

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

Juliana Machado Gasparotto

**ADSORVENTES COMPOSTOS DE FERRO, ALUMÍNIO E LANTÂNIO:  
SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE  
FLUORETOS**

Santa Maria, RS  
2022

**Juliana Machado Gasparotto**

**ADSORVENTES COMPOSTOS DE FERRO, ALUMÍNIO E LANTÂNIO:  
SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE FLUORETOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), Área de Concentração em Desenvolvimento de Processos Agroindustriais e Ambientais, como requisito parcial para obtenção do grau de **Doutora em Engenharia Química**.

Orientador: Prof. Dr. Sergio Luiz Jahn  
Co-orientador: Prof. Dr. Elvis Carissimi

Santa Maria, RS  
2022

**Juliana Machado Gasparotto**

**ADSORVENTES COMPOSTOS DE FERRO, ALUMÍNIO E LANTÂNIO:  
SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE FLUORETOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), Área de Concentração em Desenvolvimento de Processos Agroindustriais e Ambientais, como requisito parcial para obtenção do grau de **Doutora em Engenharia Química**.

Aprovado em 11 de novembro de 2022:

---

**Sérgio Luiz Jahn, Dr. (UFSM)**  
**(Presidente/Orientador)**

---

**Elvis Carissimi, Dr. (UFSM)**  
**(Co-orientador)**

---

**Guilherme Luiz Dotto, Dr. (UFSM)**

---

**Evandro Stoffels Mallmann (UFSM)**

---

**Jivago Schumacher de Oliveira (UFN)**

---

**William Leonardo da Silva (UFN)**

Santa Maria, RS, 2022

Machado Gasparotto, Juliana  
ADSORVENTES COMPOSTOS DE FERRO, ALUMÍNIO E LANTÂNIO:  
SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE  
FLUORETOS / Juliana Machado Gasparotto.- 2022.  
147 p.; 30 cm

Orientador: Sergio Luiz Jahn  
Coorientador: Elvis Carissimi  
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa  
Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Química, RS, 2022

1. Síntese de adsorvente 2. Desfluoretação 3. Óxidos  
metálicos 4. Águas subterrâneas 5. Fluoretos I. Luiz  
Jahn, Sergio II. Carissimi, Elvis III. Título.

sistema de geração automática de ficha catalográfica da USP. dados fornecidos pelo autor(a). sob supervisão da direção da divisão de processos técnicos da biblioteca central. biblioteca responsável paula schoenfeldt vatta cm 10/1728.

Declaro, JULIANA MACHADO GASPAROTTO, para os devidos fins e sob as penas da lei, que a pesquisa constante neste trabalho de conclusão de curso (Tese) foi por mim elaborada e que as informações necessárias objeto de consulta em literatura e outras fontes estão devidamente referenciadas. Declaro, ainda, que este trabalho ou parte dele não foi apresentado anteriormente para obtenção de qualquer outro grau acadêmico, estando ciente de que a inveracidade da presente declaração poderá resultar na anulação da titulação pela Universidade, entre outras consequências legais.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço aos meus pais, Jorge e Suzimara, que me ensinaram que o estudo é a base para uma vida próspera, e estiveram apoiando nessa caminhada.

Aos meus irmãos Henrique e Ricardo sempre foram grandes incentivadores.

Ao meu esposo Mateus e nosso filho Martim pelo apoio em todas as fases deste trabalho, e compreensão nas diversas vezes que precisei abdicar de momentos em família para o desenvolvimento desta pesquisa.

À Companhia Riograndense de Saneamento (Corsan), empresa onde trabalho há seis anos, e financiadora do projeto “Remoção de Íons Fluoreto da Água Subterrânea” que viabilizou o desenvolvimento deste estudo, permitindo que eu pudesse aliar o meu dia a dia de trabalho com o projeto de pesquisa aqui desenvolvido.

Ao Professor Sérgio, que mais uma vez aceitou me orientar, mesmo em um novo desafio que foi a mudança na área de pesquisa, obrigada pela dedicação e direcionamentos que permitiram a concretização desta tese.

Ao professor Elvis Carissimi que aceitou coorientar este trabalho, permitindo que eu pudesse aliar a pesquisa à minha prática profissional na Corsan. Obrigada pelos direcionamentos para a conclusão deste trabalho.

Ao Ezequiel, Davi, André, Dison, Nátalie e Manoel, bem como os demais bolsistas e colegas de pós-graduação em Engenharia Química e Engenharia Civil, que auxiliaram nas trocas de experiências e na execução dos experimentos no laboratório ao longo destes anos de trabalho, deixo aqui o meu agradecimento.

Ao Laboratório de Engenharia do Meio Ambiente (LEMA), da UFSM, e seus colaboradores pela execução das análises cromatográficas realizadas ao longo deste trabalho. Ao Laboratório Central Analítica do Departamento de Engenharia Química (CADEQ) da UFSM e colaboradores, pela execução das análises de caracterização dos adsorventes.

Aos professores e funcionários do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química por contribuírem de uma forma ou de outra pela conquista desse título, em especial aos professores Edson Foletto e Guilherme Dotto que muito colaboraram em suas respectivas áreas na elaboração dos artigos

Por fim, agradeço à UFSM pela oportunidade de desenvolver e concretizar este estudo, e pelo ensino público de qualidade oferecido.

“Faça o teu melhor, na condição que você tem, enquanto você não tem condições melhores,  
para fazer melhor ainda.”

Mário Sérgio Cortella

## RESUMO

### ADSORVENTES COMPOSTOS DE FERRO, ALUMÍNIO E LANTÂNIO: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE FLUORETOS

AUTOR: Juliana Machado Gasparotto

ORIENTADOR: Prof. Dr. Sergio Luiz Jahn

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. Elvis Carissimi

O uso de mananciais subterrâneos para obtenção de água para consumo humano é uma alternativa para locais onde não há manancial superficial próximo disponível, ou não há água tratada por concessionárias sendo distribuída à população. O fluoreto é um íon comumente encontrado em mananciais subterrâneos, que quando consumido em concentrações que excedem os limites estabelecidos pela OMS e legislação brasileira de potabilidade de água ( $1,5 \text{ mg L}^{-1}$ ), por períodos prolongados, podem provocar prejuízos à saúde. Entre as metodologias para remoção de fluoretos, a adsorção é uma técnica que se destaca por ser uma das mais eficientes em termos de custo, concepção e operação. Apesar de já existirem adsorventes de uso comercial consolidado, como a alumina, o desenvolvimento de novos materiais para aplicação específica em águas subterrâneas tornou-se um desafio. Neste trabalho, foram sintetizados os adsorventes trióxido hidratado de Fe-Al-La, puro e suportado em alumina granular, e estes foram caracterizados e testados para remoção de fluoretos da água. Foi realizado um Delineamento Composto Central Rotacional para dois fatores (pH e dosagem de adsorvente), com metodologia de superfície de resposta, e os resultados para o adsorvente puro mostraram que o material apresenta propriedade de adsorção de fluoreto na faixa de pH de 4 a 10, com pH ideal em 8,25, e a dosagem de adsorvente definida como a ideal para os experimentos seguintes foi de  $1,5 \text{ g L}^{-1}$ . Já para o adsorvente Fe-Al-La suportado em alumina os resultados para remoção percentual obtidos possibilitaram encontrar as condições ideais para os ensaios de cinética e equilíbrio,  $3,0 \text{ g L}^{-1}$  de dosagem de adsorvente e pH de 6,5. Posteriormente, foram realizados ensaios de cinética e isotermas adsorção de fluoreto. Os resultados dos ensaios de cinética de adsorção demonstraram que o modelo cinético de força motriz linear foi o que descreveu mais adequadamente a cinética de adsorção de fluoreto para o adsorvente puro, enquanto para o adsorvente suportado em alumina, foi o modelo cinético de Avrami, apresentando valores de  $R^2 \geq 0,99$  nos dois casos. Os resultados dos ensaios de isotermas de adsorção de fluoreto indicaram que o modelo de isoterma de Langmuir se ajustou melhor aos dados experimentais para os dois adsorventes, atingindo  $q_{\text{max}}$  de  $28,06 \text{ mg g}^{-1}$  e  $8,170 \text{ mg g}^{-1}$  para o adsorvente puro e suportado, respectivamente. Foi realizado um estudo com água subterrânea obtida em um poço no município de Faxinal do Soturno/RS, utilizando o adsorvente puro e nas condições experimentais de temperatura ambiente, pH natural da água, e dosagem de adsorvente de  $1,5 \text{ mg L}^{-1}$ , e como resultado uma remoção média de 52% foi atingida em uma hora de adsorção. Ainda, o efeito dos íons interferentes foi avaliado para o adsorvente suportado em alumina, e foi encontrada a seguinte ordem de afinidade iônica do adsorvente:  $F^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ . Conclui-se que o adsorvente Fe-Al-La quando puro possui uma capacidade de adsorção bem maior que quando suportado em alumina, demonstrando alto potencial para ser utilizado na remoção de fluoretos de águas subterrâneas.

Palavras chaves: Síntese de adsorvente. Óxidos metálicos. Ferro. Alumínio. Lantânio. Desfluoretação. Águas subterrâneas. Ions fluoreto

## ABSTRACT

### IRON, ALUMINUM AND LANTHANUM COMPOUND ADSORBENTS: SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND APPLICATION IN FLUORIDE REMOVAL

AUTHOR: Juliana Machado Gasparotto  
ADVISOR: Prof. Dr. Sergio Luiz Jahn  
CO-ADVISOR: Prof. Dr. Elvis Carissimi

The use of groundwater to obtain water for human consumption is an alternative for places where there is no nearby surface spring available, or where there is no water treated by concessionaires being distributed to population. Fluoride is an ion commonly found in underground sources, which when consumed in concentrations that exceed the limits established by the WHO and Brazilian legislation on water potability ( $1.5 \text{ mg L}^{-1}$ ), for prolonged periods, can cause damage to health. Among the methodologies for fluoride removal, adsorption is a technique that stands out for being one of the most efficient in terms of cost, design, and operation. Although adsorbents with consolidated commercial use already exist, such as alumina, the development of new materials for specific application in groundwater has become a challenge. In this work, Fe-Al-La trioxide hydrated adsorbents, pure and supported on granular alumina were synthesized, characterized, and tested for fluoride removal from water. A Rotational Central Composite Design was performed for two factors (pH and adsorbent dosage), with response surface methodology, and the results for the pure adsorbent showed that the material presents fluoride adsorption property in the pH range from 4 to 10, with ideal pH at 8.25, and the adsorbent dosage defined as ideal for the following experiments was  $1.5 \text{ g L}^{-1}$ . The obtained results for the percentage removal for Fe-Al-La supported-on alumina made it possible to find the ideal conditions for the kinetic and equilibrium tests:  $3.0 \text{ g L}^{-1}$  of adsorbent dosage and pH of 6.5. Subsequently, assays of fluoride adsorption kinetics and isotherms were carried out. The kinetics of adsorption tests showed that the kinetic model of linear driving force was the one that most adequately described the kinetics of fluoride adsorption for the pure adsorbent, while it was Avrami for the adsorbent supported on alumina, presenting  $R^2$  values  $\geq 0.99$  in both cases. The results of the fluoride adsorption isotherm tests indicated that the Langmuir isotherm model fitted better to the experimental data for the two adsorbents, reaching  $q_{\text{max}}$  of  $28.06 \text{ mg g}^{-1}$  and  $8.170 \text{ mg g}^{-1}$  for pure and supported adsorbent, respectively. A study was carried out with groundwater obtained from a well in Faxinal do Soturno/RS, using the pure adsorbent and under experimental conditions of room temperature, natural pH of the water, and adsorbent dosage of  $1.5 \text{ mg L}^{-1}$ , and as a result an average removal of 52% was reached in one hour of adsorption. Also, the effect of interfering ions was evaluated for the alumina-supported adsorbent, and the following order of ionic affinity of the adsorbent was found  $\text{F}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ . It is concluded that the Fe-Al-La adsorbent, when pure, has a much greater adsorption capacity than when supported on alumina, demonstrating a high potential to be used in the removal of fluorides from groundwater.

