		1,63	0,80		

Tabela 9 – Valores de  $K_F$ ,  $C_o$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $n_F$ ,  $R^2$ , pH, temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) encontrados na literatura de remoção de  $\text{F}^-$ 

		(continuação)						
Referência	Materiais adsorventes	$K_F$ ( $(\text{mg g}^{-1})$ $(\text{mg L}^{-1})^{-1/n_F}$ )	Intervalo de $C_o$ de fluoreto ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$n_F$	$R^2$	pH	Temp ( $^{\circ}\text{C}$ )	
Prasad, Amin e Selvaraj (2014)	Compósito à base de Zr e extrato aquoso de Aloe vera (CNZr)	3,5	25 - 200	1,613	0,978	7,0	30	
Rafique et al. (2013)	Alumina ativada modificada imobilizada (AAMI)	0,6	0,5 - 12	3,57	0,98	7,0	$20 \pm 1$	
	Carbônio ativado	0,26		2,81	0,97			
Raghav e Kumar (2019)	Compósito de pectina carregado com Fe-Al-Ni (PFAN)	29,6	10 - 100	1,42	0,97	7,0	25	
		31,18		1,49	0,97		35	
		28,5		1,36	0,97		45	
	Compósito de alginato carregado com Fe-Al-Ni (AFAN)	10,5		1,14	0,93		25	
		11,2		1,40	0,94		35	
	11,8	1,63	0,93	45				
Salifu et al. (2016)	Bauxita revestida com alumínio	0,1833	$10 \pm 0,2$	1,108	0,997	$7 \pm 0,2$	20	
Samarghandi et al. (2015)	Alumina ativada (AA) na presença de matéria orgânica natural (MON)	63,05	-	0,138	0,93	-	-	
		21,9984		4,5612	0,963		20	
Tang e Zhang (2016)	Compósito de óxido bimetálico Fe (III) e Ce (IV)	22,1664	10 - 200	4,6553	0,935	-	30	
				4,8433			0,958	40
Thakur et al. (2014)	Compósito magnético com nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ encapsuladas em uma rede de Zr (IV) e poliácridamida (Zr-PAM/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).	42	5 - 50	0,884	0,69	-	-	
Tomar, Prasad e Kumar (2013)	Compósito à base de zircônio e manganês (Zr-Mn)	1,59	10	14,5	0,983	7,0	29	
	Carbônio ativado granular comercial (GAC)	0,214		0,499	0,993			
Vences-Alvarez et al. (2015)	Carbônio ativado granular comercial modificado com lantânio (GAC-La0,05)	3,952	1 - 80	0,249	0,925	$7 \pm 0,2$	25	
Wan et al. (2015)	Nanopartículas magnéticas de $\gamma\text{-AlOOH}@$ CS (pseudoboemita e shell quitosana)	7,03	5 - 100	1,920	0,965	$7,0 \pm 0,1$	20	
		8,12		1,900	0,955		35	
		10,6		2,040	0,950		50	
Wang et al. (2014)	Zircônio (IV) imobilizado em carboximetilcelulose de sódio (CMC-Zr)	4,565	100 - 500	0,3530	0,891	-	25	
Wu et al. (2016)	Hidróxido de alumínio intercalado com oxalato (HAO)	1,033		1,081	0,999			
	Hidróxido de alumínio $\text{Al}(\text{OH})_3$	1,023	-	1,904	0,985	6,5	25	
	Óxido de alumínio ativado (AAO)	1,056		2,494	0,986			

Tabela 9 – Valores de  $K_F$ ,  $C_o$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $n_F$ ,  $R^2$ , pH, temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) encontrados na literatura de remoção de  $\text{F}^-$ 

Referência	Materiais adsorventes	$K_F$ ( $\text{mg g}^{-1}$ ) ( $\text{mg L}^{-1}$ ) <sup>-1/<math>n_F</math></sup>	Intervalo de $C_o$ de fluoreto ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$n_F$	$R^2$	pH	(conclusão)
							Temp ( $^{\circ}\text{C}$ )
Xiang et al. (2014)	Adsorvente a base de nitratos de cálcio, alumínio e lantânio (Ca–Al–La)	13,3005	10 - 50	3,8743	0,979	6,8 ± 0,2	25
		12,2180		4,4411	0,986		30
		11,0917		4,3752	0,989		35
Xu et al. (2016)	Alumina mesoporosa (MA)	3,068	10 - 100	4,055	0,785	sem ajuste de pH	25
Yu et al. (2018)	Fibras mesoporosas de $\text{ZrO}_2$	33,249	5 - 300	0,448	0,987	3,0	ambiente
Zhang et al. (2014)	Escória natural de composição basáltica de terras raras ( $\text{La}^{3+}$ ) modificada por alumínio ( $\text{Al}^{3+}$ )	23,91	-	0,940	0,980	7,2	10 ± 1
Zhang et al. (2016)	Hidróxidos duplos lamelares LDHs e óxido de alumínio (LDHs/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	11,51	15 - 105	2,906	0,96	5 - 7	30
		13,67		3,003	0,97		45
		15,54		2,898	0,99		60
		14,480		2,294	0,857		25
Zhu et al. (2015a)	Microtúbulos e esferas de alunita	9,488	5 - 200	2,028	0,910	7,0	35
		6,524		1,905	0,897		45
		6,2		2,035	0,829		25
		7,310		1,903	0,891		30
Zhu et al. (2015b)	Óxido bimetálico $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$	5,829	50 - 150	1,971	0,886	2,0	35
		6,195		2,076	0,893		40
		5,796		1,964	0,888		45

Fonte: Construção do autor.

### 3.3.8 Modelagem cinética do processo de adsorção

O estudo da cinética de adsorção é utilizado para prever a taxa de adsorção de soluto, ou seja, a taxa na qual o poluente é removido (HO; MCKAY, 1999), e com isso obter informações sobre a dependência do mecanismo de adsorção de  $F^-$  em relação ao tempo (CAI et al., 2015a, 2015b). A previsão da taxa na qual a adsorção ocorre é provavelmente o fator mais importante na concepção do sistema de adsorção, pois o tempo de residência e as dimensões do reator são controladas pela cinética do sistema (HO, 2006). O tempo de equilíbrio é definido como o intervalo de tempo após o qual a queda na concentração alcançada na concentração de fluoreto é desprezível (KUMARI; BEHERA; MEIKAP, 2019). Assim, os dados cinéticos são úteis para a concepção de uma estação de tratamento de água rica em  $F^-$  (MONDAL; BHAUMIK; DATTA, 2015).

#### 3.3.8.1 Modelo de pseudo primeira-ordem e de pseudo segunda-ordem

Dois tipos de modelos cinéticos são usualmente utilizados para descrever a cinética de adsorção de fluoretos, o modelo de pseudo primeira-ordem e de pseudo segunda-ordem (HO, 2006; HO; MCKAY, 1998, 1999), apresentados nas equações (6) e (7):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (6)$$

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (7)$$

Em que  $q_e$  e  $q_t$  são as quantidades de fluoreto adsorvidas por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio e no tempo  $t$ , respectivamente ( $mg\ g^{-1}$ );  $k_1$  é a constante da taxa de adsorção de pseudo primeira-ordem ( $min^{-1}$ ) e  $k_2$  é a constante da taxa de adsorção de pseudo segunda-ordem ( $g\ mg^{-1}\ min^{-1}$ ).

A equação de primeira ordem de Lagergren, proposta em 1898, é a mais antiga conhecida. O modelo descreve a taxa de adsorção com base assume que a adsorção ocorre como consequência de um gradiente de concentração entre a superfície do adsorvente e a solução (DOTTO, 2010, 2012). A fim de distinguir equações cinéticas baseadas em concentrações de solução de equações baseadas nas capacidades de adsorção de sólidos, a equação de primeira ordem de Lagergren foi chamada de modelo de pseudo primeira-ordem (HO, 2006). Já o modelo de pseudo segunda-ordem assume que ocorre quimiossorção o (HO; MCKAY, 1999), pois acopla na mesma equação os mecanismos interno e externo de transferência de massa

(DOTTO, 2010, 2012). Segundo Ho e Mckay (1999), o modelo de modelo de pseudo primeira-ordem ajusta-se bem aos dados experimentais do período inicial da reação apenas. No entanto, para um longo período, o modelo de pseudo segunda-ordem fornece a melhor correlação para todos os sistemas estudados.

Aplicando-se como condições de contorno  $q_t = 0$  em  $t = 0$ , e  $q_t = q_t$  em  $t = t$ , esses modelos podem ser expressos pelas equações (8) (DOTTO, 2012; QIU et al., 2009) e (9) (DOTTO, 2012; HO; MCKAY, 1998):

$$q_t = q_1(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (8)$$

$$q_t = \frac{t}{(t/k_2 q_2^2) + (t/q_2)} \quad (9)$$

Em que  $q_1$  é o valor teórico da capacidade de adsorção de  $F^-$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) obtida através do modelo de pseudo primeira-ordem e  $q_2$  é o valor teórico da capacidade de adsorção de  $F^-$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) obtida através do modelo de pseudo segunda-ordem., respectivamente.

A Tabela 10 apresenta valores de  $q_{e \text{ cal}}$  (quantidade de  $F^-$  adsorvida por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio calculada),  $q_{e \text{ exp}}$  (quantidade de  $F^-$  adsorvida por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio obtida experimentalmente), da constante  $k_1$ , e do coeficiente de determinação ( $R^2$ ), para o modelo de pseudo primeira-ordem de trabalhos referentes a remoção de  $F^-$  por adsorção que utilizaram esse modelo cinético.

A Tabela 11 apresenta valores de  $q_{e \text{ cal}}$ ,  $q_{e \text{ exp}}$ , da constante  $k_2$ , e do coeficiente de determinação ( $R^2$ ), para o modelo de pseudo segunda-ordem de trabalhos referentes a remoção de  $F^-$  por adsorção que utilizaram esse modelo cinético.

Tabela 10 – Valores de  $q_e$  cal,  $q_e$  exp,  $k_1$  e  $R^2$  encontrados na literatura de remoção de  $F^-$ 

(continua)

Referência	Materiais adsorventes	$q_e$ cal ( $mg\ g^{-1}$ )	$q_e$ exp ( $mg\ g^{-1}$ )	$k_1$ ( $min^{-1}$ )	$R^2$
Ahamad et al. (2018)	Alumina ativada (AA)	82,96 - 165,50	100 - 130	0,0100 - 0,0297	0,7253 - 0,7456
	Alume	54,76 - 141,01	91,50 - 182	0,0499 - 0,061	0,6412 - 0,7521
	Pó de tijolo (BP)	89,66 - 234,75	100,00	0,0076 - 0,0187	0,6235 - 0,8954
Ali, Alothman e Sanagi (2015)	Nanopartículas de ferro impregnadas via tecnologia verde	1,7	1,44	0,1	0,931
Azari et al. (2015)	Nanoadsorvente de óxido de ferro e prata	21,6 - 46,3	20 - 28,69	0,089 - 0,137	0,884 - 0,896
Babaeiveli e Khodadoust (2013)	Pó de dióxido de titânio cristalino ( $TiO_2$ )	0,2621	0,1530	0,0025	0,6727
Barathi, Kumar e Rajesh (2014)	Zircônio impregnado em matriz de celulose	0,9684 - 1,9371	0,9684 - 1,9371	2,832 - 3,086	0,814 - 0,884
Basu et al. (2013)	Alumina impregnada em grânulos de alginato	2,59 - 5,76	3,51 - 7,09	0,0010 - 0,0012	0,6866 - 0,7037
Bhaumik e Mondal (2014)	Pó de casca de banana sem tratamento (BPD-1)	1,6	40,7	0,007	0,28
	Pó de casca de banana tratado termicamente (BPD-2)	3,2	41,1	0,009	0,34
	Pó de casca de banana revestido com cálcio (BPD-3)	3,1	41,8	0,012	0,48
Cai et al. (2015a)	Resíduos de chá como suporte para óxido de alumínio hidratado e poliacrilamida aniônica	1,681 - 6,865	7,43 - 18,68	0,03049 - 0,02436	0,9050 - 0,9432
Cai et al. (2015b)	Resíduos de chá sem tratamento	0,648	0,988	0,0143	0,896
	Resíduos de chá com óxido de Fe	0,470	1,64	0,0124	0,857
	Resíduos de chá com óxido de Al	1,121	4,46	0,0161	0,802
	Resíduos de chá com óxidos de Al e Fe	1,383	4,46	0,0190	0,825
Cai et al. (2018)	Li/Al LDHs (LA3)	13,8	17,3	0,083	0,989
	Li/Al LDHs dopado com La (LAL03)	21,4	35,4	0,128	0,965
Chai et al. (2013)	Compósito à base de nanopartículas de $Fe_3O_4/Al_2O_3$ dopadas com sulfato	1,72	10*	0,00484	0,603
		5,18	20*	0,00553	0,775
		10,13	34*	0,00507	0,712
Chen, Liang et al. (2016)	Microesferas e hidroxiapatita (HPA)	2,56	4	0,029	0,873
	Microesferas de hidroxiapatita dopadas com sulfato (SHPA)	2,05	7,3	0,023	0,735
Cheng et al. (2014)	Alumina ativada (AA)	6,81	6,4*	0,012	0,975
	Alumina ativada modificada com nitrato de lantânio (AA-LA)	1,77	7,01	0,015	0,865
Dayananda et al. (2014)		0,49	1,38	0,0055	0,874
	Alumina mesoporosa ( $Al_2O_3$ )	1,12	1,80	0,0114	0,711
		1,43	2,24	0,0094	0,849
		1,31	2,89	0,0107	0,734
		0,29	1,48	0,0074	0,939
	Alumina mesoporosa ( $Al_2O_3$ ) modificada com CaO ( $CaO_{20}Al_2O_3$ )	0,54	3,20	0,0107	0,780
		1,04	6,56	0,0031	0,698
		0,44	9,87	0,0154	0,778
Dehghani et al. (2016)	Nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NCPMs)	0,220	0,23	0,0086	0,614
		0,408	0,42	0,0095	0,408
	Nanotubos de carbono de paredes simples (NCPSs)	0,855	0,89	0,0121	0,712
		0,270	0,27	0,0108	0,576
		0,530	0,53	0,0091	0,760
	1,110	1,11	0,0078	0,796	
Gao et al. (2014)	Mg, Al e hidróxidos duplos lamelares (LDHs) imobilizados em nano flocos magnéticos de alginato	3,802	6*	0,00220	0,889
		8,654	10*	0,00177	0,985
		10,854	13*	0,00156	0,959
		27,479	28*	0,00199	0,932
		36,183	40*	0,00191	0,947
Ghosh et al. (2014)	Óxido misto composto por Ce (IV) hidratado + Zr (IV) (adsorvente HCZMO).	4,80	4,6	0,085	0,971
		9,60	9,5	0,102	0,960
		16,17	16,4	0,086	0,970
Gong et al. (2012)	Alumina (A1)	7,65	27,5*	0,221	0,765
	Alumina (A2)	5,91	27,2*	0,193	0,735
	Alumina (A3)	10,17	27*	0,166	0,733
	Alumina (A4)	12,56	26*	0,124	0,799
	Alumina (A5)	14,51	25,5*	0,098	0,779
He et al. (2016)	Nanofios de hidroxiapatita (HAP)	2,31 - 4,22	2,98 - 6,28	0,0425 - 0,0410	0,9948 - 0,9793
Hu et al. (2018)	Esferas magnéticas de $Fe_3O_4$ /quitosana/ $Al(OH)_3$	10,93 - 54,27	10,45 - 76,68	0,016 - 0,018	0,89 - 0,92
Jia et al. (2015)	Adsorvente compósito à base de bayerita e ferridrita (LFBC)	9,16 - 27,09	9,29 - 28,05	0,0993 - 0,243	0,9722 - 0,9949

Tabela 10 – Valores de  $q_{e\text{ cal}}$ ,  $q_{e\text{ exp}}$ ,  $k_1$  e  $R^2$  encontrados na literatura de remoção de  $F^-$ 

(conclusão)

Referência	Materiais adsorventes	$q_{e\text{ cal}}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$q_{e\text{ exp}}$	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$
Li et al. (2018)	Elétrodo de carvão ativado carregados com $\text{Ti}(\text{OH})_4$	10,4 - 16,9	-	0,0117 - 0,0131	0,987 - 0,992
Kumari, Behera e Meikap (2019)	Alumina por ativação ácida em $\text{H}_2\text{SO}_4$	0,76 - 3,82	0,8* - 3,9*	0,1772 - 0,3026	0,992 - 0,999
Liang et al. (2018)	Esferas magnéticas de quitosana modificada com $\text{La}^{3+}$	9,1129	3,7*	0,0147	0,949
	Esferas magnéticas de quitosana modificada com terras raras misturadas (MCLRB)	9,0239	4,0*	0,0174	0,807
Lin, Liu e Chen (2016)	Composto $\text{U}(\text{O})_2\text{-66-NH}_2$	10,21 - 21,04	11,55 - 22,82	0,691 - 0,821	0,946 - 0,968
Ma et al. (2014)	Hidróxidos duplos lamelares de biocarbono-Mg/Al (CPLDH-Ca)	8,99 - 45,43	-	0,173 - 0,577	0,654 - 0,902
Mobarak et al. (2018)	Argila rica em matéria orgânica tratada com solução de surfactante catiônico/ $\text{H}_2\text{O}_2$ .	4,12	33,4 ± 0,81	0,012	0,550
Mondal, Bhaumik e Datta (2015)	Cinzas de fibra de coco impregnadas com hidróxido de alumínio (AICFA)	3,13 - 0,612	-	0,456 - 1,039	0,787 - 0,847
Mukherjee et al. (2017)	Biomassa de alga Nostoc sp. (BTA394) tratadas com $\text{Ca}^{2+}$ .	-	-	0,1563 - 0,2564	0,7481 - 0,894
	Biomassa de alga Nostoc sp. (BTA394) sem tratamento	-	-	0,0052 - 0,0089	0,7481 - 0,894
Mullick e Neogi (2019)	Magnésio, manganês e zircônio impregnados em carvão ativado em pó via síntese assistida por ultrassom	0,29 - 16,1	4,88 - 24,9	0,028 - 0,044	0,44 - 0,92
Nur et al. (2014)	Purolite A520E	2,32	0,93	0,1	0,65
	Purolite A502PS	2,87	1,38	0,4	0,90
	Purolite FerriX A33E	2,96	0,74	0,3	0,96
	Óxido férrico hidratado (HFO)	5,55	2,34	1,5	0,97
	ZH	3,40	0,51	0,9	0,94
	Dowex 21K	4,90	1,59	1,4	0,91
Prasad, Amin e Selvaraj (2014)	Alumínio óxido	0,73	0,42	0,2	0,96
	Composito à base de Zr e extrato aquoso de Aloe vera (CNZr)	-	-	0,012	0,877
Raghav e Kumar (2019)	Composito de pectina carregado com Fe-Al-Ni (PFAN)	4,95	-	0,08	0,93
	Composito de alginato carregado com Fe-Al-Ni (AFAN)	2,50	-	0,044	0,92
Salifu et al. (2016)	Bauxita revestida com alumínio	0,32	0,4*	0,028	0,9908
Tang e Zhang (2016)	Composito de óxido bimetalico Fe (III) e Ce (IV)	2,05 - 2,92	18,99 - 53,31	0,02236 - 0,04482	0,3309 - 0,9086
Thakur et al. (2014)	Composito magnético com nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ encapsuladas em uma rede de Zr (IV) e poli(acrilamida) (Zr-PAM/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).	-	-	0,0047	0,98
Vences-Alvarez et al. (2015)	Carbono ativado granular comercial (GAC)	2,2	-	0,027	0,803
	Carbono ativado granular comercial modificado com lantânio (GAC-La0,05) água deionizada	2,8	-	0,027	0,753
	Carbono ativado granular comercial modificado com lantânio (GAC-La0,05) água potável	2,4	-	0,014	0,919
Wan et al. (2015)	Nanopartículas magnéticas de $\gamma\text{-AlOOH}@ \text{CS}$	3,06 - 22,08	-	0,204 - 0,323	0,943 - 0,975
Wang et al. (2014)	Zircônio (IV) imobilizado em carboximetilcelulose de sódio (CMC-Zr)	14,48	-	0,015	0,966
Xiang et al. (2014)	Adsorvente a base de nitratos de cálcio, alumínio e	16,10 - 34,16	8,60 - 20,85	0,03141 - 0,03852	0,7749 - 0,8228
Xu et al. (2016)	Alumina mesoporosa (MA)	9,8677	10,3701	0,9388	0,977
Yu et al. (2018)	Fibras mesoporosas de $\text{ZrO}_2$	58,06 - 167,40	77,12 - 213,84	0,01309 - 0,4337	0,8665 - 0,9695
Zhang et al. (2014)	Escória natural de composição basáltica de terras raras ( $\text{La}^{3+}$ ) modificada por alumínio ( $\text{Al}^{3+}$ )	-	0,113	0,747	0,864
Zhang et al. (2016)	Hidróxidos duplos lamelares LDHs e óxido de alumínio	9,78 - 31,64	-	0,0242 - 0,0235	0,98 - 0,99
Zhu et al. (2015b)	Óxido bimetalico $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	42,40	46,38	0,062	0,701

\* valores obtidos graficamente

Fonte: Construção do autor.

Tabela 11 – Valores de  $q_{e\text{ cal}}$ ,  $q_{e\text{ exp}}$ ,  $k_2$  e  $R^2$  encontrados na literatura de remoção de  $F^-$ 

(continua)

Referência	Materiais adsorventes	$q_{e\text{ cal}}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$q_{e\text{ exp}}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$k_2$ ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	$R^2$
Ahamad et al. (2018)	Alumina ativada (AA)	121,95 - 169,49	100 - 130	0,0002 - 0,0004	0,9722 - 0,9843
	Alume	136,98 - 238,09	91,50 - 182	0,00011 - 0,00012	0,9291 - 0,9581
	Pó de tijolo (BP)	178,57 - 243,9	100,00	0,00003 - 0,00006	0,8365 - 0,9411
Ali, Alothman e Sanagi (2015)	Nanopartículas ferro impregandas via tecnologia verde	2,3	1,44	0,0160	0,965
Azari et al. (2015)	Nanoadsorvente de óxido de ferro e prata	23,61 - 58,91	20 - 28,69	4 - 6,01	0,968 - 0,999
Babaeiveli e Khodadoust (2013)	Pó de dióxido de titânio cristalino ( $\text{TiO}_2$ )	0,1563	0,1530	2,1790	0,9998
Barathi, Kumar e Rajesh (2014)	Zircônio impregnado em matriz de celulose	0,9709 - 1,9373	0,9684 - 1,9371	2,528 - 4,320	0,999
Basu et al. (2013)	Alumina impregnada em grânulos de alginato	3,50 - 7,01	3,51 - 7,09	0,0012 - 0,00169	0,9997 - 0,9998
Bhaumik e Mondal (2014)	Pó de casca de banana sem tratamento (BPD-1)	37,6	40,7	0,050	0,95
	Pó de casca de banana tratado termicamente (BPD-2)	55,5	41,1	0,009	0,99
	Pó de casca de banana revestido com cálcio (BPD-3)	58,9	41,8	0,008	0,99
Cai et al. (2015a)	Resíduos de chá como suporte para óxido de alumínio hidratado e poliácrilamida aniônica	7,46 - 18,93	7,43 - 18,68	0,01437 - 0,08916	0,9996 - 1,0
Cai et al. (2015b)	Resíduos de chá sem tratamento	0,989	0,988	0,0590	0,995
	Resíduos de chá com óxido de Fe	1,638	1,64	0,1997	1,000
	Resíduos de chá com óxido de Al	4,462	4,46	0,0831	1,000
	Resíduos de chá com óxidos de Al e Fe	4,545	4,46	0,0582	1,000
Cai et al. (2016)	Adsorvente híbrido de Li/Al LDHs nanocristalino reutilizável (LALDH-201)	32,5*	32,6		0,992
Cai et al. (2018)	Li/Al LDHs (LA3)	20,4	17,3	0,042	0,999
	Li/Al LDHs dopado com La (LAL03)	35,7	35,4	0,058	0,999
Chai et al. (2013)	Compósito à base de nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$	10,78	10*	19,91	1,000
	dopadas com sulfato	19,65	20*	93,25	1,000
		33,90	34*	16,40	0,999
Chen et al. (2016)	Microesferas e hidroxiapatita (HPA)	4,13	4	0,058	0,999
	Microesferas de hidroxiapatita dopadas com sulfato (SHPA)	7,41	7,3	0,066	0,999
Cheng et al. (2014)	Alumina ativada (AA)	7,47	6,4 *	0,002	0,989
	Alumina ativada modificada com nitrato de lantânio (AA-LA)	7,01	7,01	0,042	1,000
Dayananda et al. (2014)		1,40	1,38	0,032	0,998
		1,89	1,80	0,0191	0,994
		2,35	2,24	0,0131	0,992
		3,00	2,89	0,0169	0,999
		1,49	1,48	0,0753	0,999
		3,22	3,20	0,0649	0,994
		6,55	6,56	0,0151	0,997
		9,88	9,87	0,1315	1,000
Dehghani et al. (2016)		0,220	0,23	2,490	0,997
	Nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NCPMs)	0,394	0,42	2,306	0,991
		0,888	0,89	0,670	0,998
		0,270	0,27	1,739	0,997
	Nanotubos de carbono de paredes simples (NCPSS)	0,511	0,53	0,574	0,984
		1,091	1,11	0,336	0,997
Gao et al. (2014)		6,24	6 *	0,01040	0,998
	Mg, Al e hidróxidos duplos lamelares (LDHs)	10,15	10 *	0,00621	0,987
	imobilizados em nano flocos magnéticos de alginato	14,37	13 *	0,00564	0,996
		31,75	28 *	0,00493	0,989
		43,10	40 *	0,00447	0,990
Ghosh et al. (2014)	Óxido misto composto por Ce (IV) hidratado + Zr (IV) (adsorvente HCZMO).	5,41	4,6	0,020	0,990
		10,57	9,5	0,014	0,985
		18,08	16,4	0,006	0,984
Gong et al. (2012)	Alumina (A1)	27,40	27,5*	0,302	0,999
	Alumina (A2)	27,32	27,2*	0,430	0,999
	Alumina (A3)	27,10	27*	0,189	0,999
	Alumina (A4)	26,52	26*	0,130	0,999
	Alumina (A5)	25,45	25,5*	0,105	0,998
He et al. (2016)	Nanofios de hidroxiapatita (HAP)	3,10 - 6,46	2,98 - 6,28	0,0208 - 0,0129	0,9980 - 0,9987
Hu et al. (2018)	Esferas magnéticas de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /quitosana/ $\text{Al}(\text{OH})_3$	15,89 - 81,10	10,45 - 76,68	0,0002 - 0,0007	0,93 - 0,99
Jia et al. (2015)	Adsorvente compósito à base de bayerita e ferridrita	9,602 - 29,36	9,29 - 28,05	0,00492 - 0,0401	0,9705 - 0,9941
Jin et al. (2016)	Nanoplaças porosas de $\text{MgO}$	19,85			0,99996
Kang, Yu e Ge (2017)	Nanobastões de óxido de cério ( $\text{CeO}_2$ )	70,40	69,3	2,90	0,9998
Kumari, Behera e Meikap (2019)	Alumina por ativação ácida em $\text{H}_2\text{SO}_4$	0,76 - 3,96	0,8* - 3,9*	0,18 - 3,06	0,99961 - 0,99999



Tabela 11 – Valores de  $q_e$  cal,  $q_e$  exp,  $k_2$  e  $R^2$  encontrados na literatura de remoção de  $F^-$ 

(conclusão)

Referência	Materiais adsorventes	$q_e$ cal ( $mg\ g^{-1}$ )	$q_e$ exp ( $mg\ g^{-1}$ )	$k_2$ ( $g\ mg^{-1}\ min^{-1}$ )	$R^2$
Liang et al. (2018)	Esferas magnéticas de quitosana modificada com $La^{3+}$	3,7935	3,7*	0,01518	0,9979
	Esferas magnéticas de quitosana modificada com terras	4,0933	4,0*	0,01494	0,9993
Lin, Liu e Chen (2016)	Composto $UfO-66-NH_2$	11,06 - 22,88	11,55 - 22,82	0,043 - 0,109	0,987 - 0,996
Ma et al. (2014)	Hidróxidos duplos lamelares de biocarbono-Mg/Al (CPLDH-Ca)	9,98 - 49,50	-	0,0172 - 0,0224	0,884 - 0,976
Mahapatra, Mishra e Hota (2013)	Nanofibras de alumina sintetizadas pelo método de "electrospinning"	1,24	-	0,0320	0,988
Mobarak et al. (2018)	Argila rica em matéria orgânica tratada com solução de surfactante catiônico/ $H_2O_2$ .	34,61	33,4 ± 0,81	0,029	0,999
Mondal, Bhaumik e Datta (2015)	Cinzas de fibra de coco impregnadas com hidróxido de alumínio (AICFA)	0,411 - 2,76	-	0,416 - 3,889	0,915 - 0,999
Mukherjee et al. (2017)	Biomassa de alga Nostoc sp. (BTA394) tratadas com $Ca^{2+}$ .	-	-	0,0017 - 0,081	0,9795 - 0,9968
	Biomassa de alga Nostoc sp. (BTA394) sem tratame	-	-	0,0016 - 0,0033	0,9795 - 0,9968
Mullick e Neogi (2019)	Magnésio, manganês e zircônio impregnados em carvão ativado em pó via síntese assistida por ultrassom	4,88 - 25,8	4,88 - 24,9	0,006 - 1,32	0,99 - 1,0
	Purolite A520E	1,81	0,93	7,00	0,99
	Purolite A502PS	2,62	1,38	1,90	0,99
	Purolite FerrIX A33E	2,78	0,74	4,30	0,99
Nur et al. (2014)	Óxido férrico hidratado (HFO)	5,68	2,34	2,40	0,99
	ZH	3,40	0,51	6,60	0,99
	Dowex 21K	5,08	1,59	1,80	0,99
	Aluminium oxide	-4,36	0,42	0,01	0,02
Prasad, Amin e Selvaraj (2014)	Composto à base de Zr e extrato aquoso de Aloe vera (CNZr)	-	-	0,011	0,984
Raghav e Kumar (2019)	Composto de pectina carregado com Fe-Al-Ni (PFAN)	8,26	-	0,3	0,99
	Composto de alginato carregado com Fe-Al-Ni (AFAN)	7,69	-	0,3	0,99
Rojas-Mayorga et al. (2015)	Carbono ativado de osso, sintetizado via doping metálico, usando sais de alumínio e ferro	13,62 - 38,60	-	(1,71 - 3,11)E-05	0,96 - 0,98
Salifu et al. (2016)	Bauxita revestida com alumínio	0,44	0,4*	0,249	0,9960
Tang e Zhang (2016)	Composto de óxido bimetálico Fe (III) e Ce (IV)	19,12 - 54,52	18,99 - 53,31	0,0196 - 0,0889	0,9991 - 0,9999
Thakur et al. (2014)	Composto magnético com nanopartículas de $Fe_3O_4$ encapsuladas em uma rede de Zr (IV) e poliacrilamida (Zr-PAM/ $Fe_3O_4$ )	-	-	0,079	0,99
Vences-Alvarez et al. (2015)	Carbono ativado granular comercial (GAC)	0,927	-	0,414	0,995
	Carbono ativado granular comercial modificado com	5,513	-	0,091	0,999
	Carbono ativado granular comercial modificado com lantânio (GAC-La0,05) água potável	2,803	-	0,011	0,935
Wan et al. (2015)	Nanopartículas magnéticas de $\gamma$ -AlOOH@ CS (pseudoboemita e shell quitosana)	3,33 - 23,64	-	0,025 - 0,110	0,995 - 0,999
Wang et al. (2014)	Zircônio (IV) imobilizado em carboximetilcelulose de sódio (CMC-Zr)	38,88	-	0,0049	0,974
Wu et al. (2016)	Hidróxido de alumínio intercalado com oxalato (HAO)	4,60	-	0,0943	0,9999
	Hidróxido de alumínio $Al(OH)_3$	2,13	-	0,0151	0,999
	Óxido de alumínio ativado (AAO)	1,71	-	0,0418	0,999
Xiang et al. (2014)	Adsorvente a base de nitratos de cálcio, alumínio e	10,62 - 23,27	8,60 - 20,85	0,0017 - 0,0021	0,9942 - 0,9996
Xu et al. (2016)	Alumina mesoporosa (MA)	10,3124	10,3701	0,022	0,998
Yu et al. (2018)	Fibras mesoporosas de $ZrO_2$	81,50 - 226,24	77,12 - 213,84	0,0003 - 0,0004	0,9974 - 0,9978
Zhang et al. (2014)	Escória natural de composição basáltica de terras raras ( $La^{3+}$ ) modificada por alumínio ( $Al^{3+}$ )	0,112	0,113	0,022	0,997
Zhang et al. (2016)	Hidróxidos duplos lamelares LDHs e óxido de alumínio	14,98 - 43,12	-	0,00294 - 0,00662	0,95 - 0,99
Zhu et al. (2015b)	Oxido bimetálico $Al_2O_3-ZrO_2$	46,08	46,38	0,002	0,916

\* valores obtidos graficamente

Fonte: Construção do autor.

### 3.3.9 O papel da ultrasonicação na síntese de adsorventes

Barathi, Kumar e Rajesh (2014) argumentam que a alta pressão e a cavitação acústica levam ao colapso e formação das bolhas durante a ultrasonicação, garantindo um método rápido, verde e efetivo na preparação de adsorventes, comparado ao método convencional de mistura-agitação por várias horas. Para testar a hipótese de que a ultrasonicação acelera o processo de síntese, os autores propuseram uma metodologia de ultrassom para a impregnação de hidróxido de zircônio em uma matriz de celulose para remoção de  $F^-$  de soluções aquosas. Os autores realizaram uma comparação entre a metodologia de ultrassom com o método convencional de preparação de adsorvente. Para isso 4,0 g do biopolímero de celulose e 2,0 g de Oxicleto de zircônio foram dispersos em 30 mL de metanol à temperatura ambiente. A solução resultante foi agitada magneticamente a 300 rpm durante 8 h. O procedimento também foi repetido utilizando ultrassom durante um período de 20 min, com um intervalo de tempo de 5 min. A quantidade de zircônio modificada na superfície do biopolímero de celulose foi determinada aquecendo 0,3 g do adsorvente preparado a  $900^\circ C$  durante 2 h, com o resíduo sendo pesado como  $ZrO_2$ . Quando comparado ao método convencional, a mesma massa de zircônio sobre a superfície do biopolímero (0,12 g de  $ZrO_2$  em 0,3 g de biopolímero de celulose) foi obtida em 20 minutos de ultrassom. Eles explicaram como a estrutura molecular ordenada e compacta da celulose foi perturbada pela clivagem das ligações OH presentes na superfície através de microfiltração, força de cisalhamento e geração de pontos quentes durante o colapso das bolhas de cavitação. Isso aumentou as chances de interação molecular com o zircônio e aumentou a área de superfície ativa e os poros para adsorção. De acordo com os autores isso mostra que a ultrasonicação aumenta grandemente a eficiência na preparação do adsorvente em comparação com o método convencional, que é mais demorado.

Mullick e Neogi (2019) sintetizaram um adsorvente composto impregnando magnésio (Mg), manganês (Mn) e zircônio (Zr) em carvão ativado em pó (AC) para adsorção de  $F^-$  pelo método ultrassônico. A síntese assistida por ultrassom aumentou consideravelmente a capacidade de adsorção de  $F^-$ . Os autores argumentam que para a síntese de materiais e funcionalização da superfície, os efeitos físicos e químicos desempenham um papel importante na eficiência do processo. A provável explicação para o mecanismo de adsorção a geração de bolhas de cavitação durante a transmissão da onda ultrassônica. A explosão das bolhas causou a geração de pontos quentes locais “hot spots”, “micro-streaming”, microjatos e radicais livres (OH $\cdot$ ). Esses fenômenos funcionalizaram a superfície do adsorvente pela hidrólise dos materiais e formarem ligações funcionais para ajudar a fixar os íons  $F^-$ . Os autores esclarecem

ainda que foi obtida uma economia de energia de mais de 96% na rota de síntese sonoroquímica, em comparação com o método convencional por precipitação, concluindo que os experimentos de adsorção de  $F^-$  e os cálculos de energia provaram que o método ultrassônico é uma tecnologia conveniente, fácil de ser aplicada e ambientalmente compatível para a síntese avançada de materiais.

### 3.4 ADSORVENTES UTILIZADOS NA DESFLUORETAÇÃO

A escolha do material adequado para a remoção de ânions específicos é muito importante para obtenção de melhores taxas de remoção (ZANELLA; TESSARO; FÉRIS, 2014). Além disso, um grande desafio na área da saúde pública é a remoção de  $F^-$  da água potável utilizando adsorventes de baixo custo a nível local, especialmente nas áreas mais afetadas (MONDAL; BHAUMIK; DATTA, 2015). Estudos sobre novos adsorventes tem buscado, constantemente, tentar solucionar esse problema. De acordo com Raghav e Kumar (2019), os critérios para selecionar um adsorvente adequado para a desfluoretação incluem o custo do material, a facilidade de operação e a possibilidade de regeneração e reutilização. Os autores argumentam ainda que o custo do adsorvente pode ser reduzido usando-se metais de baixo custo com Fe, Al, Ni, ou utilizando a matriz de suporte no lugar do metal de terras raras (multivalentes) para reduzir o custo, o consumo de energia e a contaminação ambiental. A incorporação de um íon metálico dentro da rede de outro material resulta na modificação estrutural, aumentando a porosidade, a área de superfície e vários locais de adsorção com oxigênio, grupos hidroxila promovendo uma adsorção dinâmica.

Os nanoadsorventes são compostos por partículas de tamanho extremamente pequeno. Possuem um grande potencial para a purificação da água por apresentarem uma área de superfície elevada em relação ao volume (GAO et al., 2014; THAKUR et al., 2014). Vários nanomateriais inorgânicos desempenham um papel importante na remoção de  $F^-$  de soluções aquosas, como os óxidos de ferro, alumínio, titânio, magnésio, silício, zircônio, cério e cálcio (MARKEB et al., 2017; SURIYARAJ; SELVAKUMAR, 2016; TOMAR; KUMAR, 2013). Esses óxidos tem a superfície rica em grupos funcionais altamente estáveis e uma grande área de superfície específica que favorece a adsorção de  $F^-$ . (CHAI et al., 2013; SURIYARAJ; SELVAKUMAR, 2016).

Entretanto, a utilização de nanopartículas é limitada pelo processo de separação dispendioso (CHAI et al., 2013a). Li et al. (2018) citam que um adsorvente pode alcançar alta capacidade de adsorção e seletividade para o fluoreto, mas sofre com problemas na regeneração

quando exaurido. Portanto, o sucesso da purificação da água depende da capacidade de recuperação desses nano adsorventes.

Um método ideal de remoção deveria combinar as superioridades da adsorção, tendo alta seletividade, alta capacidade de adsorção e regeneração limpa. Nos últimos anos, uma atenção considerável tem sido focada no estudo da remoção de fluoreto utilizando materiais naturais, sintéticos e de biomassa, como alumina ativada, o pó de tijolo, materiais naturais, sorventes de solo, lama vermelha e óxidos metálicos (AHAMAD et al., 2018).

A Tabela 12 apresenta um quadro resumo com adsorventes utilizados em estudos recentes sobre remoção de  $F^-$  por adsorção encontrados por essa pesquisa na literatura. Resultados de alguns desses trabalhos serão discutidos nas páginas seguintes.

Tabela 12 – Adsorventes utilizados em trabalhos recentes sobre remoção de  $F^-$  por adsorção

(continua)

Referência	Materiais adsorventes
Ahamad et al. (2018)	Alumina ativada (AA), alume e pó de tijolo (BP)
Ali, Alothman e Sanagi (2015)	Nanopartículas de ferro impregandas via tecnologia verde
Ansari et al. (2011)	Nanotubos de carbono de paredes múltiplas
Azari et al. (2015)	Nanoadsorvente de óxido de ferro e prata
Babaievelni e Khodadoust (2013)	Pó de dióxido de titânio cristalino ( $TiO_2$ )
Barathi; Kumar e Rajesh (2014)	Zircônio impregnado em matriz de celulose
Basu et al. (2013)	Alumina impregnada em grânulos de alginato
Bhaumik e Mondal (2014)	Pó de casca de banana
Buamah, Oduro e Sadik (2016)	Resíduo de minério de bauxita e carvão vegetal revestidos com óxido de alumínio (AOCB e AOCC)
Cai et al. (2015a)	Resíduos de chá como suporte para óxido de alumínio hidratado e poliacrilamida aniônica
Cai et al. (2015b)	Resíduos de chá como meio de suporte para óxidos de Al e Fe
Cai et al., (2016)	Adsorvente híbrido de Li/Al LDHs (hidróxidos duplos lamelares) nanocristalino reutilizável (LALDH-201)
Cai et al. (2018)	Li/Al LDHs (hidróxidos duplos lamelares) dopados com La
Chai et al (2013)	Nanopartículas de $Fe_3O_4/Al_2O_3$ dopadas com sulfato
Chen et al. (2016)	Microesferas de hidroxiapatita dopadas com sulfato (SHPA)
Chen et al. (2009)	Granulação de nano-adsorvente a base de Fe-Al-Ce em leito fluidizado
Chen et al. (2011)	Grânulos de vidro revestidos com nanoadsorvente a base de ferro, alumínio e cério (Fe-Al-Ce)
Cheng et al. (2014)	Alumina ativada modificada com nitrato de lantânio ( $(La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O)$ (AA-LA)
Çinarlı, Biçer e Mahramanloğlu (2005)	Adsorvente produzido de resíduos de mineração de carvão
Craig et al. (2015)	Alumina ativada (AA), laterita nativa e bauxita
Craig, Stillings e Decker (2017)	Alumina ativada sob condições variadas de acidez da superfície, período de hidratação e intervalo de tamanho de partículas

Tabela 12 – Adsorventes utilizados em trabalhos recentes sobre remoção de F<sup>-</sup> por adsorção

(continuação)

Referência	Materiais adsorventes
Dayananda et al. (2014)	Alumina mesoporosa (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) modificada com CaO
Dehghani et al. (2016)	Nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NCPMs) e de paredes simples (NCPSS)
Deng et al. (2016)	Cristais de fluorapatita (FAP)/calcita
Dong e Wang (2016)	Hidrogel catiônico magnético carregado com lantânio (MCH-La)
Gao et al. (2014)	Mg, Al e hidróxidos duplos lamelares (LDHs) imobilizados em nano flocos magnéticos de alginato
Ghosh et al. (2014)	Óxido misto composto por Ce (IV) hidratado + Zr (IV) (adsorvente HCZMO).
Gogoi et al. (2015)	Tratamento com calcário na presença de ácido fosfórico
Gong et al. (2012)	5 diferentes tipos de aluminas
He et al. (2016)	Nanofios de hidroxiapatita (HAP)
Hernández-Campos et al. (2018)	Xerogéis de sílica dopados com lantânio
Hu et al. (2018)	Esféras magnéticas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /quitosana/Al(OH) <sub>3</sub>
Jia et al. (2015)	Adsorvente compósito à base de bayerita e ferridrita (LFBC)
Jin et al. (2016)	Nanoplacas porosas de MgO e nanofios de MgO
Kang, Yu e Ge (2017)	Três diferentes morfologias de óxido de cério - CeO <sub>2</sub> (nanocubos, octaedros e nanobastões),
Karmakar et al. (2016)	Estrutura metal-orgânica fumarato de alumínio (AlFu MOF)
Kumari, Behera e Meikap (2019)	Alumina por ativação ácida em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Li et al. (2018)	Eléctrodo de carvão ativado carregados com Ti(OH) <sub>4</sub>
Liang et al. (2018)	Esféras magnéticas de quitosana modificadas com La <sup>3+</sup> (MCLB) e esféras magnéticas de quitosana modificadas com terras raras misturadas (MCLRB)
Lin, Liu e Chen (2016)	Composto UiO-66-NH <sub>2</sub>
Ma et al. (2014)	Hidróxidos duplos lamelares de biocarbono-Mg/Al
Mahapatra, Mishra e Hota (2013)	Nanofibras de alumina sintetizadas pelo método de “electrospinning”
Markeb et al. (2017)	Nanopartículas magnéticas de Ce-Ti@Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
Millar et al. (2017)	Alumina Ativada (UOP-A201)
Mobarak et al. (2018)	Argila rica em matéria orgânica tratada com solução de surfactante catiônico/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .
Mohan, Kumar e Srivastava (2014)	Biocarbono da palha de milho com remoção magnética (MCSBC) e não magnética (CSBC).
Mondal, Bhaumik e Datta (2015)	Cinzas de fibra de coco impregnadas com hidróxido de alumínio (AICFA)
Mukherjee et al (2017)	Biomassa de alga Nostoc sp. (BTA394) sem tratamento e tratadas com Ca <sup>2+</sup> .
Mullick e Neogi (2019)	Magnésio, manganês e zircônio impregnados em carvão ativado em pó via síntese assistida por ultrassom
Nur et al. (2014)	Óxido férrico hidratado (HFO)
Patel et al. (2014)	Minério de ferro natural (hematita) e magnetita sintética

Tabela 12 – Adsorventes utilizados em trabalhos recentes sobre remoção de F<sup>-</sup> por adsorção

Referência	Materiais adsorventes
Prasad, Amin e Selvaraj (2014)	Compósito à base de Zr e extrato aquoso de Aloe vera (CNZr)
Rafique et al. (2013)	Alumina ativada modificada imobilizada (AAMI)
Raghav e Kumar (2019)	Compósito de pectina carregado com Fe-Al-Ni (PFAN) e compósito de alginato carregado com Fe-Al-Ni (AFAN)
Rathore e Mondal (2018)	Laterita tratada termicamente (TTL), laterita tratada com ácido (ATL) e laterita tratada ácido-base (ABTL).
Rojas-Mayorga et al. (2015)	Carbono ativado de osso, sintetizado via doping metálico, usando sais de alumínio e ferro
Salifu et al. (2016)	Bauxita revestida com alumínio
Samarghandi et al. (2015)	Alumina ativada (AA) na presença de matéria orgânica natural
Tang e Zhang (2016)	Compósito de óxido bimetalico Fe (III) e Ce (IV)
Thakur et al. (2014)	Compósito magnético com nanopartículas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> encapsuladas em uma rede de Zr (IV) e poliacrilamida (Zr-PAM/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ).
Tomar, Prasad e Kumar (2013)	Compósito à base de zircônio e manganês (Zr-Mn)
Vences-Alvarez et al. (2015)	Carbono ativado granular comercial (GAC), modificado com oxihidróxidos de lantânio (GAC-La)
Wan et al. (2015)	Nanopartículas magnéticas de $\gamma$ -AlOOH@ CS (pseudoboemita e shell quitosana)
Wang et al. (2014)	Zircônio (IV) imobilizado em carboximetilcelulose de sódio
Wu et al. (2011)	Nanoadsorvente a base de Fe-Al-Ce imobilizado em álcool polivinílico poroso (PVA)
Wu et al. (2016)	Hidróxido de alumínio intercalado com oxalato (HAO)
Xiang et al. (2014)	Adsorvente a base de nitratos de cálcio, alumínio e lantânio (Ca-Al-La)
Xu et al. (2016)	Alumina mesoporosa (MA)
Yu et al. (2018)	Fibras mesoporosas de ZrO <sub>2</sub>
Zhang et al. (2014a)	Partículas magnéticas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> revestidas com óxido bimetalico de ferro-titânio (Fe-Ti)
Zhang et al. (2014b)	Escória natural de composição basáltica de terras raras (La <sup>3+</sup> ) modificada por alumínio (Al <sup>3+</sup> )
Zhang et al. (2016)	Hidróxidos duplos lamelares LDHs e óxido de alumínio (LDHs/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
Zhu et al. (2015a)	Microtúbulos e esferas de alunita
Zhu et al. (2015b)	Óxido bimetalico Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub>

Fonte: Construção do autor

### 3.4.1 A alumina ativada

A alumina ativada (AA), que é sintetizada à escala industrial, está bem estabelecida como um adsorvente eficiente para a remoção de fluoreto da água (CRAIG; STILLINGS; DECKER, 2017), visto que possui elevada afinidade do alumínio com o  $F^-$ , baixo custo e facilidade de regeneração (CAI, H. et al., 2015b; CHUNG et al., 2015; ROJAS-MAYORGA et al., 2015; TOMAR; KUMAR, 2013; VITHANAGE; BHATTACHARYA, 2015; WAN et al., 2015). Devido a essa alta afinidade e seletividade ao fluoreto, a alumina tem recebido muita atenção na literatura. Por isso, convencionalmente, a alumina ativada comercial e adsorventes ativados à base de alumina são utilizados para remoção de fluoreto (AHAMAD et al., 2018; JIN et al., 2016; KUMARI; BEHERA; MEIKAP, 2019). A US EPA e a WHO classificam a alumina ativada como uma das melhores tecnologias disponíveis para a remoção de  $F^-$  e recomendam a sua aplicação como um adsorvente para remoção de  $F^-$  (CAI et al., 2015b; KUMARI; BEHERA; MEIKAP, 2019).

Raghav e Kumar (2019) apresentaram um comparativo do custo de adsorventes tradicionais e de dois adsorventes compósitos, um de pectina modificada com Fe-Al-Ni (PFAN) e um de alginato carregado com Fe-Al-Ni (AFAN) (Tabela 13).

Tabela 13 – Comparativo do custo de adsorventes tradicionais e compósitos poliméricos

Adsorvente	Capacidade de adsorção ( $mg\ g^{-1}$ )	Custo do adsorvente (US\$ por kg)
Carbano ativado	2,25	21,1
Alumina Ativada (AA)	16,3	12,1
Carvão de osso	4,5	1,6
Óxido férrico hidratado	13,2	10,42
AFAN	200	67,87
PFAN	285	58,18

Fonte: Raghav, Kumar (2019), p. 14 Appendix A. Supplementary data.

Observa-se que, com exceção do carvão de osso e do óxido férrico hidratado, a alumina ativada é o adsorvente que apresenta o menor custo. Entretanto, em comparação com o carvão de osso, a capacidade de adsorção da alumina ativada é quase 4 vezes superior. Observa-se ainda que os adsorventes compósitos PFAN e AFAN apresentam alta capacidade de adsorção, contudo, o seu custo também é elevado, tornando-os praticamente proibitivos para aplicação

prática. Os autores argumentam que se espera que, no futuro, os custos dos produtos químicos necessários para sintetizar os adsorventes PFAN e AFAN em escala comercial diminuam, e com isso os custos de aplicação custos desses adsorventes diminuirão substancialmente.