Keywords: Adsorbent synthesis. Metal oxides. Iron. Aluminum. Lanthanum. Defluoridation. Groundwater. Fluoride ions.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Resumo dos fatores que influenciam no processo de adsorção. ....	28
Figura 2 – Comportamento e especiação do alumínio na presença de íons fluoreto em solução aquosa .....	31
Figura 3 – Etapas do processo de adsorção. ....	35
Figura 4 - Classificação das isotermas de adsorção em fase líquida. ....	39
Figura 5 - Aparelho ASAP 2020 .....	45
Figura 6 - Espectrofotômetro PerkinElmer e Espectrômetro Bruker MultiRAM .....	45
Figura 7 - Equipamento para cromatografia iônica 930 Compact IC Flex da Metrohm, Suíça, com detector de condutividade, supressão química e supressão de CO <sub>2</sub> .....	46
Figura 8 - Diagrama simplificado da metodologia experimental de cada um dos artigos. ....	47
Figura 9 – Capacidades de adsorção obtidas para AA, Fe-Al-La/AA e Fe-Al-La.....	118
Figura 10 – Percentual de remoção de fluoretos para AA, Fe-Al-La/AA e Fe-Al-La .....	118
Figura 11 – Remoção percentual de fluoretos ao longo do tempo, para C <sub>0</sub> = 5 mg. L <sup>-1</sup> .....	120
Figura 12 – Eficiência de remoção de F <sup>-</sup> (%) e acumulação no Fe-Al-La (mg. g <sup>-1</sup> ) .....	121
Figura 13 – Eficiência de remoção de F <sup>-</sup> (%) e acumulação no Fe-Al-La/AA (mg. g <sup>-1</sup> ) .	121
Figura 14 - Diagrama de preparo dos materiais trióxido hidratado de Fe-Al-La e Fe-Al-La suportado em alumina pela técnica de co-precipitação adaptada. ....	139

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Resultados de remoção de fluoretos obtidos nos testes preliminares.....	47
Tabela 2: Comparação entre os resultados obtidos para os diferentes adsorventes estudados neste trabalho.....	122
Tabela 3: Composição dos elementos para Fe-Al-La e Fe-Al-La/AA.....	122

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Comparação entre as técnicas de remoção de fluoretos .....	24
Quadro 2: Comparação entre adsorção química e física. ....	26
Quadro 3: Capacidade de adsorção obtida em trabalhos envolvendo a remoção de fluoreto com adsorventes contendo óxidos de ferro combinados a outros materiais.....	32
Quadro 4: Tipos de isotermas em relação aos valores de $R_L$ . ....	40
Quadro 5: Materiais sintetizado para os testes preliminares .....	44
Quadro 6: Equipamentos e respectivos parâmetros avaliados .....	45

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA – Alumina Ativada

$a_{RP}$  - Constante de Redlich-Peterson ( $L \cdot mg^{-1}$ );

BET/BJH - Brunauer-Emmett-Teller (BET) Surface Area Analysis and Barrett-Joyner-Halenda (BJH) – Técnica de caracterização para determinação da área superficial e distribuição de tamanho de poros;

$C_0$  - a concentração inicial de fluoretos ( $mg L^{-1}$ );

$C_e$  - concentração de equilíbrio do soluto ( $mg \cdot L^{-1}$ ).

$C_e$  - concentração de  $F^-$  no equilíbrio ( $mg L^{-1}$ );

$C_S$  - Solubilidade de fluoretos.

$D_0$  - dosagem de adsorvente ( $g L^{-1}$ ).

DCCR – Delineamento Composto Central Rotacional

DRX – Difração de raio X

Fe-Al-La – trióxido hidratado de Ferro-Alumínio-Lantânio

Fe-Al-La/AA - trióxido hidratado de Ferro-Alumínio-Lantânio suportado em alumina

FTIR -

$k_1$  – a constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem ( $min^{-1}$ ) e

$k_2$  – a constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem ( $g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$ ).

$k_{AV}$  - constante cinética de Avrami ( $min^{-\alpha}$ )

$K_F$  - Constante de Freundlich relacionada a capacidade de adsorção [ $mg g^{-1} (mg L^{-1})^{-1/n}$ ]

$k_L$  – constante de afinidade de Langmuir ( $L \cdot mg^{-1}$ ),

$k_{LDF}$  - coeficiente de transferência de massa ( $min^{-1}$ );

$k_{RP}$  – Constante de Redlich-Petterson ( $L \cdot g^{-1}$ );

$K_S$  - Constante de Sips ( $mg \cdot L^{-1}$ )<sup>nS</sup>

LDFM – Modelo de força motriz linear

MEV-EDS – Microscopia eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Energia Dispersiva

$n_{av}$  - Expoente de Avrami (adimensional).

$n_F$  - constante relacionada à heterogeneidade da superfície e  $k_F$  é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich ( $mg g^{-1}$ ) ( $L mg^{-1}$ )<sup>1/nF</sup>.

nS - expoente fracionário relacionado com o mecanismo de adsorção (adimensional).

PPO – Pseudo-primeira ordem

PSO – Pseudo-segunda ordem

$q^*$  - Capacidade de adsorção de flúor relacionada à concentração de flúor na fase líquida em equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$\bar{q}$  - Capacidade média de adsorção de fluoretos ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$q_e$  - Quantidade de  $\text{F}^-$  adsorvido por unidade de dosagem de adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$q_m$  - capacidade máxima de adsorção do material ( $\text{mg. g}^{-1}$ ), assumindo uma monocamada do adsorbato sobre o adsorvente.

$q_{ms}$  - capacidade máxima de soluto adsorvido ( $\text{mg. g}^{-1}$ ),

$q_t$  - quantidade adsorvida em um tempo  $t$  ( $\text{mg. g}^{-1}$ ),

$R$  - Constante universal dos gases ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ );

$R^2$  - Coeficiente de correlação

$t$  - Tempo de contato (min).

$\beta$  - constante de Dubinin–Radushkevich ( $\text{mol}^2 \text{ kJ}^{-2}$ );

$\varepsilon$  - o potencial Polanyi.

$n_{RP}$  - Exponente do modelo de Redlich-Peterson (adimensional).

## SUMÁRIO

1.1	ESTRUTURA DA TESE .....	19
1.2	OBJETIVO .....	19
1.2.1	<b>Objetivo geral</b> .....	<b>19</b>
1.2.2	<b>Objetivos específicos</b> .....	<b>19</b>
2	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>21</b>
2.1	FLUORETOS EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS.....	21
2.1.1	<b>Valores de referência de acordo com a legislação</b> .....	22
2.1.2	<b>Problemas de saúde relacionados ao consumo excessivo de fluoretos</b> .....	23
2.2	TÉCNICAS DE REMOÇÃO DE FLUORETOS NA ÁGUA .....	24
2.3	ADSORÇÃO .....	25
2.3.1	<b>Fatores que influenciam e controlam a adsorção</b> .....	<b>26</b>
2.3.1.1	Características do adsorvente .....	26
2.3.1.2	Características do adsorbato .....	26
2.3.1.3	Condições do processo de adsorção .....	27
2.3.2	<b>Materiais adsorventes de fluoretos</b> .....	<b>28</b>
2.3.3	<b>Estudos de equilíbrio e cinética de adsorção em processo batelada</b> .....	34
2.3.3.1	Modelos cinéticos para o processo de adsorção .....	36
2.3.3.2	Isotermas de adsorção.....	38
3	<b>METODOLOGIA, RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>43</b>
3.1	METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	44
3.2	RESULTADOS PRELIMINARES.....	47
3.3	ARTIGO 1: A NOVEL Fe-Al-La TRIOXIDE COMPOSITE: SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, AND APPLICATION FOR FLUORIDE IONS REMOVAL FROM THE WATER SUPPLY .....	49
3.4	ARTIGO 2: PREPARATION OF ALUMINA-SUPPORTED Fe-Al-La COMPOSITE FOR FLUORIDE REMOVAL FROM WATER SUPPLY.....	85
4	<b>DISCUSSÃO INTEGRADA DOS RESULTADOS</b> .....	<b>117</b>
5	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	<b>123</b>
6	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>126</b>
	APÊNDICE A – Processo de síntese do trióxido hidratado de Fe-Al-La e Fe-Al-La suportado em alumina .....	138
	APÊNDICE B – Artigo 1 - <i>Supplementary material</i> .....	140

APÊNDICE C - Artigo 2 - <i>Supplementary material</i> .....	143
---	-----

## 1 INTRODUÇÃO

A água doce é um recurso natural bastante escasso e distribuído de forma desigual no planeta e com sua qualidade alterada em função do uso. Cerca de um quarto dos países do mundo enfrentam hoje problemas de abastecimento de água. Sua disponibilidade para o consumo humano provém da possibilidade de captação em lagos, rios e aquíferos de menor profundidade. O Brasil encontra-se em uma situação privilegiada, uma vez que os recursos hídricos superficiais são disponíveis em abundância, representando 11% do total mundial. Em contrapartida, mais de um bilhão de pessoas em todo o mundo não têm acesso à água tratada, entre as quais 19 milhões são brasileiros residentes em regiões onde não há recursos hídricos superficiais disponíveis (TUCCI et al., 2001; RHEINGANS et al., 2006; FRAZÃO et al., 2011).

Neste contexto, a exploração de águas subterrâneas torna-se uma alternativa ao abastecimento público, principalmente em áreas distantes dos mananciais superficiais, ou sem acesso à água potável distribuída pelas concessionárias de abastecimento. Porém, a realização de estudos acerca da sua qualidade torna-se indispensável, visto que essas águas podem apresentar anomalias nas concentrações de alguns elementos químicos, colocando em risco a saúde daqueles que a consomem (ROSS, 2013). Entre os principais íons presentes em mananciais subterrâneos e que podem causar prejuízo à saúde humana quando consumidos em excesso estão o flúor, arsênio e nitrato (VITHANAGE; BHATTACHARYA, 2015).

O flúor, décimo terceiro elemento mais abundante na crosta terrestre, destaca-se entre os elementos que podem ocasionar problemas à saúde humana. Sua abrangência se estende a diversos materiais geológicos e corpos hídricos, apresentando-se em diferentes concentrações que dependem de um conjunto de fatores, tais como: temperatura, pH, presença ou não de complexos minerais, íons precipitados e coloides, solubilidade de minerais, capacidade de troca iônica de minerais, a granulometria e o tipo da litologia e o tempo de residência das águas. Em presença de água, se apresenta na forma de fluoretos ( $F^-$ ) (PANAGOULIAS; SILVA FILHO, 2006; GASPAROTTO et al, 2021).

A maior fonte de flúor na natureza são os minerais de flúor (fluorita, fluorapatita e criolita), que ocorrem principalmente associados a rochas graníticas. Quando estes minerais se decompõem lentamente durante os processos intempéricos, o flúor é transportado como íon fluoreto ( $F^-$ ) e, em contato com o lençol freático, causa a contaminação do manancial subterrâneo (MONDAL et al., 2012). Além das causas naturais, a contaminação de mananciais por fluoretos pode também ocorrer por atividades humanas, uma vez que os fluoretos são utilizados na indústria no preparo de muitos compostos, utilizados na fabricação de fertilizantes,



semicondutores, produção de grafite de alta pureza, eletrólise do alumínio, industrialização do ácido fluorídrico, além de aplicações nucleares (AYOOB; GUPTA, 2006; NANNI, 2008).

Diversos estudos realizados no início do século XX constataram que o consumo de fluoretos pode ser benéfico, quando em pequenas concentrações (entre 0,6 e 0,9 mg L<sup>-1</sup>) ou acarretar doenças, como a fluorose dentária ou óssea, além de causar disfunções neurológicas quando em elevados níveis de exposição (RHEINGANS *et al.*, 2006). Para a Organização Mundial de Saúde, o nível máximo permitido de fluoretos em águas para consumo humano é de 1,5 mg L<sup>-1</sup> (WHO, 2011). No Brasil, esse mesmo número é adotado pela Portaria n° 888, do Ministério da Saúde, de 4 de maio de 2021 (BRASIL, 2021) que altera o Anexo XX da Portaria de Consolidação n° 5 do Ministério da Saúde, de 28 de setembro de 2017 (BRASIL, 2017). Já a nível estadual, os valores permitidos são menores, variando entre 0,6 e 0,9 mg L<sup>-1</sup> de fluoretos, de acordo com a Portaria n° 10/99 da Secretaria de Saúde do Estado do Rio Grande do Sul (RIO GRANDE DO SUL, 1999).

Para reduzir a exposição da população ao excesso deste íon prejudicial, existem diversas técnicas para a sua remoção (total ou parcial), como a adsorção, coagulação e precipitação usando produtos químicos como hidróxido de cálcio, hidróxido de alumínio e nanopartículas revestidas com óxido de magnésio; filtração por membrana de osmose inversa ou nanofiltração, tratamentos eletroquímicos como eletro-diálise e eletrocoagulação e métodos de troca iônica através do uso de uma forte resina básica de troca aniônica contendo grupos funcionais de amônia quaternária. Dentre esses métodos, a adsorção uma operação unitária comumente utilizada por ser eficiente, de baixo custo, fácil operação, e ambientalmente viável (ZHANG *et al.*, 2017; BHATNAGAR; KUMAR; SILLANPÄÄ, 2011; ZHU *et al.*, 2022). Por ser econômico, é um os métodos para remoção de fluoretos mais pesquisados, principalmente em regiões pouco desenvolvidas economicamente em que não há técnicas avançadas de tratamento de água (CRAIG; STILLINGS; DECKER, 2017).

Os principais problemas relacionados ao processo de adsorção aplicado a desfluoretação que ainda não foram resolvidos estão relacionados com as baixas capacidades de adsorção e a fraca seletividade dos adsorventes existentes no mercado atualmente (HE *et al.*, 2016; VITHANAGE e BHATTACHARYA, 2015). A baixa seletividade está atrelada a coexistência de outros íons como fosfatos, sulfatos e nitratos, comumente encontrados em águas subterrâneas contaminadas com fluoretos, que podem competir com os fluoretos pelos sítios ativos dos adsorventes influenciando negativamente na eficiência de adsorção (ZHOU *et al.*, 2018).

A alumina ativada é o material comercialmente mais empregado na remoção de íons fluoreto de águas residuárias. Apesar de ser um adsorvente com uma boa seletividade para íons fluoretos, limitação da aplicação deste material está na sua baixa capacidade de remoção de íons fluoreto (na ordem de  $1,5 \text{ mg. g}^{-1}$ ), baixa difusividade dos íons fluoreto para o adsorvente e, principalmente, na estreita faixa de pH onde é efetiva (pH 5,0 – 6,0) (GONG et al., 2012; KUMARI; BEHERA; MEIKAP, 2019).

A presença de fluoretos em excesso nas águas subterrâneas do estado do Rio Grande do Sul (LOBO, E. A.; BEN DA COSTA, A.; KIRST, A., 2000; SILVA, 2002) é um grave problema para o abastecimento público, principalmente em regiões mais distantes de mananciais superficiais, em que não há alternativa para abastecimento senão o manancial subterrâneo. Essas águas possuem uma peculiaridade de apresentarem pH acima de 6,0, conforme constatado em estudos recentes (SOMAVILLA, 2020; OLIVEIRA, 2019), limitando a utilização de alumina ativada comercial como adsorvente. Nesse sentido, faz-se necessário sintetizar, caracterizar e estudar a eficiência de novos materiais, com eficiência seletiva para fluoretos em condições próximas aos naturais, a fim de encontrar uma metodologia viável técnica e economicamente para ser aplicada em larga escala pelas empresas de saneamento.

Assim, a presente tese de doutorado teve por objetivo sintetizar adsorventes contendo Ferro, Alumínio e Lantânio, avaliando o seu potencial na remoção de íons fluoreto em condições de pH próximas ao natural em águas subterrâneas.

## 1.1 ESTRUTURA DA TESE

Este documento está estruturado em cinco capítulos, conforme descrito a seguir.

O capítulo um, apresenta a introdução, onde é descrita a motivação para a realização do estudo, a estrutura do projeto da tese e os objetivos.

No capítulo dois, é apresentada uma revisão bibliográfica referente ao problema de contaminação das águas por íons fluoretos e suas causas bem como as possíveis consequências da ingestão dessa água para a saúde humana. Este capítulo mostra também de forma simplificada os diferentes métodos de remoção destes íons, abordando principalmente o a adsorção, modelos de cinética e isothermas de equilíbrio para descrever o fenômeno e os principais materiais utilizados na remoção de fluoretos de águas subterrâneas, que se faz indispensável para dar embasamento a proposta de trabalho realizada.

No capítulo três são apresentados a metodologia experimental e os resultados obtidos, apresentados no formato de dois artigos elaborados para esta tese, o primeiro intitulado “*A novel Fe-Al-La trioxide composite: Synthesis, characterization, and application for fluoride ions removal from the water supply*”, publicado no *Journal of Environmental Chemical Engineering*, e o segundo, de título “*Preparation of alumina-supported Fe-Al-La composite for efficient removal of fluoride from aqueous matrix*” submetido para publicação na revista *Environmental Science and Pollution Research*.

O quarto capítulo apresenta uma discussão integrada dos dois artigos, a fim de comparar e reunir os resultados mais relevantes obtidos neste trabalho. Já o quinto e último capítulo traz as considerações finais e sugestões para trabalhos futuros.

## 1.2 OBJETIVO

### 1.2.1 Objetivo geral

O objetivo geral desta tese consistiu na síntese e caracterização de adsorventes compostos de ferro, alumínio e lantânio, puro e suportado, para remoção seletiva de íons fluoreto de águas subterrâneas em condições de pH mais próximo das soluções reais encontradas ( $\text{pH} > 6,0$ ).

### 1.2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos foram:

- Sintetizar os adsorventes trióxido hidratado de Fe-Al-La isolado, e suportado em alumina;

- Realizar as características físico-químicas e morfológicas das partículas dos materiais sintetizados;
- Avaliar a capacidade de adsorção de fluoretos por meio da realização de ensaios cinéticos e de equilíbrio em processo batelada do adsorvente utilizando solução sintética e amostras reais de poços artesianos (para o material isolado);
- Avaliar a capacidade de adsorção na presença de íons interferentes no material suportado;
- Realizar a comparação de desempenho dos materiais em relação à remoção de íons fluoretos;

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, será apresentada uma revisão teórica sobre o problema de contaminação de águas por fluoretos, bem como os processos de remoção desse contaminante, destacando os principais materiais utilizados como adsorvente e o processo de síntese de cada um deles. Além disso, será abordada uma revisão sobre o processo de adsorção, mecanismos, principais variáveis e interferentes no processo, apresentando trabalhos que obtiveram resultados satisfatórios, a fim de sustentar a viabilidade deste estudo.

### 2.1 FLUORETOS EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

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 (SURIYARAJ; SELVAKUMAR, 2016). O excesso de íons inorgânicos nos mananciais subterrâneos, especialmente flúor, arsênio e nitrato, têm se tornado um grande problema de saúde pública, pois quando ingeridos em excesso podem ser prejudiciais ao ser humano e precisam ser removidos das águas subterrâneas para que elas se tornem próprias para consumo (MONDAL; BHAUMIK; DATTA, 2015; SURIYARAJ; SELVAKUMAR, 2016). O flúor, mais preocupante destes contaminantes, é o décimo terceiro elemento mais comum na crosta da Terra e está comumente presente nas águas naturais superficiais ou subterrâneas (VITHANAGE; BHATTACHARYA, 2015).

O Flúor é encontrado na natureza na forma de íons fluoreto ( $F^-$ ), principalmente por suas características de alta eletronegatividade e reatividade, com grande tendência a realizar interações com outros elementos (AYOGB; GUPTA, 2006). O íon fluoreto, com pequeno raio iônico, tende a se comportar como ligante, e possui enorme facilidade para formar compostos orgânicos e inorgânicos (HABUDA-STANIĆ; RAVANČIĆ; FLANAGAN, 2014).

A principal fonte de contaminação por fluoretos em seres humanos é a ingestão de água proveniente de mananciais subterrâneos com teores acima dos valores recomendados (MONDAL; BHAUMIK; DATTA, 2015; PATEL et al., 2014). A ocorrência desse contaminante e suas concentrações nos mananciais subterrâneos depende de vários fatores, como pH, sólidos totais dissolvidos, alcalinidade, dureza e composição geoquímica dos aquíferos (FALLAHZADEH, 2018).

O fluoreto é classificado pela Organização Mundial de Saúde (OMS) 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 (EPA, sigla em inglês) e o Conselho Alemão de Pesquisa o classificam como um poluente prioritário (SINGH; SINGH; SINGH, 2014), sendo considerado uma toxina cumulativa (BHAUMIK; MONDAL, 2014) e um dos mais sérios limitadores para utilização da água (EMAMJOMEH; SIVAKUMAR; VARYANI, 2011).

A presença de fluoretos, mesmo em excesso, não confere cor, sabor ou odor a água, e por isso é considerado como um poluente invisível. (VITHANAGE; BHATTACHARYA, 2015). Sendo de difícil remoção, o flúor é um grande obstáculo para o abastecimento de água potável (ANSARI et al., 2011). Estima-se que entre 200-260 milhões de pessoas em todo o mundo consomem água com concentrações de fluoretos que excedem a orientação da OMS de 1,5 mg. L<sup>-1</sup>(AZARI et al., 2015; TANG; ZHANG, 2016). A maioria dessas pessoas vive em países tropicais, onde o problema é agravado pela necessidade de beber maiores quantidades de água por causa do calor (MOHAPATRA et al., 2009). Dessa forma, torna-se imprescindível que essas águas sejam tratadas para remoção do excesso desse íon para limites aceitáveis (BHAUMIK; MONDAL, 2014; TOMAR; KUMAR, 2013).

### **2.1.1 Valores de referência de acordo com a legislação**

A fluoretação em águas de abastecimento teve origem em estudos observacionais realizados nos Estados Unidos, na primeira metade do século XX. Estes revelaram correlação inversa entre teores de fluoreto na água de abastecimento e a média de dentes atacados pela cárie na população. Entretanto, a partir de determinada concentração, a experiência de ataque de cárie não diminuía de modo importante, mas a prevalência de fluorose dentária aumentava significativamente. Essa série de estudos foi essencial para estimar o teor ótimo que representava o máximo de benefício de redução de cárie com o mínimo de risco de fluorose dentária e a consequente adoção da fluoretação de águas como medida de saúde pública (FRAZÃO *et al.*, 2011). Baseados nestes estudos, muitos países passaram a adotar a fluoretação de água para abastecimento humano como medida de prevenção da cárie dentária.

No Brasil, apesar de alguns esforços para adotar a fluoretação das águas de abastecimento desde o ano de 1956, a obrigatoriedade desta prática iniciou-se apenas com a Lei nº 6.050 de 24 de maio de 1974, regulamentada pelo decreto nº 76.872 de 22 de dezembro de 1975 e com a publicação, pelo Ministério da Saúde, da Portaria nº 635 de 26 de dezembro de 1975, que fixou normas e padrões a serem seguidos na execução da fluoretação.

Atualmente, o Anexo XX da Portaria de Consolidação n° 5, de 28 de setembro de 2017 do Ministério da Saúde, alterado pela Portaria GM/MS n° 888, de 04 de maio de 2021, estabeleceu como concentração máxima de fluoretos para águas de abastecimento o valor de 1,5 mg L<sup>-1</sup> (BRASIL, 2021). Este limite também é recomendado pela quarta edição do Guia para Qualidade para Águas de Abastecimento da Organização Mundial da Saúde (OMS, 2011) e pelos Guias de Controle da Qualidade da Água da Organização Pan-americana de Saúde – OPAS, edição de 1996 (FUNASA, 2012).

Já no Estado do Rio Grande do Sul, a Portaria n° 10/99 estabelece que os teores de fluoretos para águas de abastecimento devem estar entre 0,6 e 0,9 mg L<sup>-1</sup>, com uma concentração ideal de 0,8 mg. L<sup>-1</sup> (RIO GRANDE DO SUL, 1999).

Para atender aos padrões estabelecidos na legislação, as companhias de abastecimento devem adicionar artificialmente fluoretos, quando a água disponível não contém os teores mínimos exigidos, ou remover, quando os teores excedem os valores de referência estabelecidos.

### **2.1.2 Problemas de saúde relacionados ao consumo excessivo de fluoretos**

Nos últimos anos tem-se observado um aumento significativo da exposição da população às diversas fontes de flúor, tais como dentifrícios e água de abastecimento público, este flúor ingerido pode ter um papel fundamental na prevenção e controle das cáries dentárias em crianças e adultos. E pode também, dependendo da dose e do tempo de exposição, ocasionar intoxicação crônica. A fluorose dentária é o efeito tóxico mais comum da intoxicação crônica pelo flúor, caracteriza-se como uma anomalia do desenvolvimento dos dentes associada a deformações do esmalte que provoca aumento de porosidade, opacidade, manchamento e erosão do esmalte. Além de causar mudanças estéticas nos dentes, com o aparecimento de manchas de cor branca, marrom e até preta em sua superfície, a perda da substância do esmalte pode gerar deformidades anatômicas nos dentes, levando, em alguns casos, à perda deles. A doença ocorre em consequência da ingestão, por períodos prolongados de flúor em quantidade acima do limite estabelecido, durante a fase de vida em que o esmalte está em formação, ou seja, do nascimento da criança até a idade dos quatro a cinco anos. Essa ingestão de fluoretos em excesso pode causar uma lesão de hipomineralização, subsuperficial profunda até a superfície do esmalte externo, que, em casos mais severos, se rompe logo após a erupção (WHO, 2011).

Mais efeitos adversos podem ocorrer quando o flúor se apresenta acima dos níveis de concentração recomendados. Estes incluem fluorose dentária severa, fluorose esquelética (que

causa dor e danos às articulações) e ossos enfraquecidos (WHO, 2011). A recomendação da Organização Mundial da Saúde (OMS) de um valor máximo de fluoreto de 1,5 mg. L<sup>-1</sup> ainda está sendo debatida. De fato, em abril de 2015, o Departamento de Saúde e Serviços Humanos dos Estados Unidos baixou a dose recomendada de flúor na água potável para 0,7 mg. L<sup>-1</sup> em todo o país. A mudança foi a primeira desde 1962, quando o governo federal sugeriu até 1,2 mg. L<sup>-1</sup> em áreas com climas mais frios e 0,7 mg. L<sup>-1</sup> em áreas mais quentes, onde as pessoas consomem mais água.