Infelizmente, apesar da alumina ativada ser amplamente utilizada para a defluoretação da água potável, os baixos valores de pH causam a doença de Alzheimer devido à dissolução do alumínio na água tratada (MOBARAK et al., 2018). Além disso, a AA pode ser uma opção cara para uso em filtros de adsorção, principalmente para os países em desenvolvimento, onde a fluorose é endêmica. Dado que a alumina ativada deve ser comprada (e em muitos países também importada), ela quase certamente precisaria ser usada por um longo período de tempo para ser considerada prática em termos de custo-eficiência (CRAIG; STILLINGS; DECKER, 2017). Jin et al. (2016) argumentam ainda que as baixas capacidades de adsorção da alumina ativada restringem suas aplicações

Entretanto, mesmo diante dessas dificuldades, a AA vem sendo extensivamente estudada para utilização em desfluoretação, e o seu desempenho de adsorção, e dos seus derivados, têm sido continuamente melhorados (BHATNAGAR; KUMAR; SILLANPÄÄ, 2011; TCHOMGUI-KAMGA et al., 2010; TOMAR; PRASAD; KUMAR, 2013). Todavia, Wu, et al. (2011) destacam que a alumina ativada e o carbono ativado têm baixa capacidade de adsorção e sua eficiência para a remoção de  $F^-$  é reduzida após cada regeneração do material. Cai et al. (2015b) e Tomar; Prasad e Kumar (2013) relatam ainda como desvantagens, o alumínio residual, a geração de lodo, a taxa de adsorção lenta e a estreita faixa de pH funcional (5,0-6,0). Essa estreita faixa de pH limita a sua usabilidade, impedindo a sua aplicação nas condições de campo (BHATNAGAR; KUMAR; SILLANPÄÄ, 2011). Além disso, sua aplicação em operação de coluna não é satisfatória devido à compactação causada pelas suas partículas irregulares e finas (ROJAS-MAYORGA et al., 2015). Adsorventes na forma de pós finos possuem baixa condutividade hidráulica, sofrem lixiviação e o processo de separação e reciclagem do adsorvente é difícil e caro (WU et al., 2011). Para superar esses problemas técnicos estão sendo estudados nanomateriais compósitos que aumentam a remoção de  $F^-$  (CAI et al., 2015b; SURIYARAJ; SELVAKUMAR, 2016; WU et al., 2016). Já para um sistema em um leito fixo, Wu et al. (2011) argumentam que um aumento no tamanho dos grânulos, aumenta a condutividade hidráulica. Assim, é necessária a granulação desses adsorventes para produzir grânulos com estabilidade mecânica suficiente para a aplicação prática. Portanto, as espécies à base de alumínio e ferro precisam ser dispersas num suporte adequado para conseguir uma máxima eficiência (ROJAS-MAYORGA et al., 2015).



No texto seguinte é apresentada uma pequena revisão sobre a utilização da alumina ativada comercial e adsorventes ativados à base de alumina para remoção de fluoreto, com enfoque na cinética e isoterma e capacidade de adsorção.

Gong et al. (2012) sintetizaram cinco aluminas em diferentes pHs e temperaturas de calcinação: A1 (pH = 5, temperatura = 60 °C), A2 (pH = 7, temperatura = 60 °C), A3 (pH = 9, temperatura = 60 °C), A4 (pH = 9, temperatura = 150 °C) e A5 (pH = 9, temperatura = 500 °C). A caracterização por DRX mostrou que as cinco aluminas foram pouco cristalizadas com diferentes fases e sua capacidade de troca aniônica e o ponto de carga zero variaram com as espécies de alumina. Os autores concluíram que para todos os tipos de aluminas sintetizados, ambos os modelos, de Langmuir com  $R^2$  variando entre 0,823 a 0,998 e Freundlich com  $R^2$  variando entre 0,843 a 0,968, ajustaram-se bem aos dados experimentais de isotermas de adsorção. O cálculo da termodinâmica mostrou que a adsorção foi espontânea e endotérmica. A cinética foi melhor descrita pelo modelo de pseudo segunda-ordem e o pH ácido fraco favoreceu a adsorção de fluoreto. A acidez/basicidade da alumina apresentou efeito significativo sobre os comportamentos de adsorção e o processo de troca iônica na remoção de fluoreto. A alumina ácida exibiu maior capacidade de troca iônica, superfície mais positivamente carregada e melhor desempenho de desfluoretação, apresentando uma maior capacidade de adsorção e remoção mais rápida de fluoreto, que a alumina básica. A alumina ácida também apresentou maior eficiência no tratamento de água subterrânea natural sem ajuste de pH. A diferença nas propriedades de adsorção foi atribuída aos diferentes sítios de troca e aos diferentes comportamentos da troca aniônica. No caso da alumina ácida, mais  $\text{Cl}^-$  foi permutado com fluoreto e a adsorção/liberação de  $\text{OH}^-$  foi dependente da concentração inicial de fluoreto. Para alumina básica, a maioria dos locais de troca foi fornecida por  $\text{OH}^-$  e o fluoreto foi removido através da troca entre fluoreto e  $\text{OH}^-$ .

Basu et al. (2013) estudaram a viabilidade da utilização de grânulos compostos por cálcio, alginato e alumina, para a remoção do excesso de  $\text{F}^-$  da água potável. O modelo de pseudo segunda-ordem apresentou melhor ajuste com os dados experimentais de adsorção ( $R^2 \geq 0,9997$ ). Foram obtidos valores de  $q_{e \text{ cal}}$  de 3,50 e 7,01  $\text{mg g}^{-1}$ , para uma  $q_{e \text{ exp}}$  de 3,51 e 7,09  $\text{mg g}^{-1}$  e concentração inicial de  $\text{F}^-$  de 50 e 10  $\text{mg L}^{-1}$ , respectivamente. Os dados de equilíbrio se ajustaram satisfatoriamente a isoterma de Langmuir ( $R^2 = 0,99$ ), sendo obtida uma  $q_{\text{max}} = 17,0 \text{ mg g}^{-1}$ . O adsorvente não possui uma estrutura porosa bem definida e não foram observadas alterações significativas nos grânulos com a adsorção de  $\text{F}^-$ . Os resultados demonstraram que o adsorvente tem potencial para a remoção de  $\text{F}^-$  de água potável, sem alterar a sua qualidade.

Mahapatra, Mishra e Hota (2013) sintetizaram um adsorvente à base de nanofibras de alumina pelo método de “electrospinning”, para a remoção de crômio (VI) e íons  $F^-$  de soluções aquosas. A máxima remoção de  $F^-$  foi de 50%, alcançada após 180 min em um pH ideal de 7 e concentração inicial de  $F^-$  de  $10 \text{ mg L}^{-1}$ . Os autores atribuíram a adsorção de  $F^-$  ao efeito combinado das interações químicas e eletrostáticas entre a superfície do óxido de alumínio e o íon  $F^-$ , e também a disponibilidade de sítios ativos na superfície do adsorvente. A cinética de adsorção pode ser modelada por uma expressão de taxa de pseudo segunda-ordem ( $R^2 = 0,98$  e  $q_{e \text{ cal}} = 1,24 \text{ mg g}^{-1}$ ). Os dados de equilíbrio de adsorção se ajustaram satisfatoriamente ao modelo de Freundlich ( $R^2 = 0,99$ ). Portanto, a adsorção de  $F^-$  seguiu um processo em multicamadas heterogêneas.

Rafique et al. (2013) descrevem uma metodologia para a remoção de  $F^-$  de soluções aquosas usando alumina ativada modificada imobilizada (AAMI), preparada pelo processo sol-gel. A modificação consiste na adição de sulfato de alumínio durante a etapa de formação de sol. Foi utilizado carbono ativado como padrão para comparar a eficiência da AAMI. Os ensaios de adsorção por batelada foram realizados a  $\text{pH} = 7$  e a  $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ . A massa ideal de adsorvente foi de  $10 \text{ g L}^{-1}$  para ambos os adsorventes, com eficiências de remoção de  $F^-$  de 95% e 84% para AAMI e o carbono ativado, respectivamente. A eficiência de remoção da AAMI foi 1,35 vezes maior, em comparação com alumina ativada imobilizada normal. A AAMI atingiu o equilíbrio após 60 minutos, enquanto o carbono ativado atingiu o equilíbrio após 90 minutos. As melhores taxas de agitação para o carbono ativado e AAMI foram de 125 rpm e 150 rpm, respectivamente. Os dados de equilíbrio de adsorção de  $F^-$  pela AAMI se ajustaram satisfatoriamente aos modelos de Langmuir e Freundlich, com o  $R^2$  de 0,99 e 0,98, respectivamente. As  $q_{\text{max}}$  da AAMI e do carbono ativado foram de  $0,80 \text{ mg g}^{-1}$  e  $0,49 \text{ mg g}^{-1}$ , respectivamente. Foi ensaiada a regeneração térmica e química da AAMI. No caso da regeneração térmica, a eficiência de remoção foi de até 85% após 5 ciclos. No caso da regeneração química com NaHO, a eficiência diminuiu consideravelmente após cada ciclo, caindo para aproximadamente 30% após 5 ciclos. A AAMI foi testada para o tratamento de água potável da região de Manga Mandi (Paquistão). O estudo mostrou que a AAMI é um adsorvente eficiente para a remoção de  $F^-$  da água potável.

Cheng et al. (2014) propuseram uma modificação da alumina ativada (AA) através da mistura do adsorvente com solução de nitrato de lantânio ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) para a remoção de  $F^-$  da água (adsorvente AA-La). Nos experimentos os autores utilizaram a alumina ativada (AA) sem modificação para comparação. Pela análise do potencial zeta foram obtidos os pontos de carga zero da AA e da La-AA, que foram a pH 8,94 e 9,57, respectivamente. Para o estudo da

cinética de adsorção de  $F^-$  foram conduzidos experimentos com suspensões contendo  $1,25 \text{ g L}^{-1}$  de AA ou AA-La e  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de  $F^-$  em pH 7. O processo de adsorção de  $F^-$  seguiu o modelo cinético de pseudo segunda-ordem, com  $q_e = 7,01 \text{ mg g}^{-1}$  e  $R^2 = 1.00$ . A quantidade de  $F^-$  adsorvido pela AA aumentou lentamente ao longo de um período de 6 h. Por outro lado, a adsorção de  $F^-$  pela La-AA ocorreu rapidamente durante a primeira 0,5 h, atingindo o equilíbrio em aproximadamente 1 h. Segundo os autores, essa rápida adsorção de  $F^-$  pela La-AA pode ser atribuída, principalmente, ao  $\text{La(OH)}_3$  que revestiu a superfície da AA e estava prontamente acessível ao  $F^-$ . As isotermas de equilíbrio de adsorção foram obtidas para suspensões contendo  $2 \text{ g L}^{-1}$  de AA ou AA-La e 0 a  $20 \text{ mg L}^{-1}$  de  $F^-$  durante 2 horas em pH 7. Os dados de equilíbrio de adsorção se ajustaram mais satisfatoriamente ao modelo de Langmuir ( $R^2 \geq 0,97$ ), com os resultados indicando que a AA-La teve maior capacidade de adsorção de  $F^-$  do que a AA. Os valores calculados para a AA-La e AA foram  $6,70 \text{ mg g}^{-1}$  e  $2,74 \text{ mg g}^{-1}$ , respectivamente. Estudos em colunas de filtração mostraram um avanço na remoção de  $F^-$  da água de torneira tratada com AA-La em relação a AA. Segundo os autores, os resultados demonstraram que a AA-La é um adsorvente promissor e eficiente para remoção de  $F^-$  da água.

Dayananda et al. (2014) apresentaram um método simples para a preparação de um adsorvente composto por alumina mesoporosa ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) modificada com CaO (chamado  $\text{CaO20@Al}_2\text{O}_3$ ), para a remoção de  $F^-$  de água. A capacidade de remoção de  $F^-$  foi avaliada utilizando estudos de adsorção em batelada. A adsorção de  $F^-$  foi rápida, com aproximadamente 82% de remoção sendo alcançada dentro de 15 min e o equilíbrio atingido após 30 min de contato, com aproximadamente 90% de remoção. Em comparação,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  puro remove apenas 22% após de 1 h de contato e o equilíbrio é alcançado após 5 h com aproximadamente 29% de remoção. O modelo de pseudo segunda-ordem apresentou melhor ajuste com os dados experimentais de adsorção ( $R^2 \geq 0,99$ ). Os valores de  $q_{e \text{ calc}}$  obtidos para o  $\text{CaO20@Al}_2\text{O}_3$  (1,49; 3,22; 6,55 e  $9,88 \text{ mg g}^{-1}$ ), foram próximos dos valores experimentais (1,48; 3,20; 6,56 e  $9,87 \text{ mg g}^{-1}$ ), para concentrações iniciais de  $F^-$  de 5, 10, 20 e  $30 \text{ mg L}^{-1}$ , respectivamente. O modelo de isoterma de Freundlich apresentou bom ajuste com os dados de equilíbrio do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  puro ( $R^2 = 0,9690$ ). Entretanto, os dados do  $\text{CaO20@Al}_2\text{O}_3$  se ajustaram mais satisfatoriamente ao modelo de Langmuir ( $R^2 = 0,9942$ ). As  $q_{\text{maxs}}$  do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e do  $\text{CaO20@Al}_2\text{O}_3$  foram de 24,45 e  $136,99 \text{ mg g}^{-1}$ , respectivamente. Segundo os os autores, o valor teórico da  $q_e$  do  $\text{CaO20@Al}_2\text{O}_3$  deveria ser  $155 \text{ mg g}^{-1}$  (considerando a  $q_{\text{max}}$  do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  puro e assumindo que todo CaO presente no  $\text{CaO20@Al}_2\text{O}_3$  reagiu com o  $F^-$  formando  $\text{CaF}_2$ ). Contudo, o valor de  $q_{\text{max}}$  obtido para o  $\text{CaO20@Al}_2\text{O}_3$  representa 88% desse valor teórico. Isto é devido ao fato de que certa quantidade das nanopartículas do CaO foram depositadas dentro dos poros do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e não

tiveram a chance de entrar em contato com os íons  $F^-$ , e assim não participaram do processo de adsorção. Os autores concluem que a alta capacidade de adsorção, aliada com a rapidez do processo, fazem do  $CaO_2@Al_2O_3$  um potencial candidato a adsorvente para a remoção de  $F^-$ .

Craig et al. (2015) testaram a laterita nativa e a bauxita como potenciais adsorventes para a remoção de fluoreto da água potável em Gana e realizaram uma comparação dos adsorventes propostos com a alumina ativada (AA). Os resultados indicaram que, dos três adsorventes, a bauxita tem a maior capacidade de adsorção de fluoreto por unidade de área, mas ela é limitada por uma baixa área de superfície específica. Ao considerar a adsorção de fluoreto por unidade de peso, a AA tem a maior capacidade de adsorção devido à sua alta área de superfície específica. A AA também adsorve bem o fluoreto em uma faixa de pH mais ampla que a bauxita e a laterita. As diferenças na capacidade de adsorção são em grande parte devidas à área de superfície, tamanho de poro e mineralogia dos adsorventes. Os autores argumentam ainda que ao se utilizar a bauxita ou a laterita como adsorvente em filtros de pequena escala no norte de Gana, o custo primário envolvido seria apenas o do transporte, e no caso da laterita não haveria custo de transporte, já que ela é abundante no norte de Gana. A AA, no entanto, precisaria ser comprada no exterior (geralmente Índia ou China) e importada. Assim, o custo por unidade de peso da AA pode ser significativo, a menos que ela seja adquirida em quantidades muito grandes.

Craig; Stillings e Decker (2017) realizaram uma avaliação dos efeitos das mudanças nas propriedades físico-químicas e na capacidade de adsorção de fluoreto da alumina ativada sob condições variadas em relação a acidez da superfície, período de hidratação (de 24 horas a 16 semanas) e intervalo de tamanho de partículas. Nas condições utilizadas no estudo, os autores demonstraram que não houve alteração na acidez da superfície ou na capacidade de adsorção de fluoreto da alumina ativada à medida que está se transforma em boemita, e depois em bayerita, com período de hidratação. Os resultados experimentais i que a capacidade de adsorção de fluoreto da alumina ativada permanece alta mesmo após 30 semanas de hidratação. De acordo com os autores isso é benéfico, considerando o custo da alumina. A capacidade de adsorção de fluoreto também não muda com os dois intervalos de tamanho de partícula avaliados, embora a adsorção de fluoreto seja muito mais rápida em uma faixa mais fina, devido à relação inversa entre taxa de difusão e tamanho de partícula. Portanto, o tamanho de partícula usado em um filtro de desfluoretação deve ser tão fino quanto razoavelmente possível, mantendo ao mesmo tempo uma vazão aceitável.

Samarghandi et al. (2015) estudaram o efeito da presença de matéria orgânica natural (MON) na remoção de  $F^-$  com alumina ativada (AA). O principal constituinte do adsorvente

era o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Os autores constataram que na presença de MON e com um aumento do pH, ocorre uma intensificação da adsorção de  $\text{F}^-$  pela AA. Um aumento da concentração inicial de  $\text{F}^-$  conduz a uma redução da eficiência. Os dados experimentais foram ajustados a um modelo polinomial de segunda ordem. Sob condições de remoção ideal ( $C_0$  de  $20 \text{ mg L}^{-1}$ , concentração de MON de  $20 \text{ mg. L}^{-1}$  e pH 7), a eficiência de remoção de  $\text{F}^-$  foi de 80,6%. Além disso, o alumínio residual encontrado estava abaixo do limite recomendado pela WHO. Os dados de equilíbrio de adsorção se ajustaram satisfatoriamente ao modelo de Freundlich, com um coeficiente  $R^2 = 0,93$ . O aumento na adsorção de  $\text{F}^-$  pela AA, como o aumento da concentração de MON, pode ser explicado pela complexação entre o  $\text{F}^-$  e a matéria orgânica natural. Contudo, os autores alertam que as conclusões do artigo são válidas apenas para o tipo de MON utilizado no estudo.

Xu et al. (2016) sintetizaram modificações na alumina mesoporosa (MA) utilizando glucose, e obtiveram um adsorvente com grande área superficial que foi utilizado para a remoção de fluoreto. Foi utilizado um método hidrotérmico simples seguido de tratamento térmico. As nanopartículas de MA foram sintetizadas com tamanho médio de 20 a 150 nm. O tamanho dos poros foi de 5 nm com uma distribuição estreita, e a área de superfície alcançou  $357 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . O modelo de equilíbrio de Langmuir foi o mais adequado para descrever a adsorção de  $\text{F}^-$  ( $R^2 = 0,984$ ). A capacidade máxima de adsorção da MA foi de  $8,25 \text{ mg g}^{-1}$ , e a eficiência de remoção chegou a 90% em pH 3. O comportamento da cinética da adsorção segue bem a equação de pseudo segunda-ordem com um coeficiente  $R^2 = 0,9976$ . As capacidades de adsorção experimental e calculadas pelo modelo foram de  $10,4$  e  $10,3 \text{ mg g}^{-1}$ , respectivamente. Os autores acreditam que a maior área de superfície e o tamanho de poro relativamente estreito da MA sejam responsáveis pela boa eficiência de adsorção do fluoreto em solução aquosa.

Millar et al. (2017) estudando a alumina ativada (AA) para a remoção de íons fluoreto de águas subterrâneas de alta alcalinidade e apresentaram novas percepções de equilíbrio e estudos de coluna com soluções multicomponentes. O estudo enfocou as diferenças no comportamento da adsorção de  $\text{F}^-$  da AA entre soluções sintéticas e amostras de águas subterrâneas com alta alcalinidade. Os autores formularam a hipótese de que a adsorção de  $\text{F}^-$  é inibida pela presença de íons de bicarbonato; o pH da água subterrânea é crítico; e os métodos de modificação do pH são importantes. Estudos de equilíbrio da alumina alcalina UOP-A201 com soluções de fluoreto de sódio mostraram que a isoterma era desfavorável, devido à competição com íons hidroxila, em contraste com a literatura existente que sugere ser favorável. As capacidades de adsorção monocamada da alumina dependem do pH, com as adsorções de fluoreto de  $6,63$ ;  $29,8$  e  $23,78 \text{ mg de F}^- \text{ g}^{-1}$  de alumina previstas para valores de pH de 8; 6 e 4, respectivamente.

Ahamad et al. (2018) realizaram uma modelagem de equilíbrio e cinética da adsorção de fluoreto em alumina ativada (AA), alume e pó de tijolo (BP). Os autores concluíram que os três adsorventes estudados podem remover fluoreto, mas a extensão de remoção da AA é maior em comparação com outros dois., isto é, alúmen e BP. O equilíbrio de adsorção foi estudado através de 5 modelos linearizados da isoterma de Langmuir e pelas isotermas de Elovich e Freundlich. Os valores de capacidade máxima de adsorção determinados utilizando as expressões de Langmuir foram superiores às quantidades adsorvidas experimentalmente e correspondem aos potenciais de adsorção para todos os três adsorventes estudados. Mesmo com altos coeficientes de correlação obtidos para as expressões de Langmuir, os modelos não descrevem perfeitamente os dados de equilíbrio por causa dos maiores valores de erro percentual, que variam de 7,36 a 9,09%. A isoterma de Elovich apresentou coeficientes de correlação muito baixos, inferiores aos obtidos para a equação de Langmuir e Freundlich. Na interpretação dos autores isso quer dizer que a suposição de cobertura exponencial de sítios de adsorção em multicamadas não está de acordo com os dados experimentais para a faixa de concentração estudada. Já o modelo de Freundlich sugere que a AA e o alume são bons adsorventes para adsorção de flúor. No entanto o BP pode ser um bom adsorvente, desde que a concentração de fluoreto seja de  $5 \text{ mg L}^{-1}$ . O modelo de Freundlich, além de ter mostrado uma boa concordância entre os dados experimentais e os valores previstos, apresentou baixos valores de erro percentual, de 0,80; 4,14 e 5,60%, para a alumina ativada (AA), o alume e o pó de tijolo (BP), respectivamente. Isso que indica que o modelo de Freundlich é válido para os dados experimentais de equilíbrio. Comparando os modelos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e Elovich, os autores concluíram que a adsorção de F foi melhor representada pelo modelo de pseudo segunda ordem.

Kumari, Behera e Meikap (2019) sintetizaram um adsorvente com a base na ativação ácida da alumina por  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para a remoção de íons fluoreto. A área de superfície específica da alumina ativada por ácido (AAA) foi de  $87,44 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Os experimentos foram conduzidos em batelada para estudar o efeito do pH inicial, da massa de adsorvente, taxa de agitação e do tempo de contato na eficiência de desfluoretação do adsorvente AAA. Os dados experimentais do estudo isotérmico seguiram o modelo de Freundlich ( $R^2 > 0,96$ ). A capacidade máxima de adsorção de fluoreto da AAA, calculada pelo modelo de Langmuir, foi de  $69,52 \text{ mg g}^{-1}$  a  $45 \text{ }^\circ\text{C}$ . A natureza da adsorção foi considerada endotérmica e espontânea. Os dados cinéticos seguiram o modelo de pseudo segunda-ordem ( $R^2 > 0,99$ ). A capacidade de adsorção calculada pelo modelo variou de  $0,76$  a  $3,96 \text{ mg g}^{-1}$ , para concentrações iniciais de fluoreto de  $10$  a  $60 \text{ mg L}^{-1}$ .

A eficiência de remoção de fluoreto da alumina, com e sem ativação ácida, foi de 96,72% e 63,58%, respectivamente.

### 3.4.2 Os óxidos de ferro e alumínio

Os óxidos metálicos, especialmente de ferro e alumínio, são excelentes adsorventes para a remoção de poluentes aniônicos de soluções aquosas, incluindo o  $F^-$  (CHAI et al., 2013; ROJAS-MAYORGA et al., 2015). O óxido de ferro é um adsorvente bem conhecido devido à sua estabilidade química e afinidade elevada em relação a poluentes inorgânicos, alta seletividade em processos de sorção, baixo custo e impacto ambiental (AZARI et al., 2015; CAI et al., 2015a). Porém, a sua baixa capacidade de adsorção limita a sua aplicação (CAI et al., 2015a).

Chen et al. (2009) desenvolveram uma tecnologia de granulação de nano-adsorvente a base de Fe-Al-Ce em leito fluidizado. O reagente de revestimento, uma mistura de Fe-Al-Ce com um polímero látex, foi pulverizado sobre areia num leito fluidizado. A quantidade de revestimento foi de 3% a 36%. Com o aumento da quantidade de revestimento, a estabilidade dos grânulos diminuiu e a capacidade de adsorção aumentou. A análise por FTIR mostrou que o látex pode reagir com a hidroxila ativa no adsorvente Fe-Al-Ce, o que leva a uma diminuição da capacidade de adsorção. Grânulos revestidos com um percentual de revestimento de 27,5% tinham uma capacidade de adsorção de fluoreto de 2,22 mg g<sup>-1</sup> a pH 7 e concentração inicial de fluoreto de 0,001 M. Um teste em coluna mostrou que 300 volumes de leito podem ser tratados, obtendo-se um efluente com concentração abaixo de 1,0 mg L<sup>-1</sup>, para uma concentração inicial de fluoreto de 5,5 mg L<sup>-1</sup>, velocidade espacial de 5 h<sup>-1</sup> e pH de 5,8. Com isso os autores concluíram que a granulação com revestimento do adsorvente Fe-Al-Ce produz grânulos que podem ser usados em um leito fixo para a remoção de fluoreto da água potável.

Chen et al. (2011) desenvolveram e otimizaram um processo de revestimento de grânulos de vidro com um nanoadsorvente a base de ferro, alumínio e cério (Fe-Al-Ce) para a remoção de  $F^-$  de água potável. O processo compreende a pulverização de uma suspensão de (Fe-Al-Ce) em esferas de vidro num leito fluidizado, utilizando um copolímero de estireno acrílico como um ligante. Os autores observaram que a elevação da temperatura do revestimento resulta num aumento da resistência granular, com redução da capacidade de adsorção. Com o aumento de razão látex/ Fe-Al-Ce os sítios mais ativos foram cobertos pelo polímero, o que também resultou em aumento da resistência granular e redução da capacidade de adsorção. Os melhores parâmetros para a fabricação de grânulos adsorventes foram com o

revestimento a temperatura de 65 ° C, utilizando uma razão de látex/ Fe–Al–Ce de 0,5: 1 e uma quantidade de revestimento de 27,8%. O adsorvente apresentou uma capacidade de adsorção de F<sup>-</sup> de 2,77 mg g<sup>-1</sup>, para uma dose de 5 g L<sup>-1</sup>, concentração inicial de F<sup>-</sup> de 0,001 M e pH 7. O valor de q<sub>max</sub> de 5,9 mg g<sup>-1</sup> foi calculado pela isoterma de Langmuir (R<sup>2</sup> = 0,972), usando um método de estimativa não linear para ajuste dos dados experimentais. Os grânulos têm uma resistência à compressão de 60 N, o que os torna adequados para serem utilizados num leito compactado para a remoção de F<sup>-</sup> da água potável.

Wu et al. (2011) imobilizaram nanoadsorvente a base de Fe-Al-Ce em álcool polivinílico (PVA), para obtenção de grânulos porosos utilizados na remoção de F<sup>-</sup> da água. Os autores observaram que quanto maior for tamanho dos grânulos formados, maior será a condutividade hidráulica e a área de superfície disponível para a adsorção na estrutura porosa de suporte. Pode-se inferir que os grânulos de Fe–Al–Ce -PVA foram quimicamente ligados, fazendo com que as partículas de Fe–Al–Ce aderissem firmemente ao polímero PVA, não podendo ser facilmente liberadas. A estabilidade mecânica dos grânulos diminuiu com o aumento da concentração de Fe–Al–Ce, e aumentou, com o aumento da concentração de PVA. A capacidade de adsorção de F<sup>-</sup> aumentou com a concentração de Fe–Al–Ce e diminuiu com a concentração de PVA. Para obtenção de uma estabilidade mecânica e capacidade de adsorção aceitáveis, foi sugerida uma concentração de Fe–Al–Ce igual a 12% e uma concentração de PVA igual a 7,5%. A capacidade de adsorção dos grânulos foi de 4,46 mg g<sup>-1</sup>, para uma concentração de F<sup>-</sup> inicial de 19 mg L<sup>-1</sup> e um pH de 6,5. Assim, segundo os autores, a imobilização do nanoadsorvente em grânulos de PVA é um método de granulação promissor para o tratamento de água em leito fixo.

Chai et al (2013) desenvolveram um nanoadsorvente compósito à base de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopado com sulfato, com separação magnética, para a remoção de F<sup>-</sup> de água potável. Os dados cinéticos mostraram que a adsorção de F<sup>-</sup> foi rápida no início, seguida por um processo mais lento. Cerca de 90% da remoção foi alcançada em 20 min, seguida por um processo mais lento nas 8 h seguintes. O modelo de Elovich foi considerado o mais apropriado para descrever a cinética de adsorção de F<sup>-</sup> pelo Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, apresentando um valor do R<sup>2</sup> ≥ 0,900, χ<sup>2</sup> < 0,70 e o desvio padrão normalizado Δq < 5. A q<sub>max</sub> calculada pelo modelo de Langmuir (R<sup>2</sup> = 0,997) foi de 70,4 mg g<sup>-1</sup> a pH 7,0. Segundo os autores, esse valor é mais elevado do que o relatado para muitos adsorventes utilizados na remoção de F<sup>-</sup>. Os resultados dos estudos demonstraram a utilidade do Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como um eficiente adsorvente para a remoção de F<sup>-</sup> da água potável.

Nur et al. (2014) conduziram um estudo de remoção de F<sup>-</sup> de soluções aquosas por adsorção utilizando óxido férrico hidratado (HFO), em batelada e em colunas de leito fixo. Dos



sete adsorventes testadas (quatro resinas de troca iônica e três óxidos de metais polivalentes), o HFO obteve a maior capacidade de adsorção, com 56% de remoção após 120 min. O modelo de pseudo segunda-ordem apresentou melhor ajuste com os dados experimentais de adsorção ( $R^2 = 0,99$ ). Foi obtido um valor de capacidade de adsorção calculada ( $q_{e \text{ cal}}$ ) de  $5,68 \text{ mg g}^{-1}$ , que ficou muito próximo do valor da capacidade de adsorção obtida em experimentos ( $q_{e \text{ exp}}$ ), que foi de  $5,55 \text{ mg g}^{-1}$ . Segundo os autores, o melhor ajuste dos dados ao modelo de pseudo segunda-ordem sugere que o processo de quimiossorção seja o fator limitante da taxa de adsorção. Os dados de equilíbrio de adsorção, para todos os sete adsorventes, se ajustaram satisfatoriamente ao modelo de Freundlich ( $R^2$  entre 0,66 e 0,98), com o HFO apresentando o maior valor da constante  $n$  de Freundlich. Apenas os dados de equilíbrio de adsorção do HFO se ajustaram satisfatoriamente ao modelo de Langmuir, com  $R^2 = 0,91$  e capacidade máxima de adsorção ( $q_{\text{max}}$ ) de  $6,71 \text{ mg g}^{-1}$ . O  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  do HFO, que era em pH 5, caiu para pH 4 na presença de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{F}^-$  e  $1 \text{ g L}^{-1}$  de HFO, o que indica que o  $\text{F}^-$  foi adsorvido pelo HFO. Quase 97% do  $\text{F}^-$  foi desorvido por NaOH 0,1 M. Assim, o HFO pode ser regenerado para reutilização, entretanto, a  $q_e$  caiu de  $5,90 \text{ mg g}^{-1}$  (HFO sem regeneração) para  $3,63 \text{ mg g}^{-1}$  (HFO regenerado). A  $q_e$  foi reduzida progressivamente com o aumento do número de ciclos de adsorção/dessorção, caindo para 3,43 e  $3,26 \text{ mg g}^{-1}$ , após o segundo e o terceiro ciclos, respectivamente. As curvas de ruptura obtidas foram bem descritas pelo modelo de Thomas, mas a capacidade do modelo foi melhorada utilizando uma abordagem de rede neural.

Patel et al. (2014) estudaram a alta incidência de  $\text{F}^-$  nas águas subterrâneas em dois recintos tribais do leste da Índia (Chukru e Karlakot) e realizaram experimentos em batelada de adsorção de  $\text{F}^-$  com minério de ferro natural (hematita) e magnetita sintética. A concentração máxima de  $\text{F}^-$  de poços rasos e poços tubulares foi de  $10,30 \text{ mg L}^{-1}$  em Chukru e  $4,62 \text{ mg L}^{-1}$  em Karlakot. As águas são levemente alcalinas, com intervalos de pH de 7,52-8,22 e 7,33-8,20 em Chukru e Karlakot, respectivamente. A concentração de  $\text{F}^-$  correlaciona-se positivamente com o pH, a condutividade elétrica e  $\text{SO}_4^{2-}$  em ambas as áreas. Foi observado que a remoção de  $\text{F}^-$  depende fortemente do pH, para ambos os adsorventes. Com a hematita, a remoção máxima de  $\text{F}^-$  foi de 66% e ocorreu a um pH inicial de 3,2. Para uma solução com uma concentração de  $\text{F}^-$  de  $3 \text{ mg L}^{-1}$ , a dose do adsorvente foi de  $7 \text{ g L}^{-1}$ , permanecendo em contato durante a noite. Observou-se que a hematita aumenta o pH da solução de  $\text{F}^-$  e não foi alcançado o equilíbrio de adsorção com este adsorvente, mesmo após um tempo de contato de 45,2 h. Os autores salientam que não há necessidade de regeneração da hematita, porque o material é barato e prontamente disponível em várias partes da Índia. No caso da magnetita sintética, foi alcançada uma remoção de  $\text{F}^-$  84% após 2 min de tempo de contato. Para uma solução com

uma concentração de  $F^-$  de  $6 \text{ mg L}^{-1}$ , a dose do adsorvente foi de  $10 \text{ g L}^{-1}$  e o pH inicial de 7. Os resultados indicam alto potencial de ambos (hematita e magnetita sintética), como adsorventes de  $F^-$  na água.

Zhang et al. (2014a) sintetizaram um compósito adsorvente para a remoção de  $F^-$  de água potável baseado em partículas magnéticas de  $Fe_3O_4$  revestidas com óxido bimetálico de ferro-titânio (Fe-Ti). Os dados de equilíbrio de adsorção se ajustaram satisfatoriamente ao modelo de Langmuir ( $R^2 = 0,9983$ ), sendo  $q_{\max} = 57,22 \text{ mg g}^{-1}$ . O equilíbrio foi atingido após 2 min, indicando que o compósito nanoadsorvente tinha uma alta taxa de adsorção. Assim, o adsorvente tem uma elevada e rápida capacidade de adsorção, fazendo com que seja um adsorvente ideal para a remoção de  $F^-$ . Em 3 min foi separado mais de 99% do compósito nanoadsorvente com o auxílio de um ímã. Um aumento no tempo de separação não acarretou aumento significativo na eficiência de separação. Para melhorar ainda mais a eficiência da separação a força do ímã tem que ser aumentada. Segundo os autores o compósito nanoadsorvente magnético pode ser utilizado para a adsorção de  $F^-$  por possuir uma elevada capacidade de adsorção, taxa de adsorção rápida, e a uma eficiente separação sólido-líquido.

Ali, Alothman e Sanagi (2015) utilizaram a tecnologia verde para sintetizar um adsorvente compósito a base de nanopartículas de ferro para remoção de  $F^-$  da água. A  $q_e$  aumentou rapidamente com o aumento da concentração inicial de  $F^-$  de  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$  para  $4,0 \text{ mg L}^{-1}$ , tornando-se constante após  $4,0 \text{ mg L}^{-1}$ . Não houve aumento da  $q_e$  para concentrações elevadas de  $F^-$  ( $4,5$ -  $7,0 \text{ mg L}^{-1}$ ). No estudo do equilíbrio de adsorção, utilizando o modelo de Langmuir foram obtidos valores de  $R^2 = 0,990$  e  $q_{\max} = 2,18 \text{ mg g}^{-1}$  a uma temperatura de  $20^\circ\text{C}$ . Para as isotermas de Freundlich e Temkin os valores do  $R^2$  foram de  $0,788$  e  $0,943$ , respectivamente. Os modelos cinéticos de pseudo primeira-ordem ( $R^2 = 0,931$ ) e de Boyd ( $R^2 = 0,939$ ) apresentaram os melhores ajustes com os dados experimentais de adsorção. O valor  $q_{\text{ecal}}$  ( $1,66 \text{ mg g}^{-1}$ ) obtido pelo modelo de pseudo primeira-ordem, ficou muito próximo ao valor de  $q_{e \text{ exp}}$  ( $1,44 \text{ mg g}^{-1}$ ). Os estudos termodinâmicos mostraram que a adsorção é de natureza exotérmica. Até 90% de dessorção foi obtida utilizando uma base forte (hidróxido de sódio  $1,0 \text{ N}$ ). O adsorvente passou por cinco ciclos consecutivos de adsorção/dessorção, com as capacidades de remoção variando entre 84 a 89%. Os autores concluem que o método descrito é econômico e pode ser utilizado para a remoção de  $F^-$  em grande escala.

Azari et al. (2015) sintetizaram um nanoadsorvente compósito à base de óxido de ferro e prata (Fe–Ag MBON), e estudaram a adsorção de  $F^-$  de soluções aquosas. Considerado microporoso, o Fe–Ag MBON foi sintetizado numa razão molar de 3: 1. Quando a concentração

inicial de  $F^-$  foi aumentada de  $15 \text{ mg L}^{-1}$  para  $30 \text{ mg L}^{-1}$ , a remoção do  $F^-$  reduziu de 84,1% para 30,3%. A cinética de adsorção foi bem explicada por um modelo de pseudo segunda-ordem ( $R^2 \geq 0,968$ ), sendo obtido um valor de  $q_{e \text{ cal}} = 23,61 \text{ mg g}^{-1}$  para concentração inicial de  $F^-$  de  $10 \text{ mg L}^{-1}$ . Os dados de equilíbrio de adsorção se ajustaram satisfatoriamente ao modelo de modelo de Langmuir ( $R^2 \geq 0,976$ ). As  $q_{\text{maxs}}$  calculadas pelo modelo de Langmuir foram de 20,91 e 21,57  $\text{mg g}^{-1}$ , obtidas por estimativa linear e não linear, respectivamente. Os dados termodinâmicos revelaram que o processo de adsorção de  $F^-$  foi espontâneo e exotérmico. A reutilização do Fe-Ag MBON foi ligeiramente reduzida após os seis ciclos sucessivos de adsorção/dessorção com NaOH, com os resultados indicando uma perda de eficiência de remoção  $< 22\%$ . Além disso, não foram detectados resíduos de Fe ou Ag na solução.

A dopagem de adsorventes tradicionais, como o carbono ativado, melhora as suas propriedades de adsorção através da modificação química de sua superfície e da incorporação de novos sítios de adsorção (ROJAS-MAYORGA et al., 2015; SURIYARAJ; SELVAKUMAR, 2016). Jia et al. (2015) citam que sulfato,  $Fe_3O_4/Al_2O_3$  e hidróxidos de alumínio podem ser utilizados nesse processo. As características físico-químicas do adsorvente, a natureza química, a dispersão do agente de dopagem e as condições de operação utilizadas na modificação da superfície adsorvente influenciam fortemente nas propriedades finais e no desempenho de remoção (ROJAS-MAYORGA et al., 2015).

Rojas-Mayorga et al. (2015) estudaram a adsorção para desfluoretação da água do carbono ativado de osso, sintetizado via doping metálico, usando sais de alumínio e ferro. Os autores realizaram uma análise estatística do processo de dopagem e estudaram as propriedades de adsorção de  $F^-$ , identificando as melhores condições e o sal metálico adequado para a dopagem. Os resultados mostraram que as propriedades de adsorção de  $F^-$  do carbono ativado de osso podem ser melhoradas utilizando sulfato de alumínio como modificador (adsorvente BC-AIS). O BC-AIS apresentou uma capacidade de adsorção experimental máxima de  $31 \text{ mg g}^{-1}$ , que é 423% maior que a obtida para o carbono ativado de osso sem modificação ( $7,32 \text{ mg g}^{-1}$ ). Ainda, segundo os autores, este adsorvente excede em até 600% a incorporação de  $F^-$  relatada para o carbono ativado de osso comercial. A  $q_{\text{max}}$  calculada pelo modelo de Langmuir variou de 39,87 a 41,44  $\text{mg g}^{-1}$  nas condições operacionais testadas (pH: 7; temperaturas: 25 a 40 °C). De acordo com os autores, esses resultados confirmam que a adsorção de  $F^-$  pelo carbono ativado de osso modificado é um processo viável e endotérmico. Os valores positivos da entropia padrão e das mudanças de entalpia indicam uma forte afinidade do adsorvente para com os íons  $F^-$ . O modelo de pseudo segunda-ordem foi usada para estimar as taxas de adsorção de  $F^-$  pelo BC-AIS, obtendo-se como valores de  $R^2$  0,98; 0,97 e 0,96 e  $q_{e \text{ cal}}$  de 13,62; 26,06 e

38,60 mg g<sup>-1</sup>, sendo C<sub>0</sub> igual a 20; 40 e 80 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. A desfluoretação usando o carbono ativado de osso dopado com metais ocorreu por meio de um processo de troca iônica entre os íons de F<sup>-</sup> e os grupos hidroxila na superfície do adsorvente, considerando que as interações de Al(OH)<sub>x</sub>F<sub>y</sub>, Fe<sub>x</sub>F<sub>y</sub> e CaF<sub>2</sub> também desempenharam um papel importante no processo de remoção. O BC-AIS é promissor para o tratamento da água, especialmente para países em desenvolvimento, onde a relação de custo-eficiência é fundamental para a implementação de novas tecnologias de desfluoretação.

Salifu et al. (2016) estudaram a desfluoretação de água utilizando bauxita revestida com alumínio. Os autores exploraram a possibilidade de modificar as propriedades físico-químicas da bauxita, um material disponível localmente em muitos países, incluindo Gana, por tratamento térmico e revestimento com alumínio, para a desfluoretação da água. O estudo concentrou-se principalmente na investigação dos efeitos das diferentes condições do processo de síntese na eficiência de desfluoretação. A bauxita revestida com alumínio granular (GACB) apresentou melhor desempenho do que a bauxita bruta (RB) e foi capaz de reduzir a concentração de fluoreto de 5 ± 0,2 mg L<sup>-1</sup> para ≤ 1,5 mg L<sup>-1</sup>, que é a diretriz da WHO. O modelo pseudo segunda-ordem foi o que melhor explicou o processo de cinética de adsorção (R<sup>2</sup> = 0,9960), sendo obtida uma capacidade de adsorção calculada de 0,44 mg g<sup>-1</sup>, valor muito próximo da capacidade experimental, que foi de aproximadamente 0,4 mg g<sup>-1</sup>. Com base na análise de Qui-quadrado (χ<sup>2</sup>), o melhor modelo de isoterma foi na ordem: Freundlich > Redlich-Perterson aproximadamente Langmuir > Temkin. De acordo com os autores a capacidade máxima de adsorção de fluoreto do GACB (q<sub>max</sub> = 12,29 mg g<sup>-1</sup>), obtida com base no modelo de Langmuir é comparável ou superior às capacidades de alguns adsorventes de fluoreto relatados na literatura. O mecanismo de adsorção de fluoreto no GACB é complexo e envolve os processos de adsorção física e quimiossorção. Os autores concluem que o procedimento de revestimento de alumínio (Al) otimizados no estudo pode, portanto, ser uma abordagem útil para sintetizar um adsorvente de fluoreto eficiente usando bauxita, um material disponível localmente.

Tang e Zhang (2016) estudaram a remoção de F<sup>-</sup> utilizando um adsorvente composto de óxido bimetálico Fe (III) e Ce (IV). O adsorvente otimizado foi preparado com uma razão molar Ce:Fe de 3: 1. A taxa de remoção de F<sup>-</sup> aumentou de 85,74% para 94,73%, com o aumento da massa de adsorvente de 0,3 g L<sup>-1</sup> para 0,5 g L<sup>-1</sup> (massa ideal). Na análise das isoterma de adsorção, os altos valores do R<sup>2</sup> (≥0,93), indicaram que tanto os modelos de Langmuir como o de Freundlich são aplicáveis, entretanto, o de Langmuir apresentou melhor ajuste. A q<sub>max</sub> foi de 60,97 mg g<sup>-1</sup> a 20 °C. Além disso, os valores de R<sub>L</sub> obtidos para as

temperaturas de 20; 30 e 40 °C foram 0,2564; 0,2895 e 0,2102, respectivamente, indicando que o processo adsorção de  $F^-$  é favorável. O equilíbrio de adsorção foi alcançado após 40 min. O modelo de pseudo segunda-ordem apresentou melhor ajuste com os dados cinéticos experimentais de adsorção ( $R^2 \geq 0,99$ ). Para concentrações iniciais de  $F^-$  de 10; 20 e 50 mg L<sup>-1</sup>, e  $q_{e \text{ exp}}$  de 18,99; 28,24 e 53,31 mg g<sup>-1</sup>, a  $q_{e \text{ cal}}$  foi de 19,12; 28,48 e 54,52 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente. Os autores concluem que a excelente capacidade de adsorção de  $F^-$  e flexibilidade do pH fazem do compósito óxidos bimetálico Ce-Fe um adsorvente promissor para a desfluoretação da água.

Wu et al. (2016) desenvolveram um adsorvente intercalando hidróxido de alumínio com oxalato (chamado de HAO), para a remoção de  $F^-$  de soluções sintéticas. Para comparação foi utilizado o  $Al(OH)_3$  e o óxido de alumínio ativado comercial (AAO). Os dados cinéticos mostraram que a adsorção de  $F^-$  foi rápida no início, seguida por um processo de adsorção mais lento. Após 1 minuto, a taxa de remoção de  $F^-$  pelo HAO,  $Al(OH)_3$  e AAO era de 75,9%, 0,81% e 12,1%, respectivamente, mostrando que o HAO é um adsorvente que age rapidamente para a remoção  $F^-$  da água. A taxas de remoção de equilíbrio para HAO, o  $Al(OH)_3$  e o AAO atingiram 91,9%, 41,3% e 33,8%, num tempo de equilíbrio de 240, 360 e 240 min, respectivamente. Segundo os autores, os resultados provam que HAO é um adsorvente rápido e eficiente para a remoção  $F^-$  da água. A cinética de adsorção  $F^-$  foi bem descrita pelo modelo de pseudo segunda-ordem, com valores de  $q_{e \text{ cal}} = 4,60 \text{ mg g}^{-1}$  e  $R^2 = 0,9999$ . Os dados de equilíbrio de adsorção se ajustaram satisfatoriamente os modelos de isoterma de Freundlich ( $R^2 = 0,9994$ ) e Langmuir ( $R^2 = 0,9968$ ). A  $q_{\text{max}}$  calculada pelo modelo de Langmuir foi de 400 mg g<sup>-1</sup> a pH 6,5. Esse valor de  $q_{\text{max}}$  foi considerado pelos autores como sendo um dos mais elevados encontrado nos materiais utilizados atualmente. Os parâmetros termodinâmicos indicaram que a reação de adsorção de  $F^-$  pelo HAO é um processo espontâneo.

Markeb et al. (2017) sintetizaram nanopartículas magnéticas de (NPs) Ce-Ti@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> que foram testadas e otimizadas como adsorvente para remoção de fluoreto. O Ce-Ti@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> mostrou alta eficiência de remoção e alta capacidade de sorção. A capacidade máxima de adsorção foi de 91,04 mg g<sup>-1</sup> em pH 7, o que, segundo os autores, superou muitos dos adsorventes reportados na literatura e o próprio óxido de Ce-Ti sintetizado pelos autores, que apresentou uma capacidade de 44,37 mg g<sup>-1</sup>. Como adsorvente, o nanomaterial Ce-Ti@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> é aplicável em uma ampla faixa de pH, de 5 a 11 e apresentou uma taxa de adsorção rápida. Além disso, os autores descrevem ainda que o material é de fácil regeneração e reutilização, podendo ser usado por 5 ciclos. Além do processo de adsorção espontâneo, e foi demonstrado um aumento das capacidades de adsorção aumentando a temperatura. A eficiência dos NPs de

Ce-Ti@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> como adsorvente foi demonstrada para uma amostra de água real, adicionando 10 mg L<sup>-1</sup> de fluoreto na água potável, e obtendo uma concentração residual de fluoreto de 1,44 mg L<sup>-1</sup>. Portanto, segundo os autores, o nanomaterial magnético Ce-Ti@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> é um adsorvente adequado para tratar a água contaminada com fluoreto para atingir o padrão de qualidade da água potável.

A incorporação dos nanomateriais em uma matriz polimérica também aumenta a estabilidade dos materiais para adsorção de F<sup>-</sup>. Membranas de nanofibras impregnadas com nanopartículas podem ser usadas para a remoção de F<sup>-</sup> por adsorção através de um simples mergulho. (SURIYARAJ; SELVAKUMAR, 2016). O F<sup>-</sup> tem forte afinidade com íons metálicos multivalentes como o Al e o Zr e com polímeros biodegradáveis, como a celulose por exemplo, quem podem ser utilizados como uma matriz hospedeira eficiente para esses íons metálicos (BARATHI; KUMAR; RAJESH, 2014).

Raghav e Kumar (2019) realizaram a síntese, a caracterização e a otimização da adsorção de dois novos compósitos biopolímeros para a remoção de F<sup>-</sup>. Foram sintetizados dois adsorventes: um compósito de alginato carregado com Fe-Al-Ni (AFAN) e um compósito de pectina carregado com Fe-Al-Ni (PFAN). Para uma temperatura de 25 °C, a capacidade máxima de adsorção calculada a partir da isoterma de Langmuir ( $R^2 = 0,90$  e  $0,95$ ) para o PFAN e o AFAN foi de 285 e 200 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente. O modelo cinético de pseudo segunda-ordem apresentou coeficiente  $R^2 = 0,99$  para ambos os adsorventes, e o valores de capacidade de adsorção calculados foram de 8,26 e 7,69 mg g<sup>-1</sup>, para o PFAN e o AFAN, respectivamente. Assim, o estudo indicou que o PFAN apresenta uma capacidade de adsorção de F<sup>-</sup> superior a do AFAN. Partindo-se de um percentual de adsorção de F<sup>-</sup> de 98,5 e 95% para o PFAN e o AFAN, respectivamente, após 10 ciclos de regeneração, os percentuais de regeneração eram de 60 e 58,5% para o PFAN e o AFAN, respectivamente. Segundo os autores, o estudo apresentado é o primeiro relato no qual compósito de óxido trimetálico baseado em biopolímero de pectina é usado para o estudo de adsorção de íons de F<sup>-</sup> da água.