## 2.2 TÉCNICAS DE REMOÇÃO DE FLUORETOS NA ÁGUA

A desfluoretação é aplicada para tratar água contaminada de modo a reduzir a concentração de flúor para limites aceitáveis, de acordo com a legislação vigente em cada local. Diferentes metodologias podem ser empregadas para atingir estes limites, a Tabela 1 mostra um resumo das principais vantagens e desvantagens das diferentes técnicas de remoção de íons fluoreto.

Quadro 1: Comparação entre as técnicas de remoção de fluoretos

Tecnologia	Vantagens	Desvantagens
Coagulação/Precipitação: <i>hidróxido de cálcio; hidróxido de alumínio</i>	Alta eficiência; material comercialmente disponível	Altos custos, a eficiência é dependente do pH e da presença de íons interferentes na água, ajustes e reajustes de pH são necessários, concentração elevada de alumínio residual, formação de lodo com elevada concentração de um complexo tóxico de alumínio e fluoretos e água (necessita de remoção da água antes da disposição final)
Filtração por membranas: <i>Osmose inversa, nanofiltração</i>	Alta eficiência; remove outros contaminantes	Altos custos de implantação, manutenção e operação; Produção de efluentes tóxicos; Remoção total dos fluoretos (necessário dosar para atingir os teores legais)
Tratamentos eletroquímicos: <i>diálise; eletrodiálise; eletrocoagulação</i>	Alta eficiência; Alta seletividade	Altos custos de instalação e manutenção
Troca-iônica: <i>Resina aniônica forte com grupos funcionais de amônio quaternário</i>	Alta eficiência	Altos custos, vulnerável a íons interferentes (sulfato, fosfato, cloreto, bicarbonato etc.) necessita substituição da resina após múltiplas regenerações, meios usados apresentam resíduos sólidos tóxicos, regeneração gera resíduos líquidos tóxicos, eficiência altamente dependente do pH
Materiais para adsorção: <i>alumina ativada, carvão ativado, outros adsorventes naturais e sintéticos</i>	Melhor acessibilidade, baixo custo, fácil operação, diferentes adsorventes disponíveis	Alta eficiência demanda ajuste e reajuste de pH; sujeito a interferência de íons comuns em água

Fonte: Adaptado de Habuda-Stanić *et al.*, 2014.



As técnicas de desfluoretação podem ser classificadas em duas categorias: técnicas de membrana e técnicas de assimilação em superfície (adsorção) (SINGH; SINGH; SINGH, 2014; MOHAPATRA et al., 2009). Entre as técnicas de membrana citam-se a osmose reversa, nanofiltração, diálise e eletrodialise. Já nas técnicas de assimilação superficial, enquadram-se a troca iônica, eletrocoagulação e adsorção.

Conforme se observa nas informações apresentadas no Quadro 1, a principal desvantagem associada às técnicas consolidadas de remoção de fluoretos está nos altos custos de operação e manutenção. Uma outra limitação observada principalmente nas técnicas de assimilação superficial é a necessidade de ajuste no pH do meio e a influência de outros íons interferentes no processo de remoção.

Entre métodos conhecidos e aplicáveis, a adsorção é o método mais amplamente utilizado e estudado, por ser eficaz na remoção de fluoretos a baixos custos de manutenção, além de ser aplicável para a remoção de fluoretos mesmo em baixas concentrações (CAI et al., 2016; MOBARAK et al., 2018; LI, et al., 2018; AHAMAD et al., 2018). Citam-se também como vantagens para esse método o fato de oferecer alternativas confiáveis com resultados satisfatórios sem agredir ao meio ambiente, além da não haver geração de subprodutos e poluentes secundários (WU, S. et al., 2016; KUMARI; BEHERA; MEIKAP, 2019).

### 2.3 ADSORÇÃO

A adsorção pode ser definida como um processo espontâneo em que há transferência de massa de um determinado elemento ou substância de uma fase líquida para a superfície de uma fase sólida. Em interfaces sólido/líquido a espécie que se acumula na interface do sólido é denominada adsorbato, enquanto o adsorvente é a espécie sólida na qual o adsorbato se acumula. Dependendo do tipo de interação envolvida entre o adsorvente e o adsorbato, o processo pode ser classificado como adsorção física e/ou química (quimissorção). Na adsorção física, as substâncias são adsorvidas por interações fracas, semelhante a força de van der Waals. Na adsorção química ou quimissorção as interações se aproximam de ligações covalentes, são ligações fortes e mais estáveis que na adsorção física (RUTHVEN, 1984; MOREIRA et al. 2004). As principais características da adsorção física e da quimissorção estão relatadas no Quadro 2.

Quadro 2: Comparação entre adsorção química e física.

TIPOS DE ADSORÇÃO	FÍSICA	QUÍMICA
Tipos de forças	van der Waals	Comparáveis a ligações químicas
Interações adsorbato/adsorvente	Sem transferência de elétrons. Polarização do adsorbato pode ocorrer	Transferência de elétrons com formação de ligações entre adsorbato e adsorvente
Reação	Não específica	Altamente específica
$\Delta H_{ads}$ (calor de adsorção)	10 – 40 kJ.mol <sup>-1</sup> (2 ou 3 vezes menor que o calor latente de vaporização)	40 – 1000 kJ.mol <sup>-1</sup> (2 ou 3 vezes maior que o calor latente de vaporização)
Temperatura	Significativa somente a temperaturas relativamente baixas	Possível em uma ampla faixa de temperatura
Número de camadas	Monocamadas ou multicamadas	Somente monocamada
Processo de adsorção	Rápido, não ativado, reversível	Ativado, pode ser lento e geralmente é irreversível
Processo de dessorção	Fácil dessorção	Difícil dessorção ou com transformações químicas

Fonte: Adaptado de Barbosa (2013).

### 2.3.1 Fatores que influenciam e controlam a adsorção

De acordo com Ruthven (1984), o processo de adsorção é influenciado pelos seguintes fatores: natureza do adsorvente, natureza do adsorbato e condições nas quais ocorrem o processo de adsorção.

#### 2.3.1.1 Características do adsorvente

As características como área superficial específica, porosidade, e grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente, são características que devem ser consideradas no processo de adsorção. Alterações nessas características, por modificações químicas, por exemplo, podem aumentar a eficiência de remoção e afinidade de um adsorvente com adsorbato (CRINI; BADOT, 2008).

#### 2.3.1.2 Características do adsorbato

Os grupos funcionais presentes no adsorbato, a solubilidade, polaridade, e o tamanho do adsorbato também terão influência significativa na forma como ocorre o processo e na eficiência da adsorção. Além disso, as condições operacionais como pH e temperatura do

sistema, tempo de contato e a natureza do solvente, além de íons interferentes como  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ , podem aumentar as forças de Coulomb de repulsão entre os ânions, além de competirem pelos sítios ativos (NASCIMENTO et al., 2014).

### 2.3.1.3 Condições do processo de adsorção

Em se tratando de condições externas, o pH da solução está entre os parâmetros que mais influenciam na capacidade de adsorção. Os adsorventes, dependendo de sua composição, podem apresentar carga superficial negativa, positiva ou neutra. As interações entre adsorvente e adsorbato podem ser influenciadas por estas cargas. O ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) de um adsorvente, é uma caracterização muito importante na adsorção, pois revela o pH necessário para que a carga superficial do adsorvente seja nula.

Sendo assim, a adsorção de ânions é favorecida quando  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$ , pois os grupos funcionais do adsorvente são protonados, apresentando carga superficial positiva. A adsorção de cátions é favorecida quando  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$ , pois os grupos funcionais do adsorvente serão negativos. Além das mudanças na carga superficial dos materiais, o pH afeta também o grau de ionização e a solubilidade do íon metálico (DEOLIN et al., 2013; DEHGHANI et al., 2016).

A temperatura indica a natureza do processo de adsorção: quando a capacidade de adsorção diminui com o aumento da temperatura, classifica-se o processo de adsorção como exotérmico, que é confirmado por meio de parâmetros termodinâmicos como a entalpia de adsorção ( $\Delta H^\circ$ ). Quando a capacidade de adsorção aumenta com o aumento da temperatura, o processo de adsorção é endotérmico. Isso pode ocorrer, pois o aumento da temperatura diminui a viscosidade de uma solução e pode aumentar as taxas de difusão e a mobilidade das moléculas do adsorbato no adsorvente. Além disso, a mudança de temperatura pode mudar a capacidade de adsorção do adsorvente (DEOLIN et al., 2013).

O tempo de contato, outro fator determinante neste processo, é determinado quando é atingido o estado de equilíbrio, e normalmente a maior taxa de adsorção se dá nos minutos iniciais devido à abundante disponibilidade de sítios ativos de ligação ativos sobre a superfície adsorvente, os quais são gradualmente ocupados com o tempo, desacelerando assim a adsorção devido ao menor número de sítios (DEHGHANI et al., 2016).

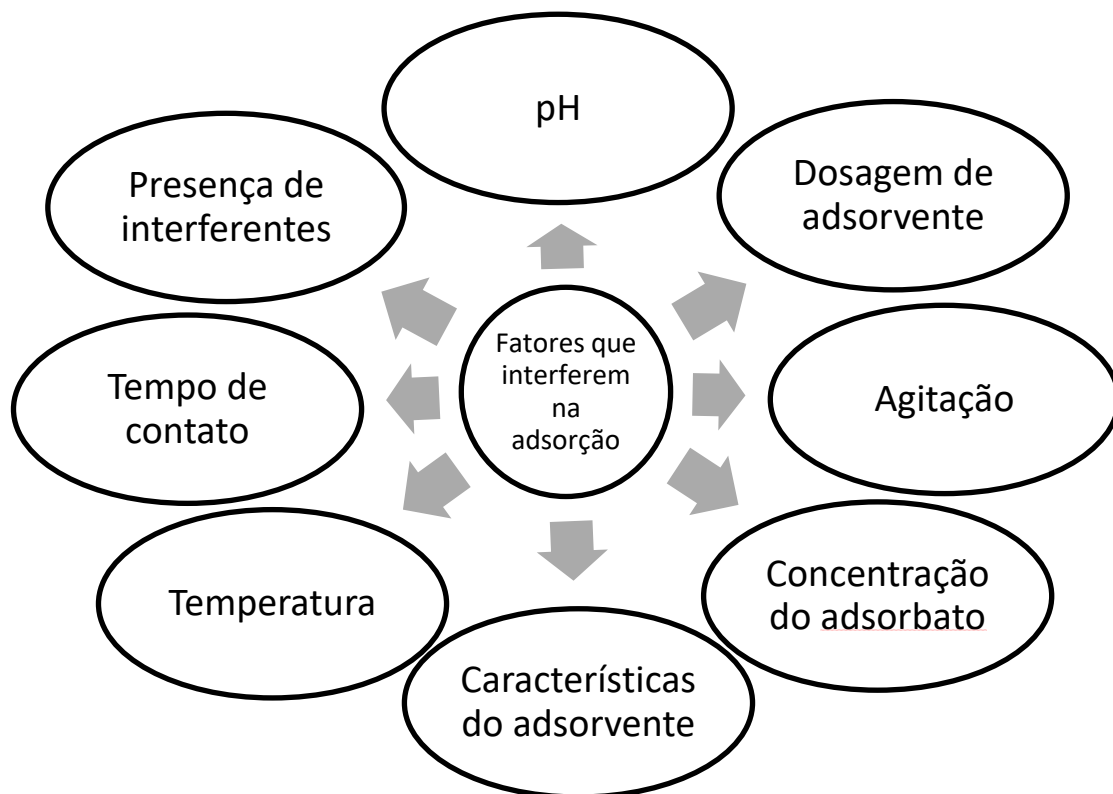
Outros parâmetros que também influenciam a adsorção são: velocidade de agitação em sistema batelada, concentração inicial do adsorbato e do adsorvente e presença de outras espécies que podem competir pelos sítios de adsorção (NASCIMENTO et al., 2014).

De acordo com Habuda-Stanic (2014), estudos de adsorção apontam que as características mais importantes que determinaram a escolha do adsorvente para aplicação

prática são: capacidade de adsorção, seletividade para íons flúor, regenerabilidade, compatibilidade, tamanho de partículas e poros e custo. Já a eficiência de remoção de íons fluoretos depende sempre do perfil de qualidade da água bruta (presença ou não de íons interferentes), pH, temperatura, tempo de contato e dosagem de adsorvente.