Embora os adsorventes nano compósitos apresentam um bom potencial para adsorção, a remoção do adsorvente da solução aquosa após a conclusão da reação é o principal limitante do processo, porque as nanopartículas podem facilmente ser lixiviadas para a água tratada (SURIYARAJ; SELVAKUMAR, 2016; TOMAR; KUMAR, 2013). De modo a ultrapassar este problema, vários óxidos metálicos preparados com propriedades magnéticas fornecem um caminho promissor para efetuar a separação sólido-líquido entre o nanoadsorvente e a água (SURIYARAJ; SELVAKUMAR, 2016). Essas nanopartículas magnéticas podem facilmente ser separadas através de um campo magnético (CHAI et al., 2013; GAO et al., 2014; LI et al.,

2018; THAKUR et al., 2014; ZHANG et al., 2014a). Alguns desses óxidos metálicos com propriedades magnéticas são altamente eficientes para a absorção de  $F^-$ , bem como a remoção do adsorvente após a reação (SURIYARAJ; SELVAKUMAR, 2016). Entre esses adsorventes, Hu et al., (2018) argumentam que um material polimérico dopado com Al é um tipo de adsorvente promissor para a remoção de  $F^-$  de solução aquosa. Adsorventes magnéticos apresentam as seguintes vantagens em relação outros métodos de separação: elevada eficiência de separação, baixo consumo de energia, curto tempo e seletividade elevada, além de possuírem outras características favoráveis como a resistência a ácidos e bases e a baixa solubilidade. O componente magnético das partículas compósitas comumente empregado é o  $Fe_3O_4$  e o  $\gamma-Fe_3O_3$  (CHAI et al., 2013; DONG; WANG, 2016; ZHANG et al., 2014a).

Hu et al. (2018) sintetizaram esferas magnéticas de  $Fe_3O_4$ /quitosana/ $Al(OH)_3$  e estudaram sua capacidade de remover o fluoreto de solução aquosa. A quitosana é uma espécie de polímero natural produzido a partir da desacetilação alcalina parcial da quitina, que é o principal componente do exoesqueleto de crustáceos, fungos e artrópodes. Os adsorventes à base de quitosana têm atraído muito interesse de pesquisa devido a seu baixo custo, abundância, compatibilidade com o meio ambiente e abundantes grupos amino e hidroxila. Nos ensaios, a isoterma de adsorção seguiu melhor o modelo de Langmuir ( $R^2 = 0,99$ ), com os autores obtendo uma capacidade máxima de adsorção calculada de  $76,63 \text{ mg g}^{-1}$ , a 298 K. A massa ideal do adsorvente foi de  $0,10 \text{ g L}^{-1}$  e o pH teve um efeito significativo na capacidade de adsorção. O processo atingiu o equilíbrio após 90 min, com os dados de cinética ajustando-se melhor ao modelo de pseudo segunda-ordem ( $R^2$  entre 0,93 a 0,99). A capacidade de adsorção foi de 10,45, 23,37 e  $74,78 \text{ mg g}^{-1}$  para concentrações iniciais de fluoreto de 10, 20 e  $40 \text{ mg L}^{-1}$ , respectivamente, pH 6,0 e tempo de contato de 240 m. A influência da temperatura confirmou que a adsorção foi espontânea e endotérmica. As esferas magnéticas de  $Fe_3O_4$ /quitosana/ $Al(OH)_3$  podem ser facilmente separadas da água sob um campo magnético fraco. Assim, os autores concluíram que o adsorvente magnético pode ser considerado como um excelente candidato para a remoção de fluoreto, devido à sua capacidade altamente quelante e fácil separação.

### 3.4.3 Óxidos de zircônio e lantânio

Segundo Barathi; Kumar e Rajesh (2014), tendo em vista o seu pequeno tamanho e elevada eletronegatividade, o  $F^-$  tem boa tendência a interagir eficientemente com óxidos raros,

tais como o lantânio e o zircônio. Adsorventes compostos por esses óxidos removem  $F^-$  de forma rápida e eficiente (CHENG et al., 2014).

Tomar; Prasad e Kumar (2013) desenvolveram um método analítico para remoção de  $F^-$  de amostras da água por adsorção usando um adsorvente compósito à base de zircônio e manganês (adsorvente Zr-Mn). Os valores do  $R^2$  das isothermas de Freundlich (0,9827) e Langmuir (0,9400) são bastante próximos da unidade. Conseqüentemente, o equilíbrio de adsorção pode ser modelado por ambas as isothermas, sendo mais favorável a isoterma de Freundlich, pois os dados experimentais se ajustaram mais satisfatoriamente a esse modelo. A  $q_{max}$  obtida foi de  $3,05 \text{ mg g}^{-1}$ . A remoção de  $F^-$  foi testada para diferentes amostras de água naturais em condições otimizadas (pH 7, temperatura  $29^\circ \text{C}$ ; tempo de contato de 145 min e massa de adsorvente de 1,2 g 50 mL de água natural). Para concentrações iniciais de  $F^-$  de 10 a  $30 \text{ mg L}^{-1}$ , os residuais obtidos variaram de 1,30 a  $5,40 \text{ mg L}^{-1}$ . A remoção de  $F^-$  variou de 82 a 87%, revelando que o material compósito Zr-Mn tem uma aplicação promissora para o tratamento da água natural. Os valores de remoção encontrados para a água natural foram relativamente menores, em comparação com os resultados obtidos utilizando amostras de água destilada, que foram de aproximadamente 90%. Essa ligeira redução na remoção pode ser atribuída à presença de matrizes de complexação nas amostras de água natural. A reprodutibilidade da metodologia foi validada através da remoção de  $F^-$  de várias amostras de água num laboratório diferente, sob as mesmas condições. Os autores argumentam que a simplicidade do material, a alta eficiência de remoção, o curto período de tempo e a utilização de produtos químicos seguros demonstram o elevado potencial da metodologia proposta para a remoção rotineira de  $F^-$  da água.

Barathi; Kumar e Rajesh (2014) propuseram uma metodologia de ultrassom para a impregnação de hidróxido de zircônio em uma matriz de celulose para remoção de  $F^-$  de soluções aquosas. Os autores realizaram uma comparação entre a metodologia de ultrassom com o método convencional de preparação de adsorvente. Para isso 4,0 g do biopolímero de celulose e 2,0 g de Oxidocloreto de zircônio foram dispersos em 30 mL de metanol à temperatura ambiente. A solução resultante foi agitada magneticamente a 300 rpm durante 8 h. O procedimento também foi repetido utilizando ultrassom durante um período de 20 min, com um intervalo de tempo de 5 min. A quantidade de zircônio modificada na superfície do biopolímero de celulose foi determinada aquecendo 0,3 g do adsorvente preparado a  $900^\circ \text{C}$  durante 2 h, com o resíduo sendo pesado como  $ZrO_2$ . Quando comparado ao método convencional, a mesma massa de zircônio sobre a superfície do biopolímero (0,12 g de  $ZrO_2$  em 0,3 g de biopolímero de celulose) foi obtida em 20 minutos de ultrassom. Isso mostra que a ultrasonicação aumenta



grandemente a eficiência na preparação do adsorvente em comparação com o método convencional, que é mais demorado. Nos experimentos de estudo da adsorção, a concentração inicial de  $F^-$  utilizada foi de  $5 \text{ mg L}^{-1}$  e a concentração final obtida foi de  $0,6 \text{ mg L}^{-1}$ . O adsorvente apresentou uma capacidade máxima de adsorção de  $4,95 \text{ mg g}^{-1}$ , com os dados experimentais se ajustando bem ao modelo de isoterma de Langmuir ( $R^2 = 0,92$ ). O processo de adsorção foi muito bem descrito pelo modelo cinético de pseudo segunda-ordem, com  $R^2 = 0,99$ . Os valores obtidos para  $q_{e \text{ cal}}$  foram de  $0,9709 \text{ mg g}^{-1}$  e  $1,9373 \text{ mg g}^{-1}$ , para concentrações iniciais de  $F^-$  de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  e  $20 \text{ mg L}^{-1}$ , e valores de  $q_{e \text{ exp}}$  de  $0,968 \text{ mg g}^{-1}$  e  $1,937 \text{ mg g}^{-1}$  e respectivamente. O estudo da termodinâmica indicou um processo de adsorção exotérmico espontâneo. Assim os autores concluíram que o adsorvente preparado pela metodologia de ultrassom mostrou bom potencial para a adsorção de  $F^-$ .

Ghosh et al. (2014) detalham a preparação, caracterização e aspectos físico-químicos da adsorção de  $F^-$  por nanopartículas (60-70 nm) de um óxido misto composto por Ce (IV) hidratado + Zr (IV) (adsorvente HCZMO). Para um pH otimizado (aproximadamente 6,0), cerca de 90% da adsorção de  $F^-$  ocorreu nos primeiros 30 minutos. No entanto, o tempo necessário para alcançar o equilíbrio aumentou, com o aumento da concentração inicial de  $F^-$  na solução. Os dados cinéticos se ajustaram mais satisfatoriamente a equação de pseudo segunda-ordem ( $R^2 \geq 0,984$ ;  $\chi^2 = 0,01, 0,18$  e  $0,21$ ;  $q_{e \text{ cal}} = 5,41; 10,57$  e  $18,08 \text{ mg g}^{-1}$ ). O valor da constante  $k_2$  ( $0,020; 0,014$  e  $0,006 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ) diminuiu, apesar do valor de  $q_e$  ter aumentado com o aumento da  $C_0$  ( $5,0; 10,0$  e  $20,0 \text{ mg L}^{-1}$ ). Isso indica que a taxa de adsorção de  $F^-$  é mais rápida para a solução diluída do que para a concentrada. Os autores concluíram que os dados de equilíbrio se ajustaram mais satisfatoriamente ao modelo de Langmuir ( $R^2_{\text{não linear}} = 0,993$  e  $q_{\text{max}} = 19,515 \text{ mg g}^{-1}$  e  $R^2_{\text{linear}} = 0,999$  e  $q_{\text{max}} = 19,400 \text{ mg g}^{-1}$ ). Isso indica que os sítios de adsorção na superfície do HCZMO são homogêneos, e que a adsorção ocorreu com cobertura da superfície em monocamada. As reações de adsorção de  $F^-$  pelo HCZMO foram espontâneas entre 298-313 K ( $\Delta G^0 = \text{negativo}$ ), apesar da natureza endotérmica ( $\Delta H^0, \text{kJ mol}^{-1} = 3,53, +4,04$ ), devido ao aumento de entropia ( $\Delta S^0, \text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} = 12,4, +13,8$ ). Nos ensaios de dessorção, mais de 95% do  $F^-$  foi dessorvido com NaOH 1,0 M. Os resultados indicaram boa possibilidade de utilização do HCZMO como adsorvente para o tratamento de água.

Thakur et al. (2014) sintetizaram um compósito adsorvente magnético seletivo ao íon  $F^-$  com nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  encapsuladas em uma rede de Zr (IV) e poliacrilamida (Zr-PAM/  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Foi obtido um  $R^2$  mais elevado para o modelo de Langmuir ( $R^2 = 0,99$ ), em comparação com o modelo de Freundlich. A  $q_{\text{max}} = 123,9 \text{ mg g}^{-1}$  ficou muito próxima da determinada experimentalmente ( $124,5 \text{ mg g}^{-1}$ ). Para uma concentração inicial de  $F^-$  fixada em

5mg L<sup>-1</sup>, 81% de F<sup>-</sup> foi adsorvido dentro de 15 min, e a adsorção de equilíbrio (aproximadamente 92%) foi atingida após 50 min. O modelo de pseudo segunda-ordem apresentou melhor ajuste com os dados experimentais de adsorção ( $R^2 = 0,99$ ). Os autores observaram que até pH 11, a dessorção foi de apenas 60%. No entanto, ela foi aumentada para 96% com o aumento do pH para 13. Ensaios de adsorção de F<sup>-</sup> com o adsorvente regenerado não revelaram redução da capacidade de adsorção para até 6 ciclos. Após o sexto ciclo a cinética de dessorção tornou-se mais lenta. Assim, segundo os autores, os resultados indicam que o adsorvente composto é reutilizável.

Wang et al. (2014) desenvolveram um adsorvente para a remoção de F<sup>-</sup> de soluções aquosas preparado por meio da imobilização de zircônio (IV) em carboximetilcelulose de sódio (CMC-Zr). Com base no coeficiente de determinação, os dados de equilíbrio se ajustaram mais satisfatoriamente ao modelo de Langmuir ( $R^2 = 0,967$ ;  $q_{\max} = 38,462 \text{ mg g}^{-1}$ ) do que ao modelo de Freundlich ( $R^2 = 0,891$ ). Para uma faixa de tempo de contato de 5 a 600 minutos, a capacidade de adsorção aumentou rapidamente nos primeiros 30 min, aumentando mais lentamente com o aumento do tempo de contato crescente. O equilíbrio de adsorção foi estabelecido em cerca de 240 min e a capacidade obtida foi de 36,9 mg g<sup>-1</sup>. O modelo de pseudo segunda-ordem apresentou melhor ajuste com os dados experimentais de adsorção ( $R^2 = 0,974$  e  $q_{e \text{ cal}} = 38,880 \text{ mg g}^{-1}$ ). Os parâmetros termodinâmicos indicaram que a adsorção de F<sup>-</sup> pelo CMC-Zr é um processo endotérmico e espontânea entre 15 °C e 55 °C. Segundo os autores o adsorvente desenvolvido é promissor para a remoção de F<sup>-</sup> de soluções aquosas.

Xiang et al. (2014) sintetizaram um compósito adsorvente de baixo custo à base de nitratos de cálcio, alumínio e lantânio (adsorvente Ca–Al–La), através de um método hidrotérmico, usando ureia como agente precipitante. No processo de síntese, a razão molar ideal de Ca/Al/La/CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> foi de 1:4:2:60, e a condição ideal de tratamento térmico é de 300 °C durante 2 h. A dose ideal de adsorvente foi de 1,0 g/L e o tempo de contato ideal foi de 180 min. Segundo os autores, tanto o modelo de Langmuir ( $R^2 \geq 0,99$ ), como o de Freundlich ( $R^2 \geq 0,98$ ) podem ser utilizados para explicar o processo de adsorção de F<sup>-</sup> pelo adsorvente, mas a equação de Langmuir apresentou um resultado mais satisfatório. Foi obtida uma  $q_{\max} = 29,30 \text{ mg g}^{-1}$  a 25 °C. A cinética de adsorção foi descrita pelo modelo de pseudo segunda-ordem ( $R^2 \geq 0,99$ ). O valor da  $q_{e \text{ cal}}$  (9,75 mg g<sup>-1</sup>) ficou muito próximo do experimental ( $q_{e \text{ exp}} = 9,67 \text{ mg g}^{-1}$ ). Os resultados dos experimentos de dessorção com NaOH indicaram que o adsorvente é um material promissor para a remoção de F<sup>-</sup> da água.

Zhang et al. (2014b) utilizaram escória natural de composição basáltica de terras raras (La<sup>3+</sup>) modificada por alumínio (Al<sup>3+</sup>) para sintetisarem um adsorvente compósito, que foi

utilizado para a remoção de  $F^-$  de águas subterrâneas. Nos experimentos o processo de adsorção de  $F^-$  atingiu o equilíbrio dentro de 5 horas, para um intervalo de 1 a 900 min e concentração inicial de  $4,89 \text{ mg L}^{-1}$ . A cinética de adsorção seguiu o modelo cinético de pseudo segunda-ordem com  $R^2$  de 0,997. A capacidade de adsorção calculada ( $q_{e \text{ cal}} = 0,112 \text{ mg g}^{-1}$ ) pelo modelo cinético de pseudo segunda-ordem também ficou muito próxima do valor experimental ( $q_{e \text{ exp}} = 0,113 \text{ mg g}^{-1}$ ). Os dados de equilíbrio de adsorção se ajustaram satisfatoriamente tanto ao modelo de Freundlich, como ao de Langmuir, com  $R^2$  de 0,98 e 0,97, respectivamente. Através de análises MEV e EDX constatou-se que a grande quantidade do óxido composto por La-Al-O, que foi encontrado na superfície do adsorvente sintetizado, é o causador da excelente capacidade de adsorção de íons de  $F^-$ .

Vences-Alvarez et al. (2015) desenvolveram um adsorvente híbrido para remoção de  $F^-$  da água composto por carbono ativado granular comercial (GAC), modificado por impregnação com oxihidróxidos de lantânio (adsorvente GAC-La). O modelo de Langmuir apresentou melhor ajuste com os dados experimentais de equilíbrio ( $R^2 \geq 0,975$ ). Os autores observaram que o GAC possui baixa  $q_{\text{max}}$  ( $1,99 \text{ mg g}^{-1}$ ). Houve um aumento da  $q_{\text{max}}$  do GAC após as modificações, sendo alcançada  $9,96 \text{ mg g}^{-1}$  para o GAC-La0,05 (modificado com 0,05 M de La). Esse aumento foi atribuído à presença do lantânio, que tem uma elevada afinidade com o  $F^-$  e torna o processo de adsorção mais eficiente. Além disso, a impregnação de lantânio sobre carbono ativado aumenta a quantidade de sítios ativos positivos sobre a superfície. A menor capacidade de adsorção observada para a água potável, em relação a água deionizada, foi atribuída à presença de matéria orgânica e co-íons. O GAC-La0,05 apresentou uma rápida taxa de adsorção de  $F^-$ , com uma remoção 86% da concentração inicial nos primeiros 10 min ( $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ), sendo o equilíbrio foi atingido em 40 min. Quando foi utilizada água potável, foram removidos 37% nos primeiros 10 min, e 2 h foram necessárias para atingir o equilíbrio. O modelo de pseudo segunda-ordem apresentou melhor ajuste com os dados experimentais de adsorção ( $R^2 \geq 0,935$ ). Os valores de  $q_{e \text{ cal}}$  obtidos foram  $0,927$ ;  $5,513$  e  $2,803 \text{ mg g}^{-1}$ , para o GAC, GAC-La0,05 com água deionizada e GAC-La0,05 com água potável, respectivamente.

Zhu et al. (2015b) desenvolveram um adsorvente composto por um óxido bimetálico  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ , para remoção de  $F^-$  de soluções aquosas. Os resultados mostraram que o modelo linear de Langmuir apresentou melhor ajuste com os dados de equilíbrio ( $R^2 \geq 0,899$ ), sendo obtida uma  $q_{\text{max}} = 114,54 \text{ mg g}^{-1}$  a  $45 \text{ }^\circ\text{C}$ . A cinética de adsorção foi bem descrita pelo modelo linear de pseudo segunda-ordem linear ( $R^2 = 0,997$ ). A  $q_e$  obtida foi  $47,801 \text{ mg g}^{-1}$ . Os parâmetros termodinâmicos mostraram que o processo de adsorção de  $F^-$  foi espontâneo e

exotérmico. Foi alcançada 80% de dessorção do  $F^-$  utilizando NaOH em pH 13. Os autores concluem que o  $Al_2O_3-ZrO_2$  é um material com potencial para ser utilizado na remoção de  $F^-$ .

Dong e Wang (2016) sintetizaram um adsorvente compósito à base de hidrogel catiônico magnético carregado com lantânio (MCH-La), para adsorção de  $F^-$  da água potável. Os resultados das análises mostraram que o MCH-La possui valores de potencial zeta positivos de 23,6 a 8,0 mV, na faixa de pH 3,0 a 11,0. No estudo da cinética, a máxima adsorção de  $F^-$  foi  $q_{e\text{ exp}} = 60,9 \text{ mg g}^{-1}$ , sendo atingida 97,4% da capacidade de adsorção dentro de 2 h. Os autores atribuem esse resultado à força de atração eletrostática entre o  $F^-$  e o MCH-La, sendo que foi obtido um elevado potencial zeta de 22,8 mV a pH = 7. Em seguida, a taxa de adsorção de  $F^-$  diminuiu, atingindo o equilíbrio dentro de 24 h, com uma remoção de  $F^-$  de aproximadamente de 95%. Os dados da cinética de adsorção se ajustaram bem a um modelo fractal de pseudo segunda-ordem, sendo obtidos um  $R^2 = 0,999$  e uma  $q_{e\text{ cal}} = 61,40 \text{ mg g}^{-1}$ . A capacidade máxima de adsorção no equilíbrio foi  $136,78 \text{ mg g}^{-1}$ , para uma concentração de  $F^-$  no equilíbrio de  $29,3 \text{ mg L}^{-1}$  e pH 7,0. Os dados do equilíbrio de adsorção se ajustaram mais satisfatoriamente ao modelo de Sips ( $R^2 = 0,98$ ) do que aos modelos de Langmuir ( $R^2 = 0,90$ ) e Freundlich ( $R^2 = 0,79$ ). A capacidade de adsorção do MCH-La regenerado aproximou-se de 70% da capacidade do MCH-La original, do segundo para quinto reciclo. De acordo com os autores, os resultados do estudo indicaram que o MCH-La é um adsorvente reutilizável, e que remove  $F^-$  da água potável de forma rápida e eficiente.

Hernández-Campos et al. (2018) estudaram a influência das diferentes variáveis operacionais na remoção de fluoreto de águas utilizando xerogéis de sílica dopados com lantânio (La) e os mecanismos envolvidos nesse processo. xerogéis de sílica são materiais microporosos, sendo que quatro diferentes xerogéis foram sintetizados. Um atuando como branco (X-B), dois dopados com  $LaCl_3$  e secos a diferentes temperaturas (X-LaCl e X-LaCl-M) e um quarto dopado com  $La_2O_3$  (X-LaO). Os resultados obtidos pelos autores mostraram que o fluoreto somente é removido quando xerogéis dopados com La são utilizados. Além disso, o X-LaCl produziu a mais alta capacidade de adsorção, removendo 28,44% da concentração inicial de fluoreto em pH de solução 7. A caracterização química dos materiais confirmou que a remoção de fluoreto das águas é devida à precipitação de  $LaF_3$  na superfície de xerogéis dopados com La. A presença de matéria orgânica dissolvida na solução aquosa também reduz a capacidade de remoção dos xerogéis dopados com La. A análise da influência do pH da solução revelou que a capacidade de adsorção de todos os xerogéis foi maior em pH 7.

Liang et al. (2018) realizaram uma comparação utilizando esferas de quitosana magnética modificadas com  $La^{3+}$  (MCLB) e esferas de quitosana magnética modificadas com

terras raras misturadas (MCLRB) para a remoção de fluoreto. Os autores demonstraram que a capacidades de adsorção de  $F^-$  das esferas magnéticas de quitosana aumentou significativamente ( $P < 0,05$ ) após a modificação por  $La^{3+}$ , e especialmente com as terras raras misturadas. A capacidade de adsorção  $F^-$  das esferas magnéticas que era de  $1,63 \text{ mg g}^{-1}$ , foi aumentada para  $3,52$  e  $3,80 \text{ mg g}^{-1}$  para o MCLB e o MCLRB, respectivamente. Os autores argumentaram que estes sugerem que o  $La^{3+}$  e as terras raras misturadas desempenharam um papel fundamental no processo de adsorção de  $F^-$ . Os resultados mostraram ainda que o MCLB e o MCLRB seguiram o modelo cinético de pseudo segunda-ordem com o valor do coeficiente  $R^2$  de  $0,9925$  e  $0,9985$ , respectivamente. O processo de adsorção foi principalmente químico, e os dados de isoterma se ajustaram bem tanto ao modelo de Langmuir quanto no modelo de Freundlich. A capacidade de adsorção dos adsorventes foi de  $20,53$  e  $22,35 \text{ mg g}^{-1}$ , respectivamente. O valor de pH ótimo para a remoção de  $F^-$  foi de  $5,0$ . Os efeitos dos ânions coexistentes na adsorção de  $F^-$  seguiram a ordem decrescente de  $CO_3^{2-} > HCO_3^- > SO_4^{2-} > NO_3^- > Cl^-$ . A adsorção de  $F^-$  no MCLB e MCLRB foi atribuída à troca iônica entre os grupos  $F^-$  e  $OH^-$  com a ligação coordenada FeO. reutilizados várias vezes após a adsorção. O efeito de regeneração no MCLRB foi melhor que o do MCLB. Após vários ciclos de regeneração, a adsorção de  $F^-$  ainda apresentava boa capacidade de adsorção, e com desempenho estável. O estudo dos autores revelou que o MCLB e o MCLRB apresentaram forte capacidade de adsorção para o  $F^-$ . Argumentam ainda que o MCLRB pode ser um adsorvente mais econômico para remover o  $F^-$  de soluções aquosas.

Yu et al. (2018) sintetizaram fibras mesoporosas unidimensionais de  $ZrO_2$  utilizando um dispositivo de eletrofiação combinado com o método “soft-template. A capacidade de adsorção do fluoreto foi consecutivamente aumentada, com o aumento da concentração inicial de  $F^-$  da solução. Para uma  $C_o$  de  $100 \text{ mg L}^{-1}$ , a capacidade de adsorção foi de  $128,22 \text{ mg g}^{-1}$ , a máxima capacidade ( $297,70 \text{ mg g}^{-1}$ ) foi atingida quando  $C_o = 300 \text{ mg L}^{-1}$ . A taxa de remoção diminuiu de  $98,59\%$  para  $59,54\%$  com  $C_o$  aumentando de  $5$  para  $300 \text{ mg L}^{-1}$ . A concentração residual de fluoreto após o equilíbrio de adsorção foi reduzida para  $1,41 \text{ mg L}^{-1}$  com o  $C_o$  de  $30 \text{ mg L}^{-1}$ , valor que está abaixo da recomendação da WHO para a concentração de  $F^-$  na água potável. Os parâmetros de isoterma calculados pelos modelos de Langmuir e Freundlich indicaram que a adsorção de fluoreto, para um intervalo de  $C_o$  de  $5$  a  $300 \text{ mg L}^{-1}$ , se ajustou melhor ao modelo de Freundlich ( $R^2 = 0,987$ ). O ajuste não-linear da curva e os parâmetros calculados demonstraram que o processo de adsorção de  $F^-$  pelas fibras mesoporosas de  $ZrO_2$  foi preferencialmente a adsorção multicamada. Analisando o efeito do tempo de contato na adsorção de  $F^-$  para três concentrações iniciais diferentes, os autores observaram que a adsorção

se aproxima do equilíbrio nos primeiros 100 min. Os dados cinéticos foram bem ajustados ao modelo de pseudo segunda-ordem, com maiores coeficientes de regressão ( $R^2 > 0,995$ ). O declínio das constantes da taxa de adsorção de pseudo segunda-ordem ( $k_2$ ), indicou que a taxa de adsorção diminuiu, com o aumento das concentrações iniciais de  $F^-$ . Para  $C_0 = 50; 100$  e  $200 \text{ mg L}^{-1}$ , os valores de capacidade de adsorção calculados a partir do modelo de pseudo segunda-ordem ( $81,50; 134,41$  e  $226,24 \text{ mg g}^{-1}$ ) ficaram mais próximos da capacidade experimental ( $77,12; 128,22$  e  $213,84 \text{ mg g}^{-1}$ ) do que os valores obtidos pelo modelo de pseudo primeira-ordem. O aumento da capacidade de adsorção com o aumento da concentração inicial de fluoreto foi atribuído à força motriz relativamente forte do gradiente de concentração em altas concentrações. Os autores concluem que os resultados demonstraram que a adsorção de  $F^-$  nas fibras mesoporosas de  $ZrO_2$  está relacionada ao processo de quimissorção.

Mullick e Neogi (2019) sintetizaram um adsorvente compósito impregnando magnésio (Mg), manganês (Mn) e zircônio (Zr) em carvão ativado em pó (AC) para adsorção de  $F^-$  pelo método ultrassônico. A caracterização do adsorvente AC-Mg-Mn-Zr preparado juntamente com os compósitos metálicos individuais AC-Zr, AC-Mg e AC-Mn foi feita por MEV, EDX, FTIR, XRD e BET para entender as principais ligações funcionais, e mudanças na estrutura química de superfície após adsorção. Devido ao elevado valor do ponto de carga zero ( $pH_{PZC} = 11,9$ ), o adsorvente foi capaz de remover mais de 96% do  $F^-$  com apenas  $1 \text{ g L}^{-1}$  de massa ideal, numa ampla faixa de pH, que variou de 2 a 10. Entretanto, a remoção de  $F^-$  caiu para 11% em pH 12. A concentração inicial de  $F^-$  foi variada de 5 a  $30 \text{ mg L}^{-1}$ , com o processo seguindo a isoterma de Langmuir ( $R^2 > 0,98$ ). A  $q_{max}$  obtida foi de  $26,27 \text{ mg g}^{-1}$ , num tempo de equilíbrio de 3 h. Os autores justificam que o valor obtido é muito maior quando comparado a muitos outros adsorventes utilizados até o momento. Esclarecem ainda que foi alcançada uma economia de energia de mais de 96% na síntese via rota sonoroquímica, em comparação com o método convencional de síntese por precipitação. Eles compararam a capacidade de adsorção do AC-Mg-Mn-Zr com as do AC-Zr, AC-Mg e AC-Mn para encontrar as contribuições individuais, e verificaram que o zircônio tinha a contribuição máxima. Depois de combinar os três elementos ocorreu um aumento sinérgico da capacidade de adsorção do compósito, numa ampla faixa operacional. A cinética de adsorção seguiu o modelo de pseudo segunda-ordem ( $R^2 > 0,99$ ), com  $q_{e \text{ cal}}$  variando de  $4,88 - 25,8 \text{ mg g}^{-1}$  e  $q_{e \text{ exp}}$  variando de  $4,88 - 24,9 \text{ mg g}^{-1}$ . A partir do estudo termodinâmico, o processo foi considerado exotérmico e de natureza espontânea. Os autores argumentam que os experimentos de adsorção de fluoreto realizados provaram que o método ultrassônico é uma tecnologia conveniente, fácil de ser aplicada e ambientalmente compatível para a síntese avançada de materiais.

### 3.4.4 Adsorventes naturais ou de resíduos

A crescente preocupação pública em relação ao consumo de energia e a poluição ambiental tem levado ao desenvolvimento de materiais renováveis e amigáveis ao meio ambiente (ZHANG et al., 2016). Segundo Çinarlı, Biçer e Mahramanlioğlu (2005) uma grande quantidade de resíduos sólidos contamina o meio ambiente após processos de mineração e o problema de resíduos sólidos tem atingido dimensões complexas. Os autores argumentam que é necessário encontrar maneiras adequadas de sugerir novos usos, considerando-os como subprodutos, uma vez que as políticas ambientais antecipam pressões na produção, no processamento e nos custos do produto na indústria de mineração. Segundo Mukherjee et al (2017), a bioadsorção é uma alternativa útil aos métodos convencionais de remoção de fluoreto. O seu custo é mais barato, a disponibilidade de matérias-primas é fácil, apresenta melhor eficiência, menor produção de lodo químico e biológico e nenhum requisito adicional. Entretanto o sucesso de um processo de bioadsorção depende muito da seleção e do desempenho de um bioadsorvente eficiente. Atenção especial tem sido dada no desenvolvimento de materiais à base de papel, porque a sua fonte, a celulose, é abundante na natureza, de baixo custo e ambientalmente correta (ZHANG et al., 2016). Para Ok, Lim e Moon (2011) uma alternativa seria a utilização de resíduos de conchas de ostras em pó. Esse material contém carbonato de cálcio e pode ser encontrado em grandes quantidades em alguns países. Dessa forma, essas nações dispõem de uma fonte confiável desse adsorvente a um custo acessível. Todavia, Wu et al. (2011) argumentam que muitos desses materiais naturais não apresentam boa capacidade de adsorção.

Çinarlı, Biçer e Mahramanlioğlu (2005) estudaram a utilização do adsorvente produzido a partir de resíduos de mineração de carvão para a adsorção de fluoreto de soluções aquosas. As experiências foram realizadas em função da concentração inicial, tempo e pH. Os autores identificaram que tanto a difusão intrapartícula quanto a difusão do filme desempenham papéis na adsorção de fluoreto. Os dados de equilíbrio foram ajustados às isotermas de Langmuir e Freundlich, com valores de  $q_{max}$  e  $K_F$  de 15,67 mg g<sup>-1</sup> e 8,55, respectivamente. A remoção de fluoreto foi favorável em pH baixo, sendo o pH ótimo 3,5. Segundo os autores, os resultados demonstraram que a capacidade do adsorvente foi superior à do lodo de alumínio, linhito, carvão betuminoso, coque fino, terra de branqueamento gasto, sílica gel impregnada de lantânio e alumina ativada.

Bhaumik e Mondal (2014) estudaram a aplicação do pó da casca da banana (BPD) para a remoção de F<sup>-</sup> de soluções aquosas. O pó da casca da banana foi utilizado de 3 maneiras

diferentes, sendo a primeira sem receber tratamento especial (BPD-1), a segunda por ativação e modificação térmica (BPD-2) e a terceira por revestimento com cálcio (BPD-3). O  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  foi 6,2; 8,1 e 8,2, respectivamente. Através da análise FTIR constatou-se que os grupos carboxila e hidroxila desempenharam um papel importante na remoção de íons  $\text{F}^-$ . Os adsorventes três adsorventes possuíam a sua superfície constituída por partículas de forma e tamanho irregulares. Os resultados experimentais revelaram que o pó da casca da banana tem alta capacidade de adsorção de  $\text{F}^-$ , com percentuais de remoção de 95,43; 96,40 e 98,20% para os tratamentos BPD-1, BPD-2 e BPD-3, respectivamente. Os dados de equilíbrio de adsorção dos três adsorventes se ajustaram bem a isoterma de Langmuir ( $R^2 \geq 0,91$ ). Os valores de  $q_{\text{max}}$  foram 17,43; 26,31 e 39,5  $\text{mg g}^{-1}$  para os tratamentos BPD-1, BPD-2 e BPD-3, respectivamente. A cinética de adsorção seguiu o modelo de pseudo segunda-ordem com alto valor de  $R^2$  ( $\geq 0,95$ ), e os dados termodinâmicos sugerem que a adsorção é de natureza exotérmica. Os autores argumentam que as propriedades do material de suporte favorecem o seu desenvolvimento para fins de aplicação comercial.

Mohan, Kumar e Srivastava (2014) estudaram a remoção de  $\text{F}^-$  de águas subterrâneas utilizando biocarvão da palha de milho, com remoção magnética (MCSBC) e não magnética (CSBC). O MCSBC foi magnetizado pela mistura com solução aquosa de  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ , seguido por tratamento com NaOH. Os estudos foram realizados com uma dose de adsorvente de 5,0  $\text{g L}^{-1}$ . Foi obtido entre 30 a 75% da adsorção no caso do MCSBC e entre 30 a 55% no caso do CSBC ao final da primeira hora de contato, seguido de um lento equilíbrio. A saturação foi atingida em aproximadamente 72 h. O modelo de pseudo primeira-ordem apresentou maiores valores de  $R^2$  ( $\geq 0,9429$  para o CSBC e  $\geq 0,9688$  para o MCSBC). Com excessão dos modelos de isoterma de Freundlich e Radke e Prausnitz, todos os demais modelos testados (Langmuir, Redlich–Peterson, SipsKoble Carrigan e Toth) apresentaram bom ajuste com os dados experimentais, obtendo altos valores do coeficiente  $R^2$  ( $> 0,97$ ) para temperaturas de 25 °C, 35 °C e 45 °C. Os valores de  $q_{\text{max}}$  obtidos para o CSBC foram de 6,42  $\text{mg g}^{-1}$ ; 5,17  $\text{mg g}^{-1}$  e 4,99  $\text{mg g}^{-1}$  e para o MCSBC forma de 4,11  $\text{mg g}^{-1}$ , 3,45  $\text{mg g}^{-1}$ , 3,41  $\text{mg g}^{-1}$  para temperaturas de 25 °C, 35 °C e 45 °C, respectivamente.

Prasad, Amin e Selvaraj (2014) relataram uma abordagem para a síntese de um adsorvente compósito à base de Zr e extrato aquoso de *Aloe vera*, que foram incorporados em biopolímero quitosana (adsorvente CNZr). O efeito do tempo de contato foi estudado para uma dose de CNZr de 2  $\text{g L}^{-1}$  e sorbato de 200  $\text{mg L}^{-1}$  a 28 °C. A sorção máxima de  $\text{F}^-$  foi observada após 15 min de contato. Os autores observaram uma pequena mudança na sorção em função do aumento da quantidade de biomassa, para dosagens maiores que 2  $\text{g L}^{-1}$  (sorção máxima). Do



mesmo modo, uma concentração de  $F^-$  maior do que  $200 \text{ mg L}^{-1}$  (dose de CNZr de  $2 \text{ g L}^{-1}$ ) não levou a aumento da sorção nos experimentos em batelada. O coeficiente  $R^2$  encontrado para a isoterma de Langmuir foi de 0,9352 e a  $q_{\text{max}}$  foi de  $96 \text{ mg g}^{-1}$ . Para a isoterma de Freundlich, o  $R^2$  encontrado foi de 0,9078. Assim, os dados de equilíbrio se ajustaram melhor ao modelo de Langmuir devido ao seu maior valor de  $R^2$ . O modelo de pseudo segunda-ordem explicou melhor o comportamento cinético da adsorção de  $F^-$ , apresentando um bom coeficiente de determinação ( $R^2 = 0,984$  e  $k_2 = 0,0105 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ). Segundo os autores o estudo revelou que o composto CNZr pode funcionar como um adsorvente eficiente na remoção de  $F^-$  de água contaminada.

Cai et al. (2015a) prepararam um biossorvente de baixo custo utilizando resíduos chá como meio de suporte para nanopartículas de óxido de alumínio hidratado e poliácridamida aniônica (chá-PAM-Al) para desfluoretação da água potável. Para fins de comparação foi utilizado um adsorvente composto apenas por chá-Al. Verificou-se bom desempenho do adsorvente proposto ao longo de um intervalo de pH consideravelmente amplo, de 4 a 9. Com a exceção de bicarbonato, outros íons coexistentes (nitrato, cloreto e sulfato) não afetaram significativamente o processo de desfluoretação. O processo de adsorção foi bem descrito pelo modelo cinético de pseudo segunda-ordem ( $R^2 \geq 0,9996$ ). Para concentrações de  $F^-$  de 10, 20 e 30 ppm, a capacidade de adsorção experimental observada ( $q_{e \text{ exp}}$ ) foi de 7,43; 13,55 e 18,68  $\text{mg g}^{-1}$ , e a calculada pelo modelo foi 7,46; 13,55 e 18,93  $\text{mg g}^{-1}$ , respectivamente. Os dados de equilíbrio de adsorção se ajustaram satisfatoriamente ao modelo de Langmuir ( $R^2 = 0,9862$ ). Foi obtida uma  $q_{\text{max}}$  de 42,14  $\text{mg g}^{-1}$  chá-PAM-Al e 24,18  $\text{mg g}^{-1}$  para o chá-Al. Os resultados mostraram que o mecanismo de adsorção  $F^-$  provavelmente envolve o íon hidroxila e a troca de íons sulfato por  $F^-$ . Além disso, a troca do ânion  $F^-$  por íons sulfato foi o principal mecanismo de adsorção em baixa concentração inicial de  $F^-$ . Os resultados demonstraram que este adsorvente de baixo custo produzido com resíduos de chá é adequado para a remoção de  $F^-$  de água potável.

Cai et al. (2015b) testaram as capacidades de remoção de  $F^-$  de resíduos de chá carregados com óxidos de Al/Fe. As combinações dos biossorvente chá-Al ou chá-Al-Fe reduziram a concentração de  $F^-$  para valores abaixo de  $1,5 \text{ mg L}^{-1}$ , satisfazendo a recomendação da WHO, quando concentração inicial de  $F^-$  foi de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  e a massa de adsorvente foi de  $2 \text{ g L}^{-1}$ . Além disso, as concentrações residuais de Al e Fe na água potável, após o tratamento, estavam abaixo dos padrões estabelecidos pela WHO. A adsorção de  $F^-$  aumentou rapidamente nos primeiros 30 min, depois aumentou mais lentamente, alcançando o equilíbrio dentro de 120 minutos para todas os quatro biossorventes. A explicação teórica para esta tendência pode ser

atribuída ao número de sítios ativos nos adsorventes. A taxa de adsorção é rápida na fase inicial provavelmente devido à disponibilidade de muitos sítios ativos na superfície dos biosorventes. O modelo cinético de pseudo segunda-ordem descreveu melhor o comportamento dos dados cinéticos de adsorção de  $F^-$  ( $R^2 \geq 0,99$ ), o que sugere que a quimiossorção pode ter sido o fator determinante da velocidade de adsorção. Os valores obtidos para as  $q_{e \text{ exps}}$  para os adsorventes chá sem tratamento (sem a adição de Al ou Fe), chá-Fe, chá-Al e chá-Al-Fe, foram 0,923; 1,64; 4,46 e 4,46  $mg \text{ g}^{-1}$ , respectivamente, para uma concentração inicial de  $F^-$  de 10  $mg \text{ L}^{-1}$ . Os valores calculados através do modelo ( $q_{e \text{ cal}}$ ) foram 0,9886; 1,638; 4,462 e 4,545  $mg \text{ g}^{-1}$ , respectivamente. O modelo de isoterma de Langmuir ( $R^2 > 0,97$ ) foi o que descreveu mais apropriadamente a adsorção de  $F^-$ . Entretanto, o modelo de Freundlich ( $R^2 \geq 0,95$ ) descreveu mais apropriadamente a adsorção de  $F^-$  para o chá natural, demonstrando que a adsorção para esses resíduos foi heterogênea. As capacidades máximas de adsorção de  $F^-$  calculadas pela isoterma de Langmuir para os adsorventes chá-Fe, chá-Al e chá-Al-Fe, foram de 10,47; 13,79 e 18,52  $mg \text{ g}^{-1}$ , respectivamente. Esses valores de  $q_{\text{max}}$  foram todos muito maiores do que o obtido para os resíduos de chá natural (3,83  $mg \text{ g}^{-1}$ ). Com base nestes resultados os autores concluíram que os resíduos chá e seus derivados são promissores para a desfluoretação em grande escala e sua utilização pode reduzir os efeitos ambientais negativos do processamento de chá.

Jia et al. (2015) avaliaram o desempenho de remoção de  $F^-$  de um adsorvente compósito à base de bayerita e ferridrita (LFBC). aproximadamente 95% de remoção de  $F^-$  foi obtida durante os primeiros 30 min de contato, sendo o equilíbrio de adsorção alcançado após 50 minutos. Para concentrações iniciais de  $F^-$  de 10 e 20  $mg \text{ L}^{-1}$ , o modelo de pseudo primeira-ordem apresentou melhor ajuste com os dados cinéticos de adsorção ( $R^2 = 0,99$ ), sendo obtidos valores de  $q_{e \text{ cal}} = 9,229$  e 18,17  $mg \text{ g}^{-1}$ , respectivamente. No caso de uma concentração inicial de 30  $mg \text{ L}^{-1}$ , os dados cinéticos se ajustaram mais satisfatoriamente ao modelo de pseudo segunda-ordem ( $R^2 = 0,99$  e  $q_{e \text{ cal}} = 28,05 \text{ mg g}^{-1}$ ). O modelo de Langmuir apresentou melhor ajuste com os dados experimentais de equilíbrio de adsorção, sendo obtida uma  $q_{\text{max}} = 123,03 \text{ mg g}^{-1}$  a pH 7,0 e temperatura de 25 °C. Os parâmetros termodinâmicos revelaram que a adsorção de  $F^-$  sobre o LFBC foi um processo viável, espontâneo e exotérmico. No ensaios de reuso do adsorvente, a capacidade de adsorção foi reduzida para 95,05  $mg \text{ g}^{-1}$  após o primeiro ciclo de regeneração com NaOH e, após cinco ciclos, para 65,18  $mg \text{ g}^{-1}$ , o que representa 57,68% da capacidade inicial. Segundo os autores os resultados sugerem que embora o adsorvente LFBC possa ser regenerado, o seu desempenho de remoção diminuiu.

Mondal, Bhaumik e Datta (2015) utilizaram cinzas de fibra de coco impregnadas com hidróxido de alumínio (AICFA) para a remoção de  $F^-$  de solução sintética. O AICFA apresentou um  $pH_{PZC} = 7,2$ . Segundo os autores, a AICFA pode remover mais de 88% do  $F^-$  da água, se a sua concentração for inferior a  $3 \text{ mg L}^{-1}$ . A isoterma de Langmuir apresentou melhor ajuste aos dados experimentais de equilíbrio, com  $R^2 \geq 0,942$ . A  $q_{\max}$  calculada a partir da isoterma de Langmuir foi de  $1,128 \text{ mg g}^{-1}$  a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ . A cinética de adsorção indicou que o equilíbrio é alcançado após 60 minutos e o modelo cinético de pseudo segunda-ordem proporcionou melhor ajuste com os dados experimentais ( $R^2 \geq 0,915$ ). A  $q_{e \text{ cal}}$  foi de  $1,13 \text{ mg g}^{-1}$  a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ . Os parâmetros termodinâmicos indicaram que o processo de adsorção foi espontâneo, viável e de natureza exotérmica. O AICFA tem um potencial para remoção de  $F^-$ , mesmo na presença de nitratos e outros ânions. Mas a presença de íons negativos polivalentes como o  $PO_4^{3-}$  e o  $SO_4^{2-}$  tem efeito negativo sobre a adsorção. A presença de grupos químicos funcionais hidroxila, carbonila e amina na superfície do biossorvente contribui para a biossorção. O estudo da dessorção da AICFA mostrou que aproximadamente 98% do  $F^-$  pode ser removido a pH 12, com a AICFA regenerada apresentando menor desempenho de adsorção de  $F^-$ . A otimização dos processos de regeneração necessita de uma investigação mais aprofundada. Além disso, os autores deixam como considerações para trabalhos futuros que um melhor adsorvente e um módulo adequado para a remoção de  $F^-$  de águas subterrâneas podem ser desenvolvidos a partir dos resultados da pesquisa.

Wan et al. (2015) desenvolveram um novo adsorvente composto de nanopartículas magnéticas de  $\gamma\text{-AlOOH@CS}$  (pseudoboemita e quitosana), chamado ACMN, que foi utilizado para remoção de  $F^-$  da água potável. Os dados cinéticos experimentais se ajustaram satisfatoriamente aos modelos cinéticos de pseudo primeira-ordem e Elovich. Entretanto, os autores consideraram que o melhor ajuste foi obtido com a equação de pseudo segunda-ordem ( $R^2 \geq 0,995$ ), sendo obtidos valores de  $q_{e \text{ cal}} = 3,33 \text{ mg g}^{-1}$ ,  $9,58 \text{ mg g}^{-1}$  e  $23,64 \text{ mg g}^{-1}$ , para concentrações iniciais de  $4 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $12 \text{ mg L}^{-1}$  e  $30 \text{ mg L}^{-1}$ , respectivamente. Foi observada uma rápida adsorção de  $F^-$  (80% de adsorção no prazo de 20 min), com o equilíbrio sendo alcançado em 60 min. Os parâmetros termodinâmicos indicaram que o processo de adsorção é espontâneo e endotérmico e envolve interações eletrostáticas e de ligações de hidrogênio. Os valores do coeficiente de determinação ( $R^2 \geq 0,995$ ) mostram que os dados experimentais de equilíbrio do ACMN se ajustaram satisfatoriamente ao modelo de Langmuir, com uma  $q_{\max} = 67,5 \text{ mg g}^{-1}$  ( $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $pH = 7,0 \pm 0,1$ ). Porém, os maiores valores de  $R^2$  foram encontrados para a isoterma de Langmuir-Freundlich ( $R^2 \geq 0,998$ ). Com base nos resultados dos modelos cinéticos e das

isotermas, conclui-se que o processo de adsorção de  $F^-$  é de monocamada de adsorção sobre uma superfície homogênea. Os resultados experimentais sugerem que o adsorvente é promissor para o tratamento de água contaminada com  $F^-$ .

Zhu et al. (2015a) sintetizaram um adsorvente composto por microtúbulos e esferas de alunite para remoção de  $F^-$ . A velocidade de adsorção foi muito rápida, com a maior parte do  $F^-$  sendo removido após 20 min. Os dados cinéticos se ajustaram satisfatoriamente ao modelo de pseudo segunda-ordem. O modelo de isoterma de Langmuir apresentou melhor ajuste com os dados experimentais ( $R^2 \geq 0,998$ ). A  $q_{max}$  foi de 85,84  $mg\ g^{-1}$  a 25 ° C e pH 7,0, diminuindo com o aumento da temperatura. Os resultados do estudo termodinâmico sugerem que a adsorção de  $F^-$  pelos microtubulos é um processo viável, espontâneo e exotérmico.