Daifullah et al. (2007) descrevem que a massa do adsorvente também é um aspecto importante com relação à remoção de íons fluoreto, pois o aumento da massa ocasiona a saturação dos poros e a aglomeração de partículas sorventes, assim diminuindo a área de superfície, e a capacidade de adsorção. A Figura 1 traz um esquema que resume os fatores que influenciam no processo de adsorção.

Figura 1 – Resumo dos fatores que influenciam no processo de adsorção.



Fonte: Autor.

### 2.3.2 Materiais adsorventes de fluoretos

Diferentes adsorventes têm sido utilizados para a desfluoretação de água, como alumina ativada, alumina amorfa, carvão ativado, óxidos de terras raras, além de adsorventes de baixo custo de aquisição, por se tratar de resíduos de outros processos, como calcita, carvão de argila,

casca de árvore, pó de serra, casca de arroz casca de noz. No entanto, o limite mais baixo de redução de fluoreto pela maioria dos adsorventes é superior a  $2 \text{ mg L}^{-1}$ , portanto, não são adequados para o tratamento de água potável, especialmente porque alguns deles só podem trabalhar com um valor extremo de pH, como o carvão ativado, que só é eficaz para a remoção de flúor em pH inferior a 3,0 (HABUDA-STANIĆ, et al, 2014).

Os óxidos metálicos, especialmente os óxidos de metais raros, têm uma afinidade significativa com o flúor, mas o custo extremamente alto restringe sua aplicação. Em comparação, os óxidos de ferro são mais facilmente disponíveis, boa seletividade para fluoretos e apresentam menores custos de aquisição em comparação com os óxidos de metais raros. A afinidade dos óxidos de ferro por íons fluoreto foi confirmada em alguns trabalhos anteriores (AZARI et al., 2015; BISWAS; BANDHOYAPADHYAY; GHOSH, 2007a; BISWAS; SAHA; GHOSH, 2007b; KUANG et al., 2017). No entanto, a capacidade máxima de adsorção de adsorventes de óxido de ferro puros para fluoretos é menor que  $10 \text{ mg. g}^{-1}$ , (NUR et al., 2014) o que ainda precisa ser melhorado para competir com outros adsorventes de óxido de metais raros, ou combinação de dois ou mais óxidos metálicos (BISWAS; BANDHOYAPADHYAY; GHOSH, 2007a; BISWAS; SAHA; GHOSH, 2007b; CHAI et al., 2013; KUANG et al., 2017). Para um adsorvente identificado, a área de superfície específica alta geralmente fornece mais locais de superfície ativa para adsorção, proporcionando uma alta capacidade de adsorção (ZHANG et al., 2017).

He et al. (2016) argumentam que atualmente o principal problema relacionado ao processo de adsorção aplicado a desfluoretação que ainda não foi resolvido, está relacionado com as baixas capacidades de adsorção e a fraca seletividade dos adsorventes. Já Vithanage e Bhattacharya (2015) destacam que tanto o descarte, como o fornecimento contínuo de adsorventes eficientes ainda são problemáticos.

Nos dias atuais, o foco dos estudos está no desenvolvimento de novos adsorventes que apresentem, simultaneamente, um baixo custo de aquisição/obtenção e alta eficiência para a remoção de fluoretos. Além do elevado potencial de remoção de fluoretos ( $\text{F}^-$ ), o adsorvente deve possibilitar a sua regeneração, de modo a minimizar a eliminação frequente dos meios esgotados que poderiam representar um risco para o meio ambiente. Uma fácil dessorção de fluoretos ( $\text{F}^-$ ) também é importante para múltiplas reutilizações do adsorvente, reduzindo os custos operacionais (AZARI et al., 2015; NUR et al., 2014; BUAMAH; ODURO; SADIK, 2016).

A dopagem de adsorventes tradicionais, como o carbono ativado ou a alumina, também surge como alternativa para melhorar a propriedades de adsorção do material, através da

modificação química de sua superfície e da incorporação de novos sítios de adsorção (ROJAS-MAYORGA et al., 2015; SURIYARAJ; SELVAKUMAR, 2016). 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).

#### 2.3.2.1 Óxidos de ferro, alumínio e metais raros

Óxidos de ferro (subtende-se óxidos, hidróxidos, oxi-hidróxidos) contêm Fe, O e/ou OH, onde as fases variam de acordo com suas estruturas cristalinas e estados de oxidação apresentando propriedades bem distintas entre si. Os óxidos de alumínio, analogamente, contêm Al, O e/ou OH, sendo a alumina o óxido mais conhecido e utilizado na adsorção de íons fluoretos.

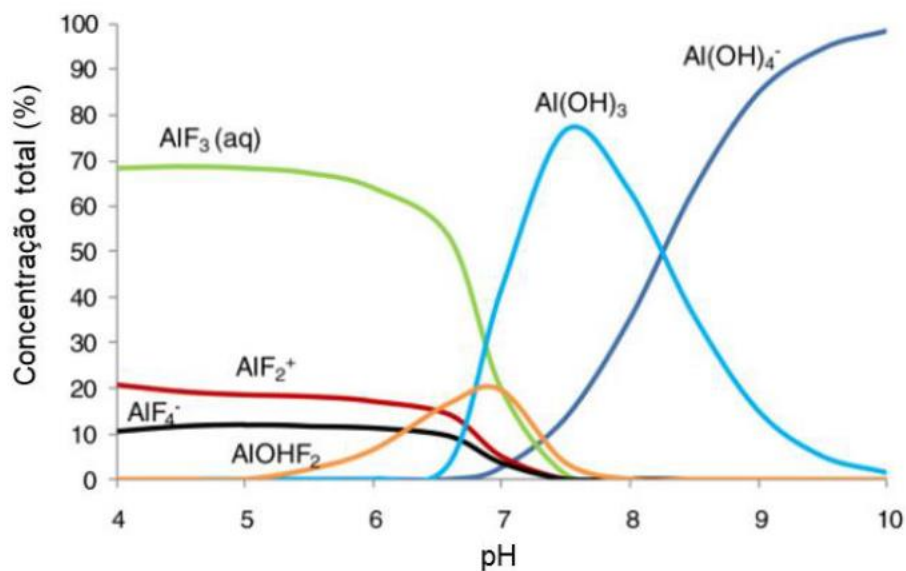
Os óxidos de ferro frequentemente têm alta área superficial e boa capacidade de adsorção para diferentes contaminantes. Nestes casos, a adsorção é dependente do pH, de forma que os contaminantes que são adsorvidos a um pH podem ser dessorvidos pelo ajuste do pH da solução, sendo, portanto, a adsorção física um processo reversível. Em geral, ânions são adsorvidos em pH baixo e dessorvidos em pH alto, enquanto os cátions têm comportamento oposto (FLORES, 2012). Esta dependência do pH é uma importante característica da interação superfície-contaminante dos óxidos de ferro, pois é através dela que, quando a superfície está saturada, o contaminante adsorvido pode ser facilmente dessorvido de forma a restituir sua capacidade adsortiva e estar disponível para um novo ciclo de adsorção (BARBOSA, 2013).

A superfície química dos óxidos de ferro varia com o pH. Em pH baixo, os grupos hidroxilas na superfície do óxido de ferro são duplamente protonados ( $\equiv \text{FeOH}^{2+}$ ) e a carga de superfície do óxido de ferro é, assim, positiva. Num determinado pH, o grupo hidroxila é protonado com um único próton ( $\equiv \text{FeOH}$ ) e, assim, a carga de superfície do óxido de ferro é neutra. Este pH é denominado Ponto de Carga Zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ ) e para os óxidos varia entre 5,5 e 9,0 (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003). A valores de pH acima do Ponto de Carga Zero, o grupo hidroxila é desprotonado ( $\equiv \text{FeO}^-$ ) e, conseqüentemente, a superfície do óxido de ferro tem uma carga negativa. Dessa forma, a valores de pH acima do ponto de carga zero, o óxido de ferro é negativamente carregado e repele os íons fluoretos ( $\text{F}^-$ ), carregados negativamente. Conseqüentemente, a adsorção é substancialmente reduzida a estes valores de pH (FLORES, 2012).

Para os óxidos de alumínio em solução aquosa, o comportamento e especiação do alumínio na presença de íons fluoreto é diretamente dependente do pH, conforme mostra o

diagrama representado na Figura 2. Em solução alcalina, o íon alumínio será encontrado preferencialmente na forma aniônica  $\text{Al(OH)}_4^-$  e em solução ácida, na forma catiônica  $\text{Al(OH)}^{2+}$ . Em geral, em pH 5 e 6 os produtos de hidrólise predominantes são  $\text{Al(OH)}^{2+}$  e  $\text{Al(OH)}_2^+$ , e em pH no intervalo de 5 a 8 predomina a espécie sólida  $\text{Al(OH)}_3$ , sendo que a espécie solúvel em pH maior que 9 é  $\text{Al(OH)}_4^-$  (EMAMJOMEH; SIVAKUMAR; VARYANI, 2011; SOMAVILLA, 2020).

Figura 2 – Comportamento e especiação do alumínio na presença de íons fluoreto em solução aquosa



Fonte: Somavilla (2020).

Assim como os óxidos de ferro e alumínio, os óxidos de outros metais como lantânio, cério ou zircônio tem comportamento dependente do pH em solução aquosa e são alternativas como adsorventes para a remoção de poluentes aniônicos de soluções aquosas, incluindo fluoretos (CHAI et al., 2013; ROJAS-MAYORGA et al., 2015). Estes possuem comprovada afinidade para adsorver íons fluoretos devido à sua estabilidade química e afinidade elevada em relação a poluentes inorgânicos, além de alta seletividade em processos adsortivos. Os óxidos de Ferro possuem com custos relativamente baixos em comparação aos óxidos de metais raros, porém, uma limitada capacidade de adsorção, que impossibilita a sua aplicação em maior escala (CAI et al., 2015a; ZHANG et al., 2017). Já os óxidos de Lantânio, Cério e Zircônio, em contrapartida, apresentam uma alta capacidade de adsorção, tendo em vista o seu pequeno tamanho e elevada eletronegatividade, aumentando a interação dos íons fluoretos ( $\text{F}^-$ ) com óxidos de metais raros. Adsorventes compostos por esses óxidos removem fluoretos ( $\text{F}^-$ ) de

forma rápida e eficiente (CHENG et al., 2014; ZHU et. al, 2022). Dessa forma, a síntese de materiais a base de óxido de ferro, associados a óxidos de metais raros torna-se uma alternativa para melhorar a capacidade de adsorção para íons fluoreto.

O Quadro 3 mostra uma compilação de diversos trabalhos da literatura, usando diferentes materiais a base de óxido de Ferro, Alumínio, Lantânio, além de outros óxidos metálicos associados, para comparação das capacidades de adsorção obtidas.

Quadro 3: Capacidade de adsorção obtida em trabalhos envolvendo a remoção de fluoreto com adsorventes contendo óxidos de ferro combinados a outros materiais.

(continua)

Referência	Adsorvente	$q_{\max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$C_o$ (mg L <sup>-1</sup> )	pH	Dosagem de adsorvente (g L <sup>-1</sup> )	Temp. (K)
Azari et al. (2015)	Nanoadsorvente de óxido de Fe e Ag	20-28,69	10-30	3,0	0,5	298
Biswas; Bandhoyapadhyay; Ghosh (2007a)	Óxido misto de Ferro (III)-Zircônio (IV)	7,09	25	6,8	2,0	303
Biswas; Saha; Ghosh (2007b)	Óxido misto de Ferro (III)-Alumínio (III)	17,73	10-50	6,9	0,5	298
Cai et al. (2018)	Li/Al LDHs (LA <sub>3</sub> )	17,3	20,0	7,0	0,50	298
	Li/AL LDHs dopado com La (LAL <sub>03</sub> )	35,4				
	Alumina ativada (AA)	3,5				
Chai et al. (2013)	Nanopartículas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dopado com sulfato	70,4	2-160	4-10	1,0	298
Cheng et al. (2014)	Alumina ativada (AA)	6,4	10,0	7,0	1,25	-
	Alumina ativada modificada com Nitrato de Lantânio (AALa)	7,01				
Deng et al (2011)	Óxido de Mn-Ce	79,50	10	6,0	1,0	298
He et al. (2019)	Alumina mesoporosa modificada com Lantânio	26,45	1-200	6,0	2,0	298
	Alumina mesoporosa modificada com Cério	14,29				
	Alumina mesoporosa	12,32				
Gao et al. (2014)	Al, Mg e LDHs imobilizados em nanoflocos magnéticos de alginato	32,4	2,0	5,0	0,5	-
Gasparotto (2021)	Trióxido hidratado de Fe-Al-La	28,06	5-120	8,25	1,5	298
Ghosh et al. (2014)	Óxido misto de Ce (IV) hidratado e Zr (IV)	4,7-16,4	5,0-20,0	5,8	1,0	303
Kuang et al. (2017)	Goetita nanoparticulada suportada em FeOOH +Ac/GO	19,82	10-150	2,8-10,4	2,5	303
Kumari, Sushanta and Meikap (2019)	Alumina ativada modificada em meio ácido	69,52	40	6,5	14,0	318
Markeb et al. (2017)	Nanopartículas de Ce-Ti@Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	91,04	10	7,0	1,0	298



Quadro 3: Capacidade de adsorção obtida em trabalhos envolvendo a remoção de fluoreto com adsorventes contendo óxidos de ferro combinados a outros materiais.