Buamah, Oduro e Sadik (2016) estudaram a viabilidade da regeneração do resíduo de minério de bauxita e do carvão revestidos com óxido de alumínio para a remoção de  $F^-$  da água potável. (adsorventes AOCC e AOCB, respectivamente). Experimentos em escala de bancada e com colunas piloto foram realizados para estudo da adsorção. O modelo de pseudo segunda-ordem apresentou melhor ajuste com os dados experimentais de adsorção de  $F^-$  do AOCC e do AOCB, sendo obtidos valores de  $R^2$  de 0,96 e 0,95, respectivamente. Assim, os autores presumiram que mecanismo de remoção de  $F^-$  é a quimiossorção, havendo portanto uma ligação química entre os íons de  $F^-$  e o alumínio de revestimento. Os dados de equilíbrio de adsorção do AOCC e do AOCB se ajustaram satisfatoriamente aos modelos de Freundlich e Langmuir. O AOCC obteve valores de  $R^2$  de 0,979 e 0,986 para as isotermas de Freundlich e Langmuir, respectivamente. O AOCB obteve valores de  $R^2$  de 0,922 e 0,929 para os modelos de Freundlich e Langmuir, respectivamente. A  $q_{max}$  calculada a partir do modelo de Langmuir foi de 34,247  $mg\ g^{-1}$  para o AOCC e de 3,828  $mg\ g^{-1}$  para o AOCB. Essa diferença de valores na  $q_{max}$  foi atribuída a elevada porosidade do ACCO, que contribuiu para um maior revestimento pelo óxido de alumínio e, conseqüentemente, mais  $F^-$  pode ser adsorvido. A eletronegatividade e o pequeno tamanho iônico do  $F^-$  o tornam propenso a ter alta afinidade com o alumínio trivalente. Assim, a quantidade de alumínio usado no revestimento tem influência direta na capacidade de adsorção. Após a primeira regeneração, a eficiência de remoção do AOCB foi inferior a 50%, com a capacidade de adsorção reduzindo de 1,1  $mg\ g^{-1}$  para 0,008  $mg\ g^{-1}$ . Essa redução abrupta da uma indicação de que a regeneração do AOCB não foi viável após o primeiro ciclo de revestimento. No caso do AOCC a capacidade de adsorção inicial foi de 1,76  $mg\ g^{-1}$ , e após o terceiro ciclo de regeneração foi de 0,87  $mg\ g^{-1}$ . Nos experimentos com colunas o AOCC1 e o AOCB1 (após o primeiro ciclo de revestimento), apresentaram as capacidades de adsorção mais elevadas, de 12,30  $mg\ g^{-1}$  e 3,22  $mg\ g^{-1}$ , respectivamente, e os mais longos tempos de utilização

dos filtros. O terceiro ciclo de revestimento não aumentou a capacidade de adsorção de  $F^-$ , provavelmente, devido à ocupação completa de todos os sítios de adsorção. O revestimento com óxido de alumínio foi estável e não contaminou a solução.

Mukherjee et al (2017) estudaram a adsorção de fluoreto por biomassa de alga *Nostoc* sp. (BTA394) sem tratamento e tratadas com  $Ca^{2+}$ . Foram estudados os parâmetros concentração inicial de  $F^-$  (5 – 20 mg  $L^{-1}$ ), tempo de contato (0 – 14 h), temperatura (10 – 30 °C) e concentração de cálcio (50 – 200 ppm). O efeito do pH (1 – 11) foi considerado apenas para a biomassa não tratada. Os autores descobriram que o processo de remoção segue o modelo de isoterma de Langmuir ( $R^2 = 0,9962$  e  $0,9945$ ) com adsorção máxima de 4,72 e 3,49 mg  $g^{-1}$  para biomassa de algas tratadas e não tratadas com  $Ca^{2+}$ , respectivamente. O processo de adsorção obedeceu ao modelo cinético de pseudo segunda-ordem ( $R^2$  variando de 0,9795 a 0,9989). O estudo termodinâmico revelou que o processo é endotérmico, espontâneo e praticável. Segundo os autores, a biomassa de algas utilizada foi posteriormente modificada, e pode ser utilizado como um ingrediente na construção de estradas ou na fabricação de tijolos, prevenindo assim os problemas associados à eliminação de resíduos. Portanto, eles concluem que a biomassa de algas vivas *Nostoc* sp. (BTA394) tratadas e não tratadas com  $Ca^{2+}$  pode ser um biossorvente promissor para remoção de  $F^-$  de solução aquosa.

### 3.4.5 Hidróxidos duplos lamelares

Segundo Cai et al., (2016), hidróxidos duplos lamelares (LDHs) à base de Al têm sido extensivamente estudados para adsorção fluoreto da água. Entretanto, eles não podem ser prontamente aplicados em grande escala devido às suas partículas ultrafinas, bem como aos problemas de regeneração causados por sua baixa estabilidade em pHs alcalinos.

Gao et al. (2014) estudaram a remoção de  $F^-$  utilizando um composto formado por Mg, Al e hidróxidos duplos lamelares (LDHs) imobilizados em nano flocos magnéticos de alginato. A taxa de adsorção de  $F^-$  aumentou rapidamente na fase inicial e, em seguida, passou a aumentar lentamente com o tempo de contato. O modelo de pseudo segunda-ordem apresentou melhor ajuste com os dados experimentais de adsorção ( $R^2 \geq 0,987$ ), com um valor de  $q_{e\text{ cal}} = 6.24$  mg  $g^{-1}$  para uma concentração inicial de  $F^-$  de 2,56 mg  $L^{-1}$  e pH = 5. Os dados de equilíbrio de adsorção se ajustaram mais satisfatoriamente ao modelo de Freundlich ( $R^2 \geq 0,981$ ), seguido pelos modelos de Langmuir e Temkin. Os processos de adsorção foram de natureza exotérmica. A dessorção de  $F^-$  foi realizada com  $NaNO_3$  a PH 5. No primeiro ciclo, 50% do  $F^-$  adsorvido pode ser extraído. A capacidade de adsorção diminuiu gradativamente após três ciclos de

adsorção-dessorção. Os autores argumentam que são necessários mais experimentos para encontrar as condições otimizadas de dessorção e também para testar a aplicação prática do adsorvente em reatores.

Cai et al., (2016) desenvolveram um adsorvente híbrido, impregnando Li/Al LDHs (hidróxidos duplos lamelares) no trocador aniônico comercial de poliestireno D201, o que resultou num adsorvente nanocristalino reutilizável chamado LALDH-201. Após a impregnação, a estabilidade química e mecânica do Li/Al LDHs foi significativamente melhorada, facilitando sua aplicação em uma ampla faixa de pH, variando de 3,5 a 12. O diâmetro médio dos poros e o volume dos poros do D201 diminuíram de 27,26 para 11,96 nm e de 0,092 para 0,066 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>, respectivamente. No entanto, a área de superfície BET quase dobrou, passando de 12,45 para 24,78 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Os autores atribuíram esse aumento da área superficial às nanopartículas de LDHs incorporada. Assim, apesar da ocorrência de bloqueio de poros, as nanopartículas de LDH contribuíram com mais área de superfície do nanocompósito resultante. O LALDH-201 exibiu uma capacidade e preferência muito maiores em relação à remoção de fluoreto da água, em comparação com a alumina ativada e o trocador aniônico comercial D201. Para um intervalo de pH de 4 a 8, uma massa de adsorvente de 0,5 g L<sup>-1</sup>, concentração inicial de fluoreto de 20 mg L<sup>-1</sup> e um tempo de contato de 24 h, a capacidade de adsorção média do LALDH-201 foi de aproximadamente 25 mg g<sup>-1</sup>, a do trocador D201 foi de aproximadamente 7 mg g<sup>-1</sup> e a da alumina ativa de aproximadamente 4 mg g<sup>-1</sup>. Uma rápida adsorção de fluoreto foi observada nos primeiros 50 min, com o equilíbrio sendo alcançado em 150 min. A adsorção de fluoreto seguiu o modelo de pseudo segunda-ordem ( $R^2 = 0,992$ ), com uma capacidade de adsorção de aproximadamente 32,5 mg g<sup>-1</sup> a uma temperatura de 25° C e pH de  $7,3 \pm 0,2$ . A capacidade máxima de adsorção foi calculada utilizando o modelo Sips, sendo obtido um valor de 62,5 mg g<sup>-1</sup>. A operação em leito fixo demonstrou ainda que o LALDH-201 é aplicável para remoção de fluoreto da água subterrânea contaminada, com capacidade muito maior do que o trocador de ânions D-201 e a alumina ativada. Foram realizados cinco ciclos contínuos da operação em leito fixo que demonstraram que o desempenho do LALDH-201 é estável e regenerativo. Assim, os autores concluíram que todos os resultados indicaram que o adsorvente híbrido LALDH-201 foi promissor na desfluoretação da água.

Zhang et al. (2016) sintetizaram um compósito adsorvente à base de hidróxidos duplos lamelares LDHs e óxido de alumínio (LDHs/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), fabricado a partir dos resíduos de papel utilizando uma metodologia de duas etapas. Na primeira etapa fibras de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram preparados empregando fibras de resíduos de papel (fibras de celulose) como moldes; e, na segunda etapa

lamelas de LDHs foram fabricados em arquitetura hierárquica com base no crescimento de cristais na superfície das fibras de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Os dados de equilíbrio se ajustaram bem com a isoterma de Langmuir ( $R^2 \geq 0,97$ ). A  $q_{\text{max}}$  calculada foi de  $46,49 \text{ mg g}^{-1}$ , para uma temperatura de  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ . O modelo de pseudo segunda-ordem apresentou melhor ajuste com os dados experimentais de adsorção ( $R^2 \geq 0,95$ ). Os valores de  $q_{\text{e cal}}$  foram 14,98; 23,77 e  $43,12 \text{ mg g}^{-1}$  para concentrações de  $\text{F}^-$  de 30; 45 e  $60 \text{ mg L}^{-1}$ , respectivamente. Os autores afirmam que o composto LDHs/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  preparado, e o método de fabricação desenvolvida, podem ser aplicados para à síntese de outros adsorventes compostos por LDHs para remoção de poluentes da água

Cai et al., (2018) sintetizaram adsorventes híbridos de Li/Al-LDHs (hidróxidos duplos lamelares) dopados com La, pelo chamado método tradicional e pelo método de coprecipitação, e testaram a suas eficiências na desfluoretação da água. A capacidade máxima de adsorção de fluoreto do Li/Al LDHs foi de  $35,4 \text{ mg g}^{-1}$ , o que segundo os autores é muito superior a capacidade encontrada para outros LDHs e também para outros adsorventes. O Li/Al LDHs dopado com La funcionou eficientemente em um pH bastante amplo, variando de 5 a 9. A remoção de fluoreto pelos Li/Al LDHs foi significativamente influenciada por outros ânions coexistentes, enquanto a intercalação de La enfraqueceu muito o efeito adverso. A adsorção de fluoreto pelo Li/Al LDHs dopado com La foi bem representada pelo modelo de pseudo segunda-ordem, com valores de  $R^2 = 0,999$  e capacidade de adsorção calculada de  $35,7 \text{ mg g}^{-1}$ , valor muito próximo da capacidade experimental que foi de  $35,4 \text{ mg g}^{-1}$ . A a isoterma de adsorção foi bem descrita pelo modelo de Freundlich ( $R^2 = 0,968$ ). Os espectros de FTIR e XPS mostraram que tanto o alumínio quanto o lantânio contribuíram para a adsorção de fluoreto. Os autores concluíram que o Li/Al LDH dopado com La é um adsorvente com grande potencial para a desfluoretação da água.

### 3.4.6 Nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono de paredes simples (NCPSs) e de paredes múltiplas (NCPMs) têm sido amplamente estudados nos últimos anos para a remoção de diversos poluentes da água e de águas residuárias (Dehghani et al., 2016). Eles são cada vez mais reconhecidos por suas capacidades de sorção, que resultam principalmente de seu tamanho extremamente pequeno, distribuição de poros uniforme e grande área de superfície específica. Também tem sido mostrado que a sua porosidade e funcionalidade bem definidas os tornam superiores a outros adsorventes, como o carbono ativado (Ansari et al., 2011).

Ansari et al. (2011) testaram a eficiência de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NCPMs), na desfluoretação da água utilizando soluções sintéticas de água e também água potável de diferentes regiões o Irã. Os ensaios foram realizados em modos de operação contínuo e por batelada, ambos em condições de laboratório. Os resultados mostraram que a remoção foi altamente dependente do pH das soluções, do tipo de adsorvente e do tempo de contato, sendo desprezível o efeito da força iônica e o causado pela presença de co-ânions. A remoção de  $F^-$  pelos NCPMs atingiu 19% após 1 min e aumentou para mais de 90% após 6 minutos. Em comparação, a sorção do carbono ativado foi constante, e de aproximadamente 8,6%. O equilíbrio foi atingindo após 18 min, com uma sorção máxima de 93,5%. Em comparação com o tempo de equilíbrio relatado na literatura, isto representa uma redução de 50 a 70%. Os dados de equilíbrio de sorção se ajustaram bem a isoterma de Freundlich ( $R^2 = 0,996$ ), o que indica que o  $F^-$  tende a ser adsorvido sobre as múltiplas camadas dos NCPMs. Experimentos usando água potável da cidade de Kohbanan, que contém a maior concentração de  $F^-$  entre as amostras estudadas, mostraram que os NCPMs foram capazes de remover mais de 85% do  $F^-$ , e em todos os casos os NCPMs foram capazes de remover mais de 70% do fluoreto. Os autores concluíram que o desempenho dos NCPMs é excelente, pois podem remover  $F^-$  mesmo em baixas concentrações, isto é, menores que  $2 \text{ mg L}^{-1}$ . Isso é resultado principalmente do seu tamanho extremamente pequeno, porosidade bem definida e grande área de superfície específica. Em vista disso os autores concluem que os NCPMs são mais eficientes do que outros adsorventes como o carbono ativado. Assim, podem ser utilizados rotineiramente para remover  $F^-$  da água potável.

Dehghani et al. (2016) estudaram a remoção de  $F^-$  por adsorção usando nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NCPMs) e de paredes simples (NCPSs). Para determinar o tempo de equilíbrio e estudar a cinética do processo foram utilizadas duas amostras diferentes, com concentrações iniciais de  $F^-$  de 1 e  $4 \text{ mg L}^{-1}$ , a pH 5. A eficiência de remoção de  $F^-$  é rápida no início, atingindo o estado de equilíbrio após 30 min. Isto provavelmente se deve à abundante disponibilidade de sítios de ligação ativos na superfície do adsorvente, os quais são gradualmente ocupados com o tempo. Por conseguinte, a taxa de adsorção torna-se constante devido ao menor número de sítios ativos na superfície do adsorvente. A eficiência de remoção também diminuiu com o aumento da concentração de  $F^-$ . Para determinar o pH ótimo para a máxima remoção de  $F^-$  foi utilizada uma concentração inicial de  $1 \text{ mg L}^{-1}$ , para valores de pH 5, 7 e 9, sendo mantidas constantes a temperatura ( $24 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e a dose de adsorvente ( $0,5 \text{ g L}^{-1}$ ). Os resultados dos estudos das isotermas mostrou que os dados de equilíbrio, para ambos os adsorventes, se ajustaram bem o modelo de Freundlich, com valores de  $R^2$  de 0,980 e 0,993,



para os NCPMs e NCPSs, respectivamente. A  $q_{\max}$  calculada para os NCPMs e os NCPSs pelo modelo de Langmuir foi de,  $2.83 \text{ mg g}^{-1}$  e  $2.4 \text{ mg g}^{-1}$ , respectivamente. A adsorção de  $\text{F}^-$  pelos nanotubos depende principalmente dos parâmetros área de superfície específica e a distribuição do tamanho dos poros. Apesar dos NCPSs possuírem uma área de superfície consideravelmente maior, eles tem uma capacidade de adsorção de  $\text{F}^-$  máxima ligeiramente inferior, provavelmente isso se deve ao menor diâmetro dos poros. Além disso, o maior valor teórico da capacidade de adsorção dos NCPMs provavelmente se deve a sua maior porosidade. Os estudos cinéticos realizados demonstraram que os dados experimentais, para ambos os adsorventes, se ajustaram bem ao modelo cinético de pseudo segunda-ordem ( $R^2 \geq 0,99$  para ambos). Para uma concentração inicial de  $\text{F}^-$  de  $1 \text{ mg L}^{-1}$  e uma  $q_{e \text{ exp}}$  de  $0,23$  e  $0,27 \text{ mg g}^{-1}$  o valor da  $q_{e \text{ cal}}$  foi de  $0,220 \text{ mg g}^{-1}$  e  $0,27 \text{ mg g}^{-1}$ , para os NCPMs e os NCPSs, respectivamente. Além disso, duas equações com base em regressão múltipla foram derivadas para modelar a remoção de  $\text{F}^-$  pelos nanotubos. O estudo demonstrou que as equações polinomiais descreveram satisfatoriamente o comportamento do processo de desfluoretação para ambos, sendo para os NCPMs o  $R^2 = 0,913$  e para os NCPS o  $R^2 = 0,941$ .

### 3.4.7 Estruturas metal-orgânica

Os problemas dos adsorventes tradicionais são que embora eles possuam uma carga positiva, a área de superfície é baixa, daí o material saturasse em pouco tempo. Para lidar com este problema, tem-se procurado por materiais que tenham ambas características, elevada área de superfície e carga adequada, de modo que a sua capacidade de adsorção de  $\text{F}^-$  seja alta. As estruturas metal-orgânicas (MOFs), representam uma nova classe de adsorventes que têm sido utilizados em várias aplicações de adsorção e tem mostrado potencial promissor para esse propósito (KARMAKAR et al., 2016; LIN; LIU; CHEN, 2016).

Karmakar et al. (2016) estudaram o potencial de uma estrutura metal-orgânica denominada fumarato de alumínio (AlFu MOF) para a remoção de  $\text{F}^-$  de águas subterrâneas. Para uma concentração de alimentação de  $30 \text{ mg L}^{-1}$  e pH 7, são suficientes  $0,75 \text{ g L}^{-1}$  de adsorvente para atingir 100% de eficiência de remoção. Os dados de equilíbrio de adsorção se ajustaram mais satisfatoriamente ao modelo de isoterma de Freundlich ( $R^2 \geq 0,97$ ) do que ao modelo de Langmuir ( $R^2 \geq 0,92$ ). A  $q_{\max}$  calculada para o AlFu MOF foi de  $600 \text{ mg g}^{-1}$  a  $20^\circ\text{C}$ . Com o aumento da temperatura, a adsorção máxima diminui gradualmente, o que sugere, segundo os autores, que o processo é de natureza exotérmica. No estudo cinético foi observado que embora o equilíbrio seja atingido após 24 horas de operação, a adsorção é rápida na fase

inicial e segue uma cinética de pseudo segunda-ordem, como um  $R^2 = 1$ . O valor da  $q_{e \text{ calc}}$  (39,6  $\text{mg g}^{-1}$ ) ficou muito próximo do valor da  $q_{e \text{ exp}}$  (39,5  $\text{mg g}^{-1}$ ). Os autores encerram concluído que o AlFu MOF tem potencial e pode ser utilizado para a remoção de  $\text{F}^-$  de águas subterrâneas.

Lin, Liu e Chen (2016) sintetizaram um adsorvente composto por uma estrutura metal-orgânica à base de zircônio ligada a um grupo amina, denominado o UiO-66-NH<sub>2</sub>, e estudaram o mecanismo de adsorção de  $\text{F}^-$ . Mais de 90% da capacidade de adsorção foi atingida em 20 min a temperatura de 20 °C, sendo alcançado o equilíbrio em 30 min. A presença de íons cloreto/brometo não altera a capacidade de adsorção, entretanto, ela é ligeiramente afetada pela presença de surfactantes iônicos. O modelo cinético de pseudo segunda-ordem explicou melhor o comportamento dos dados experimentais, com todos os valores de  $R^2$  excedendo 0,980, para diferentes temperaturas. Os valores obtidos para a capacidade de adsorção calculada ( $q_{e \text{ cal}} = 22,88; 15,45$  e  $11,06 \text{ mg g}^{-1}$ , para temperaturas de 20, 40 e 60 °C, respectivamente), foram muito próximos dos valores experimentais ( $q_{e \text{ exp}} = 22,82; 15, 60;$  e  $11,55 \text{ mg g}^{-1}$ , para as mesmas temperaturas). A capacidade máxima de adsorção obtida experimentalmente foi de  $55 \text{ mg g}^{-1}$  a 20 °C. No entanto, ela reduz para  $45 \text{ mg g}^{-1}$  e  $34 \text{ mg g}^{-1}$ , a temperaturas de 40 e 60 °C, respectivamente. Esta tendência está de acordo com o resultado dos dados cinéticos e mostra o efeito negativo das temperaturas mais elevadas sobre as isotermas de adsorção. Os dados de equilíbrio de adsorção se ajustaram satisfatoriamente aos modelos de isotermas de Langmuir ( $R^2 \geq 0,984$ ), Freundlich ( $R^2 \geq 0,951$ ) e Temkin ( $R^2 \geq 0,982$ ). A  $q_{\text{max}}$  prevista para o UIO-66-NH<sub>2</sub> foi de  $58,82 \text{ mg g}^{-1}$  a 20 °C, reduzindo para  $52,63 \text{ mg g}^{-1}$  e  $41,66 \text{ mg g}^{-1}$  a 40 e 60 °C, respectivamente. A entalpia do processo indica que a adsorção de  $\text{F}^-$  pelo UiO-66-NH<sub>2</sub> pode ser classificada como adsorção física, envolvendo uma forte interação entre o  $\text{F}^-$  e o local do metal. Segundo os autores, os resultados encontrados fornecem informações importantes e detalhadas para uma maior otimização do processo de adsorção de  $\text{F}^-$  usando MOFs à base de zircônio.

### 3.4.8 Hidroxiapatita

Outros compostos que também possuem capacidade de adsorção elevada para o  $\text{F}^-$  são o fosfato de cálcio, a hidroxiapatita (HAP) e a nano-hidroxiapatita (n-HAP) (GOGOI et al., 2015). A hidroxiapatita que é principal constituinte dos ossos e dos dentes e também é um bom adsorvente para a remoção de  $\text{F}^-$  por causa do seu baixo custo, não apresentar toxicidade e boa disponibilidade (CHEN et al., 2016).

Chen et al. (2016) desenvolveram um adsorvente composto de microesferas ocas de hidroxiapatita dopada com sulfato (SHAP), para a remoção de  $F^-$  de água. A capacidade de adsorção da HAP era de  $14,3 \text{ mg g}^{-1}$  e a da SHAP de  $28,3 \text{ mg g}^{-1}$ , para uma concentração inicial de  $F^-$  de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  e pH neutro. Segundo os autores esse valor é mais elevado do que o encontrado em outros estudos relacionados com HAP anteriormente relatados. O processo de equilíbrio de adsorção foi melhor descrito pelo modelo de Freundlich, com valores de  $R^2$  de 0,984 para a HAP e  $\geq 0,989$  para a SHPA, respectivamente. A  $q_{\text{max}}$  calculada para a SHPA utilizando o modelo de Langmuir ( $R^2 = 0,903$ ) foi de  $31,6 \text{ mg g}^{-1}$  para uma temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . A cinética da remoção de  $F^-$  da HAP e SHAP foi analisada para uma concentração inicial de  $F^-$  de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , sob condições neutras. Após 30 min, a HAP e a SHAP alcançaram 83% e 86% do equilíbrio de adsorção, respectivamente. Após 2 h a adsorção de equilíbrio foi atingida para ambos os adsorventes. O modelo de pseudo segunda-ordem apresentou melhor ajuste com os dados experimentais, sendo obtidos valores de  $q_{e \text{ cal}}$  de  $4,13 \text{ mg g}^{-1}$  e  $7,4 \text{ mg g}^{-1}$  para a HAP e SHAP, respectivamente. O estudo dos mecanismos de adsorção indicou que a eficiência da remoção de  $F^-$  da HAP aumentou após a dopagem com sulfato devido ao efeito conjunto de grupos hidroxila e sulfato presentes na superfície da HAP, que foram todos envolvidos na adsorção de  $F^-$ . Segundo os autores, o processo de a adsorção de  $F^-$  pela HAP e SHAP foi endotérmico.

He et al. (2016) preparam um adsorvente composto por nanofios ultralongos de HPA para a remoção de  $F^-$  de águas contaminadas. O modelo de pseudo segunda-ordem apresentou melhor ajuste com os dados experimentais de adsorção ( $R^2 \geq 0,99$ ). Foram obtidos valores de  $q_{e \text{ cal}}$  de  $3,10 \text{ mg g}^{-1}$  e  $6,46 \text{ mg g}^{-1}$ , para concentração inicial de  $5 \text{ mg L}^{-1}$  e  $10 \text{ mg L}^{-1}$  e  $q_{e \text{ exp}}$  de  $2,98 \text{ mg g}^{-1}$  e  $6,28 \text{ mg g}^{-1}$ , respectivamente. Os dados de equilíbrio de adsorção foram bem descritos pelo modelo de Freundlich ( $R^2 \geq 0,994$ ). A  $q_{\text{max}}$  obtida nos experimentos foi de  $25,46 \text{ mg g}^{-1}$ , para uma temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . A  $q_{\text{max}}$  calculada pelo modelo de Langmuir ( $R^2 = 0,913$ ) foi de  $27,03 \text{ mg g}^{-1}$ . A análise dos parâmetros termodinâmicos sugere que a adsorção de  $F^-$  foi um processo endotérmico e espontâneo. Os experimentos de filtração revelaram que a capacidade de remoção depende da espessura da membrana, da vazão e da concentração inicial de  $F^-$ . A membrana preparada pode remover  $F^-$  de forma eficiente e continua através da filtração, com um máximo de remoção de 98%. A quantidade de água filtrada chegou a 350; 192; e  $64 \text{ L.m}^2$ , quando as concentrações de  $F^-$  eram de 4 ppm 5 ppm e 8 ppm, respectivamente, utilizando uma membrana de HAP com apenas  $150 \text{ }\mu\text{m}$  de espessura. Os nanofios ultralongos de HPA sintetizados demonstraram ser adsorventes muito eficientes e biocompatíveis para a remoção de  $F^-$  da água contaminada.

### 3.4.9 Dióxido de titânio

Babaeivelni e Khodadoust (2013) estudaram o efeito do pH, da força iônica e dos íons coexistentes na adsorção de fluoreto com pó de dióxido de titânio cristalino ( $\text{TiO}_2$ ). O adsorvente é composto principalmente de anatase, apresentando uma área de superfície específica de  $56 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Adsorção de fluoreto aumentou com a redução do pH da solução. A adsorção máxima ocorreu dentro na faixa de pH de 2 a 5, enquanto aproximadamente 75% da adsorção máxima foi obtida na faixa de pH de 7 a 8, que é o pH das águas naturais. A adsorção apresentou um rápido declínio acima de pH 9. Os dados de  $\text{pHpzc}$  também indicaram que a adsorção de fluoreto na superfície do  $\text{TiO}_2$  é favorecida pela acidez. Os dados de adsorção foram melhor ajustados à isoterma de Langmuir, indicando um processo de adsorção em monocamada na superfície do  $\text{TiO}_2$ . O experimento de cinética mostrou que a adsorção de fluoreto foi rápida, e o tempo para atingir o equilíbrio foi de 3 h.

A cinética de adsorção foi melhor explicada pelo modelo de pseudo segunda-ordem ( $R^2 = 0,9998$ ). Para uma massa de adsorvente de  $25 \text{ g L}^{-1}$  e pH de 7,5, a capacidade de adsorção calculada no equilíbrio foi de  $0,1563 \text{ mg g}^{-1}$ , que é muito próximo do valor experimental que foi de  $0,1530 \text{ mg g}^{-1}$ . Dados de isoterma de adsorção seguiram a equação de Langmuir ( $R^2 = 0,980$ ), indicando adsorção favorável de fluoreto sobre  $\text{TiO}_2$ , e o valor da capacidade máxima de adsorção calculada foi de  $0,270 \text{ mg g}^{-1}$ . Experimentos sobre a influência de outros íons existentes na água mostraram que o adsorvente apresentou seletividade para íons fluoreto na presença de íons de bicarbonato, sulfato e cálcio coexistentes. Concentrações mais elevadas de bicarbonato aumentaram o pH da solução, o que favoreceu a redução da adsorção de fluoreto na superfície do  $\text{TiO}_2$  em pH mais alto. Os autores concluíram que, no geral, o pH da solução foi o principal fator que controlou a adsorção de fluoreto pelo  $\text{TiO}_2$ . Os autores testaram a regeneração adicionando a massa de 1 de adsorvente à solução uma solução aquosa de  $5 \text{ mg L}^{-1}$  de fluoreto. A captação percentual de fluoreto pelo  $\text{TiO}_2$  para cada ciclo de adsorção foi de 75%, 40% e 30% para o primeiro, segundo e terceiro ciclos, respectivamente. Segundo os autores os resultados indicam que a reutilização do adsorvente do primeiro ciclo de adsorção e em dois ciclos consecutivos adicionais foi favorável à remoção de quantidades adicionais substanciais de fluoreto da solução. Após adsorção, o adsorvente foi regenerado usando soluções de NaOH 0,01 e 0,1 N.

Li et al. (2018) desenvolveram um método de adsorção eletricamente melhorada para remoção de fluoreto utilizando elétrodos de carvão ativado carregados com  $\text{Ti}(\text{OH})_4$ . O dióxido de titânio hidratado foi carregado em corrente alternada para preparar um eletrodo composto

para eletrossorção com alta seletividade para o  $F^-$ . Os autores explicitam que o método tem as vantagens de apresentar alta seletividade e alta capacidade de adsorção de  $F^-$ . A capacidade de adsorção de  $F^-$  do  $Ti(OH)_4$  para fluoreto no eletrodo de carbono ativado carregado com  $Ti(OH)_4$  atingiu  $115,2 \text{ mg g}^{-1}$  quando uma voltagem de  $+1,2 \text{ V}$  foi aplicada ao eletrodo. O eletrodo foi regenerado de maneira fácil e limpa, num curto espaço de tempo e a capacidade de adsorção não diminuiu após múltiplos ciclos de adsorção e regeneração. Segundo os autores foi alcançada uma excelente seletividade na adsorção para o fluoreto, com o método de adsorção eletricamente aprimorado apresentando potencial para remoção de  $F^-$ .

#### 3.4.10 Magnésio e Cério

Jin et al. (2016) sintetizaram nanoplacas porosas de  $MgO$  e as estudaram para a adsorção de fluoreto. A taxa de remoção foi muito rápida, e a cinética de adsorção foi melhor ajustada em um modelo de pseudo segunda-ordem. Para uma concentração inicial de fluoreto de  $20 \text{ mg L}^{-1}$ , massa de adsorvente de  $1 \text{ g L}^{-1}$  e  $pH = 7,0$  a capacidade de adsorção calculada no equilíbrio foi  $19,85 \text{ mg g}^{-1}$  (após 180 min). A isoterma de adsorção pode ser bem ajustada no modelo de Freundlich ( $R^2 = 0,993$ ), com a capacidade de adsorção sendo superior a  $185,5 \text{ mg g}^{-1}$  a  $pH 7$ . Além disso, os autores demonstram ainda que as nanoplacas porosas de  $MgO$  podem remover eficientemente o fluoreto da água em uma ampla faixa de  $pH$ , variando de 2-10, o que eles argumentam ser favorável para aplicação prática do adsorvente. Os resultados indicaram ainda que a presença de ânions coexistentes como o carbonato, o bicarbonato e fosfato pode influenciar o desempenho de adsorção de fluoreto. As nanoplacas demonstraram ser bastante estáveis, com menos de 0,18% do adsorvente sendo dissolvido durante os experimentos de adsorção. Assim, os autores concluíram que os resultados indicaram que as nanoplacas porosas de  $MgO$  preparadas podem ser usadas como um potencial e adequado candidato para remoção de fluoreto.

Kang, Yu e Ge (2017) prepararam três diferentes morfologias de óxido de cério -  $CeO_2$  (nanocubos, octaedros e nanobastões), e testaram seus desempenhos na adsorção de fluoreto. Os resultados da caracterização mostraram que os três materiais apresentaram diferentes propriedades físicas e químicas, o que resultou em grande diferença no mecanismo de remoção do  $F^-$  e, conseqüentemente, apresentaram diferentes desempenhos de adsorção. O modelo de adsorção de Langmuir foi usado para calcular a capacidade máxima de adsorção. Os dados de adsorção se ajustaram bem com o modelo, obtendo-se elevados valores de  $R^2 (> 0,99)$ . Isso indicou que o  $F^-$  foi adsorvido na superfície dos adsorventes de  $CeO_2$  na forma de uma cobertura

em monocamada. As capacidades teóricas de adsorção para os nanobastões, octaedros e nanocubos foram 71,5; 28,3 e 7,0 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente, que são, segundo os autores, notavelmente superiores aos valores reportados na maioria das literaturas. O modelo de pseudo segunda-ordem foi utilizado para descrever o processo de cinética de adsorção de F<sup>-</sup>. A taxa de adsorção é rápida, e os dados combinam bem com o modelo, apresentando um valor de coeficiente R<sup>2</sup> de 0,9994. Isso indica que o mecanismo de adsorção depende do adsorvato e do adsorvente, e o fator limitante da taxa de adsorção é a quimiossorção, envolvendo forças de valência através do compartilhamento ou troca de elétrons. Além disso, os autores esclarecem que os dados teóricos concordam bem com os dados experimentais.

### 3.4.11 Materiais argilosos

Segundo Mobarak et al. (2018), devido à disponibilidade abundante, à não toxicidade, à alta estabilidade e ao baixo custo dos materiais argilosos, podem ser aplicados na remoção de diferentes contaminantes da água. Os autores propuseram um novo produto para adsorção de fluoreto de soluções através do tratamento de uma argila rica em matéria orgânica com solução de surfactante catiônico/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A argila natural foi modificada utilizando brometo de dodeciltrimetilamônio e uma combinação de peróxido de hidrogênio com brometo de odeciltrimetilamônio. A estratégia de tratamento com argila natural modificada proporcionou a maior eficiência de remoção de F<sup>-</sup> em comparação aos demais adsorventes, em pH 2,0. A remoção de F<sup>-</sup> foi rápida, com o equilíbrio sendo alcançado após 60 min de tempo de contato. Na presença de fosfato, sulfato e cloreto como ânions competitivos, a adsorção de F<sup>-</sup> foi levemente reduzida. Formas lineares e não-lineares dos modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich foram usadas para ajustar os dados de adsorção de fluoreto. Com o modelo de Langmuir foi obtida uma capacidade máxima de adsorção de 53,66 mg g<sup>-1</sup>, e o modelo descreveu bem os dados experimentais a 25 ° C. O modelo de pseudo segunda-ordem, com um coeficiente R<sup>2</sup> = 0,999, ajustou-se bem aos dados cinéticos, indicando que o processo de quimiossorção pode ser determinante para a taxa de adsorção. Com base em parâmetros termodinâmicos, o processo de captação de F<sup>-</sup> foi de natureza espontânea e endotérmica. Os autores encerram concluindo que o processo para a síntese do adsorvente à base de argilas é eficiente e pode ser usado, produzindo um produto limpo e de baixo custo para a purificação de soluções contendo F<sup>-</sup>.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste tópico é apresentada uma caracterização geral do ponto de captação das amostras de água subterrânea contaminada com fluoreto, uma descrição da estrutura física que foi utilizada para realização do estudo, materiais adsorventes, do processo de modificação e das condições experimentais utilizadas nos ensaios preliminares de remoção. Além disso, será apresentada uma proposta de um processo de síntese de adsorvente para remoção de fluoreto, bem como as condições experimentais utilizadas nos novos ensaios de remoção. A descrição do procedimento de determinação do ponto de carga zero, caracterização dos adsorventes, determinação das melhores condições do processo de adsorção, e dos experimentos de cinética e isotermas de adsorção, avaliação do adsorvente para água subterrânea e os experimentos de dessorção.

### 4.1 ESTRUTURA FÍSICA E ENSAIOS PRELIMINARES DE ADSORÇÃO DE FLUORETO

#### 4.1.1 Estrutura física

Toda a parte experimental relacionada com os ensaios preliminares, bem como uma parcela considerável das atividades posteriores foram desenvolvidas no Laboratório de Engenharia do Meio Ambiente (LEMA), localizado no Prédio 10 do Campus Sede da Universidade Federal de Santa Maria. O LEMA é um órgão suplementar Setorial do Centro de Tecnologia - CT/UFSM. O LEMA atende as atividades de ensino nas disciplinas de graduação e pós-graduação na área de Saneamento e está equipado para a realização das principais análises físico-químicas e bacteriológicas, além de um equipamento de cromatografia líquida de alta eficiência.

A segunda parte do trabalho, principalmente no que se refere a síntese dos adsorventes e ensaios de cinética de adsorção foram realizados no Laboratório de Tecnologia de Materiais, pertencente ao Departamento de Engenharia Química (DEQ/UFSM), localizado no Centro de Tecnologia Prédio, 9B. O laboratório atende alunos de graduação e pós-graduação na área de síntese de matérias. Dispõem de equipamentos como agitadores magnético e orbital, estufa, capela de exaustão, forno-mufla, moinho de bolas, pHmêtro, balança analítica, bomba a vácuo, banho ultrassônico e centrífuga.

As etapa de caracterização dos adsorventes, que envolveram as análises de espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia dispersiva de raios X (EDX), difração de raios X e determinação da área de superfície específica, foram realizadas no Laboratório de Processos Ambientais (LAPAM/ UFSM), que pertence ao Departamento de Engenharia Química (DEQ/UFSM).

#### 4.1.2 Definição do ponto de captação de água subterrânea

A área de estudo situa-se na região da quarta colônia de imigração italiana do Estado do Rio Grande do Sul. A quarta colônia está localizada na Mesorregião do Centro Ocidental Rio-grandense, nas microrregiões de Restinga Seca e Santiago (apenas o município de Pinhal Grande). Surgiu no ano de 1877 e foi chamada inicialmente de Città Nuova, depois Città Bianca e mais tarde de Silveira Martins. No desmembramento da Colônia Silveira Martins, originou-se os atuais municípios de Silveira Martins, São João do Polêsine, Dona Francisca, Faxinal do Soturno, Ivorá, Nova Palma e Pinhal Grande (Figura 3). A quarta colônia engloba ainda partes dos municípios de Agudo e Restinga Seca (IBGE, 2013; MANFIO, 2012; PEGORARO, 2013).

Figura 3 – Municípios da quarta colônia de imigração italiana do Rio Grande do Sul





Marimon (2006) e Silva, Flores, Bertazzo (2000) relatam que no Estado do Rio Grande do Sul foram encontradas concentração de  $F^-$  acima do Valor Máximo Permitido (VMP), com teores de até 11- 11,5  $mg L^{-1}$ , na depressão central do Estado, em rochas sedimentares do Aquífero Guarani. Além disso, apresentam alguns resultados obtidos de estudos realizados no Laboratório de Química Ambiental – LAQUIA, da Universidade Federal de Santa Maria, apontando que foram encontrados valores acima do VMP em Restinga Seca (5,0  $mg L^{-1}$ ), nos Distritos de São Rafael (4,4  $mg L^{-1}$ ), Três Vendas (4,9  $mg L^{-1}$ ) e em Faxinal do Soturno (1,4  $mg L^{-1}$ ).

Ressalta-se que esta pesquisa de doutorado faz parte do projeto de pesquisa intitulado “Remoção de íons fluoreto da água subterrânea”, fruto de uma parceria entre a Universidade Federal de Santa Maria e a Companhia Riograndense de Saneamento (CORSAN), sob a coordenação do Prof. Dr. Elvis Carissimi. O projeto visa o desenvolvimento de estudos de desfluoretação de águas subterrâneas. Assim sendo, foi definido juntamente com o corpo profissional da CORSAN um ponto de amostragem, que consiste de um poço localizado na cidade de Faxinal do Soturno, no Estado do Rio Grande do Sul.

#### **4.1.3 Ensaios preliminares de adsorção de fluoreto**

Durante os anos de 2016 e 2017 foram realizados ensaios preliminares para obtenção dos adsorventes mais promissores para a remoção de fluoreto. Assim, foram utilizadas a alumina ativada comercial, o carvão ativado comercial, nanotubos de carbono, materiais adsorventes alternativos, como o resíduo de mineração do carvão mineral, a goiabeira, a pimenteira, a spirulina, a quitina, o bagaço de uva e o alho liofilizado. Assim, no total foram testados 30 adsorventes, incluindo nesse valor as modificações efetuadas nos materiais, que são descritas no próximo tópico.

Como a alumina ativada comercial foi utilizada em toda a pesquisa, serão apresentadas algumas das suas características físico-químicas. Ela foi adquirida da empresa CELTABRASIL na forma de doação, apresentando um teor de  $SiO_2 \leq 0,5\%$ ; um teor de  $Fe_2O_3 \leq 0,05\%$ ; um teor de  $Na_2O \leq 0,45\%$ ; granulometria: 1,0-1,6 mm; densidade aparente  $\leq 0,75 g mL^{-1}$ ; superfície específica: 280-360  $m^2 g^{-1}$  e porosidade  $\geq 0,40 mL g^{-1}$ , segundo ficha técnica disponibilizada pelo fabricante (ANEXO A).

Dentre os materiais adsorventes utilizados, a spirulina, a quitina, o bagaço de uva, o alho liofilizado e os dois tipos de nanotubos de carbono (CNT-OH e CNT-COOH), foram testados para a adsorção de fluoreto sem nenhum tipo de tratamento físico-químico. A alumina ativada,

o carvão ativado, o resíduo de mineração do carvão mineral, a goiabeira e a pimenteira, bem como as suas modificações, foram macerados até que fosse possível a passagem pela peneira de 115 MESH (0,125 mm) para uniformizar a granulometria. Assim, o tamanho das partículas variou de 0,63 a 0,125 mm. O procedimento de maceração e peneiramento foi realizado com o objetivo de padronizar o tamanho de partícula dos adsorventes, ao mesmo tempo que melhorara sua capacidade de adsorção, como demonstrado por Craig et al. (2015) que testaram a laterita nativa e a bauxita como potenciais adsorventes para a remoção de fluoreto da água potável em Gana e realizaram uma comparação dos adsorventes propostos com a alumina ativada (AA), e posteriormente por Craig, Stillings e Decker (2017) que avaliaram as mudanças na capacidade de adsorção da alumina ativada, sob condições variadas de acidez da superfície, período de hidratação e intervalo de tamanho de partículas.

Após o processo de maceramento e peneiramento, estas matérias foram testados nessa condição inicial (sem tratamento químico) para a adsorção de fluoreto. Entretanto, parte das amostras foram submetidas a um processo de modificação química utilizando uma adaptação da metodologia de Zanella (2012). Para isso foram preparados 1000 mL de soluções 2000 mg L<sup>-1</sup> de cloreto de zinco anidro (ZnCl<sub>2</sub>), cloreto de cálcio dihidratado (CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O), sulfato de cobre (II) pentahidratado (CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O), de sulfato de ferro (II) heptahidratado (FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O) e de sulfato de alumínio (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(14-18)·H<sub>2</sub>O). Em balança analítica foram pesados 2 gramas de cada sal, colocados em béqueres e dissolvidos em água destilada. Após a completa dissolução dos sais, o conteúdo foi transferido para balões volumétricos de 1000 mL, sendo os volumes completados com água destilada. Em seguida pesou-se 10 gramas dos materiais adsorventes que foram misturados, sob agitação em agitador magnético, com as soluções 2000 mg L<sup>-1</sup> preparadas anteriormente durante um período de 1 hora. Após este procedimento a solução foi filtrada e os materiais adsorventes que ficaram retidos no filtro foram submetidos a secagem por 24 horas em temperatura ambiente.

#### **4.1.4 Preparo das soluções padrão de fluoreto**

Todas as soluções padrão de fluoreto foram preparadas a partir do sal Fluoreto de sódio (NaF). O NaF foi previamente seco em estufa a 105 °C por 8 horas, seguindo o procedimento adotado por Katsuóka (1996). Para o preparo da solução padrão 100 mg L<sup>-1</sup> F<sup>-</sup>, pesou-se 0,2210 gramas do sal em um béquer. Em seguida, todo o sal foi dissolvido em água destilada e transferido para um balão volumétrico de 1000 mL, sendo o volume completado com água destilada. A solução padrão preparada foi armazenada em frasco de polietileno, sob

refrigeração, a 4 °C. As soluções 5 mg L<sup>-1</sup> F<sup>-</sup> foram preparadas diariamente, diluindo-se 50 mL da solução padrão 100 mg L<sup>-1</sup> em balões volumétricos de 1000 mL, que tinham o seu volume completado com água destilada. Logo em seguida as soluções eram transferidas para frascos de polietileno.

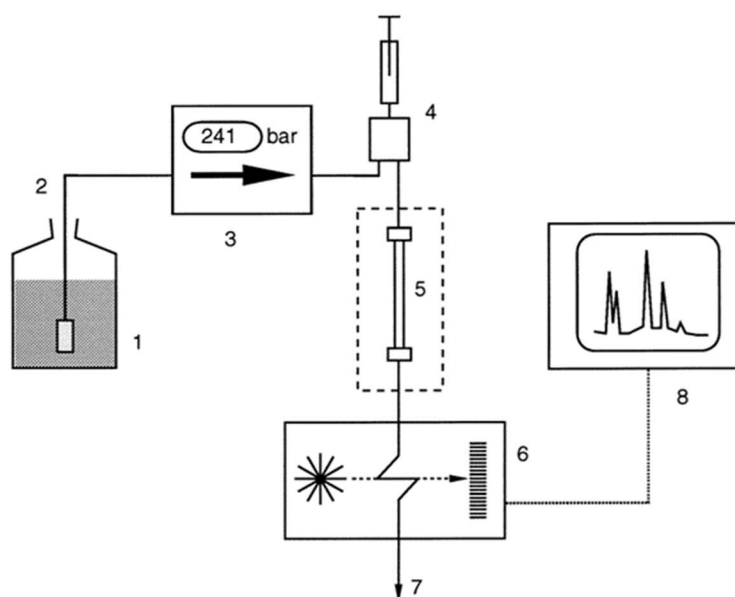
#### **4.1.5 Condições experimentais dos ensaios preliminares**

O objetivo dos ensaios preliminares foi testar o potencial de diversos materiais para a adsorção de fluoreto. Tomando como referência as concentrações dos materiais adsorventes utilizadas nos trabalhos pesquisados na revisão de literatura, optou-se por adicionar uma massa padronizada de 5 g L<sup>-1</sup> de adsorvente em cada frasco. Assim, 0,25 gramas de cada um dos adsorventes foram pesados e transferidos para erlenmeyers de polietileno de 100 mL. Posteriormente alíquotas de 50 mL da solução 5 mg L<sup>-1</sup> de fluoreto eram pipetadas em cada frasco. O pH inicial dessas soluções variou de 5,2-6,0. Em seguida, os frascos eram colocados sob agitação de aproximadamente 100 rpm, durante 60 minutos a temperatura ambiente. Após o término da agitação, as amostras eram filtradas com filtros de seringa de membrana de nylon de diâmetro do filtro 13 mm, e diâmetro do poro 0,22 µm, pré-limpo, de cor verde e armazenadas em recipientes de plástico até a determinação da concentração residual de fluoreto, que foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência.

#### **4.1.6 Determinação da concentração íons fluoreto**

A determinação da concentração de íons fluoreto foi um dos maiores desafios encontrados nesta pesquisa, e foi satisfeita com a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência. A Figura 4 apresenta o diagrama esquemático de uma unidade de HPLC (ou CLAE).

Figura 4 – Diagrama esquemático de uma unidade de HPLC



Fonte: Meyer (2004).

Em que (1) é o reservatório da fase móvel; (2) é a linha de transferência com um equipamento desgaseificador; (3) é uma bomba (4) é o injetor de amostra; (5) é o compartimento da coluna de separação (com termostato); (6) é um detector; (7) é a saída do líquido efluente e (8) é o equipamento de aquisição de dados. Quando a aquisição de dados é feita por um computador, ele também pode ser utilizado para o controle do sistema e processamento dos dados.

A determinação da concentração ( $\text{mg L}^{-1}$ ) de íons fluoreto, assim como de íons cloreto, nitrato, nitrito, sulfato foi possível através do equipamento suíço 930 Compact IC Flex da Metrohm (Figura 5), com detector de condutividade, supressão química e supressão de  $\text{CO}_2$  pertencente ao Laboratório de Engenharia do Meio Ambiente (LEMA). A Figura 5 apresenta o cromatógrafo utilizado na determinação da concentração de fluoreto.

Figura 5 – Cromatógrafo 930 Compact IC Flex da Metrohm utilizado na determinação da concentração de íons fluoreto



Fonte: Construção do autor.

Para separação dos compostos, utilizou-se a coluna de troca iônica Metrosep A supp 5-150/4.0 e a pré-coluna Metrosep A supp 5 Guard, ambas com grupos amônio quaternário suportados em álcool polivinílico, e precisão de microgramas por litro ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ). A vazão da bomba que impulsiona a fase móvel foi ajustada para vazão de  $0,700 \text{ mL min}^{-1}$ , com temperatura de  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ , concentração de eluente (fase móvel) de  $3,2 \text{ mmol L}^{-1}$  de carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  99,95-100,5% Sigma Aldrich) e  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  de bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$  99,8-100,3% Sigma Aldrich) com 20,0% de acetona ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  grau UV/HPLC) para espectroscopia, e ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 96,0% como supressor químico. Os padrões dos ânions foram preparados a partir de uma solução padrão multiânions (Brometo, Cloreto, Nitrato, Sulfato, Fluoreto e Fosfato)  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  da SpecSol. A água utilizada foi ultrapura de tipo I, com resistência maior que  $18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$  à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  e Carbono Orgânico total menor que  $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  (METROHM, 2018).

## 4.2 SÍNTESE ASSISTIDA POR ULTRASSOM DO ADSORVENTE

Um processo de modificação da Alumina Ativada via síntese assistida por ultrassom foi proposto para aplicação na remoção de fluoreto por adsorção. Assim foram utilizados o cloreto de zinco anidro ( $\text{ZnCl}_2$ ), o cloreto de cálcio dihidratado ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), nitrato de ferro III (ico) nonahidratado ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), cloreto férrico hexahidratado ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), sulfato de ferro (II) e amônio hexahidratado ( $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).

Assim pesaram-se em béqueres (50 mL), 5 gramas de cada sal que em seguida foram dissolvidos em 20 mL de água destilada. Após este procedimento, acrescentou-se 10 gramas de alumina ativada em pó em cada béquer. A alumina ativada foi previamente macerada e peneirada, até que fosse possível a passagem pela peneira de 60 MESH (0,250 mm). Assim o tamanho das partículas variou de 0,125 a 0,250 mm. Esse novo tamanho de partícula foi definido com base no estudo de Craig, Stillings e Decker (2017), que estudaram as propriedades físico-químicas e a capacidade de adsorção de fluoreto da alumina ativada (AA) sob condições variadas. Em seguida, a mistura foi deixada em banho ultrassônico, a uma temperatura de 65 °C, até a completa evaporação da água, o que ocorreu em aproximadamente 3 h e 30 m. Posteriormente, as amostras foram calcinadas a 220 °C por 1 hora, com uma rampa de aquecimento de 10 °C. Após as amostras foram lavadas com água destilada por 4 vezes, sendo a fase sólida separada por centrifugação e seca em estufa a 105 °C por 12 horas. Após a secagem, o material sintetizado é novamente macerado e peneirado até que fosse possível a passagem pela peneira de 60 MESH.