(continua)

Referência	Adsorvente	$q_{\max}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$C_o$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	pH	Dosagem de adsorvente ( $\text{g L}^{-1}$ )	Temp. (K)
Li et al. (2018)	Carvão ativado carregado com Ti (OH) <sub>4</sub> +1,2 V	115,2	50	6,0-8,0	1,0	298
Mohapatra et al. (2012)	Ferridrita dopada com Magnésio	64,00	10-150	5,75	0,5-4,0	308
Nur et al. (2014)	óxido férrico hidratado (HFO)	6,71	10	5,5	1,0	297
Patel et al. (2014)	Magnetita sintética	0,50	6,0	7,0	10,0	298
Poursaberi et al (2012)	nanopartículas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> funcionalizada com complexo de porfirina zircônio (IV)	92,00	10	5,5	0,1	298
Li et al. (2018)	Carvão ativado carregado com Ti (OH) <sub>4</sub> +1,2 V	115,2	50	6,0-8,0	1,0	298
Raghav e Kumar (2019)	Compósito de pectina carregado com Fe-Al-Ni	7,84	10	7,0	0,4	-
	Compósito de alginato carregado com Fe-Al-Ni	7,2				
Thathsara et al. (2018)	Compósito trimetálico de Fe-La-Ce	303,03	10	4,0	0,1	301
		262,29		7,0		
Wang et al. (2018)	Compósito de Fe-La	27,42	10	3,8-10,8	0,2-1,0	293-313
Wu, et al. (2011)	Nanoadsorvente a base de Fe-Al-Ce em álcool polivinílico (PVA)	4,46	19	6,5	2,0	-
Xiang et al. (2014)	Compósito de Ca-Al-La	8,6-29,4	10-50	6,8	1,0	298
Yang et al. (2009)	Compósito de óxido metálico de Fe-Al-Ce 0.1:0.4:0.1	125,00	45	7,0	0,15	323
	Compósito de óxido metálico de Fe-Mg-Ce 0.1:0.4:0.1	114,00				
	Compósito de óxido metálico de Mn-Al-Ce 0.1:0.4:0.1	93,0				
Yu et al. (2018)	Fibras nanoporosas de ZrO <sub>2</sub>	77,12-297,7	50-300	3,0	0,6	-
Zhang, et al. (2013)	Hidróxidos duplos de CeO <sub>2</sub> /Mg-Fe em camadas	60,4	20	6,0-7,0	2,0	298
Zhang et al. (2012)	Hidróxidos duplos de Li-Al em camadas (LDHs)	47,24	20	6,0-7,0	2,0	298
Zhang, et al. (2014)	Escória de La (III)- Al (III) carregada	23,91	4,89	7,2	20	283
Zhao et al (2010)	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Al (OH) <sub>3</sub>	20,10	5,0	6,5	1,0	298

Quadro 4: Capacidade de adsorção obtida em trabalhos envolvendo a remoção de fluoreto com adsorventes contendo óxidos de ferro combinados a outros materiais.

(conclusão)						
Zhao et al. (2012)	Fe-Al-Ce	51,3	5-250	7,0	2,0	298
Zhou et al. (2018)	Compósito de óxido metálico de Zr-Al-La em camadas (AZL)	90,48	200	3,0	0,25	308
Zhu et al. (2015a)	Óxido bimetálico de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – ZrO <sub>2</sub>	46,38	100	2,0	1,0	298,15
Zhu et al. (2015b)	Microtubos e esferas de Natroalunite	80,45	5-200	7,0	6,7	298
Zhu et al. (2022)	<i>Metal-Organic Framework</i> (MOF) de Zr	204,08	10-120	3,0-10,0	0,05-0,7	303

### 2.3.3 Estudos de equilíbrio e cinética de adsorção em processo batelada

Estudos cinéticos são importantes para compreender o mecanismo de adsorção, avaliar o desempenho e aplicação dos adsorventes em larga escala. Pois a aplicabilidade de um adsorvente depende do seu tempo de saturação (ou tempo de equilíbrio), ou seja, baixas taxas de adsorção tornam o processo desfavorável, pois será necessário um alto tempo para adsorção eficaz de algum contaminante (RODRIGUES, 2014).

A quantidade de adsorbato retido por unidade de dosagem de adsorvente,  $q_t$  (mg. g<sup>-1</sup>) no tempo  $t$ , obtida em batelada é calculada por meio de um balanço de massa de acordo com a Equação 1.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \cdot V \quad (1)$$

Onde:

$C_0$  – concentração inicial de adsorbato (mg. L<sup>-1</sup>),

$C_t$  – concentração do adsorbato no tempo  $t$  (mg. L<sup>-1</sup>)

$V$  – Volume da batelada (L)

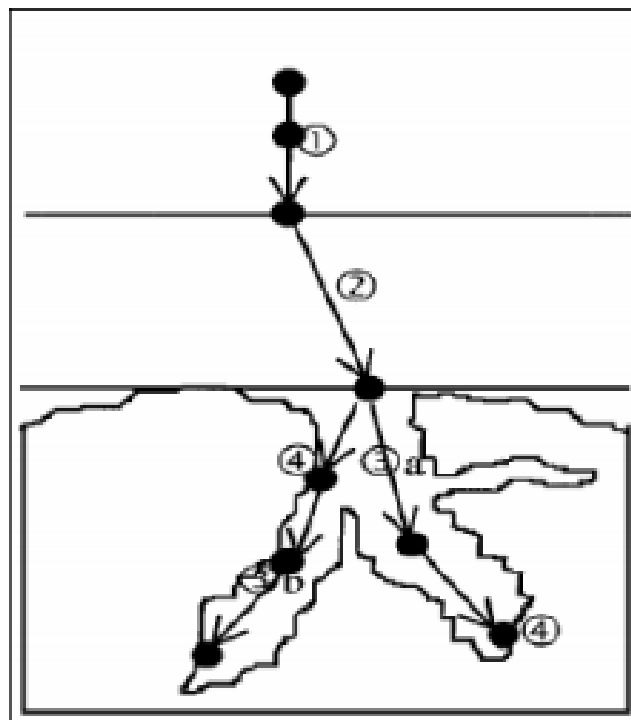
$m$  – Massa do adsorvente (g).

A taxa de adsorção depende de vários parâmetros como pH, temperatura, concentração do adsorbato e natureza do adsorvente. Se um adsorvente possui grande volume de poros, a adsorção ocorrerá em quatro etapas, representadas na Figura 3.

A etapa número 1 mostra o transporte no seio da solução, envolvendo o movimento do adsorbato, através do seio da solução líquida para a camada-limite ou filme fixo de líquido existente ao redor da partícula sólida do adsorvente. Na etapa seguinte (2) ocorre o transporte

do adsorbato por difusão através da camada limite até a entrada dos poros do adsorvente (difusão externa). Na terceira etapa se observa a difusão efetiva no poro, que combina difusão molecular através do líquido contido no interior dos poros e difusão ao longo da superfície do adsorvente (difusão interna). Por último (Etapa 4), ocorre o fenômeno de adsorção, ligação do adsorbato em um sítio disponível do adsorvente, envolvendo vários mecanismos, tais como: adsorção física, adsorção química, troca iônica, precipitação, complexação (WEBER; SMITH, 1986).

Figura 3 – Etapas do processo de adsorção.



(1) Transporte do adsorbato no seio da solução; (2) ocorre o transporte do adsorbato por difusão através da camada limite até a entrada dos poros do adsorvente (difusão externa). (3) difusão efetiva no poro, combinando difusão molecular através do líquido contido no interior dos poros e difusão ao longo da superfície do adsorvente (difusão interna); (4) ligação do adsorbato em um sítio disponível do adsorvente (adsorção química ou física). Fonte: Adaptado de Weber; Smith (1986).

Diferentes mecanismos de adsorção podem ocorrer simultaneamente, contudo o mecanismo dominante depende da combinação do adsorbato/adsorvente, das condições de adsorção, como temperatura e concentração. O passo mais lento na adsorção é identificado como a etapa limitante do processo. Quando a adsorção é física geralmente a difusão é o fator limitante na transferência de massa e quando a adsorção é química, o passo de adsorção tem sido observado como etapa limitante (SUZUKI, 1990).

### 2.3.3.1 Modelos cinéticos para o processo de adsorção

O modelo cinético descreve a taxa de adsorção, assumindo que a adsorção ocorre como consequência de um gradiente de concentração entre a superfície do adsorvente e a solução (DOTTO, 2010). Os modelos de adsorção de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem são os mais utilizados devido à facilidade para descrever a cinética e as interações adsorvente-adsorbato (SONG *et al.*, 2016).

A fim de distinguir equações cinéticas baseadas em concentrações de solução de equações baseadas nas capacidades de adsorção de sólidos (HO, 2006), o pesquisador Lagergren (1898) elaborou uma equação cinética para adsorção líquido-sólido chamada cinética de pseudo-primeira ordem, representada pela Equação 2:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2)$$

Onde:

$q_t$  – quantidade adsorvida em um tempo  $t$  (mg. g<sup>-1</sup>),

$q_e$  – quantidade adsorvida por grama de adsorvente em equilíbrio (mg. g<sup>-1</sup>),

$k_1$  – a constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min<sup>-1</sup>) e

$t$  – Tempo de contato (min).

Resolvendo a Equação (3) por variáveis separáveis, considerando  $q_t = 0$  em  $t = 0$  e  $q_t = q_t$  em  $t = t$ , e rearranjando, a cinética de pseudo-primeira ordem pode ser representada pela Equação (4) (QIU *et al.*, 2009):

$$q_t = q_1(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (3)$$

O modelo de pseudo-segunda ordem, proposto por Ho e McKay (1998), indica que o processo de adsorção é de natureza química (quimissorção) e, diferente do modelo de pseudo-primeira ordem que se aplica a apenas estágios iniciais de adsorção, abrange toda a faixa de estudo, pois acopla na mesma equação os mecanismos interno e externo de transferência de massa (DOTTO, 2010). O modelo de pseudo-segunda ordem é expresso pela Equação (4):

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (4)$$

Onde:

$k_2$  – a constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem (g.mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>).

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 (5) (DOTTO, 2012; QIU et al., 2009) e (6) (DOTTO, 2012; HO; MCKAY, 1998):

$$q_t = q_1 (1 - \exp(-k_1 t)) \quad (5)$$

$$q_t = \frac{t}{(t/k_2 q_2^2)(t/q_2)} \quad (6)$$

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.

Avrami é outro modelo matemático que pode representar os dados cinéticos, dado pela equação (7):

$$q_t = q_e \cdot [1 - \exp(-k_{Av} t^{n_{av}})] \quad (7)$$

Onde:

$k_{Av}$  - constante cinética de Avrami ( $\text{min}^{-\alpha}$ )

$n_{av}$  - Expoente de Avrami (adimensional).

Outros modelos matemáticos mais elaborados podem ser utilizados para descrever a cinética de adsorção, como o modelo de força motriz linear (LDFM), onde a taxa de adsorção pode ser expressa pela Equação (8) (Gkueckauf, 1955):

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = k_{LDF} (q^* - \bar{q}) \quad (8)$$

$$\bar{q} (t=0) = 0 \quad (8.a)$$

Onde:

$\bar{q}$  - Capacidade média de adsorção de fluoretos ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$q^*$  - Capacidade de adsorção de flúor relacionada à concentração de flúor na fase líquida em equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$k_{LDF}$  - coeficiente de transferência de massa ( $\text{min}^{-1}$ );

A solução para o modelo de força motriz linear (LDFM) começa com a substituição da variável  $q^*$  da Equação (8) pela equação da isoterma que melhor representar os dados experimentais.

A concentração no equilíbrio poderá ser correlacionada com a capacidade de adsorção, através do balanço de massa representado na Equação (9):

$$C_e = C_0 - D_0 \bar{q} \quad (9)$$

Onde:

$C_0$  - a concentração inicial de fluoretos ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$D_0$  - dosagem de adsorvente ( $\text{g L}^{-1}$ ).