### 4.2.1 Condições experimentais dos novos ensaios

Para os ensaios foi adotada uma massa de 5 g L<sup>-1</sup>. Para isso foram pesados 0,5 gramas de cada adsorvente e transferidos para erlenmeyers de polietileno de 250 mL. Posteriormente, alíquotas de 100 mL de solução (5 mg L<sup>-1</sup>) de fluoreto foram pipetadas em cada frasco e o valor do pH inicial foi mensurado. Em seguida, os frascos foram colocados sob agitação de 150 rpm, durante 60 minutos a temperatura ambiente. Após o término da agitação, as amostras foram filtradas com filtros de seringa e armazenadas em recipientes de plástico até a determinação da concentração residual de fluoreto, que foi realizada por cromatografia (HPLC).

Nessa etapa também procedeu-se ao ensaio preliminar da adsorção de fluoreto em água subterrânea. Para realizá-lo foram utilizados os materiais adsorventes que apresentaram o melhor resultado de remoção no ensaio anteriormente descrito. A concentração inicial de

fluoreto na água subterrânea era de  $3,72 \text{ mg L}^{-1}$  e o pH inicial da água era de 8,33. Assim, foram adotadas as mesmas condições experimentais de massa de adsorvente, volume de amostra e agitação do ensaio anterior, e as leituras da concentração residual de fluoreto também foram realizadas por cromatografia (HPLC).

### 4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

A 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 determinados através da análise da adsorção/dessorção de gás  $\text{N}_2$ , utilizando a equação de Brunauer-Emmette-Teller (BET) a  $77,30 \text{ K}$  por 8 h 55 min. Foram necessários 0,8198 e 0,8674 g de amostras finas de alumina ativada comercial em pó sem modificação química [AACP] e alumina ativada modificada com cloreto de zinco anidro (AA- $\text{ZnCl}_2$ ), respectivamente. O analisador de área de superfície foi fornecido pela Micromeritics, EUA (modelo: ASAP 2020 Plus).

O ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) da AACP e da AA- $\text{ZnCl}_2$  foi obtido com base no chamado “experimento dos 11 pontos”, conforme descrito por Zanella, Tessaro e Féris (2015). O procedimento consiste em adicionar 50 mg do adsorvente em 50 mL de água destilada sob 11 condições de pH inicial, que foram pHs 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12. O pH foi ajustado com soluções de HCl ou NaOH  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . A mistura foi mantida sob agitação de aproximadamente 100 rpm por 24 horas a temperatura ambiente. Após esse período, o pH final foi mensurado e anotado. Para obtenção  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  os resultados devem ser plotados num gráfico pH final *versus* pH inicial. O ponto de carga zero corresponde ao valor em que o pH final mantém-se constante, independentemente do pH inicial, ou seja quando a superfície comporta-se como um tampão (DOTTO, 2012; ZANELLA, 2012; ZANELLA; TESSARO; FÉRIS, 2015).

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada com a Espectroscopia de Dispersão em Energia (MEV-EDS) foram realizadas para determinar a caracterização morfológica da superfície e a composição química, respectivamente, da AA- $\text{ZnCl}_2$  através de um microscópio eletrônico de varredura VEGA 3 SBU marca TESCAN com detector ED, com uma aceleração de voltagem de 20 kV e ampliação de 2000 vezes.

Para verificar a cristalinidade dos materiais adsorventes (AACP e AA- $\text{ZnCl}_2$ ) foi utilizada a análise de difração de raios-X (DRX) com um difratômetro de raios-X (Rigaku, Miniflex 300), utilizando detector SC-70. O ângulo de varredura ( $2\theta$ ) foi mantido entre 5 e  $99,98^\circ$ , foi aplicada uma corrente de 10 mA e tensão de 30 kV.

Um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) (Shimadzu, IR Prestige 21) foi utilizado para identificar grupamentos funcionais que podem atuar como sítios de adsorção na AACP e na AA-ZnCl<sub>2</sub>. A avaliação foi realizada para o intervalo de 4500 a 500 cm<sup>-1</sup> para as amostras, antes e após a realização do processo de síntese por ultrassom proposto.

Ainda na etapa de caracterização, foi utilizada a espectrometria de absorção atômica para determinar a presença de zinco e alumínio residuais na amostra de água subterrânea. Para isso foram coletadas amostras de água subterrânea antes e após o primeiro ciclo do processo de adsorção/dessorção. As análises foram realizadas no LAPAM/DEQ/UFSM, para as quais foi utilizado um sistema de absorção atômica Agilent Technologies, 240 FS.

#### 4.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

##### 4.4.1 Determinação das melhores condições do processo de adsorção

Foram determinadas as melhores condições do processo de adsorção de fluoreto, como pH e massa do adsorvente para a remoção máxima de fluoreto e o atendimento do padrão brasileiro de potabilidade, ou seja, a concentração máxima de 1,5 mg L<sup>-1</sup> para íons F<sup>-</sup> em águas de abastecimento. Para isso, foram estabelecidos como critérios a exigência de, simultaneamente, menor intervenção possível no pH, e massa mínima de adsorvente. Para a realização do procedimento de obtenção das melhores condições foi utilizado um Delineamento Composto Central de Box-Wilson, comumente chamado de Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), com metodologia de superfície de resposta (RSM).

Foi planejado um DCCR para dois fatores, com a variação de pH e massa de adsorvente. Como demonstrado na etapa de revisão bibliográfica, esses são os principais parâmetros que influenciam no estudo de adsorção de fluoreto. Os níveis e fatores utilizados no planejamento experimental também foram definidos com base na revisão de literatura previamente realizada.

A metodologia de superfície de resposta é uma técnica estatística que utiliza dados quantitativos obtidos de experimentos apropriadamente planejados para determinar um modelo de regressão e as condições de operação, permitindo desenvolver, melhorar e otimizar processos. O principal objetivo da RSM é determinar o conjunto ideal de variáveis operacionais do processo. A otimização envolve a estimativa dos coeficientes em um modelo matemático, a previsão da resposta e a verificação da adequação do modelo (MYERS; MONTGOMERY; ANDERSON-COOK, 2016).



Assim, para testar a hipótese de aplicabilidade potencial do adsorvente para águas contaminadas com fluoreto captadas de diferentes fontes, e concomitantemente, a faixa de trabalho de pH mais favorável para adsorção de fluoreto, definiu-se a variação do pH de 4 a 10, bem como a faixa de massa de adsorvente que fosse mais eficiente na remoção de  $F^-$ , e para isso foi realizada a variação da massa de 1 a 5  $g L^{-1}$ . Ressalta-se que esse valor adotado é bem inferior ao relatado num estudo recente de Kumari, Behera e Meikap (2019), que estudaram o efeito da massa da alumina por ativação ácida em  $H_2SO_4$  na remoção de fluoreto, na faixa de 2 a 26  $g L^{-1}$ . A Tabela 14 apresenta os fatores e os níveis codificados e reais das variáveis utilizadas no planejamento experimental.

Tabela 14 – Níveis e fatores do planejamento experimental

Fatores	Níveis codificados e reais das variáveis				
	-1,41	-1	0	+1	+1,41
pH	4	4,87	7	9,13	10
Dosagem do adsorvente ( $g L^{-1}$ )	1	1,58	3	4,42	5

Fonte: Construção do autor.

A resposta considerada foi a remoção percentual de fluoreto ( $R\%$ ). Os dados foram modelados segundo a equação (10):

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \varepsilon \quad (10)$$

Em que  $Y$  representa a remoção percentual de fluoreto;  $x_1$  representa a variável explicativa pH;  $x_2$  representa a variável explicativa massa de adsorvente ( $g L^{-1}$ );  $\varepsilon$  é a variável aleatória que representa o erro experimental e  $\beta_0, \beta_1, \beta_2, \beta_{11}, \beta_{22}$  e  $\beta_{12}$  são os parâmetros do modelo, que são estimados, e que definem a regressão polinomial de segunda ordem.

O nível de significância utilizado foi 95% ( $p < 0,05$ ), e os resultados do planejamento experimental foram analisados com auxílio do programa de computador Statistic versão 7.0 (Statsoft, EUA).

#### 4.4.2 Cinética de adsorção

Nascimento et al. (2014) descrevem o procedimento para realização dos ensaios de cinética de adsorção. Segundo os autores, com esses ensaios é possível obter o tempo de equilíbrio e o percentual de remoção. Nos ensaios de cinética foi utilizada uma massa de  $3 \text{ g L}^{-1}$  dos adsorvente alumina ativada comercial em pó (AACP) e alumina ativada modifica com  $\text{ZnCl}_2$  (AA- $\text{ZnCl}_2$ ) em cada frasco. Assim, 0,3 gramas dos adsorventes foram pesados e transferidos para erlenmeyers de polietileno de 250 mL. A esses frascos foram adicionados 100 mL das soluções preparadas anteriormente. O pH inicial foi corrigido para 6,0, e a velocidade de agitação foi mantida em 150 rpm. Foram escolhidos os tempos de 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 120 e 1140 min, para o estudo de cinética, sendo então necessários 9 frascos, um para cada tempo. O procedimento adotado foi o que se segue. Em 5 min, realiza-se a coleta da alíquota do primeiro frasco. Em 10 min, no segundo frasco e assim por diante. Para verificar o comportamento da adsorção de fluoreto ao longo do tempo, e obter informações sobre o processo de adsorção foram utilizados o modelo cinético de pseudo primeira-ordem e de pseudo segunda-ordem (HO, 2006; HO; MCKAY, 1998, 1999).

#### 4.4.3 Experimento de isotermas de adsorção

Para realização dos experimentos de isotermas de adsorção de fluoreto foram seguidos os procedimentos descritos por Nascimento et al. (2014) para realização de estudo de isotermas de adsorção, que por sua vez são semelhantes ao estudo de cinética. Enquanto, no experimento de cinética estudou-se o tempo de equilíbrio, com a concentração do adsorvato e a massa do adsorvente fixas, no experimento de isotermas, a concentração do soluto é que varia.

Para isso foi utilizada uma massa de  $3 \text{ g L}^{-1}$  dos adsorvente alumina ativada comercial em pó (AACP) e alumina ativada modifica com  $\text{ZnCl}_2$  (AA- $\text{ZnCl}_2$ ). O pH inicial foi corrigido para 6,0, a temperatura foi mantida em  $24 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$  e a velocidade de agitação foi mantida em 150 rpm. Foram preparadas soluções de fluoreto de concentrações 5, 20, 40, 80 e  $120 \text{ mg L}^{-1}$ . A solução  $5 \text{ mg L}^{-1}$  foi preparada diluindo-se 50 mL da solução padrão  $100 \text{ mg L}^{-1}$ , como descrito anteriormente. As soluções de 20; 40; 80; e  $120 \text{ mg L}^{-1}$  foram preparadas diluindo-se 2; 4; 8; e 12 mL, respectivamente, de uma solução padrão  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{F}^-$  num balão volumétrico de 1 litro, que em seguida teve seu volume completado com água destilada e foram guardadas em frascos de polietileno. Para o preparo das soluções padrão  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{F}^-$  pesou-se em béqueres 2,210 gramas do sal NaF, que em seguida foram dissolvidos em água destilada. O

conteúdo foi transferido para balões volumétricos de 1000 mL, sendo os volumes completados com água destilada. As soluções padrão depois de preparadas foram armazenadas em frasco de polietileno, sob refrigeração, a 4 °C. Após o tempo de contato de 1440 min, fez-se a determinação da concentração do adsorvato de cada frasco. A partir dos resultados, plotou-se um gráfico relacionando a concentração do adsorvato na fase líquida e na fase sólida.

#### 4.4.4 Desempenho estatístico dos modelos cinéticos e de isothermas

A significância estatística de modelos pode ser determinada através do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) ou ( $r^2$ ), desvio padrão amostral ( $s$ ), do erro percentual ( $E\%$ ) e do teste de Qui-quadrado ( $\chi^2$ ).

##### 4.4.4.1 Coeficiente de determinação ( $R^2$ )

O  $R^2$  indica o quanto da variação de Y que é explicada pela regressão, ou quanto da variação na variável dependente Y está sendo explicada pela variável independente X. O  $R^2$  é muito utilizado para avaliar a adequação das isothermas de adsorção e das equações cinéticas. O cálculo do  $R^2$  é apresentado na Equação (11):

$$R^2 = \frac{SQ_{reg}}{SQ_{total}}, 0 \leq R^2 \leq 1 \quad (11)$$

Em que  $SQ_{reg}$  é soma dos quadrados da regressão e  $SQ_{total}$  é a soma dos quadrados total. Os valores de  $R^2$  variam de 0 a 1, sendo que quanto mais próximo de 1 melhor é o ajuste, isto é, mais preciso é o modelo proposto para descrever o fenômeno. Entretanto, o  $R^2$  é altamente sensível a valores espúrios (outliers). Assim, essa estatística pode não ser muito adequada para medir o desempenho de modelos. O  $R^2$  foi incluído nas análises no presente estudo para permitir comparações com resultados encontrados na literatura, já que, como demonstrado, muitos estudos utilizam essa estatística.

##### 4.4.4.2 Desvio padrão amostral ( $s$ ) e o erro percentual ( $E\%$ )

Zanella, Tessaro e Féris (2015) e Ahamad et al. (2018) utilizaram o desvio padrão amostral Equação (12) e o erro percentual Equação (13) para verificar o ajuste dos modelos com os dados experimentais.

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (q_{e, \text{exp}} - q_{e, \text{cal}})^2}{N-1}} \quad (12)$$

$$E_{\%} = \frac{100}{N} \cdot \sum_{i=1}^n \left( \frac{|q_{e, \text{exp}} - q_{e, \text{cal}}|}{q_{e, \text{exp}}} \right) \quad (13)$$

Em que  $q_{e, \text{exp}}$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a capacidade de adsorção no equilíbrio obtida a partir dos dados experimentais que deve ser encontrada para diferentes concentrações iniciais de íon  $\text{F}^{-}$  e  $q_{e, \text{cal}}$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) representa a capacidade de adsorção no equilíbrio predita a partir de cálculos do modelo.

#### 4.5 MELHORES CONDIÇÕES DO ADSORVENTE PROPOSTO PARA ADSORÇÃO DE $\text{F}^{-}$ DA ÁGUA SUBTERRÂNEA

Como é sabido, a água subterrânea naturalmente possui ânions e cátions metálicos que competem no processo de adsorção, formando complexos estáveis com o fluoreto. Com base na revisão de literatura realizada sobre o efeito dos ânions coexistentes na remoção de fluoreto, sabe-se que, com algumas exceções, os íons que mais interferem são o bicarbonato, carbonato e o fosfato, e em menor intensidade, o sulfato. Assim, sabendo da provável interferência desses ânions, foi realizado um procedimento com o intuito de obter as condições ideais de remoção de fluoreto da água subterrânea.

Com esse objetivo foram aplicadas massas de 1; 2; 3; 4; 5; 8 e 10  $\text{g L}^{-1}$  do material adsorvente proposto na água subterrânea, e verificado o efeito na remoção de fluoreto em percentual. Foram mensurados o pH inicial e final e a condutividade inicial e final das soluções. O volume da amostra de água subterrânea utilizado foi de 100 mL, o tempo de contato foi definido como sendo de 60 min, a rotação de 150 rpm e a temperatura de  $24 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Também foram apresentados os valores das concentrações de cloreto, nitrato e sulfato remanescentes. Com esse experimento obteve-se também a massa ideal de adsorvente para essa água subterrânea especificamente.

Segundo Azari et al. (2015), os ciclos de adsorção e de dessorção são utilizados para examinar a capacidade de reutilização do adsorvente proposto. Para ensaio de dessorção, as dosagens de 3 e 8  $\text{g L}^{-1}$  do material adsorvente proposto foram adicionadas a solução uma solução de fluoreto 5  $\text{mg L}^{-1}$  e a água subterrânea, respectivamente. As amostras foram agitadas durante 1 h a temperatura de  $24 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . O pH da solução de fluoreto foi ajustado para 6 no início do processo de adsorção. O pH da água subterrânea não foi corrigido. Para os ensaios de

dessorção, o fluoreto adsorvido deve ser separado do adsorvente, para isso misturou-se o adsorvente com o fluoreto adsorvido a uma solução de NaOH  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , que foi mantida sob agitação durante 1 h. Em seguida o adsorvente foi separado da solução de NaOH por centrifugação e lavado com água destilada. O próximo passo foi misturar o adsorvente a uma solução de HCL  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Essa mistura foi agitada durante 30 min. Após esse processo, o adsorvente foi lavado 4 vezes com água deionizada e seco em estufa para ser utilizado no próximo ciclo de adsorção-dessorção.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nós tópicos seguintes serão apresentados e discutidos os resultados obtidos em relação a remoção de fluoreto de soluções sintéticas e da água subterrânea.

### 5.1 ENSAIOS PRELIMINARES DOS ADSORVENTES COMERCIAIS E ALTERNATIVOS IN NATURA E MODIFICADOS QUIMICAMENTE

A Tabela 15 apresenta uma tabela resumo apresentando os adsorventes utilizados nos ensaios preliminares aplicados em solução sintética  $5 \text{ mg L}^{-1}$  de fluoreto e a remoção percentual de fluoreto ( $R\%$ ) obtida.

Tabela 15 – Materiais adsorventes utilizados e remoção percentual de  $F^-$  obtida nos ensaios preliminares

(continua)

<b>Materiais adsorventes</b>	<b>R%</b>
Alumina ativada comercial em pó sem modificação química [AACP]	65,4
Alumina ativada modificada com cloreto de zinco anidro [ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -10g- $\text{ZnCl}_2$ -2000 $\text{mg L}^{-1}$ ]	77,4
Alumina Ativada modificada com cloreto de cálcio dihidratado [ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -10g- $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -2000 $\text{mg L}^{-1}$ ]	69,0
Alumina Ativada modificada com sulfato de cobre (II) pentaidratado [ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -10g- $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -2000 $\text{mg L}^{-1}$ ]	34,8
Alumina Ativada modificada com sulfato de ferro (II) heptaidratado [ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -10g- $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ -2000 $\text{mg L}^{-1}$ ]	24,7
Alumina ativada modificada com sulfato de alumínio [ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -10g- $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (14-18)\text{H}_2\text{O}$ -2000 $\text{mg L}^{-1}$ ]	6,2
Resíduo de mineração do carvão mineral (sem modificação química)	0,0
Resíduo de mineração do carvão mineral modificado com cloreto de zinco anidro [Mining_Waste-10g- $\text{ZnCl}_2$ -2000 $\text{mg L}^{-1}$ ]	0,0
Resíduo de mineração do carvão mineral modificado com cloreto de cálcio dihidratado [Mining_Waste-10g- $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -2000 $\text{mg L}^{-1}$ ]	0,0
Resíduo de mineração do carvão mineral modificado com sulfato de cobre (II) pentaidratado [Mining_Waste-10g- $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -2000 $\text{mg L}^{-1}$ ]	0,0

Tabela 15 – Materiais adsorventes utilizados e remoção percentual de F<sup>-</sup> obtida nos ensaios preliminares

<b>Materiais adsorventes</b>	<b>R<sub>%</sub></b>
Resíduo de mineração do carvão mineral modificado com sulfato de ferro (II) heptahidratado [Mining_Waste-10g-FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O-2000 mg L <sup>-1</sup> ]	0,0
Resíduo de mineração do carvão mineral modificado com sulfato de alumínio [Mining_Waste-10g-Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .(14-18)H <sub>2</sub> O-2000 mg L <sup>-1</sup> ]	0,0
Carvão Ativado comercial (sem modificação química)	2,2
Carvão Ativado modificado com sulfato de cobre (II) pentaidratado [Charcoal-10g-CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O-2000 mg L <sup>-1</sup> ]	0,0
Carvão ativado modificado com sulfato de ferro (II) heptahidratado [Charcoal-10g-FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O-2000 mg L <sup>-1</sup> ]	1,0
Carvão Ativado modificado com sulfato de alumínio [Charcoal-10g-Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .(14-18)H <sub>2</sub> O-2000 mg L <sup>-1</sup> ]	0,0
Goiabeira (sem modificação química)	0,0
Goiabeira modificado com sulfato de cobre (II) pentaidratado [Goiabeira-10g-CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O-2000 mg L <sup>-1</sup> ]	0,0
Goiabeira modificado com sulfato de ferro (II) heptahidratado [Goiabeira-10g-FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O-2000 mg L <sup>-1</sup> ]	0,0
Goiabeira modificado com sulfato de alumínio [Goiabeira -10g-Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .(14-18)H <sub>2</sub> O-2000 mg L <sup>-1</sup> ]	0,0
Pimenteira (sem modificação química)	0,0
Pimenteira modificado com sulfato de cobre (II) pentaidratado [Pimenteira-10g-CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O-2000 mg L <sup>-1</sup> ]	0,0
Pimenteira modificado com sulfato de ferro (II) heptahidratado [Pimenteira-10g-FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O-2000 mg L <sup>-1</sup> ]	0,0
Pimenteira modificado com sulfato de alumínio [Pimenteira-10g-Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .(14-18)H <sub>2</sub> O-2000 mg L <sup>-1</sup> ]	0,0
Nanotubos de carbono (CNT-OH) (sem modificação química)	1,3
Nanotubos de carbono (CNT-COOH) (sem modificação química)	0,9
Spirulina (sem modificação química)	0,0
Quitina (sem modificação química)	1,6
Bagaço de uva (sem modificação química)	0,0
Alho liofilizado (sem modificação química)	0,0
Óxido de zinco (sem modificação química) [ZnO]	0

Fonte: Construção do autor.

Conforme a Tabela 15, a eficiência máxima obtida para a alumina ativada comercial em pó (AACP), sem modificação química, foi de 65,4%. Como a alumina ativa é um adsorvente padrão para desfluoretação, definiu-se que esse valor de remoção seria o mínimo que os demais materiais deveriam apresentar para serem considerados promissores. Assim, dentre os outros 31 materiais adsorventes testados, as modificações da alumina ativada com soluções 2000 mg L<sup>-1</sup> de cloreto de zinco anidro e de cloreto de cálcio dihidratado foram as que apresentaram resultados favoráveis, com 77,4 e 69,0 % de remoção, respectivamente. Os demais materiais adsorventes testados não mostraram potencial para adsorção de fluoreto.

Analisando-se a literatura percebe-se a necessidade de aplicação de um processo eficiente de modificação da AACP, pois a alumina ativada sem modificação geralmente apresenta baixa eficiência de remoção. Basu et al. (2013) obtiveram uma percentagem de adsorção de fluoreto de aproximadamente 10%, Dayananda et al. (2014) ao apresentaram um método para a preparação de um adsorvente composto por alumina mesoporosa (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) modificada com CaO, obtiveram um percentual de adsorção de fluoreto de aproximadamente 22% para a alumina mesoporosa (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sem modificação), quando aplicada numa massa de 3 g L<sup>-1</sup>, numa solução 30 mg L<sup>-1</sup> de fluoreto em pH = 6,8 ± 0,2 durante 60 minutos de tempo de contato. A mesma alumina mesoporosa aplicada numa massa de 5 g L<sup>-1</sup>, numa solução 10 mg L<sup>-1</sup> de fluoreto em pH = 6,8 ± 0,2 durante 8 horas de tempo de contato apresentou uma eficiência de remoção de aproximadamente 65%. Gong et al. (2012) demonstram que as condições de síntese alteram consideravelmente a remoção de fluoreto pela AA, visto que sintetizaram cinco aluminas em diferentes pHs e temperaturas de calcinação. No estudo foi demonstrado que as aluminas A1 e A2, preparadas nas condições de pH = 5 e 7, respectivamente, ambas na temperatura de 60 °C, apresentaram uma eficiência de remoção de 90% em 60 minutos. As condições experimentais utilizadas neste estudo foram massa de adsorvente de 0,4 g L<sup>-1</sup>, solução 10 mg L<sup>-1</sup> de fluoreto e pH = 6.0. Os autores esclarecem ainda que diferentes processos de síntese resultam em diferentes tipos de alumina com características químicas diferentes, e por isso, apresentam capacidade de adsorção também diferentes.

## 5.2 SÍNTESE ASSISTIDA POR ULTRASSOM DO ADSORVENTE

Com bases nos resultados evidenciou-se que, com exceção da alumina ativada e de suas modificações com ZnCl<sub>2</sub> e CaCl<sub>2</sub>, todos os outros adsorventes testados são ineficientes para a remoção de fluoreto. Contatou-se ainda que o cloreto de zinco anidro e o cloreto de cálcio foram as modificações favoráveis da alumina ativada. Entretanto, evidenciou-se que a melhoria obtida



com as modificações ainda era insuficiente, ficando clara a necessidade de alteração do processo de modificação química utilizado. Isto posto, foi proposto um processo de modificação da alumina ativada baseado na ultrasonicação que pudesse ser aplicado, com eficiência, na remoção de fluoreto por adsorção.

### 5.2.1 Aplicação em solução sintética de fluoreto

Nessa etapa foram testadas em solução sintética de fluoreto as modificações da alumina ativada preparadas via síntese assistida por ultrassom. Assim, foram testadas a alumina ativada modificada com cloreto de zinco anidro [AA-ZnCl<sub>2</sub>], a alumina ativada modificada com com nitrato de ferro III (ico) nonahidratado [AA-Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], a alumina ativada modificada com cloreto de cálcio dihidratado [AA-CaCl<sub>2</sub>], a alumina ativada modificada com cloreto férrico hexahidratado [AA-FeCl<sub>3</sub>], a alumina ativada modificada com sulfato de ferro (II) e amônio hexahidratado [AA-Fe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]. Além dessas modificações, foi testada novamente a alumina ativada comercial em pó sem modificação química [AACP], como branco. A Tabela 16 apresenta as concentração de fluoreto inicial e residual, o pH inicial e final (após o processo de adsorção), a remoção percentual de fluoreto (R%) e a capacidade de adsorção q<sub>e</sub> (mg g<sup>-1</sup>) de uma solução sintética 5 mg L<sup>-1</sup>, dos adsorventes sintetizados.

Tabela 16 – Remoção da solução sintética de F<sup>-</sup> com os diferentes processos de síntese de adsorvente assistida por ultrassom

Materiais adsorventes	Floreto (mgL <sup>-1</sup> )		pH		R%	q <sub>e</sub> (mg F <sup>-</sup> g <sup>-1</sup> )
	inicial	residual	inicial	final		
Alumina ativada comercial em pó sem modificação química [AACP]	5,18	1,88	5,75	7,96	63,7	0,66
Alumina ativada modificada com cloreto de zinco anidro [AA-ZnCl <sub>2</sub> ]	5,18	0,08	5,75	6,03	98,4	1,02
Alumina ativada modificada com com nitrato de ferro III (ico) nonahidratado [AA-Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	4,96	0,43	5,16	3,99	91,3	0,91
Alumina ativada modificada com cloreto de cálcio dihidratado [AA-CaCl <sub>2</sub> ]	5,18	0,73	5,75	7,27	85,9	0,89
Alumina ativada modificada com cloreto férrico hexahidratado [AA-FeCl <sub>3</sub> ]	4,96	1,72	5,16	3,37	65,3	0,65
Alumina ativada modificada com sulfato de ferro (II) e amônio hexahidratado [AA-Fe(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	4,96	2,77	5,16	4,25	44,1	0,44

Fonte: Construção do autor.

Conforme a Tabela 16, remoção máxima obtida para a AACP, sem modificação química, foi de 63,71%, valor de remoção de fluoreto superior ao encontrado por Kumari, Behera e Meikap (2019), para a alumina ativada sem ativação ácida que foi de 63,58%. Entretanto, não foi possível atender padrão de potabilidade, pois a concentração residual de fluoreto foi de 1,88 mg L<sup>-1</sup>. A capacidade de adsorção foi de aproximadamente 660 mg g<sup>-1</sup> para o tempo de contato analisado (60 minutos). Na literatura são encontrados trabalhos nos quais, apesar de ser apresentado algum processo de modificação ou síntese da AA, observa-se nos resultados uma baixa eficiência. Como é o caso do estudo de Mahapatra, Mishra e Hota (2013) que obtiveram uma remoção de fluoreto de aproximadamente 50% e uma  $q_e = 1,0 \text{ mg g}^{-1}$ , utilizando nanofibras de alumina (5,0 g L<sup>-1</sup>), numa solução 10 mg L<sup>-1</sup> de fluoreto em pH = 7 durante 60 min de tempo de contato. Rafique et al. (2013) descrevem uma metodologia para a remoção de F<sup>-</sup> de soluções aquosas usando alumina ativada modificada imobilizada (AAMI), onde obtiveram uma capacidade de adsorção de aproximadamente 0,48 mg g<sup>-1</sup>, para a AAMI aplicada numa massa de 10,0 g L<sup>-1</sup>, numa solução 5 mg L<sup>-1</sup> de fluoreto em pH = 7,0 e 120 minutos de tempo de contato.

Com a utilização do novo processo de síntese, 3 modificações da alumina ativada foram capazes de reduzir a concentração final de fluoreto abaixo de 1,5 mg L<sup>-1</sup>, atendendo a recomendação de padrão de fluoreto estabelecida pela WHO.

A alumina ativada modificada utilizando o cloreto de zinco anidro (AA-ZnCl<sub>2</sub>) foi a que apresentou melhor eficiência de remoção de fluoreto, de 98,4%, ou seja, obteve-se um aumento de 32,4% na eficiência de remoção em relação a AACP. Este aumento da eficiência de remoção veio acompanhando de uma pequena variação entre o pH inicial e o final. Esta pequena alteração no valor do pH é vantajosa, porque numa condição real não se deseja que o pH da água seja alterado. Kumari, Behera e Meikap (2019) sintetizaram um novo adsorvente a base de alumina por ativação ácida em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para a remoção de íons fluoreto e obtiveram uma eficiência de remoção de 96,72%, sendo muito próxima a obtida no presente estudo. A capacidade de adsorção foi de 1,0 mg g<sup>-1</sup> para o tempo de contato analisado (60 minutos) e a concentração residual de fluoreto foi de 0,10 mg L<sup>-1</sup>. Uma das prováveis causas para a obtenção dessa elevada eficiência de adsorção de fluoreto foi a utilização do ultrassom. Ressalta-se ainda que o provável mecanismo de adsorção de fluoreto pela AA-ZnCl<sub>2</sub> envolve a formação de fluoreto de zinco:  $\text{ZnCl}_2 + \text{F}^- \rightarrow \text{ZnF}_2 + \text{Cl}^-$ .

A Alumina ativada modificada com nitrato de ferro III (ico) nonahidratado (adsorvente AA-Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) também apresentou uma excelente eficiência de remoção de 91,3%, uma capacidade de adsorção foi de 906 mg g<sup>-1</sup> e uma concentração residual de fluoreto sendo de

0,43 mg L<sup>-1</sup>. Entretanto, o pH final foi reduzido a 3,99, o que não é desejável numa situação real, devido ao fato de o adsorvente ocasionar essa grande redução no pH final, ele não foi utilizado nas etapas seguintes.

Dentre as modificações que conseguiram atender a recomendação da WHO, a alumina ativada modificada com modificada com cloreto de cálcio dihidratado (AA-CaCl<sub>2</sub>) foi a que apresentou a menor eficiência de remoção (85,9%), e sua capacidade de adsorção foi de 890 mg g<sup>-1</sup>, concentração residual de fluoreto foi de 0,73 mg L<sup>-1</sup>. O pH final foi elevado a 7,27, todavia, ele ficou abaixo do pH final da alumina ativada comercial, que foi de 7,96. As demais modificações não foram promissoras para remoção de fluoreto da solução sintética, logo foram abandonadas.

Esses resultados demonstram a eficiência do processo de síntese proposto. Em consulta a literatura, encontra-se o trabalho realizado Barathi, Kumar e Rajesh (2014), que também propuseram uma metodologia de ultrassom para síntese de adsorvente para remoção de F<sup>-</sup>, entretanto como adsorvente utiliza-se a impregnação de hidróxido de zircônio em matriz de celulose. No processo convencional os autores agitaram magneticamente a mistura de síntese a 300 rpm durante 8 h. O procedimento foi repetido utilizando ultrassom durante um período de 20 min, com um intervalo de tempo de 5 min. Ao analisar os resultados os autores observaram que a mesma massa de zircônio sobre a superfície do biopolímero foi obtida em apenas 20 minutos de ultrassom.

A Tabela 17 apresenta uma comparação das eficiências de remoção obtidas sem o processo de ultrassom e com o processo de ultrassom.

Tabela 17 – Comparação das eficiências de remoção obtidas sem o processo de ultrassom e com o processo de ultrassom

<b>Materiais adsorventes</b>	<b>Sem ultrassom</b>	<b>Com ultrassom</b>
AACP	65,4%	63,7%
AA-ZnCl <sub>2</sub>	77,4%	98,4%
AA-CaCl <sub>2</sub>	69,0%	85,9%

Fonte: Construção do autor.

Esses resultados demonstram que, com exceção da alumina ativada, o processo de síntese assistida por ultrassom aumenta grandemente a eficiência na preparação do adsorvente em comparação com o método convencional.

### 5.2.2 Análise das concentrações residuais de cloreto, nitrato e sulfato

Com o objetivo de realizar uma comparação das concentrações residuais de cloreto, nitrato e sulfato com o padrão de potabilidade, foram feitos novos ensaios com solução padrão de fluoreto para os adsorventes AA-ZnCl<sub>2</sub> e AA-CaCl<sub>2</sub>. A Tabela 18 apresenta as concentrações residuais de fluoreto, cloreto, nitrato, sulfato e fosfato, pH final e a remoção percentual de fluoreto (R%) obtidas para a solução sintética de fluoreto.

Tabela 18 – Concentrações residuais de fluoreto, cloreto, nitrato, sulfato e fosfato, pH final e R%

Materiais adsorventes	Concentração (mg L <sup>-1</sup> )					pH <sub>final</sub>	R%
	Fluoreto	Cloreto	Nitrato	Sulfato	Fosfato		
Solução sintética de fluoreto (branco)	5,0	0,0	0,2	0,0	0,0	-	-
Alumina ativada comercial em pó sem modificação química [AACP]	1,88	1,2	0,8	6,4	0,0	7,96	63,7
Alumina ativada modificada com cloreto de zinco anidro [AA-ZnCl <sub>2</sub> ]	0,08	35,1	0,3	0,2	0,0	6,03	98,4
Alumina ativada modificada com cloreto de cálcio dihidratado [AA-CaCl <sub>2</sub> ]	0,73	19,5	0,2	2,1	0,0	7,27	85,9

Fonte: Construção do autor.

Analisando os dados da Tabela 18, observa-se que a solução sintética 5,0 mg L<sup>-1</sup> de fluoreto não possui cloreto, sulfato e fosfato, possuindo apenas 0,2 mg L<sup>-1</sup> de nitrato. O pH inicial da solução era de 5,75. Em relação a remoção percentual de fluoreto da solução sintética, os resultados foram similares aos encontrados no ensaio anterior. A eficiência máxima obtida para a AACP foi de 63,7%, a concentração residual de fluoreto foi de 1,88 mg L<sup>-1</sup> e o pH final foi de 7,96.

A AACP liberou um residual de cloreto, sulfato e nitrato na solução após o processo de adsorção. O anexo XX da Portaria de Consolidação nº 5 do Ministério da Saúde de 28 de setembro de 2017, que é o padrão de potabilidade atualmente vigente no país estipula o chamado VMP (Valor Máximo Permitido), que é definido como o nível máximo de um

contaminante na água destinada a consumo humano (BRASIL, 2017). Os residuais de cloreto e sulfato foram de 1,2 e 6,4 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. Esses valores são consideravelmente inferiores ao VMP estabelecido pela Portaria de Consolidação nº 5 que é de 250 mg L<sup>-1</sup> para ambos, cloreto e sulfato. Ressalta-se ainda que, de acordo com a Portaria de Consolidação nº 5, cloreto e sulfato compõem o chamado padrão organoléptico de potabilidade, que é definido como “conjunto de parâmetros caracterizados por provocar estímulos sensoriais que afetam a aceitação para consumo humano, mas que não necessariamente implicam risco à saúde” (BRASIL, 2017). Enquanto o nitrato é um dos parâmetros do chamado padrão de potabilidade para substâncias químicas que representam risco à saúde. A Portaria de Consolidação nº 5 estipula um VMP de 10 mg L<sup>-1</sup>. O residual liberado pela AACCP foi de 0,8 mg L<sup>-1</sup>, constata-se assim que esse valor representa uma elevação considerável (0,6 mg L<sup>-1</sup>) desse importante parâmetro de potabilidade da água.

Os percentuais de remoção de fluoreto dos adsorventes AA-ZnCl<sub>2</sub> e AA-CaCl<sub>2</sub> foram de 99,4 e 85,9%, respectivamente e as concentrações residuais de fluoreto foram de 0,08 e 0,73 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. Esses resultados também são similares ao já encontrados anteriormente e comprovam a eficiência da metodologia de modificação de proposta. Constatou-se ainda que os adsorventes AA-ZnCl<sub>2</sub> e AA-CaCl<sub>2</sub> liberaram um residual de cloreto na solução, de 35,1 e 19,5 mg L<sup>-1</sup>, para o AA-ZnCl<sub>2</sub> e AA-CaCl<sub>2</sub>, respectivamente. Era esperada uma elevação desses residuais, já que ambos, AA-ZnCl<sub>2</sub> e AA-CaCl<sub>2</sub>, são produtos de uma modificação a base de cloreto, a saber, cloreto de zinco anidro e cloreto de cálcio dihidratado, respectivamente. Entretanto, apesar desses valores serem superiores ao residual liberado pela AACCP, eles ainda são consideravelmente inferiores ao VMP estabelecido pela Portaria de Consolidação nº 5. Ressalta-se ainda que como eles não necessariamente implicam risco à saúde, esses valores podem ser considerados como totalmente aceitáveis, em face do benefício gerado que é a remoção do fluoreto.

### **5.2.3 Resultado preliminar do adsorvente proposto para água subterrânea**

Com o objetivo de fazer uma análise prévia do desempenho dos adsorventes na água subterrânea, foram realizados ensaios preliminares com os adsorventes AA-ZnCl<sub>2</sub> e AA-CaCl<sub>2</sub>. Para comparação dos resultados foi utilizada a alumina ativada comercial em pó sem modificação química. A água subterrânea possui uma concentração de fluoreto de 3,72 mg L<sup>-1</sup>, um pH de 8,33 e uma condutividade de 1730 microS cm<sup>-1</sup>. A Tabela 19 apresenta as principais características químicas da água subterrânea utilizada no presente estudo. Ressalta-se que as

análises para detecção das concentrações de fluoreto, cloreto, nitrato, sulfato e fosfato foram realizadas pelo método da cromatografia iônica. A Tabela 20 apresenta as concentrações residuais de fluoreto, cloreto, nitrato, sulfato e fosfato, pH final, a remoção percentual de fluoreto ( $R\%$ ) e a capacidade de adsorção  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) obtidas para a água subterrânea.

Tabela 19 – Principais características químicas da água subterrânea utilizada

Parâmetros	
Fluoreto	3,72 $\text{mg L}^{-1}$
Cloreto	188,49 $\text{mg L}^{-1}$
Nitrato	0,79 $\text{mg L}^{-1}$
Sulfato	391,31 $\text{mg L}^{-1}$
Fosfato	0 $\text{mg L}^{-1}$
Zinco	0,04 $\text{mg L}^{-1}$
Alumínio	0,21 $\text{mg L}^{-1}$
pH	8,33
Condutividade	1730 $\text{microS cm}^{-1}$

Fonte: Construção do autor.

Tabela 20 – Concentrações residuais de fluoreto, cloreto, nitrato, sulfato e fosfato, pH final,  $R\%$  e  $q_e$

Materiais adsorventes	Concentração ( $\text{mg L}^{-1}$ )					pH <sub>final</sub>	$R\%$	$q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )
	Fluoreto	Cloreto	Nitrato	Sulfato	Fosfato			
Alumina ativada comercial em pó sem modificação química [AACP]	2,29	190,3	2,7	398,6	0,0	8,3	38,4	286
Alumina ativada modificada com cloreto de zinco anidro [AA-ZnCl <sub>2</sub> ]	1,67	228,4	0,4	339,0	0,0	8,0	55,1	410
Alumina ativada modificada com cloreto de cálcio dihidratado [AA-CaCl <sub>2</sub> ]	2,32	207,2	0,3	373,7	0,0	8,2	37,6	280

Fonte: Construção do autor.

A Tabela 20 mostra que a eficiência máxima obtida para a AACP foi de apenas 38,4%, a concentração residual de fluoreto foi de 2,29  $\text{mg L}^{-1}$  e o pH final foi de 8,3. Os percentuais de remoção de fluoreto dos adsorventes AA-ZnCl<sub>2</sub> e AA-CaCl<sub>2</sub> foram de 55,1 e 37,6%, respectivamente e, as concentrações residuais de fluoreto foram de 1,67 e 2,32  $\text{mg L}^{-1}$ ,

respectivamente. Observa-se que nenhum dos adsorventes, na condição analisada, atende ao VMP de fluoreto estabelecido pela Portaria de Consolidação nº 5. Entretanto, já era esperada uma redução na remoção percentual de fluoreto. A sua provável causa é à competição entre os íons  $\text{OH}^-$  e  $\text{F}^-$  pelos sítios ativos do adsorvente devido ao elevado pH da água subterrânea. Além disso, o pH mais alto tende a reduzir ainda mais a capacidade de adsorção de fluoreto. Por outro lado, mesmo nessa condição totalmente desfavorável, o adsorvente AA-ZnCl<sub>2</sub> foi o que apresentou o melhor percentual de remoção de fluoreto, tendo uma eficiência 16,7% maior que a da AACP. Assim, o adsorvente AA-ZnCl<sub>2</sub> foi selecionado para a etapa seguinte de caracterização, otimização estatística, de cinética e isoterma da adsorção

Enquanto o adsorvente AA-CaCl<sub>2</sub> apresentou uma eficiência de remoção de fluoreto inferior à da AACP (37,6%). Por esse motivo ele não foi selecionado para a etapa seguinte, pois a boa eficiência observada para a solução sintética de fluoreto não foi comprovada para a água subterrânea.

### 5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

#### 5.3.1 Porosimetria por adsorção de N<sub>2</sub>

As determinações do tamanho de poros, volume de poros e área superficial da alumina ativada comercial em pó (AACP) e da alumina ativada modificada com ZnCl<sub>2</sub> (AA-ZnCl<sub>2</sub>) foram obtidas através de um analisador de área de superfície (BET). A Tabela 21 apresenta a área de superfície específica, volume e tamanho de poros da AACP e da AA-ZnCl<sub>2</sub>.

Tabela 21 – Área de superfície específica, volume e tamanho de poros das aluminas

Adsorventes	Área de superfície específica (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Volume de poros (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Diâmetro de poros (nm)
AACP	304,5	0,4	5,3
AA-ZnCl <sub>2</sub>	291,3	0,4	4,9

Fonte: Construção do autor.

Conforme a Tabela 21, observa-se que o processo de síntese proporcionou uma redução da área de superfície específica (-4,56%), do volume de poros (-12,2%) e do diâmetro de poros

(-7,3%) da AA-ZnCl<sub>2</sub>. Essa redução provavelmente foi uma consequência da impregnação do sal metálico.

Gong et al. (2012) esclarecem que a alumina ativada é formada através de um processo de desidroxilação do hidróxido de alumínio, existindo muitas formas de alumina de transição. Esclarecem ainda que aluminas preparadas em diferentes pHs e temperaturas de calcinação têm composição química e propriedades de superfície diferentes. Mullick e Neogi (2019) constataram que o processo de adsorção de F<sup>-</sup> de um adsorvente impregnado por metais pelo método ultrassônico provavelmente ocorre devido às ligações funcionais formadas na superfície, que tem forte afinidade por íons F<sup>-</sup>. Dessa maneira, a presença do ZnCl<sub>2</sub> desempenhou um papel fundamental no processo de adsorção. Assim, a redução observada na área de superfície específica da AA-ZnCl<sub>2</sub> em relação a AACP provavelmente foi uma consequência do processo de modificação da alumina ativada baseado na ultrasonicação e da impregnação do sal metálico de zinco. Entretanto, a redução de 13,3 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> proporcionou um aumento de 34,7% na eficiência de remoção da AA-ZnCl<sub>2</sub>, quando utilizada para adsorção de fluoreto de solução sintética (5 mg L<sup>-1</sup>), e de 16,7% quando utilizada para adsorção de fluoreto da água subterrânea (3,72 mg L<sup>-1</sup>), em relação a AACP. Isso indica que a área de superfície do adsorvente, apesar de ser importante por estar relacionada com os sítios ativos, não é o único fator que determina a capacidade de adsorção de F<sup>-</sup> da alumina ativada modificada com ZnCl<sub>2</sub>. Dayananda et al. (2014) também observaram uma redução considerável no valor da área de superfície específica da alumina mesoporosa (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), quando esta foi modificada com CaO. Antes do processo de modificação, o valor da área de superfície específica da alumina mesoporosa era de 284 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Após o processo os autores obtiveram valores variando entre 86 a 228 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> para a alumina mesoporosa modificada com CaO.

Os valores de área de superfície específica encontrados para ambas, AACP e AA-ZnCl<sub>2</sub>, são superiores ao encontrados em outros estudos relatados na literatura que utilizaram alumina ativada. Craig et al. (2015) testaram laterita e bauxita para a remoção de fluoreto e realizaram uma comparação com a Alumina ativada, onde autores encontraram uma área de superfície específica de 288,9 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Craig, Stillings e Decker (2017) realizaram uma avaliação do efeito das mudanças nas propriedades físico-químicas na capacidade de adsorção de fluoreto da alumina ativada, onde o valor de área de superfície específica encontrado variou entre 285,2 a 294,8 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Os autores argumentaram ainda que este valor representa uma área de superfície específica muito alta. Gong et al. (2012) sintetizaram cinco aluminas em diferentes pHs e temperaturas de calcinação, e encontraram áreas específicas variando de 91,4 a 285,2 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Xu et al. (2016) obtiveram um valor de área de superfície específica bastante inferior para a

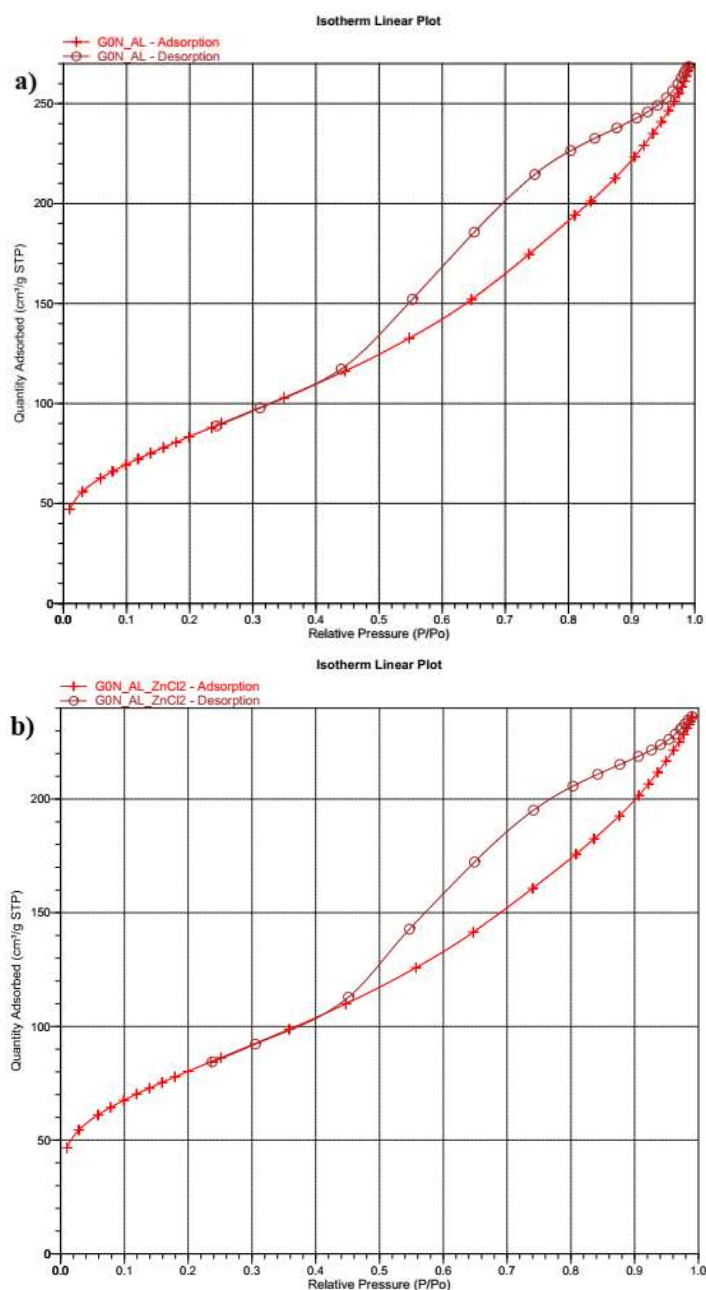


alumina mesoporosa ( $191 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), entretanto o valor da área de superfície específica do adsorvente sintetizado utilizando a alumina mesoporosa e glucose foi elevado variando de 321 a  $437 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Kumari, Behera e Meikap (2019) obtiveram valores de área de superfície específica ainda menores, de 74,72 e  $87,44 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , para a alumina pura a alumina por ativação ácida em  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , respectivamente.

O volume de poros obtido para a AA- $\text{ZnCl}_2$  e a AACP foram de  $0,360$  e  $0,404 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , respectivamente. Esses foram superiores aos obtidos por Craig et al. (2015) que obtiveram  $0,35 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  para alumina ativada, que Craig, Stillings e Decker (2017), cujos valores variaram entre  $0,135$  a  $0,158 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  e Kumari, Behera e Meikap (2019), que obtiveram valores de  $0,214$  a  $0,251 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , para a alumina pura a alumina por ativação ácida em  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , respectivamente. Todavia, foram inferiores ao obtido no estudo de Xu et al. (2016) que foi de  $0,54 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  para a alumina mesoporosa, e variando de  $0,43$  a  $0,60 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  para a alumina mesoporosa modificada com glucose. Também foram inferiores aos  $0,70 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  obtidos por Dayananda et al. (2014) para a alumina mesoporosa, enquanto para a alumina mesoporosa modificada com CaO, os valores encontrados por Dayananda et al. (2014) variaram de  $0,23$  a  $0,55 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ .