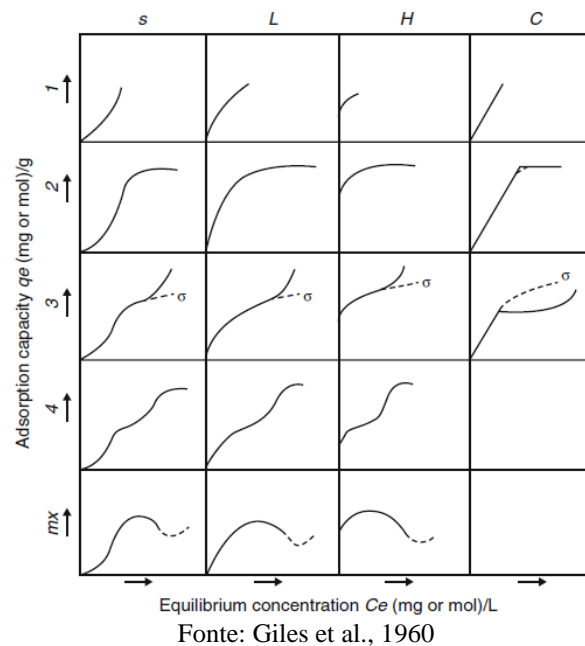
Substituindo a equação (9) e a equação da isoterma que melhor representar os dados experimentais na equação (8), teremos um modelo para estimação de parâmetros.

#### 2.3.3.2 Isotermas de adsorção

O equilíbrio de adsorção é determinado através das isotermas de adsorção, que são modelos matemáticos utilizados para descrever os resultados obtidos experimentalmente. As isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich são comumente utilizadas para descrever os fenômenos de adsorção em fase líquida.

As isotermas de adsorção podem se apresentar de formas distintas, cada qual fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção. Giles e colaboradores (1960) classificaram as isotermas segundo os formatos de suas curvas de adsorção em fase líquida, em que “ $C$ ” representa a concentração de adsorbato em equilíbrio na solução e “ $q$ ” representa a quantidade adsorvida por dosagem de adsorvente em equilíbrio, conforme mostra a Figura 4.

Figura 4 - Classificação das isotermas de adsorção em fase líquida.



A isoterma do tipo C (partição constante) apresenta um aspecto linear, pois corresponde a uma participação constante do soluto entre a solução e o adsorvente. Este tipo de isoterma ocorre em sistema em que o soluto é adsorvido mais rapidamente que o solvente. A isoterma L (Langmuir), possui inclinação não linear e côncava em relação a abcissa, o que indica alta afinidade relativa do adsorvente pelo soluto e diminuição dos sítios de adsorção com o aumento da concentração. A isoterma H (*high affinity*), indica alta afinidade pelo adsorbato adsorvido. Na isoterma do tipo S (*Spherical*), a adsorção inicial é baixa e aumenta à medida que se aumenta a concentração do soluto em solução (GILES *et al.*, 1960).

Vários modelos descritos na literatura são utilizados para ajustar os dados experimentais das isotermas de adsorção e obter parâmetros importantes a respeito do adsorvente, como capacidade de adsorção e interação com adsorbato. Os modelos mais comuns são Langmuir e Freundlich (FEBRIANTO *et al.*, 2009), mas outras isotermas também podem ser utilizadas.

#### 2.3.2.2.1 Isoterma de Langmuir

O modelo de isoterma de Langmuir assume que todas as forças que atuam no processo de adsorção são similares as forças que estão presentes em uma reação química. Este modelo assume também que cada sítio pode adsorver apenas uma molécula, não há interação entre as espécies

adsorvidas e que os adsorbatos são adsorvidos em um número fixo de sítios bem definidos. A equação (10) do modelo de Langmuir (1918) é:

$$q_e = \frac{q_m \cdot k_L \cdot C_e}{1 + k_L \cdot C_e} \quad (10)$$

Onde:

$q_e$  – massa de soluto adsorvido por dosagem de adsorvente (mg. G<sup>-1</sup>)

$k_L$  – constante de afinidade de Langmuir (L.mg<sup>-1</sup>),

$q_m$  – capacidade máxima de adsorção do material (mg. g<sup>-1</sup>), assumindo uma monocamada do adsorbato sobre o adsorvente.

$C_e$  – concentração de equilíbrio do soluto (mg. L<sup>-1</sup>).

Os parâmetros de equilíbrio de Langmuir podem ser expressos em termos de um fator de separação adimensional  $R_L$ , determinado pela Equação (11):

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L \cdot C_0} \quad (11)$$

Quadro 5: Tipos de isotermas em relação aos valores de  $R_L$ .

<b><math>R_L</math></b>	<b>Tipos de Isoterma</b>
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

Fonte: (BARBOSA, 2013)

Quando  $k_L \cdot C_0 \gg 1$  a isoterma é muito favorável e se  $k_L \cdot C_0 < 1$ , esta é quase linear, neste caso  $C_0$  refere-se à concentração mais alta utilizada na isoterma. O Quadro 4 traz uma correlação entre os tipos de isoterma em relação ao  $R_L$  experimental.

#### 2.3.2.2.2 *Isoterma de Freundlich*

O modelo de Freundlich (1906) considera que o processo de adsorção ocorre em superfícies heterogêneas, com o adsorbato se aderindo à superfície do adsorvente em multicamadas. Este modelo de isoterma prevê a distribuição exponencial de vários sítios de adsorção com energias diferentes (Equação 12).

$$q_e = K_F C_e^{1/n_f} \quad (12)$$

Onde:

$q_e$  - quantidade de F<sup>-</sup> adsorvido por unidade de dosagem de adsorvente no equilíbrio (mg. g<sup>-1</sup>);



$C_e$  - concentração de  $F^-$  no equilíbrio ( $mg\ L^{-1}$ );

$n_F$  - constante relacionada à heterogeneidade da superfície e  $k_F$  é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich ( $mg\ g^{-1}$ ) ( $L\ mg^{-1}$ ) $^{1/n_F}$ .

$K_F$  - Constante de Freundlich relacionada a capacidade de adsorção [ $mg\ g^{-1}$  ( $mg\ L^{-1}$ ) $^{-1/n}$ ]

Quando  $1 \leq n_f \leq 10$ , o processo de adsorção é considerado favorável, e quanto menor o valor de  $(1/n_f)$ , mais heterogênea é a superfície do adsorvente (FEBRIANTO *et al.*, 2009).

#### 2.3.2.2.3 Isoterma de Dubinin–Radushkevich

O modelo de isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R) considera que o tamanho da molécula adsorbato é comparável ao tamanho do microporos do adsorvente, e que a relação de equilíbrio de adsorção para uma determinada combinação de adsorbato-adsorvente pode ser expressa independentemente da temperatura, usando o potencial de adsorção ( $\epsilon$ ) (LIANG *et al.*, 2010). O modelo de Dubinin–Radushkevich pode ser representado pela seguinte equação:

$$q_e = q_{mDR} \exp(-\beta\epsilon^2) \quad (13)$$

$$\epsilon = RT \ln \left( \frac{C_s}{C_e} \right) \quad (13.a)$$

Onde:

$\beta$  - constante de Dubinin–Radushkevich ( $mol^2\ kJ^{-2}$ );

$\epsilon$  - o potencial Polanyi;

$R$  - Constante universal dos gases ( $8,314\ J\ mol^{-1}\ K^{-1}$ );

$C_s$  - Solubilidade de fluoretos.

#### 2.3.2.2.4 Isoterma de Redlich-Peterson

A isoterma de Redlich-Peterson é usada para representar o equilíbrio de adsorção em uma ampla faixa de concentrações e pode ser aplicada em sistemas homogêneos e heterogêneos, devido sua versatilidade (DOTTO *et al.*, 2011). O modelo de Redlich-Peterson pode ser representado pela equação (14):

$$q_e = \frac{k_{RP} C_e}{1 + a_{RP} C_e^{n_{RP}}} \quad (14)$$

Onde:

$k_{RP}$  – Constante de Redlich-Petterson ( $L\ g^{-1}$ );

$a_{RP}$  - Constante de Redlich-Peterson (L. mg<sup>-1</sup>);

$n_{RP}$  – Exponente do modelo de Redlich-Peterson (adimensional).

O valor do expoente varia de 0 a 1 e apresenta um comportamento limite. Quanto mais próximo de zero, maior é o grau de heterogeneidade na superfície de adsorção. Sendo igual a unidade, o modelo é convertido ao de Langmuir (Equação 10).

#### 2.3.2.2.5 *Isoterma de Sips*

O modelo de Sips é um modelo híbrido oriundo da combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich (SIPS, 1948), o qual pode ser expresso segundo a Equação 15.

$$q_e = \frac{q_{ms}(K_S C_e)^{n_S}}{1 + (K_S C_e)^{n_S}} \quad (15)$$

Onde:

$q_{ms}$  - capacidade máxima de soluto adsorvido (mg. g<sup>-1</sup>),

$K_S$  - Constante de Sips (mg. L<sup>-1</sup>)<sup>n<sub>S</sub></sup>

$n_S$  - expoente fracionário relacionado com o mecanismo de adsorção (adimensional).

Assim, este modelo se aproxima do modelo de Freundlich quando em baixas concentrações, e para altas concentrações se assemelha com a isoterma de Langmuir.

### 3 METODOLOGIA, RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente serão apresentados a metodologia experimental de forma simplificada, e alguns resultados preliminares, que auxiliaram no direcionamento inicial do trabalho (item 3.1). Posteriormente, a metodologia experimental, os resultados e discussão deste trabalho serão apresentados mais detalhadamente na forma de dois artigos. O primeiro foi submetido em julho de 2021 e, após revisão, foi publicado em dezembro de 2021 na revista *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Volume 9 e será apresentado no item 3.3. O segundo foi submetido para a revista *Environmental Science and Pollution Research* em 10 de outubro de 2022, e será apresentado no item 3.4.

ARTIGO 1: A NOVEL Fe-Al-La TRIOXIDE COMPOSITE: SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, AND APPLICATION FOR FLUORIDE IONS REMOVAL FROM THE WATER SUPPLY. Juliana M. Gasparotto, Davi Roth, André Luis de O. Perilli, Dison S. P. Franco, Elvis Carissimi, Edson Luiz Foletto, Sergio L. Jahn, Guilherme L. Dotto publicado no *Journal of Environmental Chemical Engineering*

ARTIGO 2: PREPARATION OF ALUMINA-SUPPORTED Fe-Al-La COMPOSITE FOR FLUORIDE REMOVAL FROM AQUOUS MATRIX. Juliana M. Gasparotto, Natalie de Paula, Manoel Maraschin, Dison S. P. Franco, Elvis Carissimi, Edson Luiz Foletto, Sergio L. Jahn, Guilherme L. Dotto submetido à *Environmental Science and Pollution Research*

### 3.1 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Após período de revisão criteriosa da literatura, escolheram-se algumas condições de síntese de diferentes adsorventes, bem como realização de ensaios preliminares que auxiliaram no direcionamento dos objetivos do trabalho no início dos estudos.

Inicialmente foram sintetizados dois diferentes adsorventes, e estes foram testados como sintetizados e após a calcinação a 300°C por duas horas conforme mostra o Quadro 5:

Quadro 5: Materiais sintetizado para os testes preliminares

N°	Sigla	Material
1	Fe-Al-La <i>in natura</i>	Trióxido hidratado de Fe-Al-La como sintetizado
2	Fe-Al-La	Trióxido hidratado de Fe-Al-La calcinado a 300°C por 2h
3	Fe-Al-Ce <i>in natura</i>	Trióxido hidratado de Fe-Al-Ce como sintetizado
4	Fe-Al-Ce	Trióxido hidratado de Fe-Al-Ce calcinado a 300°C por 2h

Para a síntese dos adsorventes utilizados na parte inicial do trabalho, trióxido hidratado a base de Fe-Al-La, utilizou-se o processo de síntese por co-precipitação adaptada de Yang, Zhang e Dou (2009), conforme descrito detalhadamente no Apêndice A.

Foram realizados testes preliminares com os diferentes adsorventes sintetizados, avaliando a capacidade de adsorção e o percentual de remoção de íons fluoreto em uma solução real de águas subterrâneas retirada de um poço no município de Faxinal do Soturno/RS, nas seguintes condições: dosagem de adsorvente = 1 g. L<sup>-1</sup>; agitação do meio = 250 rpm; volume inicial = 50 mL; três condições diferentes de pH (5,0, 7,8 – pH natural e 10,0); tempo = 1h. A água do poço de Faxinal de Soturno utilizada foi caracterizada para os íons fluoreto, Cloreto, Sulfato e Nitrato utilizando cromatografia iônica.

Os testes de adsorção em batelada foram realizados em banho termostático com agitação (shaker). Utilizaram-se os seguintes materiais e equipamentos: béqueres, balança analítica, termômetro, equipamento de filtração à vácuo e centrífuga.

Para a caracterização dos materiais, foram utilizados os seguintes equipamentos: difratômetro de raios-X (XRD) ASAP 2020 (Figura 5), microscópio de força atômica (MFA) e microscópio eletrônico de varredura (MEV) de alta resolução, espectrofotômetro PerkinElmer, espectrômetro Bruker multiRAM. Todos esses equipamentos estão disponíveis no DEQ ou na UFSM. Os dois últimos equipamentos estão representados na Figura 6.