Sobre o diâmetro dos poros, de  $4,497$  e  $5,307 \text{ nm}$  para a AA- $\text{ZnCl}_2$  e a AACP, respectivamente, foram similares apenas aos encontrado por Xu et al. (2016) para a alumina mesoporosa modificada com glucose, que variaram entre  $4,5$  e  $5,0 \text{ nm}$ . Entretanto o valor para a alumina mesoporosa foi de  $9,7 \text{ nm}$ . Contudo foram inferiores aos valores obtidos por Kumari, Behera e Meikap (2019) para a alumina pura ( $11,51 \text{ nm}$ ) e para a alumina por ativação ácida em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $11,49 \text{ nm}$ ), e Dayananda et al. (2014), que foi de  $7,4 \text{ nm}$  para a alumina mesoporosa, e valores variando entre  $7,5$  a  $10,9 \text{ nm}$  para a alumina mesoporosa modificada com CaO. Já em relação ao valores obtidos por Craig, Stillings e Decker (2017), que variaram de  $57$  a  $59 \text{ nm}$ , os obtidos no presente estudo são consideravelmente inferiores. A Figura 6 apresenta as isotermas da adsorção/dessorção do gás  $\text{N}_2$  da AACP **a)** e da AA- $\text{ZnCl}_2$  **b)**.

Figura 6 – Isotermas de adsorção/dessorção do gás N<sub>2</sub> obtidas por porosimetria de N<sub>2</sub> da AACP e da AA-ZnCl<sub>2</sub>



Fonte: Construção do autor.

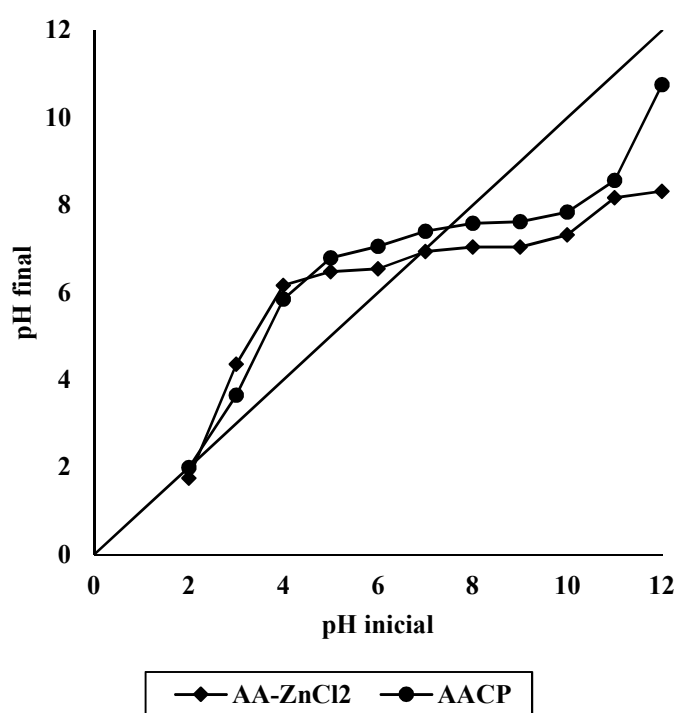
A Figura 6 apresenta um padrão de isotermas similares ao do tipo IV, conforme definição da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC, sigla em inglês). De acordo com Kumari, Behera e Meikap (2019), Zhang et al. (2016) e Zhang et al. (2014c), isso significa a presença de material mesoporoso, com poros de formato semelhante a uma fenda.

### 5.3.2 Ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ )

O efeito do pH na adsorção de íons fluoreto está diretamente relacionado com o ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) da superfície do adsorventes (LIANG et al., 2018), visto que o  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  implica na carga superficial e a acidez/basicidade da superfície variam com o tipo de alumina. Sendo assim, a determinação do  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  é uma etapa muito importante no estudo da adsorção de fluoreto.

Para valores de pH abaixo do  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ , a superfície é carregada positivamente e a adsorção de  $\text{F}^-$  é favorável, ocorrendo pela força de atração eletrostática. Enquanto, para valores de pH acima do  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ , é esperado que o excesso de íons  $\text{OH}^-$  neutralize a carga positiva da superfície e reduza a capacidade de adsorção. Ao mesmo tempo, a presença excessiva de íons  $\text{OH}^-$  compete com os íons  $\text{F}^-$  pelos sítios ativos. Nesta faixa de pH a adsorção provavelmente ocorre pelo processo de troca iônica. Neste estudo foi utilizada a metodologia do “experimento dos 11 pontos” para determinação do ponto de carga zero. O valor do  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  obtido para a AACP foi de 7,49 e para a AA-ZnCl<sub>2</sub> foi de 6,99, conforme a Figura 7.

Figura 7 – Ponto de carga zero da alumina ativada comercial em pó sem modificação química e da alumina ativada modificada com ZnCl<sub>2</sub>



Analisando os valores de pH final obtidos para a alumina ativada comercial em pó e para a alumina ativada modificada com  $\text{ZnCl}_2$ , observa-se que ocorreu uma tendência de redução do pH final da AA- $\text{ZnCl}_2$  em relação ao pH final da AACP. Como consequência, o  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  obtido para a AACP (7,49) foi superior ao obtido para a AA- $\text{ZnCl}_2$  (6,99). Em consulta na literatura encontram-se estudos que tiveram resultados opostos, ou seja, observa-se uma tendência do  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  da alumina modificada ser superior ao  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  da alumina sem modificação. Foi o que ocorreu no estudo de Cheng et al. (2014), que obtiveram valores de  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  de 8,94 e 9,57 para alumina ativada e a alumina ativada modificada com nitrato de lantânio (AA-LA), respectivamente. Dayananda et al. (2014) obtiveram um valor de  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  de 8,20 para a alumina mesoporosa ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e de 11,91 para a alumina mesoporosa carregado com CaO. Craig et al. (2015) obtiveram os valores de  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  de 7,9 para a alumina e de 8,1 para a alumina ativada. Kumari, Behera e Meikap (2019) obtiveram um valor de  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  de 8,2 para a alumina por ativação ácida em  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

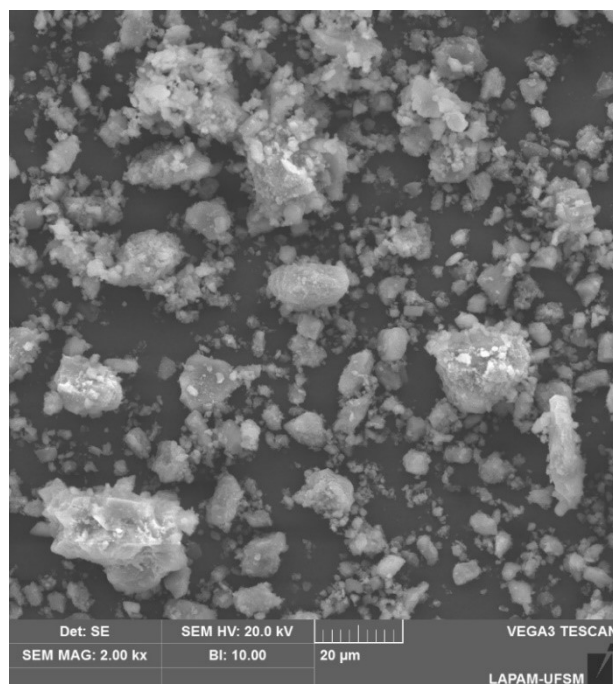
Entretanto, Gong et al. (2012) demonstraram que as diferentes metodologias de obtenção do ponto de carga zero resultam em valores distintos de  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ . Além disso os autores demonstraram também que para uma mesma metodologia de obtenção do  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ , diferentes processos de síntese da alumina, resultam em diferentes valores de  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ . Os autores sintetizaram aluminas em diferentes pHs e temperaturas de calcinação. Entre as condições utilizadas estavam pH = 5 e temperatura = 60 °C (alumina A1), pH = 7 e temperatura = 60 °C (alumina A2) e pH = 9 e temperatura = 60 °C (alumina A3). Utilizando o método do desvio do pH para determinação do ponto de carga zero os autores encontraram os valores de  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  de 4,8; 5,3 e 6,5, para as aluminas A1, A2 e A3, respectivamente. A metodologia do desvio do pH é semelhante ao “experimento dos 11 pontos” utilizado no presente estudo. Assim, observa-se que nessa condição os valores obtidos pelos autores são inferiores aos AA- $\text{ZnCl}_2$  e da AACP. Conclui-se que, apesar do valor do  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  ser importante, a metodologia de obtenção também interfere significativamente nos resultados.

### **5.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada com a Espectroscopia de Dispersão em Energia (MEV-EDS)**

A composição elementar amostra de alumina ativada modificada com  $\text{ZnCl}_2$  foi examinada através da análise de MEV-EDS, na qual foi possível determinar a caracterização morfológica da superfície e a composição química do material, respectivamente. A Figura 8

apresenta a micrografia da superfície da alumina ativada modificada com  $\text{ZnCl}_2$ , revelando uma sua superfície compacta e não porosa.

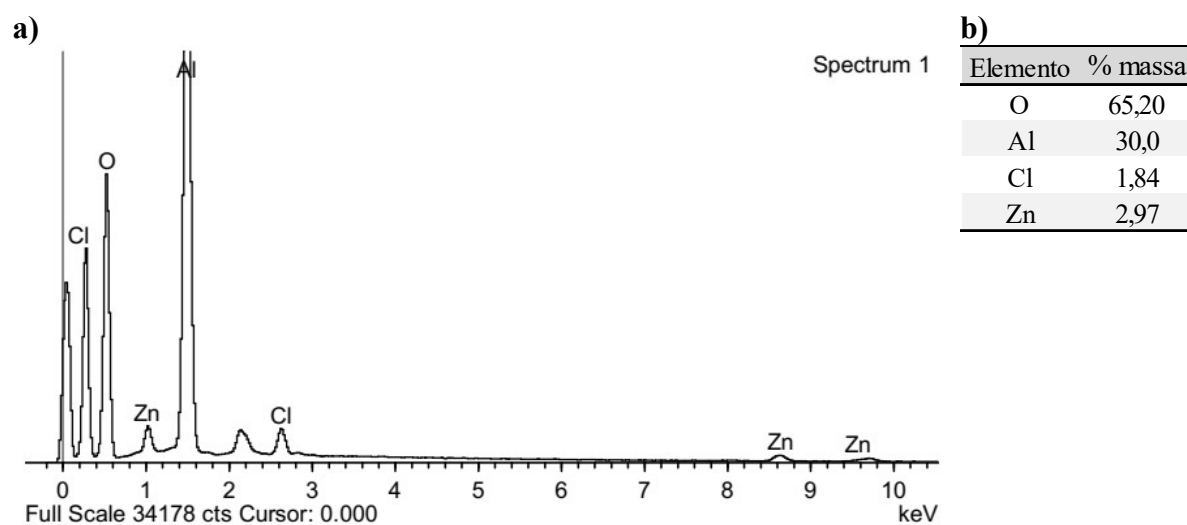
Figura 8 – Micrografia eletrônica de varredura da alumina ativada modificada com  $\text{ZnCl}_2$



Fonte: Construção do autor.

Na Figura 9 (a) é exibido o espectro EDS na forma digitalizada, com o eixo x representando a energia de raios X. Como esperado, foi detectada somente a presença dos elementos químicos O, Al, Cl e Zn na superfície do adsorvente AA- $\text{ZnCl}_2$ . A Figura 9 (b) apresenta os valores de percentagem em massa (% massa) de cada elemento. O ANEXO B apresenta imagens MEV nas quais foram destacados os respectivos elementos: O, Al, Cl e Zn.

A presença dos elementos zinco e cloro é devido ao processo de modificação, no qual foi utilizado o cloreto de zinco anidro ( $\text{ZnCl}_2$ ). Uma consequência do processo de modificação da alumina ativada com  $\text{ZnCl}_2$  foi a alteração da relação atômica  $\text{Zn}/\text{Cl}$ . Para o  $\text{ZnCl}_2$  a relação  $\text{Zn}/\text{Cl} = 0,5$ , enquanto para a AA $\text{ZnCl}_2$  essa relação foi alterada para 0,87. Provavelmente essa alteração na relação  $\text{Zn}/\text{Cl}$  foi determinante para a elevada eficiência de remoção de fluoreto obtida para o adsorvente AA $\text{ZnCl}_2$ .

Figura 9 – EDS da alumina ativada modifica com ZnCl<sub>2</sub>

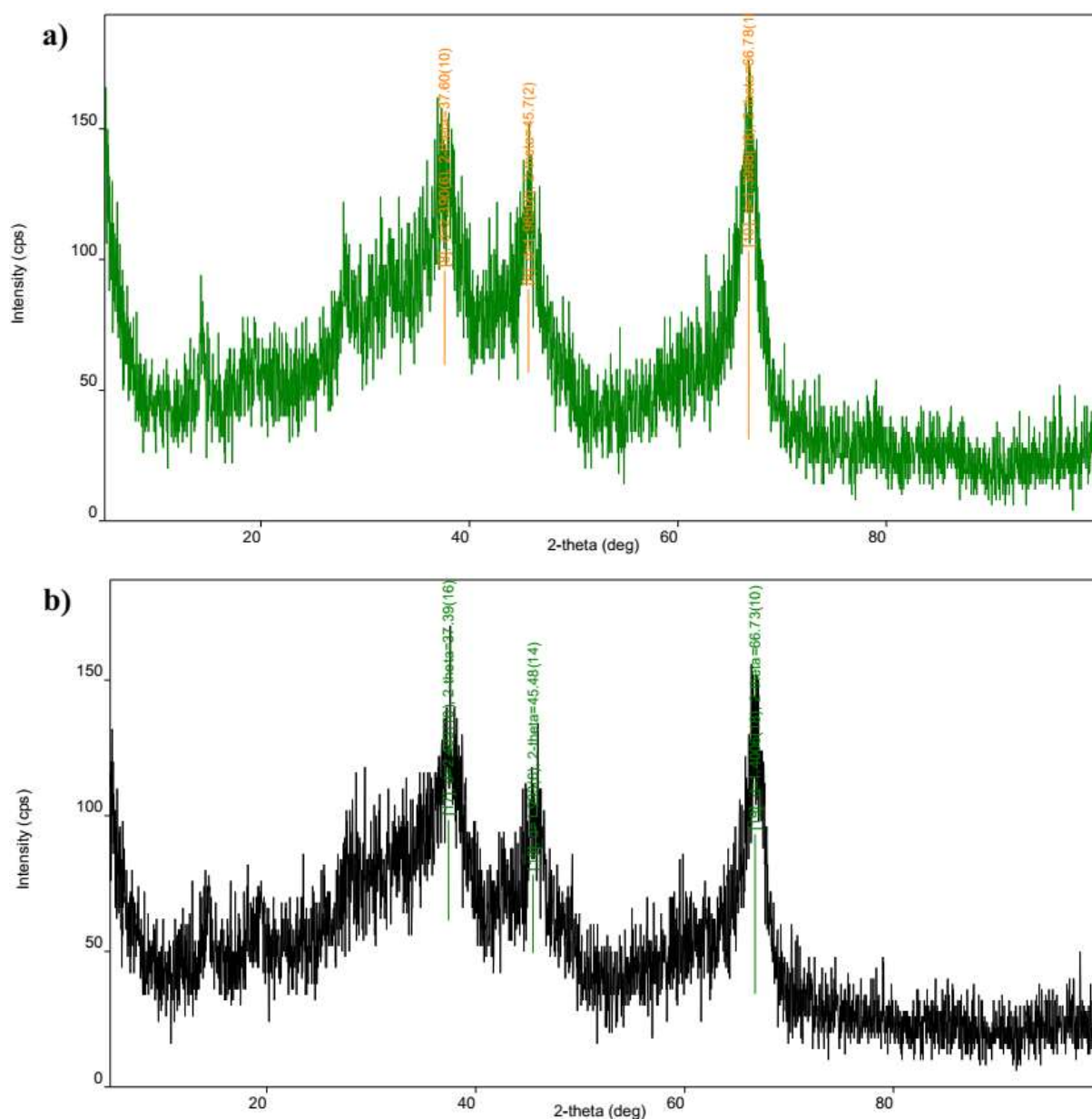
Fonte: Construção do autor.

Com exceção dos elementos zinco e cloro, a composição da alumina ativada modificada com cloreto de zinco anidro é similar a encontrada no estudo de Cheng et al. (2014) que obtiveram valores de 64% e 36% em peso para o oxigênio e o alumínio, respectivamente, para amostras de alumina ativada sem modificação. Enquanto a alumina ativada modificada com nitrato de lantânio ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) (AA-LA), os autores obtiveram percentuais de 63%, 34% e 3% em peso para o oxigênio, o alumínio e o lantânio, respectivamente. Craig, Stillings e Decker (2017) obtiveram um percentual em peso de 69,97 e 30,03% para o oxigênio e o alumínio, em estudo com alumina ativada. Entretanto, é observada uma maior diferença em relação aos valores obtidos por Kumari, Behera e Meikap (2019), para uma alumina por ativação ácida em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  utilizada para a remoção de íons fluoreto. O material adsorvente sintetizado pelos autores possuía valores de 59,97%; 38,40% e 0,06% em peso para o oxigênio, alumínio e enxofre, respectivamente. Em relação ao peso atômico percentual os autores obtiveram valores de 71,77%; 27,25% e 0,98% para o oxigênio, alumínio e enxofre, respectivamente, que também diferem consideravelmente dos obtidos no presente estudo. Essas diferenças podem ser consideradas normais, e dentro do esperado para a alumina ativada, pois como demonstrado por Gong et al. (2012), diferentes processos de síntese, resultam em diferentes características na alumina ativada, pois a composição química é influenciada pelas condições de preparo.

### 5.3.4 Análise de difração de raios-X (DRX)

O difratograma obtido para a amostra de alumina ativada comercial em pó é apresentado na Figura 10 **a)** e para a amostra de alumina ativada modificada com  $ZnCl_2$  é apresentado na Figura 10 **b)**.

Figura 10 – Difratograma das amostras de alumina AACP e AA- $ZnCl_2$



Fonte: Construção do autor.

Foram encontrados picos nos ângulos de difração de 37,36°; 45,7° e 66,7° para a alumina ativada comercial em pó, e de 37,39°; 45,48° e 66,73° para a amostra de alumina ativada modificada com ZnCl<sub>2</sub>. A semelhança entre os difratogramas da AACP e da AA-ZnCl<sub>2</sub> indica que não ocorreram mudanças estruturais significativas. Xu et al. (2016) estudaram alumina mesoporosa (MA) e identificaram picos em ângulos similares, como 37,6°; 45,8° e 67°. Entretanto os autores encontraram picos em outros ângulos, além dos citados. Kumari, Behera e Meikap (2019) encontraram picos nos ângulos de 39,5°; 46°, 57° e 67° para a alumina por ativação ácida em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Os autores argumentam ainda que a ausência de um pico agudo na faixa de ângulos de difração analisados é um indicador da natureza amorfa da alumina. Observa-se, portanto, que os picos obtidos no presente estudo são característicos da alumina ativada. Não foram detectados outros picos de difração representando outras fases, o que indica uma elevada pureza das amostras preparadas.

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

A análise de FTIR para a amostra de alumina ativada comercial em pó é mostrada na Figura 11 (a) e para a amostra de alumina ativada modificada com ZnCl<sub>2</sub> é apresentado na Figura 11 (b).

Figura 11 – Espectro de FT-IR das amostras de alumina AACP (a) e AA-ZnCl<sub>2</sub> (b)

(continua)

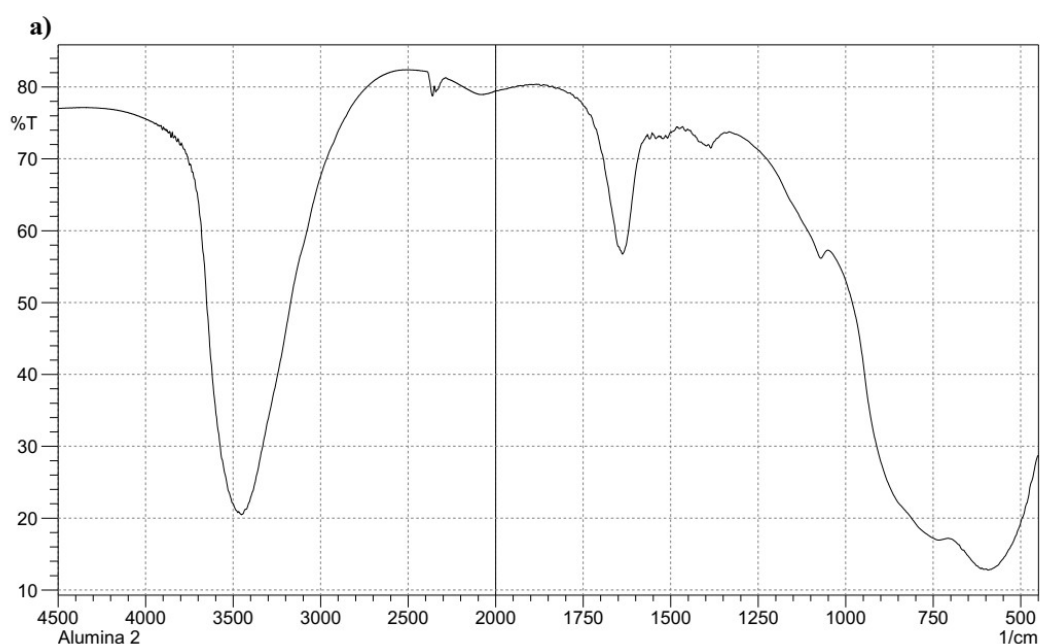
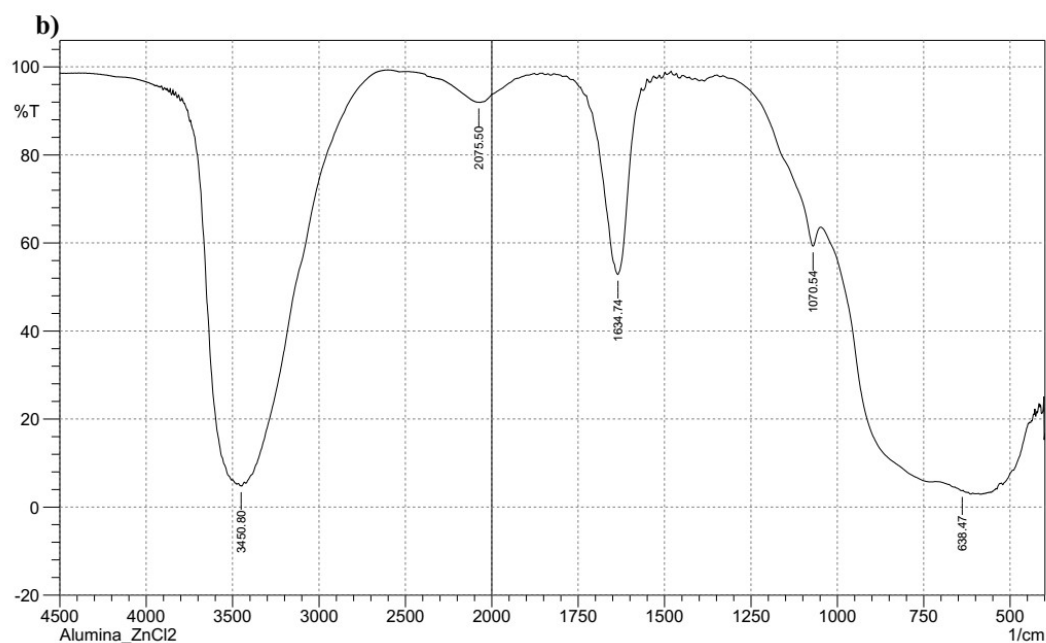




Figura 11 – Resultado da análise de FT-IR das amostras de alumina AACP e AA-ZnCl<sub>2</sub>

(conclusão)



Fonte: Construção do autor.

Verifica-se que a percentagem de transmitância da amostra de AA-ZnCl<sub>2</sub> é ligeiramente aumentada após a ativação da AACP. Essa alteração pode ser devida a incorporação do Zinco em função do processo de síntese assistida por ultrassom proposto.

Kumari, Behera e Meikap (2019) observaram alteração na percentagem de transmitância de amostras de alumina antes e após a ativação ácida em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Foram obtidos picos de 3450,80; 2075,50; 1634,74; 1070,54 e 638,47 cm<sup>-1</sup> para a AA-ZnCl<sub>2</sub>. No trabalho de Kumari, Behera e Meikap (2019), os autores obtiveram picos de 3462; 1633; 1400; 1193; 1123 e 656 cm<sup>-1</sup> para a alumina ativada em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Portanto, com exceção do pico de 2075,50 no presente estudo, e de 1400 e 1193 no estudo Kumari, Behera e Meikap (2019), os demais picos apresentaram valores similares. Os autores atribuem o pico de 3462 cm<sup>-1</sup> a vibração de alongamento da ligação “stretching vibration” O-H da água. Os picos de 1633; 1400; 1193 e 1123 cm<sup>-1</sup> são atribuídos à vibração de flexão O-H “bending vibration”. O pico de 656 cm<sup>-1</sup> foi atribuído a vibração de rede de Al-OH “lattice vibration mode”.

#### 5.4 DETERMINAÇÃO DAS MELHORES CONDIÇÕES DO PROCESSO DE ADSORÇÃO PARA ALUMINA ATIVADA MODIFICADA COM $ZnCl_2$ .

A determinação das melhores condições do processo de adsorção foi realizada para a alumina ativada modificada com  $ZnCl_2$ . Para isso foi utilizado um DCCR para dois fatores. A porcentagem de adsorção do fluoreto foi estudada na faixa de pH entre 4 a 10 e massa de adsorvente variando de 1 a 5 g L<sup>-1</sup>, por um período de 60 min e tendo a solução inicial de fluoreto a concentração de 5,21 mg L<sup>-1</sup>. A Tabela 22 apresenta a tabela ANOVA do modelo polinomial para a adsorção do íon fluoreto.

Tabela 22 – ANOVA do modelo polinomial para a adsorção do íon fluoreto

Fonte de Variação	SQ	GL	QM	F <sub>cal</sub>
<b>Regressão</b>	1118,2	5	223,6	61,9
<b>Resíduos</b>	18,1	5	3,6	
<b>Total</b>	1136,3	10		

$R^2 = 0,98$  e  $F_{tab} = 5,05$

Fonte: Construção do autor.

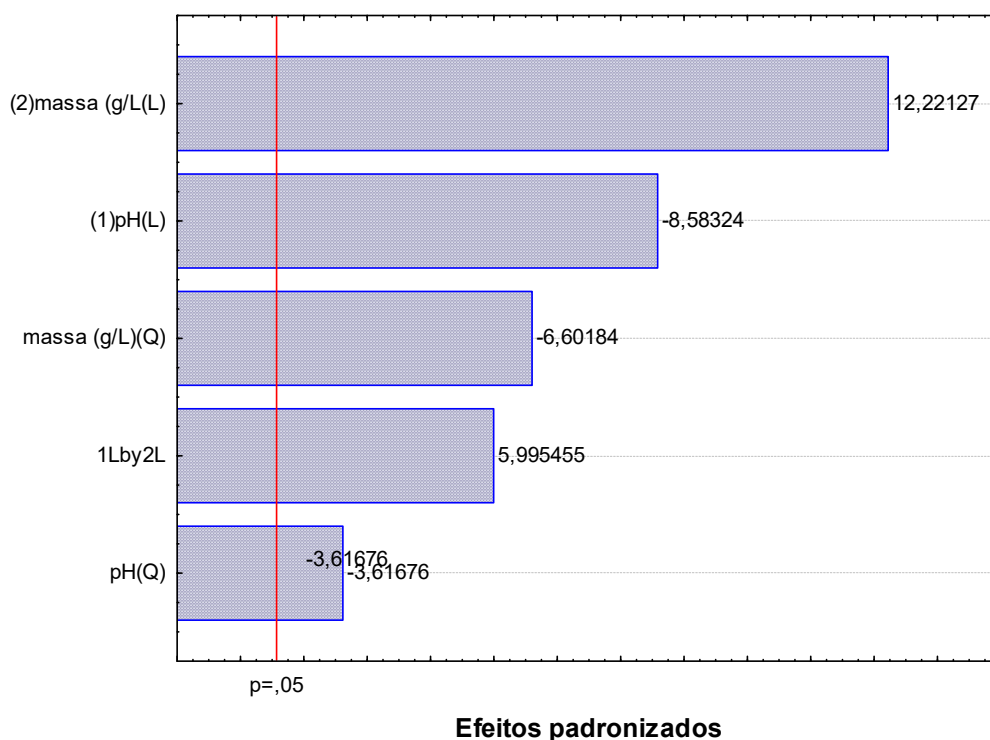
Na Tabela 22 é possível observar o alto valor do coeficiente de determinação ( $R^2$ ). Como o  $R^2$  descreve a proporção da variância total dos dados observados que pode ser explicada pelo modelo, o valor de 0,98 é um indicativo de um bom ajuste, mostrando que o modelo gerado, apresentado na Equação (14), é significativo. O valor de  $F_{cal}$  (61,922) é 12,2 vezes maior que  $F_{tab}$  (5,05). Isso mostra que o modelo é preditivo ao nível de significância utilizado foi 95% ( $p < 0,05$ ).

A Equação (14) mostra a capacidade a remoção de fluoreto ( $R_{\%}$ ) como função do pH e da massa de adsorvente (massa) em g L<sup>-1</sup>:

$$R_{\%} = 83,97 + 0,61 \cdot x_1 + 8,46 \cdot x_2 - 0,65 \cdot x_1^2 - 2,65 \cdot x_2^2 + 1,90 \cdot x_1 \cdot x_2 \quad (14)$$

A Figura 12 apresenta o gráfico de Pareto para a adsorção do íon fluoreto.

Figura 12 – Gráfico de Pareto para a adsorção do íon fluoreto



Fonte: Construção do autor.

Analisando a Figura 12 constata-se que os efeitos, tanto lineares quanto quadráticos, foram significativos ao nível de significância utilizado. Ou seja os parâmetros pH e massa de adsorvente ( $\text{g L}^{-1}$ ), e suas interações na capacidade de adsorção são significantes. O ponto central encontrado para a massa foi  $3,72 \text{ g L}^{-1}$ . A massa ( $\text{g L}^{-1}$ ) linear apresentou efeito positivo (12,2), o que significa que quanto maior a massa, esta afeta de forma positiva a adsorção de  $\text{F}^-$ . O pH linear apresentou efeito negativo (-8,6), o que significa que o pH acima do ponto central (5,95), afeta de forma negativa a adsorção de  $\text{F}^-$ . A massa ( $\text{g L}^{-1}$ ) quadrática apresentou efeito negativo (-6,6), o que significa que existe um ponto de máximo para a massa. A relação entre o pH linear e a massa linear apresentou efeito positivo (6,0), o que demonstra a sinergia entre os parâmetros pH e massa de adsorvente. O pH quadrático apresentou efeito negativo (-3,6), o que significa que existe um ponto de máximo para o pH.

Para maior detalhamento das análises estatísticas, o ANEXO C apresenta as saídas da ANOVA, a “Effect Estimates”, o “Observed vs. Predicted Values” e a “Fitted Surface” do programa de computador STATISTICA® 7.0.

Sendo o modelo significativo, procedeu-se a análise dos dados de adsorção. A Tabela 23 apresenta os resultados de capacidade de adsorção do íon fluoreto pela AA-ZnCl<sub>2</sub>.

Tabela 23 – Resultados de capacidade de adsorção do íon fluoreto pela AA-ZnCl<sub>2</sub>

pH		Massa de adsorvente (g L <sup>-1</sup> )	Residual de F <sup>-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	Fluoreto removido (mg L <sup>-1</sup> )	R(%)	q <sub>e</sub> (mg F <sup>-</sup> g <sup>-1</sup> )
inicial	final					
4,87	6,18	1,58	0,25	4,96	95,3	3,14
9,13	6,97	1,58	1,48	3,73	71,7	2,36
4,87	6,17	4,42	0,06	5,15	98,9	1,16
9,13	5,97	4,42	0,10	5,11	98,2	1,16
7,0	5,90	3,0	0,09	5,11	98,2	1,70
7,0	6,31	3,0	0,10	5,11	98,0	1,70
7,0	6,05	3,0	0,11	5,09	97,8	1,70
4,0	5,83	3,0	0,07	5,14	98,7	1,71
10,0	6,82	3,0	0,88	4,33	83,1	1,44
7,0	6,80	1,0	1,39	3,82	73,4	3,82
7,0	5,91	5,0	0,06	5,15	98,9	1,03
<b>pH<sub>PZC</sub> 6,99</b>						

Fonte: Construção do autor.

Analisando-se a variação do pH inicial da solução, antes da adsorção de F<sup>-</sup>, em relação ao pH final da solução, após a adsorção de F<sup>-</sup>, apresentados na Tabela 23, observa-se que, para um pH inicial < pH<sub>PZC</sub>, o pH final da solução aumentou após adsorção de F<sup>-</sup>. Já para um pH inicial > pH<sub>PZC</sub> o pH final da solução diminuiu após o teste de adsorção de F<sup>-</sup>. Uma provável explicação para isso é apontada no estudo de Kumari, Behera e Meikap (2019), onde para um pH abaixo do pH<sub>PZC</sub>, a tendência do adsorvente é tornar-se eletropositivo, assim a protonação, ou seja, a fixação de íons H<sup>+</sup> é favorecida. Isso acaba por facilitar ainda mais a captura dos íons H<sup>+</sup> da solução para o adsorvente. Portanto, íons H<sup>+</sup> na solução são reduzidos e o pH final da solução, após adsorção de F<sup>-</sup>, é aumentado. Para um pH acima do pH<sub>PZC</sub>, a tendência do adsorvente é tornar-se eletronegativo ou desprotonado, ou seja, ocorre a fixação de OH<sup>-</sup> e remoção de H<sup>+</sup>, portanto, a tendência de fixação de OH<sup>-</sup> é maior, resultando na redução dos íons OH<sup>-</sup> em solução e ocorre uma redução do pH final da solução após a adsorção de F<sup>-</sup>.

Ao analisar a relação entre o pH inicial e a massa de adsorvente (Tabela 23), verificou-se que para um pH inicial de 4,87, uma massa de 1,58 g L<sup>-1</sup> da alumina ativada modificada com ZnCl<sub>2</sub>, foi suficiente para alcançar uma elevada eficiência de remoção de fluoreto, da ordem de

95,3%. Isso demonstra que a condição de pH ácido é muito favorável a adsorção de fluoreto pela AA-ZnCl<sub>2</sub>. Um pH inicial baixo (pH < pHPZC) promove a protonação do adsorvente, o que torna a superfície da AA-ZnCl<sub>2</sub> eletropositiva. Isso facilita a adsorção de íons fluoreto carregados negativamente devido à atração eletrostática.

Entretanto, para o mesmo valor de pH (4,87), uma elevação da massa de adsorvente para 4,42 g L<sup>-1</sup>, ou seja, 2,79 vezes maior, resultou numa eficiência de remoção de fluoreto de 98,9%, ou seja, um aumento de apenas 3,15% na eficiência. Já com um pH = 4,0 (que é apenas 9,5% inferior ao pH 4,87), e uma massa de 3,0 g L<sup>-1</sup> (que é aproximadamente 32,1% menor que a massa de 4,42), obteve-se uma eficiência de remoção de fluoreto de 98,7%, ou seja, mesmo com uma significativa redução na massa, e uma pequena redução no pH, obteve-se praticamente a mesma eficiência.

Na literatura encontram-se relatos de estudos que também observaram essa tendência. Dayananda et al. (2014) estudaram o efeito da massa de um adsorvente composto por alumina mesoporosa modificada com CaO na adsorção de fluoreto. A concentração inicial de fluoreto utilizada foi de 10 mg L<sup>-1</sup>, o tempo de contato de 8 h e o pH = 6.8 ± 0,2. No estudo citado foi observado pelos autores que, inicialmente, a porcentagem de remoção de fluoreto aumentou rapidamente com o aumento da massa de adsorvente, e a remoção máxima de F<sup>-</sup> ocorreu quando a massa foi de 3 g L<sup>-1</sup>. A porcentagem de remoção de fluoreto aumentou de 20% para 90%, com o aumento na massa de 0,25 para 7,5 g L<sup>-1</sup>. Entretanto, quando a massa foi superior a 3 g L<sup>-1</sup>, não foi observado um aumento significativo na remoção de F<sup>-</sup> com o aumento da massa. Uma provável explicação para isso é encontrada nos estudos de Cai et al. (2015b) que testaram a capacidade de remoção de F<sup>-</sup> de resíduos de chá carregados com óxidos de Al/Fe. Após encontrarem o nível máximo de remoção de fluoreto, mesmo com um aumento da massa de adsorvente, não foi observada mudança na porcentagem de remoção de F<sup>-</sup>. Segundo os autores, isso é devido à baixa concentração de fluoreto remanescente disponível em concentrações mais altas do biossorvente. Fato semelhante ocorreu nos estudo de Thakur et al. (2014), ao otimizaram a massa de um adsorvente seletivo ao íon F<sup>-</sup> composto por Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Zr (IV) e poliacrilamida. Os autores aplicaram uma massa de adsorvente na faixa de 4 a 10 g L<sup>-1</sup>, numa solução sintética de fluoreto de concentração inicial 5 mg L<sup>-1</sup>. A partir de uma dose de 6 g L<sup>-1</sup>, a adsorção tornou-se constante porque a quantidade de sítios disponíveis no compósito é maior do que a necessária para a concentração inicial de fluoreto (5 mg L<sup>-1</sup>).

É relatado ainda o estudo de Mullick e Neogi (2019), que utilizaram um adsorvente compósito de magnésio, manganês e zircônio impregnados em carvão ativado em pó via síntese por ultrassom. Os autores constataram que um aumento da massa para valores superiores a 1 g

L<sup>-1</sup> ocasionou um pequeno aumento na remoção. O processo tornou-se gradual devido à menor quantidade de íons F<sup>-</sup> remanescentes na solução.

Já para um valor pH inicial de 9,13 e massa de adsorvente de 1,58 g L<sup>-1</sup>, a eficiência de remoção de F<sup>-</sup> foi de 71,7%. Essa redução na remoção percentual de F<sup>-</sup> já era esperada porque um pH inicial alto (pH > pHPZC), promove a desprotonação e fixação de íons hidroxila. Isso torna a superfície da alumina eletronegativa, dificultando a adsorção de íons F<sup>-</sup> devido a repulsão eletrostática. Além disso, num pH alto aumenta a competição entre os íons F<sup>-</sup> e OH<sup>-</sup> para a adsorção na AA-ZnCl<sub>2</sub>, devido ao mesmo tamanho e propriedade isoelétrica de ambos. Entretanto, mesmo nessa condição desfavorável, uma eficiência de remoção de 71,7% pode ser considerada satisfatória, pois foi atendido o padrão brasileiro de potabilidade, já que o residual de fluoreto foi de 1,48 mg L<sup>-1</sup>. Para o pH 9,13, uma elevação da massa de adsorvente para 4,42 g L<sup>-1</sup>, ou seja 2,79 vezes maior, resultou numa eficiência de remoção de fluoreto de 98,2%, ou seja, um aumento de 27% na eficiência de remoção. Este aumento da remoção percentual de fluoreto, com o aumento da massa de adsorvente pode ser atribuído à disponibilidade de um maior número de sítios ativos para a adsorção. Para a condição de pH 10 e massa de 3,0 g L<sup>-1</sup>, que representa uma situação intermediária de massa de adsorvente, em relação as duas anteriores (1,58 e 4,42 g L<sup>-1</sup>), obteve-se uma eficiência de remoção de 83,1%. Estes resultados demonstram que na condição de pH alcalino, a massa aplicada (ou seja, a massa de adsorvente) passa a ter influência significativa na adsorção de fluoreto pela alumina ativada modificada com ZnCl<sub>2</sub>. Além disso demonstra ainda que, para águas contaminadas com fluoreto que apresentem um pH mais elevado, basta aumentar a massa de adsorvente, otimizando o processo, para que seja obtida uma remoção satisfatória de fluoreto.

Para os ensaios realizados em pH 7, ou seja, na condição de pH = pHPZC (6,99), e massa de 3 g L<sup>-1</sup> foi obtida uma remoção satisfatória, de aproximadamente 98%, para as 3 repetições. Quando a massa foi aumentada para 5 g L<sup>-1</sup>, a variação obtida na percentagem de remoção foi insignificante. Mas como já demonstrado, isso era esperado, pois para a condição de concentração inicial de fluoreto na solução analisada, foi alcançado o nível máximo de remoção possível. Já para a massa de 1 g L<sup>-1</sup> a queda na remoção de fluoreto também era esperada, pois a massa aplicada foi insuficiente para remover todo o fluoreto. Todavia, o residual de fluoreto de 1,47 mg L<sup>-1</sup> atende o padrão brasileiro de potabilidade.

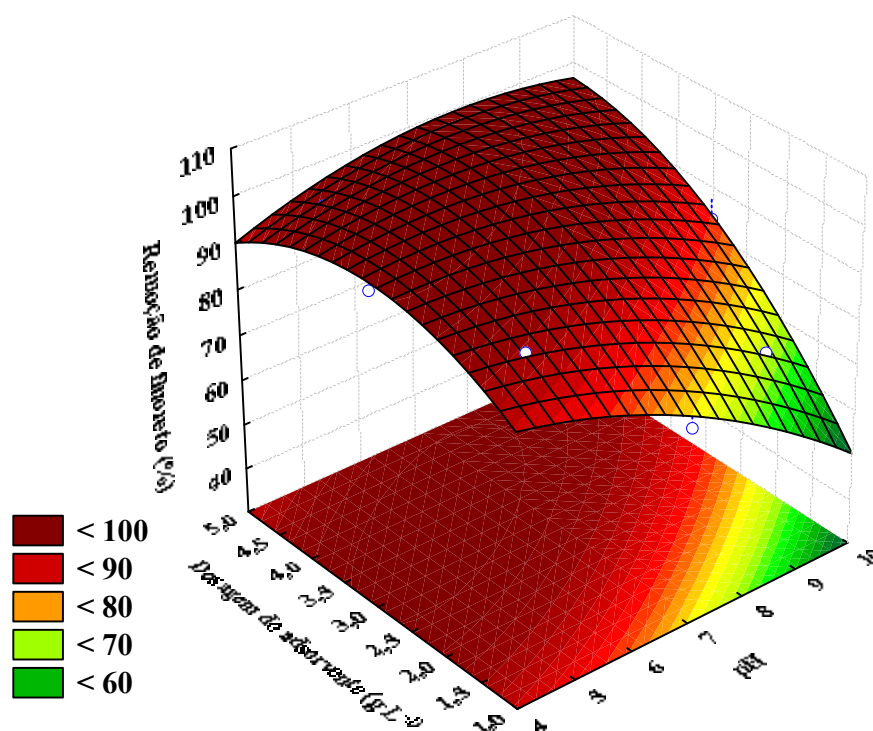
Os resultados mostraram que na faixa de 4 a 10, a alumina ativada modificada com ZnCl<sub>2</sub> apresenta excelente propriedade de adsorção de F<sup>-</sup>. Esse fato torna-se uma descoberta importante pois segundo Basu et al. (2013) e Cai et al. (2015a) os adsorventes comercialmente disponíveis para remoção de fluoreto normalmente funcionam bem em uma faixa de pH mais

estreita, sendo necessário algum ajuste de pH ou pré-tratamento para utilização numa faixa mais ampla, como a encontrada. Essa afirmação pode ser corroborada tomando como referência os resultados experimentais obtidos por Cai et al., (2016, 2018) para alumina ativada, que indicaram que sua capacidade de adsorção de fluoreto foi reduzida em pH baixo e alto, o que resultou numa faixa de pH ótimo bastante estreita, de 5 a 6 apenas. Como o pH da água subterrânea contaminada com fluoreto se encontra normalmente na faixa de 6-6,5 a 8-9,5 (CAI, H. et al., 2015a; MARKEB et al., 2017), a independência do pH constatada torna a alumina ativada modificada com  $ZnCl_2$  adequada para a remoção de fluoreto da água potável originada de diferentes fontes. Além disso era esperado que os valores extremos de pH, tanto ácidos como alcalinos, fossem bastante desfavoráveis para a adsorção de  $F^-$ . Como já demonstrado por Kumari, Behera e Meikap (2019), as faixas extremas de pH são desfavoráveis para a adsorção de fluoreto pela alumina ativada. Um pH muito baixo promove a formação de ácido fluorídrico fraco, bem como de complexos  $AlF^{2+}$  e  $AlF^+$ , que levam à diminuição da adsorção de  $F^-$ . Na região de alta alcalinidade, o motivo da redução da adsorção de  $F^-$  é o ambiente competitivo entre os íons  $F^-$  e  $OH^-$ . Entretanto, apesar de ter sido observada uma redução na adsorção, ela não inviabilizou a utilização da alumina ativada modificada com  $ZnCl_2$  nos intervalos extremos de pH.

Também foi realizada a análise de uma possível relação entre a massa de adsorvente, e o seu efeito na capacidade de adsorção. Verificou-se que, com exceção da massa de  $1,58\text{ g L}^{-1}$ , referente ao pH inicial de 9,13, um aumento na massa de adsorvente implica numa redução da capacidade de adsorção. Isso também foi observado por Kumari, Behera e Meikap (2019). Os autores apontam duas prováveis causas para essa variação: (i) a concentração constante de  $F^-$  que foi utilizada, que no caso foi de  $40\text{ mg L}^{-1}$ , e (ii) os sítios ativos no adsorvente constantes por unidade de massa. Com o aumento da massa de adsorvente, o número de sítios disponíveis para adsorção de  $F^-$  aumenta, portanto, mais  $F^-$  é removido. Mas, com o incremento ainda maior da massa de adsorvente, não há a utilização do excesso de adsorvente disponível por unidade de massa, o que atribui à redução da capacidade de adsorção. Consequentemente, ocorre menor eficiência de utilização por unidade de massa do adsorvente.

A Figura 13 apresenta a superfície de resposta para a adsorção do íon fluoreto.

Figura 13 – Superfície de resposta para a adsorção do íon fluoreto



Fonte: Construção do autor.

Após a otimização estatística, os pontos ótimos obtidos foram  $\text{pH} = 5,95$  e massa de adsorvente de  $3,72 \text{ g L}^{-1}$ . Entretanto, optou-se por considerar uma massa de adsorvente de  $3 \text{ g L}^{-1}$  e o um  $\text{pH}$  inicial da solução =  $6,0$  para os estudos posteriores, já que com esses valores é possível atender com folga o padrão brasileiro de potabilidade, e a recomendação da WHO, de concentração máxima de  $1,5 \text{ mg L}^{-1}$  de fluoreto. Esse valor de massa adotado é bem inferior a massa ideal encontrada por Kumari, Behera e Meikap (2019) para a alumina por ativação ácida em  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , que foi de  $14 \text{ g L}^{-1}$ . Entretanto os autores relatam que essa massa foi suficiente para reduzir a concentração de  $\text{F}^-$   $40 \text{ mg L}^{-1}$  para  $1,32 \text{ mg L}^{-1}$  ( $< 1,5 \text{ mg L}^{-1}$ ). Também é inferior a massa ideal de alumina ativada modificada imobilizada utilizada por Rafique et al. (2013), que foi de  $10 \text{ g L}^{-1}$ , com a qual foi alcançada uma eficiência de remoção de  $\text{F}^-$  de 95%.



## 5.5 RESULTADOS DOS ENSAIOS DE CINÉTICA E DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE FLUORETO

### 5.5.1 Cinética de adsorção de fluoreto

O estudo da cinética de adsorção é importante no tratamento de águas contaminadas com fluoreto, fornecendo informações úteis sobre a taxa de adsorção do adsorbato, que por sua vez, regula o mecanismo de adsorção e o tempo necessário para atingir o equilíbrio (KUMARI; BEHERA; MEIKAP, 2019). A cinética de adsorção de íons de  $F^-$  pela alumina ativada comercial em pó (AACP) e para a alumina ativada modificada com  $ZnCl_2$  (AA- $ZnCl_2$ ) foi estudada através dos modelos cinéticos de pseudo primeira-ordem e de pseudo segunda-ordem. Foi realizado um ajuste não-linear dos dados experimentais para a obtenção das curvas de adsorção e dos parâmetros cinéticos dos modelos. A Figura 14 apresenta os resultados de remoção de percentual de fluoreto da AACP (a) e a AA- $ZnCl_2$  (b) para diferentes valores de concentração inicial de  $F^-$  no intervalo de tempo de 0 a 120 minutos.

Figura 14 – Remoção (%) de  $F^-$  da AACP e da AA- $ZnCl_2$  para diferentes  $C_0$

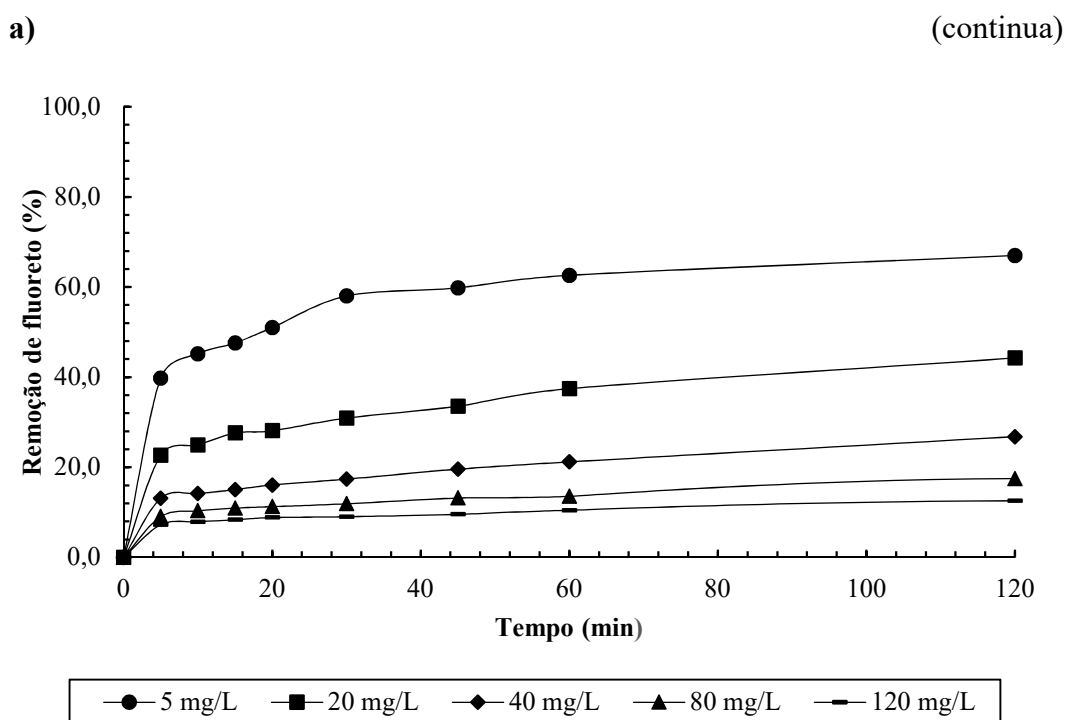
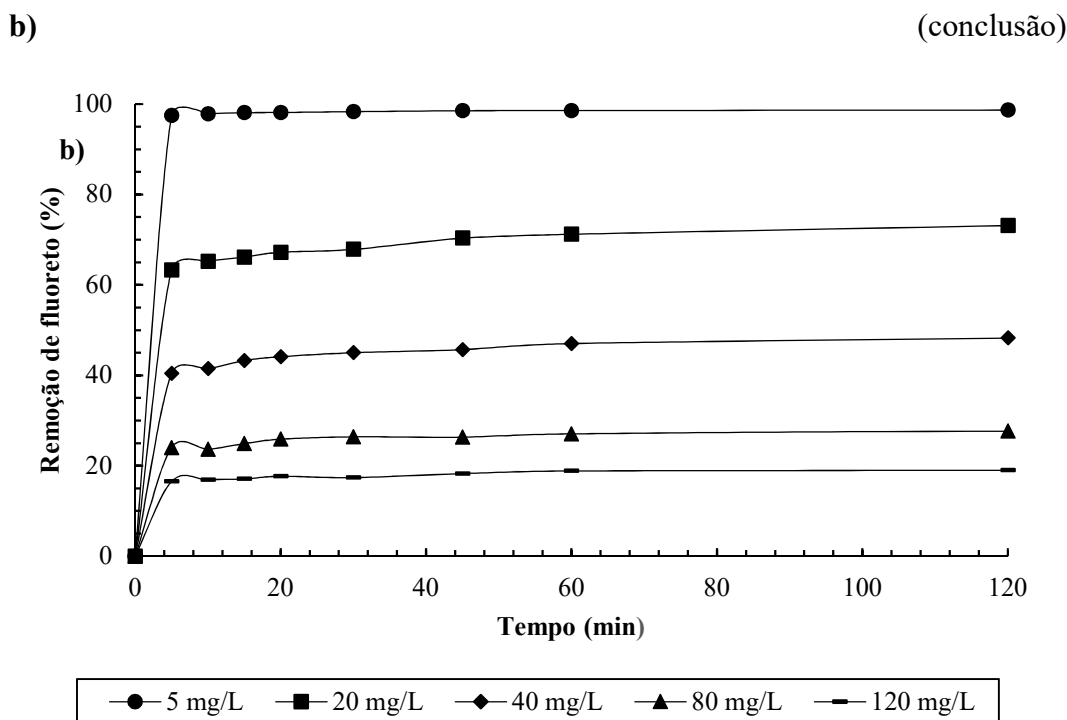


Figura 14 – Remoção (%) de  $F^-$  da AACP e da AA-ZnCl<sub>2</sub> para diferentes  $C_0$ 

Condições experimentais: massa de ZnCl<sub>2</sub> = 3 g L<sup>-1</sup>, pH = 6, temperatura = 24 ± 1 °C, velocidade de agitação = 150 rpm, tempo de contato 1440 min

Fonte: Construção do autor.

Analisando-se a Figura 14, é possível observar que a cinética de adsorção da AACP (a) é mais lenta que a cinética da AA-ZnCl<sub>2</sub> (b). Para a concentração inicial de  $F^-$  5 mg L<sup>-1</sup>, a AACP alcançou uma eficiência de remoção de 39,8%, com 5 minutos de tempo de contato, e de 62,6 e 73,4 % após 60 e 1440 minutos, respectivamente. Esses valores de eficiência de remoção correspondem a concentrações residuais de fluoreto de 3,01; 1,87 e 1,33 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. Dessa maneira, o VMP de 1,5 mg L<sup>-1</sup> estabelecido pela Portaria de Consolidação nº 5 só foi alcançado após 1440 minutos de adsorção com a AACP. Já a cinética de adsorção da AA-ZnCl<sub>2</sub> é muito rápida. Para a concentração inicial de  $F^-$  5 mg L<sup>-1</sup> foi alcançada uma eficiência de remoção de 97,4% com apenas 5 minutos de tempo de contato. Para os tempos de contato de 60 e 1440 minutos foram obtidas eficiências de remoção de 98,6 e 98,9%. Com apenas 5 minutos de tempo de contato o residual de fluoreto era de apenas 0,13 mg L<sup>-1</sup>, ou seja, enquanto que a AACP apresentou uma remoção de fluoreto relativamente rápida nos minutos iniciais, mas com baixa eficiência, e depois a remoção foi gradualmente elevando-se até atingir o equilíbrio com 1440 minutos, a AA-ZnCl<sub>2</sub> apresentou uma adsorção extremamente rápida e eficiente, pois a remoção foi alta, e o equilíbrio foi alcançado já nos

minutos iniciais. A rapidez do processo pode ser devida à grande força motriz da transferência de massa entre a AA-ZnCl<sub>2</sub> e os íons fluoreto, que é uma consequência direta da modificação da alumina ativada comercial em pó com ZnCl<sub>2</sub> via síntese assistida por ultrassom.

Para a AACP, e utilizando concentrações de 20, 40, 80 e 120 mg L<sup>-1</sup>, foram obtidas eficiências de remoção de 22,7%; 13,1%; 9,0% e 7,3%, respectivamente, com 5 minutos de tempo de contato. Após 1440 minutos, foram obtidas eficiências de remoção de 52,5%; 35,7%; 22,2%; e 15,3%, para as concentrações de 20, 40, 80 e 120 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. Para a AA-ZnCl<sub>2</sub>, e utilizando concentrações de 20, 40, 80 e 120 mg L<sup>-1</sup>, foram obtidas eficiências de remoção de 63,3%; 40,4%; 24,0% e 16,5%, respectivamente, com 5 minutos de tempo de contato. Após 1440 minutos, foram obtidas eficiências de remoção de 78,3%; 52,1%; 28,4% e 20,4%, para as concentrações de 20, 40, 80 e 120 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente.

Os valores encontrados para a AA-ZnCl<sub>2</sub> são consideravelmente maiores do que os observados por Craig, Stillings e Decker (2017), ao estudarem as propriedades físico-químicas e a capacidade de adsorção de fluoreto da alumina ativada sob condições variadas de acidez da superfície, período de hidratação e intervalo de tamanho de partículas. Numa condição de tamanho de partículas variando entre 0,125-0,250 mm, pH inicial de aproximadamente 7,0, massa de adsorvente de 6,67 g L<sup>-1</sup> e concentração inicial de fluoreto de 10 mg L<sup>-1</sup> a AA adsorve cerca de 60% do fluoreto em cinco minutos, e 90% após 40 min. Já Rafique et al. (2013) constataram que a alumina ativada modificada imobilizada atingiu o equilíbrio após 60 minutos, com uma remoção de F<sup>-</sup> de 95%, correspondendo a uma capacidade de adsorção de 0,49 mg g<sup>-1</sup>.

A Tabela 24 apresenta as concentrações iniciais de fluoreto, as capacidades de adsorção obtidas experimentalmente no equilíbrio  $q_{e \text{ exp}}$  (mg g<sup>-1</sup>) após 1440 minutos, os valores calculados para as capacidades de adsorção  $q_{e \text{ cal}}$  (mg g<sup>-1</sup>) e os parâmetros  $k_2$  (g mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>), R<sup>2</sup>, erro percentual (E%) e desvio-padrão amostral (s) obtidos para os modelos de pseudo primeira-ordem e de pseudo segunda-ordem obtidos para a AACP e a AA-ZnCl<sub>2</sub>.

Tabela 24 – Parâmetros dos modelos cinéticos de pseudo primeira-ordem e de pseudo segunda-ordem para a AACP e a AA-ZnCl<sub>2</sub>

AA-CP						
Pseudo-primeira-ordem						
C <sub>o</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	q <sub>exp</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	q <sub>e cal</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	E%	s
5	1,24	1,07	0,129	0,91	8,39	0,34
20	3,49	2,78	0,071	0,81	14,81	0,92
40	4,57	3,75	0,033	0,77	20,80	1,23
80	5,83	4,35	0,068	0,74	17,36	1,46
120	6,03	4,48	0,110	0,76	57,54	1,48
Pseudo-segunda-ordem						
C <sub>o</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	q <sub>exp</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	q <sub>e cal</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	k <sub>2</sub> (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	E%	s
5	1,24	1,17	0,169	0,98	4,33	0,34
20	3,49	3,13	0,030	0,92	9,79	0,91
40	4,57	4,15	0,011	0,89	14,02	0,98
80	5,83	5,01	0,016	0,87	12,61	1,47
120	6,03	5,11	0,025	0,88	10,51	1,50
AA-ZnCl <sub>2</sub>						
Pseudo-primeira-ordem						
C <sub>o</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	q <sub>exp</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	q <sub>e cal</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	E%	s
5	1,71	1,70	0,927	1,00	0,18	0,52
20	5,03	4,51	0,436	0,97	3,78	1,39
40	6,88	6,10	0,374	0,96	4,42	1,88
80	7,77	7,24	0,410	0,98	3,32	2,22
120	8,14	7,30	0,440	0,97	4,07	2,25
Pseudo-segunda-ordem						
C <sub>o</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	q <sub>exp</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	q <sub>e cal</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	k <sub>2</sub> (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	E%	s
5	1,71	1,71	8,234	1,00	0,11	0,52
20	5,03	4,69	0,208	0,99	2,61	1,39
40	6,88	6,39	0,118	0,99	2,82	1,89
80	7,77	7,51	0,127	0,99	1,90	2,23
120	8,14	7,59	0,128	0,99	2,84	2,25

Fonte: Construção do autor.

Analisando os dados referentes a alumina ativada comercial em pó (AA-CP) na Tabela 24, constata-se que o R<sup>2</sup> obtido para o modelo de pseudo primeira-ordem variou entre 0,74 a 0,91, enquanto para o modelo de pseudo segunda-ordem os valores do R<sup>2</sup> foram consideravelmente maiores, variando de 0,87 a 0,98, o que é um indicativo de um melhor ajuste do modelo de pseudo segunda-ordem. Isso é confirmando analisando-se os valores do erro

percentual, que também são inferiores. Entretanto, apesar de ter sido obtido do um melhor ajuste para o modelo de pseudo segunda-ordem, com exceção da concentração inicial de  $5 \text{ mg L}^{-1}$ , o modelo não apresentou bom ajuste aos dados experimentais, portanto, não representando satisfatoriamente a cinética da adsorção. Isso indica que os valores de capacidade de adsorção calculados pelos modelos cinéticos ( $q_{e \text{ cal}}$ ) estão distantes dos dados obtidos experimentalmente ( $q_{e \text{ exp}}$ ).

Para a alumina ativada modificada com  $\text{ZnCl}_2$  (AA- $\text{ZnCl}_2$ ) foi observado que os dois modelos apresentaram um ajuste satisfatório, com elevados valores de  $R^2$  e baixos valores de erro percentual e desvio-padrão amostrais. Todavia, observa-se que os valores de  $R^2$  para o modelo de pseudo segunda-ordem são um pouco superiores aos obtidos para o modelo de pseudo primeira-ordem. Já os valores de desvio-padrão amostral são semelhantes. Assim, a definição do modelo que apresentou melhor ajuste foi em função dos valores do erro percentual, que também foram menores para o modelo de pseudo segunda-ordem. Isso indica que os valores de capacidade de adsorção calculados pelo modelo de pseudo segunda-ordem ( $q_{e \text{ cal}}$ ) estão mais próximos dos dados obtidos experimentalmente ( $q_{e \text{ exp}}$ ). Portanto, pode-se afirmar que o modelo cinético de pseudo segunda-ordem pode descrever mais adequadamente a cinética de adsorção de fluoreto pela AA- $\text{ZnCl}_2$ . Isso significa que a etapa limitante da taxa de adsorção é a quimiossorção, por meio do compartilhamento ou troca de elétrons entre a AA- $\text{ZnCl}_2$  e os íons de  $\text{F}^-$ . O aumento da capacidade de adsorção, com o aumento da concentração inicial de fluoreto indica uma forte força motriz nas concentrações mais altas de adsorbato.

Numa pequena revisão de literatura sobre a cinética de adsorção de fluoreto em alumina ativada, constatou-se que em todos os trabalhos analisados, o melhor ajuste dos dados cinéticos foi obtido com o modelo de pseudo segunda-ordem. Foi observado ainda que, com algumas exceções, a maioria dos trabalhos encontraram valores de capacidade de adsorção inferiores aos obtidos para a AA- $\text{ZnCl}_2$  no presente estudo. Por exemplo, Cheng et al. (2014) propuseram uma modificação da alumina ativada (AA) através da mistura do adsorbente com solução de nitrato de lantânio para a remoção de  $\text{F}^-$  da água (AA-La), utilizando uma massa de  $1,25 \text{ g L}^{-1}$  de AA ou AA-La, e uma concentração inicial de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{F}^-$  em pH 7. O processo de adsorção de  $\text{F}^-$  também seguiu o modelo cinético de pseudo segunda-ordem ( $R^2 > 0,989$ ), com  $q_{e \text{ cal}} = 7,47$  e  $7,01 \text{ mg g}^{-1}$  ( $R^2 = 1$ ), para a AA e a AA-LA, respectivamente. Entretanto a quantidade de  $\text{F}^-$  adsorvido pela AA aumentou lentamente ao longo de um período de 6 h. Já a adsorção de  $\text{F}^-$  pela La-AA ocorreu mais rapidamente durante os primeiros 30 minutos, atingindo o equilíbrio em aproximadamente 1 h. Segundo os autores, essa rápida adsorção de  $\text{F}^-$  pela La-AA pode ser atribuída, principalmente, ao  $\text{La(OH)}_3$  que revestiu a superfície da AA e estava prontamente

acessível ao  $F^-$ . Basu et al. (2013) estudaram a viabilidade da utilização de grânulos compostos por cálcio, alginato e alumina, para a remoção do excesso de  $F^-$  da água potável. O modelo de pseudo segunda-ordem apresentou melhor ajuste com os dados experimentais de adsorção, com  $R^2 = 0,9998$  e  $0,9997$ , concentrações iniciais de  $F^-$  de 50 e 10  $mg L^{-1}$ , respectivamente. Foram obtidos valores de  $q_{e,cal}$  de 3,50 e 7,01  $mg g^{-1}$ , que ficaram muito próximos dos valores de  $q_{e,exp}$ , que foram de 3,51 e 7,09  $mg g^{-1}$ .

Mahapatra, Mishra e Hota (2013) sintetizaram um adsorvente à base de nanofibras de alumina para a remoção de crômio (VI) e íons  $F^-$  de soluções aquosas. A cinética de adsorção pode ser modelada por uma expressão de taxa de pseudo segunda-ordem ( $R^2 = 0,9884$  e  $q_{e,cal} = 1,239 mg g^{-1}$ ). Dayananda et al. (2014) apresentaram um método simples para a preparação de um adsorvente composto por alumina mesoporosa ( $Al_2O_3$ ) modificada com CaO. O modelo de pseudo segunda-ordem apresentou melhor ajuste com os dados experimentais de adsorção ( $R^2 \geq 0,99$ ). Os valores de  $q_{e,calc}$  obtidos para alumina mesoporosa (1,49; 3,22; 6,55 e 9,88  $mg g^{-1}$ ), foram próximos dos valores experimentais (1,48; 3,20; 6,56 e 9,87  $mg g^{-1}$ ), para concentrações iniciais de  $F^-$  de 5, 10, 20 e 30  $mg L^{-1}$ , respectivamente. Samarghandi et al. (2015) estudaram o efeito da presença de matéria orgânica natural (MON) na remoção de  $F^-$  com alumina ativada (AA). Os dados experimentais foram ajustados a um modelo polinomial de segunda ordem. Sob condições de remoção ideal ( $C_o$  de 20  $mg L^{-1}$ , concentração de MON de 20  $mg L^{-1}$  e pH 7), a eficiência de remoção de  $F^-$  foi de 80,6%. Gong et al. (2012) sintetizaram cinco aluminas em diferentes pHs e temperaturas de calcinação: A cinética foi melhor descrita pelo modelo de pseudo segunda-ordem ( $R^2 > 0,998$ ), e o pH ácido fraco favoreceu a adsorção de fluoreto. Foram obtidos valores de  $q_{e,cal}$  variando entre 25,45 e 27,40  $mg g^{-1}$ .

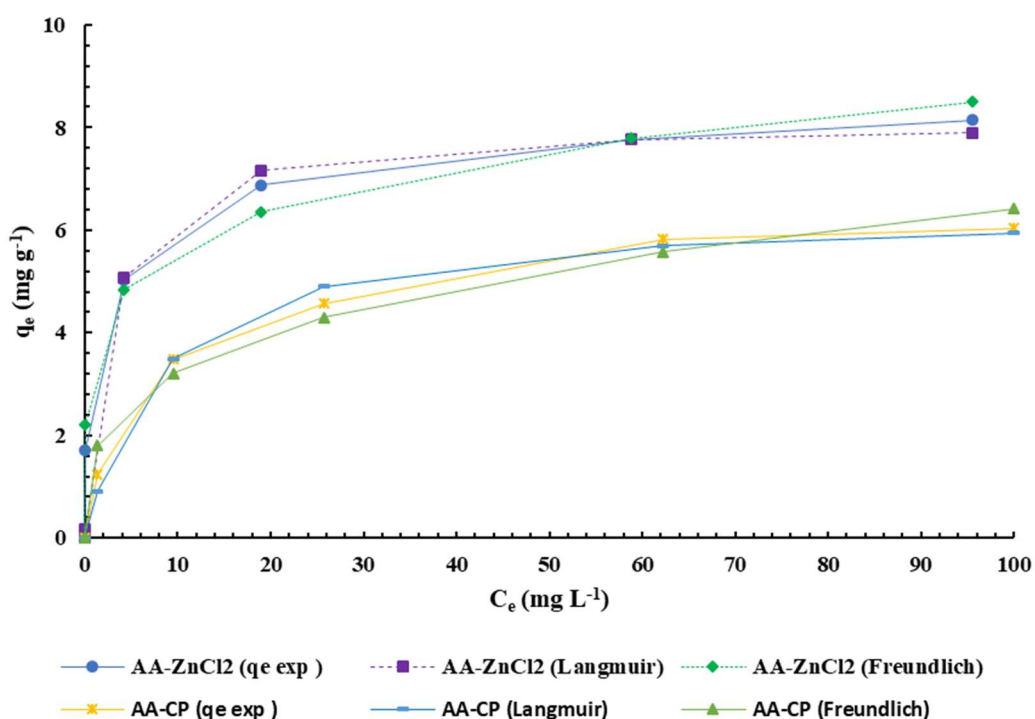
Xu et al. (2016) sintetizaram modificações na alumina mesoporosa (MA) utilizando glucose. O comportamento da cinética da adsorção segue bem a equação de pseudo segunda-ordem com um coeficiente  $R^2 = 0,9976$ . As capacidades de adsorção experimental e calculadas pelo modelo foram de 10,3701 e 10,3124  $mg g^{-1}$ , respectivamente. Ahamad et al. (2018) realizaram uma modelagem de equilíbrio e cinética da adsorção de fluoreto em alumina ativada (AA). Comparando os modelos de pseudo primeira-ordem ( $R^2 = 0,7253$  e  $0,7456$ ) e pseudo segunda-ordem ( $R^2 = 0,9722$  e  $0,9843$ ), os autores concluíram que a adsorção de F foi melhor representada pelo modelo de pseudo segunda-ordem. Os valores de capacidade de adsorção calculados foram bastante elevados, de 100 e 130  $mg g^{-1}$ . Kumari, Behera e Meikap (2019) sintetizaram um adsorvente com a base na ativação ácida da alumina por  $H_2SO_4$  para a remoção de íons fluoreto. Os dados cinéticos seguiram o modelo de pseudo segunda-ordem ( $R^2 > 0,99$ ). A capacidade de adsorção calculada pelo modelo variou de 0,76 a 3,96  $mg g^{-1}$ , para

concentrações iniciais de fluoreto de 10 a 60 mg L<sup>-1</sup>. A eficiência de remoção de fluoreto da alumina, com e sem ativação ácida, foi de 96,72% e 63,58%, respectivamente.

### 5.5.2 Ensaios de isotermas de adsorção de fluoreto

Através de experimentos de isotermas de adsorção, é possível obter a capacidade máxima de adsorção (Isoterma de Langmuir) e como a interação adsorvente-adsorvato se comporta com a temperatura ambiente. Além disso o estudo das isotermas de adsorção é útil para interpretar como o adsorvato está ligado à superfície adsorvente (KUMARI; BEHERA; MEIKAP, 2019). Neste estudo foram aplicados os modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich. Foi realizado um de ajuste de curva não linear com os dados experimentais do estudo isotérmico para obtenção dos parâmetros para a alumina ativada comercial em pó e para a alumina ativada modifica com ZnCl<sub>2</sub>. A Figura 15 apresenta o resultado do estudo das isotermas de Langmuir e Freundlich. A Tabela 25 apresenta os parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich para a AACP e a AA-ZnCl<sub>2</sub>.

Figura 15 – Estudo das isotermas de Langmuir e Freundlich para a AACP e a AA-ZnCl<sub>2</sub>



Condições experimentais: massa de ZnCl<sub>2</sub> = 3 g L<sup>-1</sup>, pH = 6, temperatura = 24 ± 1 °C, velocidade de agitação = 150 rpm e C<sub>0</sub> variando de 5 a 120 mg L<sup>-1</sup>

Fonte: Construção do autor.

Tabela 25 – Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich obtidos para a AACP e a AA-ZnCl<sub>2</sub>

Adsorvente	Isotermas de Langmuir						Isoterma de Freundlich				
	$q_{\text{qmax}}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	$R_L$	$R^2$	$E_{\%}$	s	$K_F$ ((mg g <sup>-1</sup> ) (mg L <sup>-1</sup> ) <sup>-1/nF</sup> )	$n_F$	$R^2$	$E_{\%}$	s
AA-ZnCl <sub>2</sub>	8,10	0,39996	0,3334	0,97	10,87	3,38	3,74	5,55	0,99	5,05	3,18
AA-CP	6,42	0,12521	0,6150	0,99	6,24	2,37	1,65	3,40	0,98	11,52	2,32

Fonte: Construção do autor.

Em relação aos coeficientes de determinação, foram obtidos bons ajustes para ambos os adsorventes e modelos de isoterma ( $R^2 > 0,97$ ). Também os valores do desvio-padrão para ambos os adsorventes foram bem similares entre os modelos de isotermas. Ao se analisar isoladamente o erro percentual obtido para a AA-CP, constatou-se que o valor obtido para o modelo de isoterma de Langmuir ( $E_{\%} = 6,24$ ) foi consideravelmente menor do que o erro obtido para o modelo de isoterma de Freundlich ( $E_{\%} = 11,52$ ). Assim, pode considerar-se que a adsorção de fluoreto na AACP ocorre numa superfície homogênea, com um número finito de sítios idênticos e equivalentes, ou seja, que cada sítio pode conter apenas uma molécula, e que a energia de sorção de cada molécula é a mesma e não há interações entre as moléculas vizinhas (CAI et al., 2015b; CHUNG et al., 2015; MAHAPATRA; MISHRA; HOTA, 2013; WAN et al., 2015). Entretanto, para a AA-ZnCl<sub>2</sub> ocorreu uma situação inversa. O erro percentual obtido para o modelo de Langmuir foi de  $E_{\%} = 10,87\%$ . Já o erro percentual obtido para o modelo Freundlich foi bem inferior ( $E_{\%} = 5,05\%$ ). Isso indica que o modelo de isoterma de Freundlich ajustou-se melhor aos dados experimentais do que o modelo de isoterma de Langmuir, e que os valores obtidos através do modelo de isoterma de Freundlich estão muito próximos dos dados experimentais de equilíbrio de adsorção. Além disso, isso indica que o mecanismo dominante no processo de adsorção de fluoreto pela alumina ativada modifica com ZnCl<sub>2</sub> baseia-se na adsorção sobre uma superfície heterogênea, na qual os sítios não são equivalentes, possuindo distintas energias de adsorção (ANSARI et al., 2011; CAI et al., 2015b; KUMARI; BEHERA; MEIKAP, 2019; WAN et al., 2015). Essa mudança de comportamento no equilíbrio da adsorção da AA-CP em relação a AA-ZnCl<sub>2</sub>, é uma constatação muito importante, pois indica que o processo de modificação da alumina ativada via síntese assistida por ultrassom realmente alterou as características da AA, proporcionando com isso um aumento expressivo da taxa e da eficiência do processo de adsorção.



Na literatura encontram-se alguns relatos de estudos de isotermas de adsorção de íons de  $F^-$  que utilizaram a alumina ativada, ou a alumina com modificações, e obtiveram bons ajuste para o modelo de isoterma de Freundlich, ou para ambos os modelos, de Freundlich e Langmuir. Gong et al. (2012) concluíram que para todos os tipos de aluminas sintetizados, ambos os modelos, de Langmuir com  $R^2$  variando entre 0,823 a 0,998 e Freundlich com  $R^2$  variando entre 0,843 a 0,968, se ajustaram bem aos dados experimentais de isotermas de adsorção. Rafique et al. (2013) consideraram que os dados de equilíbrio de adsorção de  $F^-$  pela AAMI se ajustaram satisfatoriamente a ambos os modelos, de Langmuir e Freundlich, com valores de  $R^2$  de 0,99 e 0,98, respectivamente. Mahapatra, Mishra e Hota (2013) constataram que os dados de equilíbrio de adsorção de fluoreto de um adsorvente à base de nanofibras de alumina se ajustaram mais satisfatoriamente ao modelo de Freundlich ( $R^2 = 0,9925$ ), do que ao de Langmuir ( $R^2 = 0,803$ ). Samarghandi et al. (2015) estudaram o efeito da presença de matéria orgânica natural na remoção de  $F^-$  com alumina ativada. Os dados de equilíbrio de adsorção se ajustaram satisfatoriamente ao modelo de Freundlich, com um coeficiente  $R^2 = 0,93$ . Millar et al. (2017) analisando a remoção de fluoreto com alumina Ativada (UOP-A201) constataram que quando o modelo de dois parâmetros de Freundlich foi aplicado, foi encontrado um ajuste significativamente melhor para os dados de equilíbrio. Independentemente de qual função de erro fosse aplicada, a magnitude dos valores dos erros foi reduzida.

Ahamad et al. (2018) realizaram uma modelagem de equilíbrio da adsorção de fluoreto em alumina ativada utilizando 5 modelos linearizados da isoterma de Langmuir, e também os modelos de isotermas de Elovich e Freundlich. Mesmo obtendo altos coeficientes de determinação para as expressões de Langmuir, com  $R^2$  variando entre 0,646 e 0,919, os modelos não descrevem perfeitamente os dados de equilíbrio por causa dos maiores valores de erro calculados, que variam de 7,36 a 9,09%. A isoterma de Elovich apresentou um coeficiente de correlação muito baixo, e um erro percentual elevado ( $R^2 = 0,4926$  e erro de 16,13%). Com isso o ajuste foi bem inferior ao obtido para as equações de Langmuir e Freundlich. Já o modelo de Freundlich, além de ter mostrado uma boa concordância entre os dados experimentais e os valores previstos ( $R^2 = 0,9870$ ), apresentou um baixo valor de erro percentual, de apenas 0,80%, o que indica que o modelo é válido para os dados experimentais de equilíbrio. Esse resultado mostra que a utilização de modelos linearizados deve ser feita com cautela. Além disso, é fundamental a utilização de mais de um parâmetro para analisar a significância estatística de modelos. A utilização somente do coeficiente de determinação ou de correlação pode levar a uma interpretação inadequada do processo de adsorção. Kumari, Behera e Meikap (2019) utilizando alumina ativada com  $H_2SO_4$ , chegaram a conclusão de que o modelo de isoterma de

Freundlich, com  $R^2$  entre 0,96 e 0,97, apresentou melhor ajuste com os dados experimentais do estudo do que o modelo de Langmuir, que apresentou  $R^2$  entre 0,94 e 0,95.

Também se encontram relatos na literatura de estudos com bons ajustes para o modelo de isoterma de Langmuir, como no caso de Basu et al. (2013), que observaram que os dados de equilíbrio de adsorção de grânulos compostos por cálcio, alginato e alumina ajustaram-se satisfatoriamente a isoterma de Langmuir ( $R^2 = 0,99$ ). Dayananda et al. (2014) constataram que o modelo de isoterma de Freundlich apresentou bom ajuste com os dados de equilíbrio da alumina mesoporosa pura ( $R^2 = 0,9690$  contra 0,7391). Entretanto, os dados para a alumina mesoporosa modificada com CaO ajustaram-se mais satisfatoriamente ao modelo de Langmuir ( $R^2 = 0,9942$  contra 0,5779). Para a isoterma de Freundlich os autores obtiveram um  $R^2 = 0,84$ . Cheng et al. (2014) obtiveram como resultado que os dados de equilíbrio de adsorção ajustaram-se mais satisfatoriamente ao modelo de Langmuir, com  $R^2$  de 0,983 e 0,972, para a AA e a AA-La, respectivamente. Entretanto os valores de  $R^2$  obtidos para o modelo de modelo de Freundlich são bastantes próximos, sendo de 0,980 e 0,952 para a AA e a AA-LA, respectivamente. O modelo de equilíbrio de Langmuir ( $R^2 = 0,984$ ) foi o mais adequado para descrever a adsorção de  $F^-$  na sintetizada utilizando glucose no estudo de Xu et al. (2016). A capacidade máxima de adsorção da MA foi de  $8,25 \text{ mg g}^{-1}$ .

Na etapa de modelagem também são calculados os parâmetros das isotermas. Assim foram obtidas as constantes de capacidade de adsorção ( $k_F$ ) e de heterogeneidade da superfície ( $n_F$ ) de Freundlich e a capacidade máxima de adsorção ( $q_{\max}$ ) apresentados na Tabela 25. Observa-se que foram obtidos valores de 3,74 e 5,55, para a constante  $k_F$  e  $n_F$  de Freundlich, respectivamente, para a AA- $ZnCl_2$ . O valor de  $n_F$  foi maior do que 0, e menor do que 10, para ambos os adsorventes, o que indica uma forte interação entre o adsorvato e o adsorvente e, conseqüentemente, que adsorção é favorável. Já para a capacidade máxima de adsorção de Langmuir foi obtido o valor de  $q_{\max} = 8,10 \text{ mg g}^{-1}$ , e um fator de separação  $R_L = 0,3334$  para a AA- $ZnCl_2$  e  $q_{\max} = 6,42 \text{ mg g}^{-1}$ , e um fator de separação  $R_L = 0,6150$  para a AA-CP. Como  $0 < R_L < 1$ , para ambos os adsorventes, isso também é um indicativo de que o processo é favorável, confirmando a afinidade do fluoreto com a AA- $ZnCl_2$  (CHUNG et al., 2015; KUMARI; BEHERA; MEIKAP, 2019; MAHAPATRA; MISHRA; HOTA, 2013; NASCIMENTO et al., 2014).

## 5.6 RESULTADO DAS DETERMINAÇÃO DAS MELHORES CONDIÇÕES DO ADSORVENTE PROPOSTO PARA ADSORÇÃO DE F<sup>-</sup> DA ÁGUA SUBTERRÂNEA

Na etapa de determinação das melhores condições do adsorvente proposto para adsorção de F<sup>-</sup> da água subterrânea foram utilizadas amostras coletadas na cidade de Faxinal do Soturno, Estado do Rio Grande do Sul. A água utilizada possuía uma concentração inicial de fluoreto de 3,21 mg L<sup>-1</sup>, e concentrações de cloreto e nitrato de 165,43 mg L<sup>-1</sup> e 0,79 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente, com o fosfato não detectável na amostra analisada. Assim, esses parâmetros atendem ao VMP estipulado pela Portaria de Consolidação nº 5. Já a concentração de sulfato presente naturalmente na amostra analisada era de 348,12 mg L<sup>-1</sup>, portanto é elevada e não atende ao VMP estabelecido pela Portaria de Consolidação nº 5 que é de 250 mg L<sup>-1</sup>. Além disso, outra consequência direta dessa elevada concentração de sulfato é uma redução da adsorção de fluoreto, pois como relatado na revisão de literatura, o sulfato é um íon coexistente que interfere significativamente na remoção de F<sup>-</sup>. O pH inicial da água subterrânea era 8,17, e a sua condutividade medida imediatamente antes da realização dos ensaios foi de 1668 µS cm<sup>-1</sup>. Esse elevado valor da condutividade da água subterrânea é um indicativo da presença de outros íons, e que também podem interferir na adsorção de fluoreto. O efeito combinado desses íons também tende a reduzir a eficiência da adsorção. Para uma comparação de valores, a condutividade média da água destilada utilizada no preparo das soluções sintéticas de fluoreto era de 3,60 µS cm<sup>-1</sup>. Já a condutividade das soluções sintéticas 5 mg L<sup>-1</sup> de fluoreto era de aproximadamente 26,5 µS cm<sup>-1</sup>, e após a adsorção em 3 g L<sup>-1</sup> de AA-ZnCl<sub>2</sub> era de aproximadamente 190 µS cm<sup>-1</sup>.

### 5.6.1 Obtenção das melhores condições de massa

Foram aplicadas massas de 1; 2; 3; 4; 5; 8 e 10 g L<sup>-1</sup> da AA-ZnCl<sub>2</sub> na água subterrânea. A Tabela 26 apresenta as concentrações residuais de fluoreto, cloreto, nitrato, sulfato e fosfato, o valor do pH e da condutividade final e a remoções percentual de F<sup>-</sup> R<sub>(%)</sub> obtidas para a água subterrânea.

Tabela 26 – Concentrações residuais de fluoreto, cloreto, nitrato, sulfato e fosfato, pH final e a remoção % de F<sup>-</sup>

Massa de ZnCl <sub>2</sub> (g L <sup>-1</sup> )	Concentração (mg L <sup>-1</sup> )					pH final	Condutividade final (μS cm <sup>-1</sup> )	R(%)
	Fluoreto	Cloret	Nitrato	Sulfato	Fosfato			
1	2,9	187,6	0,84	358,0	0	6,1	1656	9,4
2	2,8	191,3	0,94	332,4	0	6,2	1672	13,7
3	2,0	218,2	1,05	344,4	0	6,1	1705	38,3
4	1,6	235,7	1,21	338,2	0	6,1	1710	50,4
5	1,3	250,2	1,48	327,3	0	5,7	1727	58,7
8	0,6	326,8	1,44	246,3	0	5,5	1737	82,3
10	0,5	383,1	1,89	261,8	0	5,4	1730	83,0
Água subterrânea	3,21	165,43	0,79	348,12		8,17	1668	-

Fonte: Construção do autor.

Analisando a Tabela 26 percebe-se que a massa de 5 g L<sup>-1</sup> da AA-ZnCl<sub>2</sub> foi capaz de reduzir a concentração de F<sup>-</sup> a um residual de 1,33 mg L<sup>-1</sup>, atendendo assim o VMP estabelecido pelo padrão de potabilidade. Já a massa de 8 g L<sup>-1</sup> reduziu significativamente a concentração de F<sup>-</sup>, alcançando um residual de 0,57 mg L<sup>-1</sup>. Para uma massa ainda maior, de 10 g L<sup>-1</sup>, a concentração residual de fluoreto obtida (0,55 mg L<sup>-1</sup>), ficou muito próxima da alcançada pela massa de 8 g L<sup>-1</sup>. Uma provável causa desse fenômeno é a baixa concentração remanescente de fluoreto disponível. Além disso, como já mencionado anteriormente, outro fator que provavelmente está interferindo consideravelmente na remoção percentual de fluoreto e contribuindo para a elevação da massa de adsorvente é a elevada concentração de sulfato. Espera-se que o íon sulfato ocupe os sítios de adsorção ativos, porque ele compete com o fluoreto e isso acaba por reduzir ainda mais a eficiência da desfluoretação. Essa afinidade do íon sulfato com o adsorvente é constatada analisando-se a concentração residual de sulfato. Observa-se que à medida que a massa de adsorvente aumenta, a concentração residual de sulfato é reduzida, passando de 348,12 mg L<sup>-1</sup> para 261,80 mg L<sup>-1</sup>. Para as dosagens de AA-ZnCl<sub>2</sub> superiores a 5 g L<sup>-1</sup>, ocorre uma elevação do residual de cloreto, que passa a não atender ao VMP estabelecido pela Portaria de Consolidação nº 5 que é de 250 mg L<sup>-1</sup>. Como já mencionando no item 5.2.2, ressalta-se, contudo, que de acordo com a Portaria de Consolidação nº 5, o cloreto compõem o chamado padrão organoléptico de potabilidade, que é definido como “conjunto de parâmetros caracterizados por provocar estímulos sensoriais que afetam a

aceitação para consumo humano, mas que não necessariamente implicam risco à saúde” (BRASIL, 2017). Além da elevação constante da massa de adsorvente, o que também contribuiu para que fosse atingido o VMP estabelecido para o cloreto foi a concentração de  $165,43 \text{ mg L}^{-1}$  naturalmente presente na água subterrânea. Em relação ao nitrato, o maior valor residual de medido foi de  $1,89 \text{ mg L}^{-1}$ , o que atende satisfatoriamente ao VMP estabelecido pela Portaria de Consolidação nº 5. Esses resultados demonstram a aplicabilidade prática do processo de ultrassom para a síntese da AA- $\text{ZnCl}_2$  e sua possibilidade de aplicação para a adsorção de fluoreto de águas subterrâneas reais, e não apenas para soluções sintéticas de fluoreto.

Com base nos resultados conclui-se que a massa de  $5 \text{ g L}^{-1}$  do adsorvente AA- $\text{ZnCl}_2$  é suficiente para reduzir a concentração de fluoreto ao limite estabelecido pela Portaria de Consolidação nº 5, e conseqüentemente, atendendo também a recomendação da Organização Mundial de saúde. Entretanto, como o presente estudo teve como objetivo principal a aplicação da adsorção para a desfluoretação de água subterrânea para abastecimento humano no Estado do Rio Grande do Sul, cuja Portaria n.º 10/99 estabelece a concentração de íon  $\text{F}^-$  dentro da faixa de 0,6 a 0,9  $\text{mg L}^{-1}$ , para os experimentos de dessorção foi adotada uma massa de  $8 \text{ g L}^{-1}$ .

### 5.6.2 Experimentos de dessorção

Foram realizados ciclos de adsorção/dessorção de fluoreto com a AA- $\text{ZnCl}_2$  em batelada utilizando solução sintética  $5 \text{ mg L}^{-1}$  de fluoreto e a água subterrânea. As dosagens aplicadas na solução sintética e na água subterrânea foram de 3 e  $8 \text{ g L}^{-1}$ , respectivamente, durante 60 minutos de tempo de contato. A Tabela 27 apresenta o resultado dos ensaios de adsorção/dessorção realizados.

Tabela 27 – Resultado dos ensaios de adsorção/dessorção

Ciclos	Solução $5 \text{ mg L}^{-1}$ de fluoreto		Água subterrânea	
	Residual de Fluoreto ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$R_{(\%)}$	Residual de Fluoreto ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$R_{(\%)}$
1	0,08	98,6	0,57	82,3
2	0,11	98,0	1,46	54,6
3	0,15	97,0	3,07	4,4
4	0,99	80,2	3,23	0,0

Fonte: Construção do autor.

Quando a adsorção foi realizada em solução sintética de fluoreto, mesmo após 4 ciclos de adsorção/dessorção, a AA-ZnCl<sub>2</sub> continuou apresentando boa capacidade de remoção de fluoreto, com 80,2% de eficiência e com um residual de fluoreto de apenas 0,99 mg L<sup>-1</sup>. Isso demonstra que a técnica empregada para a dessorção, na qual foram utilizados NaOH e HCl, mostrou-se eficiente.

Entretanto, quando a adsorção foi realizada na água subterrânea, só foi possível a obtenção de um residual de fluoreto abaixo de 1,5 mg L<sup>-1</sup> nos dois primeiros ciclos. No terceiro ciclo ocorreu uma queda muito expressiva da remoção de fluoreto, e para o quarto ciclo não foi observada remoção. Já era esperado que para a água subterrânea os resultados fossem inferiores aos obtidos para a solução sintética. Provavelmente, os interferentes presentes que competiram com o fluoreto pelos sítios de adsorção e foram adsorvidos, não foram eficientemente dessorvidos com NaOH e HCl, ficando assim os sítios de adsorção ocupados mesmo após o processo de dessorção. Outra possibilidade para a desativação da AA-ZnCl<sub>2</sub> está relacionada com o provável mecanismo de adsorção de fluoreto que envolve a formação de ZnF<sub>2</sub>, que é pouco solúvel em água.

Isso demonstra que o processo de dessorção utilizado não é aplicável para a água subterrânea. Como a utilização de uma massa de 8 g L<sup>-1</sup> permitiu a realização de apenas 2 ciclos de adsorção/dessorção, o procedimento de dessorção mostrou-se viável. Conclui-se que a massa ideal do adsorvente AA-ZnCl<sub>2</sub>, suficiente para reduzir a concentração de F<sup>-</sup> ao limite estabelecido pela Portaria de Consolidação nº 5, é a de 5 g L<sup>-1</sup>. Com isso é reduzida a massa de adsorvente utilizado, e também são reduzidos os custos de aquisição do adsorvente e, ainda, não há a necessidade de aquisição de materiais e equipamentos para a realização dos ciclos de adsorção/dessorção. E nem há necessidade de construção ou adaptação de estruturas para esse fim. Além disso, para a água subterrânea utilizada, o risco relacionado com os residuais de cloreto e sulfato é minimizado.

### **5.6.3 Alumínio e zinco residuais**

Devido ao risco potencial de exposição ao zinco e alumínio na água potável tratada, foram analisados os seus residuais na água subterrânea antes e após o processo de adsorção com uma massa de 8 g L<sup>-1</sup> de AA-ZnCl<sub>2</sub>. Antes do processo de adsorção as concentrações de zinco e alumínio eram de 0,0364 e 0,21 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. Constatou-se que a concentração de zinco naturalmente presente na água subterrânea é baixa quando comparada com o VMP de 5 mg L<sup>-1</sup> de acordo com o Anexo 10 do Anexo XX da Portaria de Consolidação n. 5 (2017). Já a

concentração de alumínio pode ser considerada alta, pois o VMP estabelecido para o alumínio no padrão brasileiro de potabilidade é de  $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ . Entretanto, o alumínio não é um elemento de fácil ionização, e isso pode interferir na análise por absorção atômica. Por isso para obtenção de resultados mais satisfatórios, em geral, são utilizadas amostras mais concentradas. Após o processo de adsorção, o residual de zinco e alumínio foram de  $2,334$  e  $0,28 \text{ mg L}^{-1}$ , respectivamente.

## 6 CONCLUSÃO

Nesse estudo foram avaliados distintos adsorventes visando a desfluoretação de águas subterrâneas. Dentre os adsorventes estudados, o sólido sorvente a base de alumina ativada modificada com  $ZnCl_2$  via síntese assistida por ultrassom apresentou os melhores resultados.

Durante a realização dos ensaios preliminares de adsorção de fluoreto realizados com o objetivo de para encontrar os adsorventes mais promissores para a remoção de fluoreto foram testados um total de 31 materiais adsorventes. Para comparação da eficiência dos adsorventes testados, foi utilizada a alumina ativada comercial em pó sem modificação química (AACP), que é um adsorvente padrão para desfluoretação, cuja eficiência de remoção foi de 65,4% quando aplicado em solução sintética 5 ppm de fluoreto. Nessa etapa as modificações da alumina ativada com soluções  $2000 \text{ mg L}^{-1}$  de cloreto de zinco anidro e de cloreto de cálcio dihidratado foram as que apresentaram resultados favoráveis, com 77,4 e 69,0 % de remoção, respectivamente. Ainda, foi proposto um processo de síntese assistida por ultrassom. Foram sintetizados novos adsorventes pelo processo de síntese proposto, sendo considerados promissores a alumina ativada modificada utilizando o cloreto de zinco anidro (AA- $ZnCl_2$ ) e a alumina ativada modificada com modificada com cloreto de cálcio dihidratado (AA- $CaCl_2$ ), que obtiveram eficiências de remoção de 98,4% e 85,9%, respectivamente. A análise dos residuais de cloreto, nitrato e sulfato mostrou que esses parâmetros atendem ao VMP estipulado pelo padrão brasileiro de potabilidade. Numa análise preliminar utilizando água subterrânea as eficiências máximas obtidas para a AACP, AA- $ZnCl_2$  e Aa- $CaCl_2$  foram de 38,6%, 55,4% e 37,8%. Assim a AA- $ZnCl_2$  foi o que apresentou o melhor percentual de remoção de fluoreto. Já a AA- $CaCl_2$  não foi utilizada nas etapas seguintes por ter apresentado uma eficiência de remoção de fluoreto água subterrânea. inferior à da AACP

Na etapa de caracterização dos adsorventes foi constatado que o processo de síntese levou a uma redução da área de superfície específica, do volume de poros e do tamanho de poros da AA- $ZnCl_2$ . O valor do  $pH_{PZC}$  obtido para a AACP foi de 7,49 e para a AA- $ZnCl_2$  foi de 6,99. A análise de microscopia eletrônica de varredura com EDS apontou somente a presença dos elementos químicos O, Al, Cl e Zn na superfície do adsorvente AA- $ZnCl_2$ . A análise de difração de raios-X mostrou que os picos obtidos no presente estudo são característicos da alumina ativada. Com a análise de FT-IR constatou-se que a percentagem de transmitância da amostra de AA- $ZnCl_2$  é ligeiramente aumentada após a ativação da AACP.

Foi realizado um procedimento de otimização estatística da adsorção para a alumina ativada modifica com  $ZnCl_2$ , utilizando um DCCR para dois fatores, que foram o pH entre 4 a



10 e a massa de adsorvente variando de 1 a 5 g L<sup>-1</sup>. Os resultados mostraram as duas variáveis, e suas interações na capacidade de adsorção são significantes, e que na faixa de 4 a 10, a AA-ZnCl<sub>2</sub> apresenta uma excelente propriedade de adsorção de F<sup>-</sup>. Também foi definida a massa 3 g L<sup>-1</sup> como a ideal para os experimentos seguintes.

Os resultados dos ensaios de cinética de adsorção de fluoreto mostraram que a AA-ZnCl<sub>2</sub> apresenta uma adsorção extremamente rápida e eficiente, pois a remoção foi alta, e o equilíbrio foi alcançado já nos minutos iniciais. Além disso o modelo cinético de pseudo segunda-ordem foi o que descreveu mais adequadamente a cinética de adsorção de fluoreto pela AA-ZnCl<sub>2</sub>, o que significa que a etapa limitante da taxa de adsorção é a quimiossorção, por meio do compartilhamento ou troca de elétrons entre a AA-ZnCl<sub>2</sub> e o de F<sup>-</sup>. Os resultados dos ensaios de isotermas de adsorção de fluoreto na AA-ZnCl<sub>2</sub>, indicaram que o modelo de isoterma de Freundlich se ajustou melhor aos dados experimentais do que o modelo de isoterma de Langmuir.

Na etapa de obtenção das melhores condições dos parâmetros da adsorção para a utilização da AA-ZnCl<sub>2</sub> na desfluoretação de água subterrânea no Estado do Rio Grande do Sul conclui-se que a massa ideal do adsorvente, suficiente para reduzir a concentração de F<sup>-</sup> ao limite estabelecido pela Portaria de Consolidação nº 5, é a de 5 g L<sup>-1</sup>.

Por fim, conclui-se então que foi alcançado o objetivo do presente estudo, que era o da utilização da adsorção para a desfluoretação de água subterrânea para abastecimento humano de água potável no Rio Grande do Sul.

Para futuros trabalhos recomenda-se analisar mais detalhadamente o processo de síntese, em relação a estequiometria dos reagentes, com o objetivo de reduzir custos e minimizar os riscos com eventuais residuais de zinco e alumínio, e seus efeitos na água subterrânea.

## REFERÊNCIAS

- AHAMAD, K.U. et al. Equilibrium and kinetics modeling of fluoride adsorption onto activated alumina, alum and brick powder. **Groundwater for Sustainable Development**, 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352801X17301893?via%3Dihub>>. Acesso em 26 mar. 2019. DOI: 10.1016/j.gsd.2018.06.005.
- 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. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732215302403?via%3Dihub>>. Acesso em 26 mar. 2019. DOI: 10.1016/j.molliq.2015.07.034.
- ANSARI, M. et al. The defluoridation of drinking water using multi-walled carbon nanotubes. **Journal of Fluorine Chemistry**, v. 132, n. 8, p. 516–520, 2011. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022113911001400?via%3Dihub>>. Acesso em 26 mar. 2019. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2011.05.008.
- 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. Disponível em: <<https://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLandin g/2015/RA/C5RA17595J#!divAbstract>>. Acesso em 26 mar. 2019. DOI: 10.1039/c5ra17595j
- BABAEIVELNI, K.; KHODADOUST, A.P. Adsorption of fluoride onto crystalline titanium dioxide: Effect of pH, ionic strength, and co-existing ions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 394, n. 1, p. 419–427, 2013. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979712013513?via%3Dihub>>. Acesso em 26 mar. 2019. DOI: 10.1016/j.jcis.2012.11.063.
- BARATHI, M.; KUMAR, A.S.K.; RAJESH, N. A novel ultrasonication method in the preparation of zirconium impregnated cellulose for effective fluoride adsorption. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 21, n. 3, p. 1090–1099, 2014. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350417713003131?via%3Dihub>>. Acesso em 26 mar. 2019. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2013.11.023.
- BASU, H. et al. Synthesis and characterization of alumina impregnated alginate beads for fluoride removal from potable water. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 224, n. 6, p. 1572, 2013. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s11270-013-1572-7>>. Acesso em 26 mar. 2019. DOI: 10.1007/s11270-013-1572-7.
- 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. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894711005845?via%3Dihub>>. Acesso em 26 mar. 2019. DOI: 10.1016/j.cej.2011.05.028.
- BHAUMIK, R.; MONDAL, N.K. Optimizing adsorption of fluoride from water by modified banana peel dust using response surface modelling approach. **Applied Water Science**, v. 6, n. 2, p. 115–135, 2014. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs13201-014-0211-9>>. Acesso em 26 mar. 2019. DOI: 10.1007/s13201-014-0211-9.

BRASIL. LEI Nº 11.445, DE 5 DE JANEIRO DE 2007. Estabelece as diretrizes nacionais para o saneamento básico, cria o Comitê Interministerial de Saneamento Básico, altera a Lei nº 6.766, de 19 de dezembro de 1979, a Lei nº 8.036, de 11 de maio de 1990, a Lei nº 8.666, de 21 de junho de 1993, e a Lei nº 8.987, de 13 de fevereiro de 1995, e revoga a Lei nº 6.528, de 11 de maio de 1978. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_Ato2007-2010/2007/Lei/L11445.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2007-2010/2007/Lei/L11445.htm)>. Acesso em 28 mar. 2019.

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. ANEXO XX - Do controle e da vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade (Origem: PRT MS/GM 2914/2011). Disponível em: <<http://portalarquivos2.saude.gov.br/images/pdf/2018/marco/29/PRC-5-Portaria-de-Consolida----o-n---5--de-28-de-setembro-de-2017.pdf>>. Acesso em 26 mar. 2019.

BUAMAH, R.; ODURO, C.A.; SADIK, M.H. Fluoride removal from drinking water using regenerated aluminum oxide coated media. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 1, p. 250–258, 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343715300361?via%3Dihub>>. Acesso em 26 mar. 2019. DOI: 10.1016/j.jece.2015.10.036.

CAI, H. et al. Enhanced removal of fluoride by tea waste supported hydrous aluminium oxide nanoparticles: Anionic polyacrylamide mediated aluminium assembly and adsorption mechanism. **RSC Advances**, v. 5, n. 37, p. 29266–29275, 2015a. Disponível em: <<https://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2015/RA/C5RA01560J#!divAbstract>>. Acesso em 26 mar. 2019. DOI: 10.1039/c5ra01560j.

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**, v. 328, p. 34–44, 2015b. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433214026634>>. Acesso em 26 mar. 2019. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.11.164.

CAI, J. et al. Efficient defluoridation of water using reusable nanocrystalline layered double hydroxides impregnated polystyrene anion exchanger. **Water Research**, v. 102, p. 109–116, 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0043135416304687?via%3Dihub>>. Acesso em 26 mar. 2019. DOI: 10.1016/j.watres.2016.06.030.

CAI, J. et al. Enhanced fluoride removal by La-doped Li/Al layered double hydroxides. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 509, p. 353–359, 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979717310573?via%3Dihub>>. Acesso em 26 mar. 2019. DOI: 10.1016/j.jcis.2017.09.038.

CANGUSSU, M. C. T. et al. A fluorose dentária no Brasil: uma revisão crítica. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 18, n. 1, p. 7–15, 2002. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0102-311X2002000100002&lng=pt&tlng=pt](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0102-311X2002000100002&lng=pt&tlng=pt)>. Acesso em 26 mar. 2019. DOI: 10.1590/S0102-311X2002000100002.

CHAI, L. et al. Sulfate-doped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles as a novel adsorbent for fluoride removal from drinking water. **Water Research**, v. 47, n. 12, p. 4040–4049, 2013. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0043135413002510?via%3Dihub>>. Acesso em 26 mar. 2019. DOI: 10.1016/j.watres.2013.02.057.

CHEN et al. Granulation of Fe–Al–Ce nano-adsorbent for fluoride removal from drinking water by spray coating on sand in a fluidized bed. **Powder Technology**, v. 193, n. 1, p. 59–64, 2009. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032591009001296?via%3Dihub>>. Acesso em 26 mar. 2019. DOI: 10.1016/j.powtec.2009.02.007

CHEN et al. Optimization of a Fe–Al–Ce nano-adsorbent granulation process that used spray coating in a fluidized bed for fluoride removal from drinking water. **Powder Technology**, v. 206, n. 3, p. 291–296, 2011. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S003259101000519X?via%3Dihub>>. Acesso em 26 mar. 2019. Acesso em 26 mar. 2019. DOI: 10.1016/j.powtec.2010.09.033.

CHEN et al. Enhanced fluoride removal from water by sulfate-doped hydroxyapatite hierarchical hollow microspheres. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 285, p. 616–624, 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894715014357?via%3Dihub>>. Acesso em 26 mar. 2019. DOI: 10.1016/j.cej.2015.10.036.

CHENG, J. et al. La<sup>3+</sup>-modified activated alumina for fluoride removal from water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 278, p. 343–349, 2014. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389414004658?via%3Dihub>>. Acesso em 26 mar. 2019. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2014.06.008.

CHOI, A.L. et al. Association of lifetime exposure to fluoride and cognitive functions in Chinese children: A pilot study. **Neurotoxicology and Teratology**, v. 47, p. 96–101, 2015. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892036214001809?via%3Dihub>>. Acesso em 26 mar. 2019. DOI: 10.1016/j.ntt.2014.11.001.

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. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X15000714?via%3Dihub>>. Acesso em 26 mar. 2019. DOI: 10.1016/j.jiec.2015.02.021.

ÇINARLI, A.; BIÇER, Ö.; MAHRAMANLIOĞLU, M. Removal of fluoride using the adsorbents produced from mining waste. **Fresenius Environmental Bulletin**, v. 14, n. 6, p. 520–525, 2005.

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. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0883292715000281?via%3Dihub>>. Acesso em 26 mar. 2019. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2015.02.004

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. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0883292716304905?via%3Dihub>>. Acesso em 26 mar. 2019. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2016.11.011

DAYANANDA, D. et al. Preparation of CaO loaded mesoporous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Efficient adsorbent for fluoride removal from water. **Chemical Engineering Journal**, v. 248, p. 430–439, 2014. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894714003532?via%3Dihub>>. Acesso em 26 mar. 2019. DOI: 10.1016/j.cej.2014.03.064.

DEHGHANI, M.H. et al. Adsorptive removal of fluoride from aqueous solution using single- and multi-walled carbon nanotubes. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 216, p. 401–410, 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732215313386?via%3Dihub>>. Acesso em 26 mar. 2019. DOI: 10.1016/j.molliq.2016.01.057.

DENG, L. et al. Fluoride removal by induced crystallization using fluorapatite/calcite seed crystals. **Chemical Engineering Journal**, v. 287, p. 83–91, 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894715015338?via%3Dihub>>. Acesso em 26 mar. 2019. DOI: 10.1016/j.cej.2015.11.011.

DONG, S.; WANG, Y. Characterization and adsorption properties of a lanthanum-loaded magnetic cationic hydrogel composite for fluoride removal. **Water Research**, v. 88, p. 852–860, 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0043135415303407?via%3Dihub>>. Acesso em 26 mar. 2019. DOI: 10.1016/j.watres.2015.11.013.

DOTTO, G.L. **Adsorção de corantes alimentícios pelo biopolímero quitosana**. 2010. 99 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de alimentos) - Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, RS, 2010. Disponível em: <<http://repositorio.furg.br/handle/1/2925>>. Acesso em 26 mar. 2019.

DOTTO, G.L. **Biossorção de corantes alimentícios utilizando nanopartículas de Spirulina platensis**. 2012. 144 p. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de alimentos) - Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, RS, 2012. Disponível em: <<http://repositorio.furg.br/handle/1/6076>>. Acesso em 26 mar. 2019.

EMAMJOMEH, M.M.; SIVAKUMAR, M.; VARYANI, A.S. Analysis and the understanding of fluoride removal mechanisms by an electrocoagulation/flotation (ECF) process. **Desalination**, v. 275, n. 1–3, p. 102–106, 2011. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916411001585?via%3Dihub>>. Acesso em 26 mar. 2019. DOI: 10.1016/j.desal.2011.02.032.

FAWELL, J. *et al.* **Fluoride in Drinking-water**. Londres: Iwa Publishing, 2006. 134 p.

FREUNDLICH, H.M.F. (1906) über die adsorption in losungen (Adsorption in Solution). **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, 57, 385–490.

GAO, C. et al. Millimeter-sized Mg-Al-LDH nanoflake impregnated magnetic alginate beads (LDH-n-MABs): A novel bio-based sorbent for the removal of fluoride in water. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 7, p. 2119–2128, 2014. Disponível em: <<https://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2014/TA/c3ta13526h#!divAbstract>>. Acesso em 26 mar. 2019. DOI: 10.1039/c3ta13526h.

GHOSH, A. et al. Agglomerated nanoparticles of hydrous Ce(IV) + Zr(IV) mixed oxide: Preparation, characterization and physicochemical aspects on fluoride adsorption. **Applied Surface Science**, v. 307, p. 665–676, 2014. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433214008605?via%3Dihub>>. Acesso em 26 mar. 2019. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.04.095.

GOGOI, S. et al. Fluoride removal from groundwater by limestone treatment in presence of phosphoric acid. **Journal of Environmental Management**, v. 152, n. 0, p. 132–139, 2015. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479715000407?via%3Dihub>>. Acesso em 26 mar. 2019. DOI: 10.1016/j.jenvman.2015.01.031.

GONG, W.X. et al. Adsorption of fluoride onto different types of aluminas. **Chemical Engineering Journal**, v. 189–190, p. 126–133, 2012. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894712002550?via%3Dihub>>. Acesso em 26 mar. 2019. DOI: 10.1016/j.cej.2012.02.041.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de separação por membranas**. Rio de Janeiro: E-papers, 2006. 180 p. (Escola piloto em engenharia química; 3).

HE, J. et al. Performance of novel hydroxyapatite nanowires in treatment of fluoride contaminated water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 303, p. 119–130, 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389415301576?via%3Dihub>>. Acesso em 26 mar. 2019. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.10.028.

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. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479718301178?via%3Dihub>>. Acesso em 26 mar. 2019. DOI: 10.1016/j.jenvman.2018.02.016.

HO, Y.S. Review of second-order models for adsorption systems. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, n. 3, p. 681–689, 2006. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389406000021?via%3Dihub>>. Acesso em 26 mar. 2019. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.12.043.

HO, Y.S.; MCKAY, G. Kinetic Models for the Sorption of Dye from Aqueous Solution by Wood. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 76, n. 2, p. 183–191, 1998. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0957582098707268?via%3Dihub>>. Acesso em 26 mar. 2019. DOI: 10.1205/095758298529326.

HO, Y.S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451–465, 1999. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032959298001125?via%3Dihub>>. Acesso em 26 mar. 2019. DOI: 10.1016/S0032-9592(98)00112-5.

HU, H. et al. Preparation and characterization of novel magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/chitosan/Al(OH)<sub>3</sub> beads and its adsorption for fluoride. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 114, p. 256–262, 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813018305063?via%3Dihub>>. Acesso em 26 mar. 2019. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2018.03.094.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. Rio Grande do Sul » Silveira Martins » infográficos: histórico. 2013. Disponível em: <http://ibge.gov.br/cidadesat/painel/historico.php?lang=&codmun=432065&search=rio->

grande-do-sul%7Csilveira-martins%7Cinfograficos:-historico. Acesso em 05 de junho de 2016.

JADHAV, S. V. et al. Arsenic and fluoride contaminated groundwaters: A review of current technologies for contaminants removal. **Journal of Environmental Management**, v. 162, p. 306–325, 2015. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479715301651?via%3Dihub>>. Acesso em 26 mar. 2019. DOI: 10.1016/j.jenvman.2015.07.020.

JAMALY, S. et al. A short review on reverse osmosis pretreatment technologies. **Desalination**, v. 354, p. 30–38, 2014. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0011916414004925>>

JEPPU, G.P.; CLEMENT, T.P. A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 129-130, p. 46–53, 2012.

JIA, Y. et al. Porous 2-line ferrihydrite/bayerite composites (LFBC): Fluoride removal performance and mechanism. **Chemical Engineering Journal**, v. 268, p. 325–336, 2015. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894715001102?via%3Dihub>>. Acesso em 26 mar. 2019. DOI: 10.1016/j.cej.2015.01.080.

JIN, Z. et al. Effective removal of fluoride by porous MgO nanoplates and its adsorption mechanism. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 675, p. 292–300, 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925838816306879?via%3Dihub>>. Acesso em 26 mar. 2019. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.03.118.

KANG, D.; YU, X.; GE, M. Morphology-dependent properties and adsorption performance of CeO<sub>2</sub> for fluoride removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 330, n. July, p. 36–43, 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894717312871?via%3Dihub>>. Acesso em 26 mar. 2019. DOI: 10.1016/j.cej.2017.07.140.

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. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389415301588?via%3Dihub>>. Acesso em 26 mar. 2019. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.10.030.

KATSUÓKA, L. **Agentes complexantes no controle analítico de traços de fluoreto por eletrodo íon-seletivo**. 1996. 164 p. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Reatores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear) - Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 1996. Disponível em: <[http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Lidia%20Katsuoka\\_M.pdf](http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Lidia%20Katsuoka_M.pdf)>. Acesso em 26 mar. 2019.

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**, v. 365, n. October 2018, p. 868–882, 2019. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389418310938?via%3Dihub>>. Acesso em 26 mar. 2019. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2018.11.064.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1918. Disponível em:

<<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja02242a004>>. Acesso em 26 mar. 2019. DOI: 10.1021/ja02242a004.

LI, Y. et al. Electrically enhanced adsorption and green regeneration for fluoride removal using Ti(OH)<sub>4</sub>-loaded activated carbon electrodes. **Chemosphere**, v. 200, p. 554–560, 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653518303242?via%3Dihub>>. Acesso em 26 mar. 2019. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.02.112.

LIANG, P. et al. Comparison of La<sup>3+</sup> and mixed rare earths-loaded magnetic chitosan beads for fluoride adsorption. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 111, p. 255–263, 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813017323644?via%3Dihub>>. Acesso em 28 mar. 2019. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2017.12.151.

LIN, K.Y.A.; LIU, Y.T.; CHEN, S.Y. Adsorption of fluoride to UiO-66-NH<sub>2</sub> in water: Stability, kinetic, isotherm and thermodynamic studies. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 461, p. 79–87, 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979715301569?via%3Dihub>>. Acesso em 28 mar. 2019. DOI: 10.1016/j.jcis.2015.08.061.

MA, W. et al. Characteristics of selective fluoride adsorption by biocarbon-Mg/Al layered double hydroxides composites from protein solutions: Kinetics and equilibrium isotherms study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 268, p. 166–176, 2014. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389414000272?via%3Dihub>>. Acesso em 28 mar. 2019. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2014.01.013.

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. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie301586j>>. Acesso em 28 mar. 2019. DOI: 10.1021/ie301586j.

MANFIO, V. A Quarta Colônia de imigração italiana: uma paisagem cultural na região central do Rio Grande do Sul. **Geografia Ensino & Pesquisa**, v. 16, n. 2, p. 31–45, 2012.

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**. 2006. 314 f. Tese (Doutorado em Geociências) – Instituto de geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2006.

MARKEB, A.A. et al. Adsorption process of fluoride from drinking water with magnetic core-shell Ce-Ti@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Ce-Ti oxide nanoparticles. **Science of the Total Environment**, v. 598, p. 949–958, 2017. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/28468121>>. Acesso em 28 mar. 2019. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.04.191.

MCCAB, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. Fifth edition. Singapore. McGraw-Hill International Editions, 1993. 1130 p. (Chemical and Petroleum Engineering Series)

METROHM. **Cromatografia de íons**. 2018. Disponível em: <<https://www.metrohm.com/pt-br/produtos-geral/cromatografia-de-ions/>>. Acesso em 28 mar. 2019.



MEYER, V.R. **Practical High-Performance Liquid Chromatography**. 4 th ed. St. Gallen: John Wiley & Sons, 2004.

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. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586616313144?via%3Dihub>>. Acesso em 28 mar. 2019. DOI: 10.1016/j.seppur.2017.06.042.

MOBARAK, M. et al. Modification of organic matter-rich clay by a solution of cationic surfactant/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: A new product for fluoride adsorption from solutions. **Journal of Cleaner Production**, v. 192, p. 712–721, 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095965261831374X>>. Acesso em 28 mar. 2019. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.05.044.

MOHAN, D.; KUMAR, S.; SRIVASTAVA, A. Fluoride removal from ground water using magnetic and nonmagnetic corn stover biochars. **Ecological Engineering**, v. 73, p. 798–808, 2014. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925857414004182?via%3Dihub>>. Acesso em 28 mar. 2019. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2014.08.017.

MOHAPATRA, M. et al. Review of fluoride removal from drinking water. **Journal of Environmental Management**, v. 91, n. 1, p. 67–77, 2009. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479709002928>>. Acesso em 28 mar. 2019. DOI: 10.1016/j.jenvman.2009.08.015.

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. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1110016815001337?via%3Dihub>>. Acesso em 28 mar. 2019. DOI: 10.1016/j.aej.2015.08.006.

MUKHERJEE, S. et al. Elucidation of the sorptive uptake of fluoride by Ca<sup>2+</sup>-treated and untreated algal biomass of Nostoc sp. (BTA394): Isotherm, kinetics, thermodynamics and safe disposal. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 107, p. 334–345, 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0957582017300721?via%3Dihub>>. Acesso em 28 mar. 2019. DOI: 10.1016/j.psep.2017.03.006.

MULLICK, A.; NEOGI, S. Ultrasound assisted synthesis of Mg-Mn-Zr impregnated activated carbon for effective fluoride adsorption from water. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 50, n. September 2018, p. 126–137, 2019. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350417718310708?via%3Dihub>>. Acesso em 28 mar. 2019. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2018.09.010.

MYERS, R. H.; MONTGOMERY, D. C.; ANDERSON-COOK, C. M. **RESPONSE SURFACE METHODOLOGY - Process and Product Optimization Using Designed Experiments**. Hoboken, 2016, New Jersey, EUA.

NAIDOO, S. et al. Strategies for Oral Health Research in Africa and the Middle Eastern Region. **Advances in dental research**, v. 27, n. 1, p. 43–49, 2015. Disponível em:

<<https://journals.sagepub.com/doi/abs/10.1177/0022034515575539>>. Acesso em 28 mar. 2019. DOI: 10.1177/0022034515575539.

NARVAI, P.C.; FRAZÃO, P.; CASTELLANOS, R.A. Declínio na Experiência de Cárie em Dentes Permanentes de Escolares Brasileiros no Final do Século XX. **Rev. Odontologia e Sociedade**, v. 1, n. 1, p. 25–29, 1999. Disponível em: <<http://www.fo.usp.br/wp-content/uploads/HDeclinio.pdf>>. Acesso em 28 mar. 2019.

NASCIMENTO, R.F. et al. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p. Disponível em: <<http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/10267>>. Acesso em 28 mar. 2019.

NASR, A. Ben et al. Defluoridation of water by nanofiltration. **Journal of Fluorine Chemistry**, v. 150, p. 92–97, 2013. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022113913000250?via%3Dihub>>. Acesso em 28 mar. 2019. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2013.01.021.

NIST. **NIST/SEMATECH e-Handbook of Statistical Methods**. 2013. Disponível em: <<http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/>>. Acesso em 28 mar. 2019.

NUR, T. et al. Batch and column adsorption and desorption of fluoride using hydrous ferric oxide: Solution chemistry and modeling. **Chemical Engineering Journal**, v. 247, p. 93–102, 2014. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894714002836?via%3Dihub>>. Acesso em 28 mar. 2019. DOI: 10.1016/j.cej.2014.03.009.

OK, Y.S.; LIM, J.E.; MOON, D.H. Stabilization of Pb and Cd contaminated soils and soil quality improvements using waste oyster shells. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 33, n. 1, p. 83–91, 2011. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20585836>>. Acesso em 28 mar. 2019. DOI: 10.1007/s10653-010-9329-3.

PATEL, S.C. et al. Fluoride contamination of groundwater in parts of eastern India and a preliminary experimental study of fluoride adsorption by natural haematite iron ore and synthetic magnetite. **Environmental Earth Sciences**, v. 72, n. 6, p. 2033–2049, 2014. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs12665-014-3112-1>>. Acesso em 28 mar. 2019. DOI: 10.1007/s12665-014-3112-1.

PEGORARO, A. **Estudo dos nomes das cidades da quarta colônia de imigração italiana do Rio Grande do Sul**. 2013. 77 f. Dissertação (Mestrado em Letras, Cultura e Regionalidade) – Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, RS, 2013.

PERRY, R.H., GREEN, D.W.; MALONEY, J.O. (Edi.). **Perry's Chemical Engineers' Handbook**, McGraw-Hill, 7o ed, International edition, New York, 1997.

PRASAD, K. S.; AMIN, Y.; SELVARAJ, K. Defluoridation using biomimetically synthesized nano zirconium chitosan composite: Kinetic and equilibrium studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 276, p. 232–240, 2014. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389414003835?via%3Dihub>>. Acesso em 28 mar. 2019. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2014.05.038.

QIU, H. et al. Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of Zhejiang University-SCIENCE A**, v. 10, n. 5, p. 716–724, 2009. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1631/jzus.A0820524>>. Acesso em 28 mar. 2019. DOI: 10.1631/jzus.A0820524.

RAFIQUE, A. et al. Removal of fluoride from drinking water using modified immobilized activated alumina. **Journal of Chemistry**, v. 2013, p. 1–7, 2013. Disponível em: <<https://www.hindawi.com/journals/jchem/2013/386476/>>. Acesso em 28 mar. 2019. DOI: 10.1155/2013/386476.

RAGHAV, S.; KUMAR, D. Comparative kinetics and thermodynamic studies of fluoride adsorption by two novel synthesized biopolymer composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 203, n. June 2018, p. 430–440, 2019. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861718311287>>. Acesso em 28 mar. 2019. DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.09.054.

RIGO, L. et al. Study on the dental fluorosis in a Southern city of Brazil. **Ciencia & saude coletiva**, v. 15 Suppl 1, p. 1439–1448, 2010. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20640305>>. Acesso em 28 mar. 2019.

RIO GRANDE DO SUL. **Portaria n.º 10/99**. SECRETARIA ESTADUAL DA SAÚDE COORDENADORIA DE ATENÇÃO INTEGRAL À SAÚDE DIVISÃO DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Define teores de concentração do íon fluoreto nas águas para consumo humano fornecidas por Sistemas Públicos de Abastecimento. Disponível em: <<https://cevs.rs.gov.br/upload/arquivos/201705/11120018-portaria-n-10-99-de-16-de-agosto-de-1999.pdf>>. Acesso em 28 mar. 2019.

ROCHA, R.A. et al. Quantification of fluoride in food by microwave acid digestion and fluoride ion-selective electrode. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 61, n. 45, p. 10708–10713, 2013. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jf403728r>>. Acesso em 28 mar. 2019. DOI: 10.1021/jf403728r.

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. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433215017304?via%3Dihub>>. Acesso em 28 mar. 2019. DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.07.163.

RUIZ-PAYAN, A.; ORTIZ, M.; DUARTE-GARDEA, M. Determination of fluoride in drinking water and in urine of adolescents living in three counties in Northern Chihuahua Mexico using a fluoride ion selective electrode. **Microchemical Journal**, v. 81, n. 1, p. 19–22, 2005. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0026265X05000354?via%3Dihub>>. Acesso em 28 mar. 2019. DOI: 10.1016/j.microc.2005.01.017.

SALIFU, A. et al. Defluoridation of groundwater using aluminum-coated bauxite: Optimization of synthesis process conditions and equilibrium study. **Journal of Environmental Management**, v. 181, p. 108–117, 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479716303504?via%3Dihub>>. Acesso em 28 mar. 2019. DOI: 10.1016/j.jenvman.2016.06.011.

SAMARGHANDI, M. R. et al. Defluoridation of water using activated alumina in presence of natural organic matter via response surface methodology. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 1, p. 887–897, 2015. Disponível em:

<<https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs11356-015-5293-x>>. Acesso em 28 mar. 2019. DOI: 10.1007/s11356-015-5293-x.

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. Disponível em: <<http://www.dtscience.com/wp-content/uploads/2015/10/Fluorose-Dentária-no-Brasil-Quadro-Epidemiológico-Atual.pdf>>. Acesso em 28 mar. 2019.

SHEN, J. et al. Renewable energy powered membrane technology: Fluoride removal in a rural community in northern Tanzania. **Separation and Purification Technology**, v. 149, p. 349–361, 2015. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586615300113?via%3Dihub>>. Acesso em 28 mar. 2019. DOI: 10.1016/j.seppur.2015.05.027.

SHEN, J.; SCHÄFER, A. I. Factors affecting fluoride and natural organic matter (NOM) removal from natural waters in Tanzania by nanofiltration/reverse osmosis. **Science of the Total Environment**, v. 527–528, p. 520–529, 2015. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969715004866>>. Acesso em 28 mar. 2019. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.04.037.

SILVA, B.B.; MALTZ, M. Prevalence of dental caries, gingivitis, and fluorosis in 12-year-old students from Porto Alegre -- RS, Brazil, 1998/1999. **Pesquisa odontologica brasileira = Brazilian oral research**, v. 15, n. 3, p. 208–214, 2001. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1517-74912001000300006](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1517-74912001000300006)>. Acesso em 28 mar. 2019. DOI: 10.1590/S1517-74912001000300006.

SILVA, J.L.S.; FLORES, E.M.M.; BERTAZZO, V.M. **Estudo Hidroquímico das águas Subterrâneas na Região de Santa Maria, no estado RS**. Anais XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental. 2000. Disponível em: <<http://jararaca.ufsm.br/websites/labhidro/download/1.pdf>>. Acesso em 28 mar. 2019.

SINGH, J.; SINGH, P.; SINGH, A. Fluoride ions vs removal technologies: A study. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 9, n. 6, p. 815–824, 2014. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535214001269>>. Acesso em 28 mar. 2019. DOI: 10.1016/j.arabjc.2014.06.005.

SIVASANKAR, V.; RAMACHANDRAMOORTHY, T.; DARCHEN, A. Manganese dioxide improves the efficiency of earthenware in fluoride removal from drinking water. **Desalination**, v. 272, n. 1–3, p. 179–186, 2011. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916411000324?via%3Dihub>>. Acesso em 28 mar. 2019. DOI: 10.1016/j.desal.2011.01.021.

SMALL, H.; STEVENS, T.S.; BAUMAN, W.C. Novel ion exchange chromatographic method using conductimetric detection. **Analytical Chemistry**, v. 47, n. 11, p. 1801–1809, 1975. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac60361a017>>. Acesso em 28 mar. 2019. DOI: 10.1021/ac60361a017.

SUJANA, M. G.; ANAND, S. Fluoride removal studies from contaminated ground water by using bauxite. **Desalination**, v. 267, n. 2–3, p. 222–227, 2011. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001191641000679X?via%3Dihub>>. Acesso em 28 mar. 2019. DOI: 10.1016/j.desal.2010.09.030.

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. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916411003365?via%3Dihub>>. Acesso em 28 mar. 2019. DOI: 10.1016/j.desal.2011.04.013.

SURIYARAJ, S. P.; SELVAKUMAR, R. Advances in nanomaterial based approaches for enhanced fluoride and nitrate removal from contaminated water. **RSC Advances**, v. 6, n. 13, p. 10565–10583, 2016. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C5RA24789F>>. Acesso em 28 mar. 2019. DOI: 10.1039/C5RA24789F.

SWAIN, S. K. et al. Fluoride removal performance of a new hybrid sorbent of Zr(IV)-ethylenediamine. **Chemical Engineering Journal**, v. 184, p. 72–81, 2012. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894711016421?via%3Dihub>>. Acesso em 28 mar. 2019. DOI: 10.1016/j.cej.2011.12.091.

TAHAIKT, M. et al. Comparison of the performances of three commercial membranes in fluoride removal by nanofiltration. Continuous operations. **Desalination**, v. 225, n. 1–3, p. 209–219, 2008. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916408001021?via%3Dihub>>. Acesso em 28 mar. 2019. DOI: 10.1016/j.desal.2007.07.007.

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. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138589471501089X?via%3Dihub>>. Acesso em 28 mar. 2019. DOI: 10.1016/j.cej.2015.08.019.

TANG, Y. et al. Fluoride adsorption onto activated alumina: Modeling the effects of pH and some competing ions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 337, n. 1–3, p. 33–38, 2009. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775708008030>>. Acesso em 28 mar. 2019. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2008.11.027.

TCHOMGUI-KAMGA, E. et al. Preparation and characterization of charcoals that contain dispersed aluminum oxide as adsorbents for removal of fluoride from drinking water. **Carbon**, v. 48, n. 2, p. 333–343, 2010. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622309006010?via%3Dihub>>. Acesso em 28 mar. 2019. DOI: 10.1016/j.carbon.2009.09.034.

TEUTLI-SEQUEIRA, A. et al. Behavior of Fluoride Removal by Aluminum Modified Zeolitic Tuff and Hematite in Column Systems and the Thermodynamic Parameters of the Process. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 226, n. 8, p. 239, 2015. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs11270-015-2498-z>>. Acesso em 28 mar. 2019. DOI: 10.1007/s11270-015-2498-z.

THAKUR, N. et al. A fluoride ion selective Zr(IV)-poly(acrylamide) magnetic composite. **RSC Advances**, v. 4, n. 20, p. 10350–10357, 2014. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=c3ra46015k>>. Acesso em 28 mar. 2019. DOI: 10.1039/C3RA46015K.

TOMAR, V.; KUMAR, D. A critical study on efficiency of different materials for fluoride removal from aqueous media. **Chemistry Central Journal**, v. 7, n. 1, p. 51, 2013. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3606309/?tool=pmcentrez&report=abst>>

ract>. Acesso em 28 mar. 2019. DOI: 10.1186/1752-153X-7-51.

TOMAR, V.; PRASAD, S.; KUMAR, D. Adsorptive removal of fluoride from water samples using Zr-Mn composite material. **Microchemical Journal**, [s. l.], v. 111, p. 116–124, 2013. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0026265X13000751?via%3Dihub>>. Acesso em 28 mar. 2019. DOI: 10.1016/j.microc.2013.04.007.

VENCES-ALVAREZ, E. et al. Fluoride removal in water by a hybrid adsorbent lanthanum-carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 455, p. 194–202, 2015. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26070190>>. Acesso em 28 mar. 2019. DOI: 10.1016/j.jcis.2015.05.048.

VITHANAGE, M.; BHATTACHARYA, P. Fluoride in the environment: sources, distribution and defluoridation. **Environmental Chemistry Letters**, v. 13, n. 2, p. 131–147, 2015. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s10311-015-0496-4>>. Acesso em 28 mar. 2019. DOI: 10.1007/s10311-015-0496-4.

WAN, Z. et al. Preparation and characterization of  $\gamma$ -AlOOH @CS magnetic nanoparticle as a novel adsorbent for removing fluoride from drinking water. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 443, p. 115–124, 2015. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25540828>>. Acesso em 28 mar. 2019. DOI: 10.1016/j.jcis.2014.12.012.

WANG, J. et al. A sorbent of carboxymethyl cellulose loaded with zirconium for the removal of fluoride from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 252, p. 415–422, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.05.008>>. Acesso em 28 mar. 2019. DOI: 10.1016/j.cej.2014.05.008.

WEN, D. et al. Arsenic, fluoride and iodine in groundwater of China. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 135, p. 1–21, 2013. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0375674213002033?via%3Dihub>>. Acesso em 28 mar. 2019. DOI: 10.1016/j.gexplo.2013.10.012.

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Guidelines for drinking-water quality**. Suíça: WHO publications, 4. ed., 2011. 541 p. Disponível em: <[https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/44584/9789241548151\\_eng.pdf;jsessionid=129498AFFD72E8D435D37AAF3D7024BE?sequence=1](https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/44584/9789241548151_eng.pdf;jsessionid=129498AFFD72E8D435D37AAF3D7024BE?sequence=1)>. Acesso em 28 mar. 2019.

WU, H.X. et al. Granulation of Fe-Al-Ce hydroxide nano-adsorbent by immobilization in porous polyvinyl alcohol for fluoride removal in drinking water. **Powder Technology**, v. 209, n. 1–3, p. 92–97, 2011. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032591011000684>>. Acesso em 28 mar. 2019. DOI: 10.1016/j.powtec.2011.02.013.

WU, S. et al. High efficient removal of fluoride from aqueous solution by a novel hydroxyl aluminum oxalate adsorbent. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 464, p. 238–245, 2016. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979715302897>>. Acesso em 28 mar. 2019. DOI: 10.1016/j.jcis.2015.10.045.

XIANG, W. et al. Synthesis and characterization of cotton-like Ca-Al-La composite as an adsorbent for fluoride removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 250, p. 423–430, 2014.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894714004185>>. Acesso em 28 mar. 2019. DOI: 10.1016/j.cej.2014.03.118.

XU, N. et al. Controllable synthesis of mesoporous alumina with large surface area for high and fast fluoride removal. **Ceramics International**, v. 42, n. 14, p. 15253–15260, 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884216310070>>. Acesso em 28 mar. 2019. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.06.164.

YE, Y. et al. Fluoride removal from water using a magnesia-pullulan composite in a continuous fixed-bed column. **Journal of Environmental Management**, v. 206, p. 929–937, 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479717311568?via%3Dihub>>. Acesso em 28 mar. 2019. DOI: 10.1016/j.jenvman.2017.11.081.

YU, Z. et al. Characterization and adsorption mechanism of ZrO<sub>2</sub> mesoporous fibers for health-hazardous fluoride removal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 346, p. 82–92, 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389417309068?via%3Dihub>>. Acesso em 28 mar. 2019. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2017.12.024

ZANELLA, O. **Sorção de Nitrato em Carvão Ativado Tratado com CaCl<sub>2</sub>: Estudo de Ciclos de Sorção/Regeneração**. 2012. 149 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2012. Disponível em: <<https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/56640>>. Acesso em 28 mar. 2019.

ZANELLA, O.; TESSARO, I.; FÉRIS, L. Nitrate sorption on activated carbon modified with CaCl<sub>2</sub>: Equilibrium, isotherms and kinetics. **Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly**, v. 21, n. 1–1, p. 23–33, 2015. Disponível em: <<http://www.doiserbia.nb.rs/Article.aspx?ID=1451-93721400001Z>>. Acesso em 28 mar. 2019. DOI: 10.2298/CICEQ130830001Z.

ZHANG, C. et al. Synthesis and properties of a magnetic core-shell composite nano-adsorbent for fluoride removal from drinking water. **Applied Surface Science**, v. 317, p. 552–559, 2014. a. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433214019217>>. Acesso em 28 mar. 2019. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.08.143.

ZHANG, S. et al. Removal of fluoride from groundwater by adsorption onto La(III)- Al(III) loaded scoria adsorbent. **Applied Surface Science**, v. 303, p. 1–5, 2014. b. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433214002335?via%3Dihub>>. Acesso em 28 mar. 2019. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.01.169.

ZHANG, T. et al. Enhanced adsorption of fluoride from aqueous solutions by hierarchically structured Mg-Al LDHs/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 33, n. 2, p. 720–725, 2016. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs11814-015-0181-0>>. Acesso em 28 mar. 2019. DOI: 10.1007/s11814-015-0181-0.

ZHANG, W. et al. Enhanced arsenate removal by novel Fe-La composite (hydr)oxides synthesized via coprecipitation. **Chemical Engineering Journal**, v. 251, p. 69–79, 2014. c. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894714004896?via%3Dihub>>. Acesso em 28 mar. 2019. DOI: 10.1016/j.cej.2014.04.057.

ZHU, B.S. et al. Controlled synthesis of natroalunite microtubes and spheres with excellent fluoride removal performance. **Chemical Engineering Journal**, v. 271, p. 240–251, 2015. a. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894715003265?via%3Dihub>>. Acesso em 28 mar. 2019. DOI: 10.1016/j.cej.2015.03.011.

ZHU, J. et al. Fluoride removal from aqueous solution by Al(III)-Zr(IV) binary oxide adsorbent. **Applied Surface Science**, v. 357, p. 91–100, 2015. b. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433215021030?via%3Dihub>>. Acesso em 28 mar. 2019. DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.09.012.



## ANEXO A – ESPECIFICAÇÕES DA ALUMINA ATIVADA COMERCIAL



GROWING TOGETHER!

### Watercel AF (Alumina Ativada Defluorizadora) Ficha Técnica

Rev.1  
18/04/2018

#### 1. Aplicações

O Watercel AF (Alumina Ativada Defluorizadora) fornecido pela Celta Brasil é um meio filtrante sintético granular utilizado no tratamento de água potável para remoção de Flúor. A configuração do sistema de Watercel AF é semelhante a outros tipos de meios filtrantes.

#### 2. Características Físico-Químicas

Item	Unidade de Medida	Valor
SiO <sub>2</sub>	≤%	0,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	≤%	0,05
Na <sub>2</sub> O	≤%	0,45
L.O.I.	≤%	8,00
Granulometria	mm	1,0 – 1,6
Densidade Aparente	≤g/ml	0,75
Superfície Específica	m <sup>2</sup> /g	280-360
Porosidade	≥ml/g	0,40

#### 3. Fórmula Molecular



## ANEXO A – ESPECIFICAÇÕES DA ALUMINA ATIVADA COMERCIAL



GROWING TOGETHER!

**Watercel AF (Alumina Ativada Defluorizadora)**  
Ficha Técnica

Rev.1  
18/04/2018

## 4. Especificações e Instruções para aplicação

Área superficial	Aprox. 250 m <sup>2</sup> /g
Densidade aparente	0,75 kg / L
Altura do leito	1.000 a 2.000 mm
Expansão do leito	30 a 50%
Capacidade de remoção	1100 a 1200 g F / m <sup>3</sup> de Alumina
Tempo de contato	5 a 15 minutos
Taxa de filtração	10 a 20 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> /h
Taxa de retrolavagem	20 a 25 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> /h
Duração da retrolavagem	5 a 10 min
pH da água bruta	5,0 a 6,0
Granulometria	1,0 a 1,6 mm
Pressão de trabalho	0,5 a 3,0 kgf/cm <sup>2</sup>
Turbidez da água bruta	Máx. 2,0 NTU

## 5. Parâmetros para regeneração

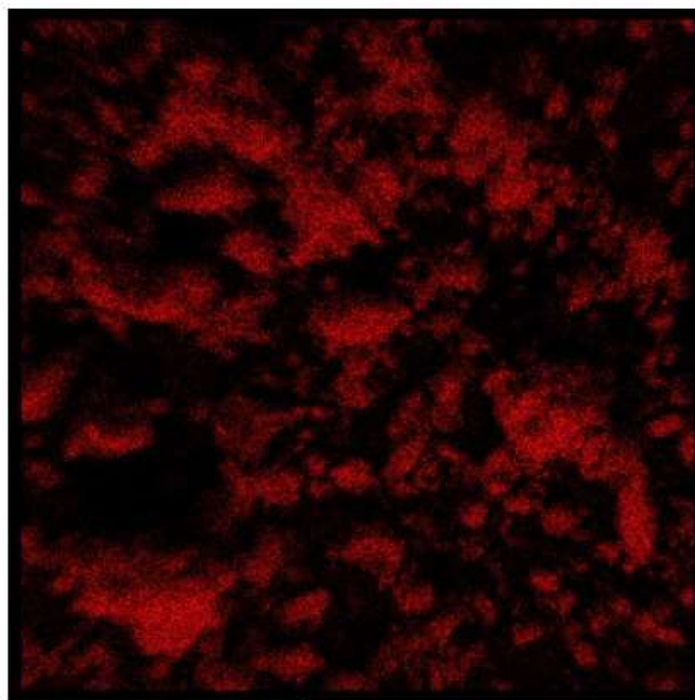
Agente para regeneração - 1ª etapa	Hidróxido de Sódio
Sentido do fluxo	descendente
Volume de solução	4 a 8 BV
Concentração da solução (em peso)	1 a 2%
Velocidade de passagem	1 a 2 m/h
Tempo de contato	50 a 90 min
Enxágue do leito	2 a 3 BV
Velocidade de passagem	1 a 2 m/h

Agente para regeneração - 2ª etapa	Ácido Clorídrico
Sentido do fluxo	descendente
Volume de solução	1 a 2 BV
Concentração da solução (em peso)	2 a 3%
Velocidade de passagem	1 a 2 m/h
Tempo de contato	até pH 5.5 na saída
Enxágue do leito	2 a 3 BV

**Nota:** 1 BV = 1.000 litros de solução por 1.000 litros Watercel AF.

### ANEXO B – IMAGENS MEV DOS ELEMENTOS O, Al, Cl e Zn

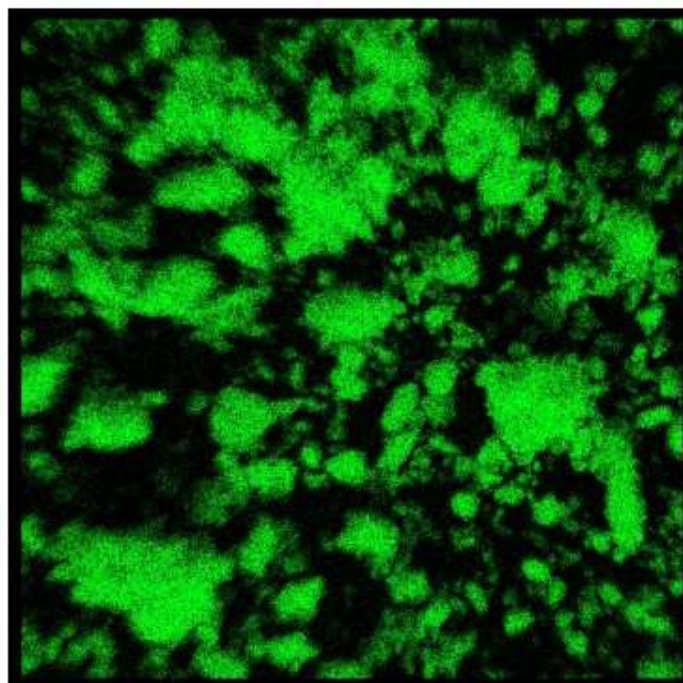
11/21/2018 11:20:00 AM



60µm O Ka1



11/21/2018 11:20:36 AM

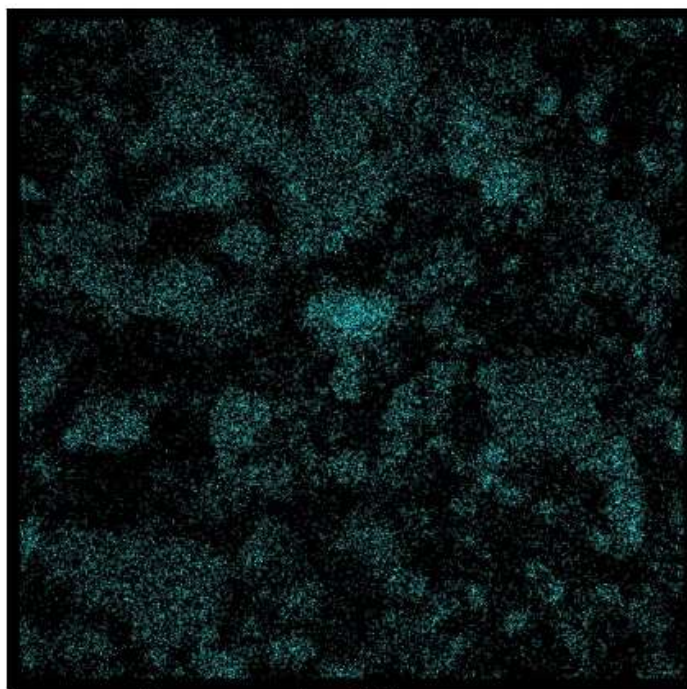


60µm Al Ka1



### ANEXO B – IMAGENS MEV DOS ELEMENTOS O, Al, Cl e Zn

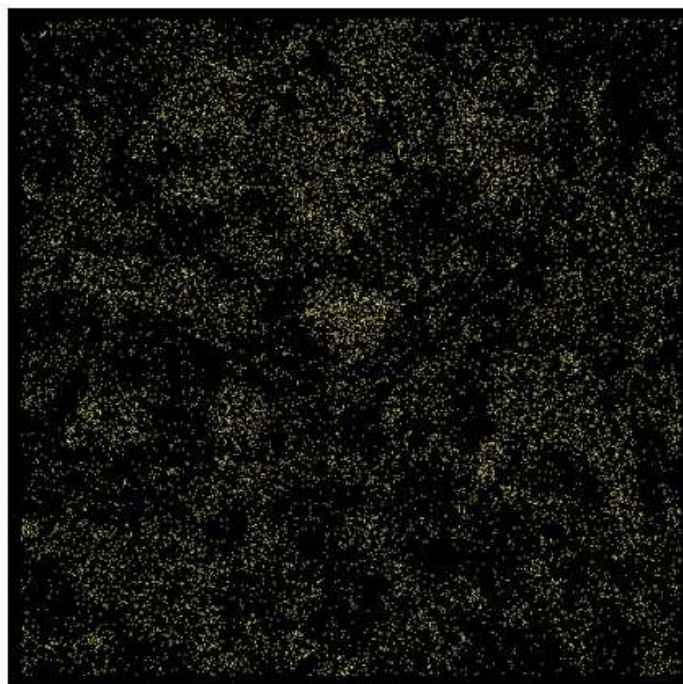
11/21/2018 11:21:07 AM



60µm Cl Ka1



11/21/2018 11:21:39 AM



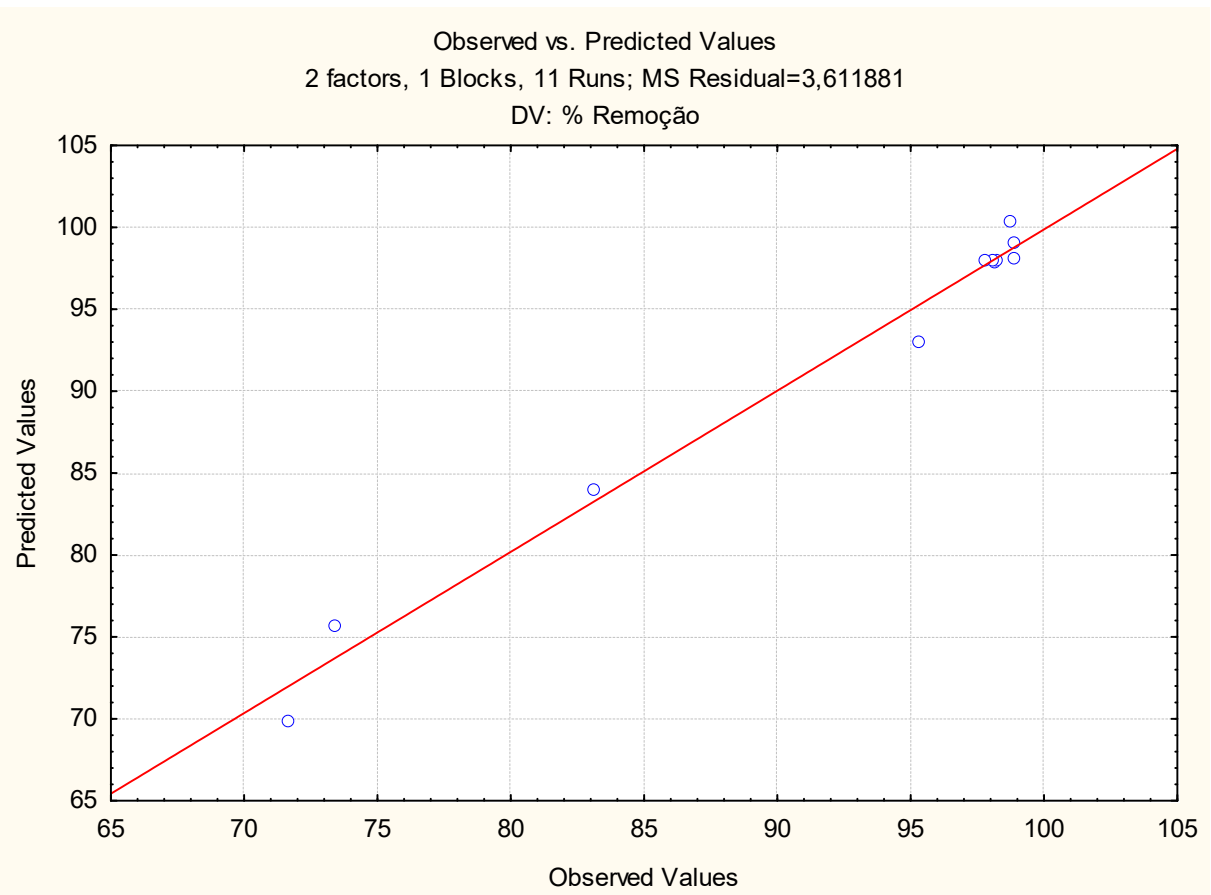
60µm Zn Ka1



## ANEXO C – SAÍDAS DO STATISTICA® 7.0

ANOVA; Var.:% Remoção; R-sqr=,98411; Adj:,96821 (Spreadsheet11) 2 factors, 1 Blocks, 11 Runs; MS Residual=3,611881 DV: % Remoção					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)pH (L)	269,408	1	269,4076	74,5893	0,000344
pH (Q)	48,004	1	48,0037	13,2905	0,014816
(2)Massa adsorvente, g/L(L)	546,268	1	546,2678	151,2419	0,000063
Massa adsorvente, g/L(Q)	159,589	1	159,5887	44,1844	0,001162
1L by 2L	131,454	1	131,4539	36,3949	0,001802
Error	18,059	5	3,6119		
Total SS	1136,303	10			

Effect Estimates; Var.:% Remoção; R-sqr=,98411; Adj:,96821 (Spreadsheet11) 2 factors, 1 Blocks, 11 Runs; MS Residual=3,611881 DV: % Remoção										
Factor	Effect	Std.Err.	t(5)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc.	98,0054	1,097238	89,32009	0,000000	95,1849	100,8260	98,00542	1,097238	95,18488	100,8260
(1)pH (L)	-11,6235	1,345856	-8,63651	0,000344	-15,0831	-8,1639	-5,81175	0,672928	-7,54157	-4,0819
pH (Q)	-5,8547	1,605957	-3,64561	0,014816	-9,9829	-1,7265	-2,92735	0,802978	-4,99147	-0,8632
(2)Massa adsorvente, g/L(L)	16,5514	1,345856	12,29804	0,000063	13,0918	20,0110	8,27570	0,672928	6,54588	10,0055
Massa adsorvente, g/L(Q)	-10,6750	1,605957	-6,64713	0,001162	-14,8033	-6,5468	-5,33750	0,802978	-7,40163	-3,2734
1L by 2L	11,4653	1,900495	6,03282	0,001802	6,5800	16,3507	5,73267	0,950247	3,28998	8,1754



**ANEXO C – SAÍDAS DO STATISTICA® 7.0**