Figura 5 - Aparelho ASAP 2020



Fonte: Micromeritics.

Figura 6 - Espectrofotômetro PerkinElmer e Espectrômetro Bruker MultiRAM



Fonte: fabricante

Para caracterizações de parâmetros do processo, tem-se disponíveis nos laboratórios de Engenharia de Meio Ambiente (LEMA) e de Processos Ambientais do Departamento de Engenharia Química (DEQ), os equipamentos elencados no Quadro 6.

Quadro 6: Equipamentos e respectivos parâmetros avaliados

Parâmetros	Método
pH	Medidor de pH Thermo Scientific Orion A221
Temperatura (°C)	Termômetro digital Incoterm tipo espeto
Concentração de íons (mg. L <sup>-1</sup> )	Cromatógrafo iônico 930 Compact IC Flex da Metrohm

Figura 7 - Equipamento para cromatografia iônica 930 Compact IC Flex da Metrohm, Suíça, com detector de condutividade, supressão química e supressão de CO<sub>2</sub>.

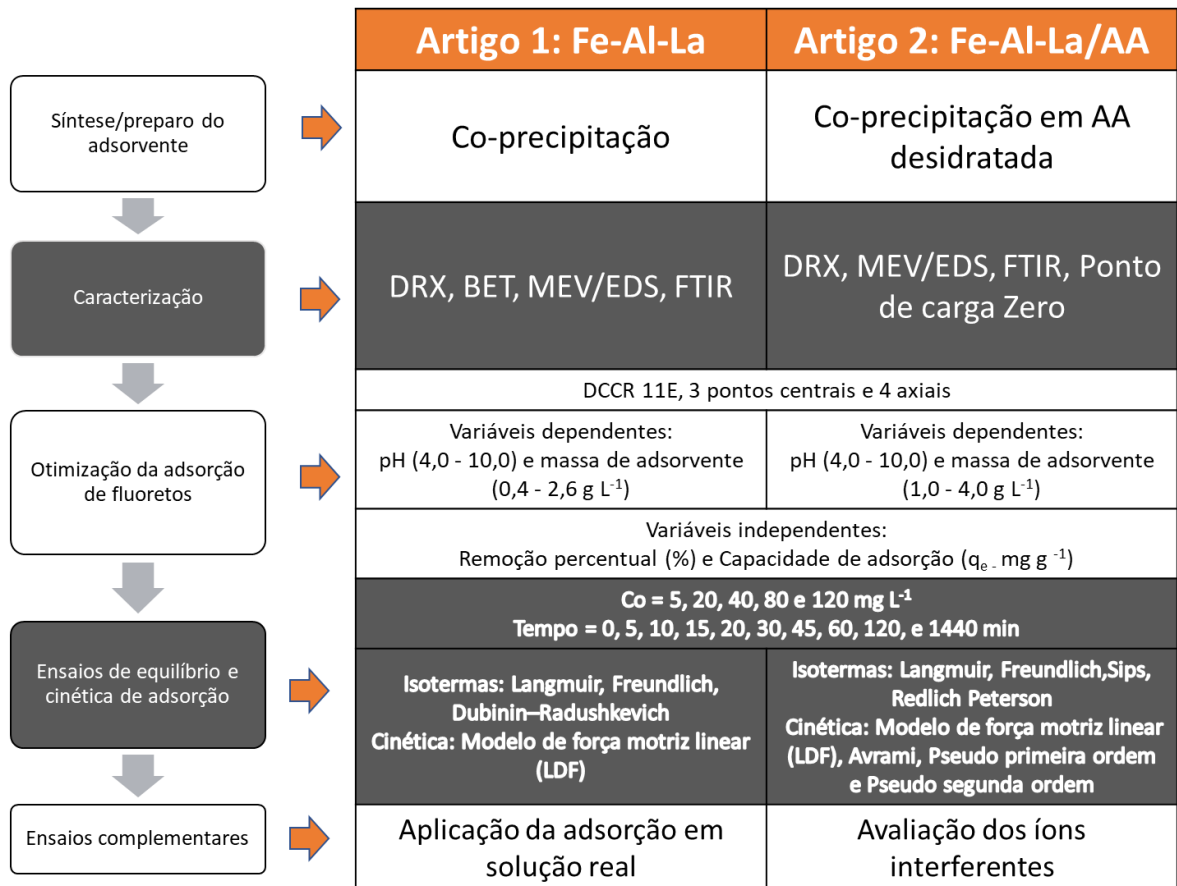


Fonte: Metrohm

A determinação da concentração ( $\text{mg. L}^{-1}$ ) de íons fluoreto, assim como de íons cloreto, nitrato e sulfato foram determinados por cromatografia iônica. O equipamento utilizado foi o 930 Compact IC Flex da Metrohm (Figura 7), Suíça, com detector de condutividade, supressão química e supressão de CO<sub>2</sub>. Para separação dos compostos, utiliza-se a coluna de troca iônica Metrosep A supp 5- 150/4.0 e 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 é ajustada para vazão de  $0,7 \text{ ml. min}^{-1}$ , temperatura de  $30^\circ\text{C}$ , concentração 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 ( $\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_3$ ) grau UV/HPLC (para espectroscopia) Dinâmica, e ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 96,0% Panreac como supressor químico. Os padrões dos ânions serão preparados a partir de uma solução multiânions de  $1000 \text{ mg. L}^{-1}$  da SpecSol. As amostras serão filtradas com filtros de seringa de nylon, diâmetro de 13 mm, poro de  $0,45 \mu\text{m}$ , cor branca. A água utilizada será ultrapura de tipo I, com resistência maior que  $18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$  à  $25^\circ\text{C}$  e Carbono Orgânico total menor que  $10 \mu\text{g/L}$ .

O diagrama representado na Figura 8 mostra de forma simplificada a metodologia experimental utilizada em cada um dos artigos desta tese. A metodologia de cada um dos artigos será apresentada de forma mais detalhada nas seções 3.3 e 3.4 deste trabalho.

Figura 8 - Diagrama simplificado da metodologia experimental de cada um dos artigos.



Fonte: Autor.

### 3.2 RESULTADOS PRELIMINARES

Os ensaios preliminares foram realizados de acordo com a metodologia apresentada na seção 3.1. A amostra de água bruta do poço de Faxinal do Soturno, caracterizada por cromatografia iônica, tinha concentração inicial de íons fluoreto (C<sub>0</sub>) de 3,627 mg L<sup>-1</sup>.

Tabela 1: Resultados de remoção de fluoretos obtidos nos testes preliminares.

pH	1. Fe-Al-La <i>in natura</i>		2. Fe-Al-La		3. Fe-Al-Ce <i>in natura</i>		4. Fe-Al-Ce	
	C (mg. L <sup>-1</sup> )	Remoção (%)	C (mg. L <sup>-1</sup> )	Remoção (%)	C (mg. L <sup>-1</sup> )	Remoção (%)	C (mg. L <sup>-1</sup> )	Remoção (%)
5,0	0,85	76,6	0,751	79,3	1,287	77,5	0,816	64,5
7,8	1,646	54,6	1,862	48,7	2,599	48,1	1,882	28,3
10,0	3,273	9,8	3,126	13,8	3,497	7,8	3,344	3,6

Essa análise preliminar mostrou que todos os adsorventes testados atingiram bons resultados para remoção de fluoreto, principalmente em pH 5,0. Para pH natural da água (7,8),

que é a condição experimental mais viável de ser utilizada em maiores escalas, os melhores resultados foram obtidos para o Trióxido hidratado de Fe-Al-La, atingindo um percentual de 48,7 a 54,6%. Optou-se pela utilização do adsorvente de nº 2, Trióxido hidratado de Fe-Al-La calcinado para as etapas posteriores do trabalho, uma vez que a etapa de calcinação promove uma maior estabilidade ao material adsorvente, além de auxiliar na eliminação de resíduos orgânicos presentes no material não calcinado.



### 3.3 ARTIGO 1: A NOVEL Fe-Al-La TRIOXIDE COMPOSITE: SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, AND APPLICATION FOR FLUORIDE IONS REMOVAL FROM THE WATER SUPPLY

Juliana M. Gasparotto<sup>1</sup>, Davi Roth<sup>1</sup>, André Luis de O. Perilli<sup>1</sup>, Dison S. P. Franco<sup>2</sup>, Elvis Carissimi<sup>2</sup>, Edson Luiz Foletto<sup>1</sup>, Sergio L. Jahn<sup>1\*</sup>, Guilherme L. Dotto<sup>1\*\*</sup>

<sup>1</sup>Chemical Engineering Department, Federal University of Santa Maria, 97105–900, Santa Maria, Brazil.

<sup>2</sup>Sanitation and Environmental Engineering Department, Federal University of Santa Maria, 97105–900, Santa Maria, Brazil.

\*Corresponding author: Email: sergiojahn@gmail.com

\*\*Corresponding author: Email: guilherme\_dotto@yahoo.com.br

**Abstract**

A novel Fe-Al-La composite adsorbent was synthesized via the co-precipitation method for water defluorination. The adsorbent was characterized by XRD, BET, SEM/EDS, and FT-IR. Its adsorption behavior was thoroughly carried out to investigate the fluoride removal performance in synthetic and real groundwater samples. The Langmuir model was found to describe the adsorption isotherm, presenting a maximum adsorption capacity of 28.06 mg g<sup>-1</sup> at 298 K and pH = 8.25. The fluoride removal performance of the adsorbent material can be associated to the synergistic effect of some properties such as amorphous structure, porosity, and Fe-Al-La interactions in the surface material. The linear driving force model was successfully used for describing the adsorption capacity with a surface diffusion ranging from 3.52 to 5.928 x10<sup>-9</sup> cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>. Results showed that the new composite might be applied to remove fluoride from water aiming at human consumption, achieving the established permissible limit for Water Health Organization (<1.5mg L<sup>-1</sup>).

**Keywords:** Water Defluorination; Fe-Al-La composite; Batch Adsorption

## 1.Introduction

Fresh water is a very scarce and unevenly distributed natural resource on the planet, and its quality is altered as a function of its use. About a quarter of the world's countries face water supply problems today. Its availability for human consumption comes from the possibility of capturing in lakes, rivers, and aquifers of the lower depth. Even in Brazil, one of the largest reserves of fresh water on the planet, the scarcity and unfeasible use of this essential resource is felt intensely, highlighting the unfavorable quality of some aquifers (Tucci et al., 2001; Rheingans et al., 2006). In this context, the exploration of groundwater becomes an alternative to public supply, mainly in areas distant from surface water resources or without access to drinking water distributed by the supply concessionaires. However, accurate studies of its quality become indispensable since some toxic elements, even at trace concentration levels in water, adversely affect human health (Awual et al, 2008; Awual and Jyo, 2009; Shahat et al, 2018). Fluoride, arsenic, phosphate and nitrate are some ions commonly present in underground water that may be hazardous to human health when consumed in excess (Tucci et al., 2001; Vithanage and Bhattacharya, 2015; Awual et al., 2011a; Rahman et al., 2019a; Meenakshi, 2006; Awual et al., 2014a; Awual et al., 2014b; Awual, 2019b; Kamel et al, 2019; Awual et al, 2019c; Awual et al, 2015).

Fluoride is the third most abundant element in nature and one of the essential trace elements that have beneficial effects on human skeleton and teeth when consumed in adequate amounts (Zhang et al., 2017; Rheingans et al., 2006). On the other hand, excessive intake of fluoride can cause health issues, such as dental fluorosis due to its effect on the assimilation of calcium and phosphorus over an extended period (Loganathan, 2013; Meenakshi, 2006; Deng, 2011; Wang, 2018; Rheingans et al., 2006). More severe cases may cause neurological dysfunctions in high exposure levels (Rheingans et al., 2006). Fluoride pollution can have both

natural or anthropogenic causes, it occurs in many places around the world and has become a worldwide problem (Mondal et al., 2012; Ayoob and Gupta, 2006). The World Health Organization set a strict limitation of fluoride contamination in drinking water, which is as low as  $1.5 \text{ mg L}^{-1}$  (WHO, 2006). Brazilian Health Ministry also established the same WHO limit (Brazil, 2017; Peres et al., 2011). Water source for human consumption containing concentrations above this established limit must be treated before its use.

Usually, the treatment of high-concentration fluoride-containing wastewater ( $>10 \text{ mg L}^{-1}$ ) is easy, while the treatment with low concentration is relatively difficult ( $1\text{-}10 \text{ mg L}^{-1}$ ) (Zhang et al., 2017). Various approaches have been proposed to achieve the above goal, including adsorption, membrane separation, ion exchange, and electrochemical and chemical treatment (Singh et al., 2013; Chang and Liu, 2007; Habuda-stanić et al., 2014; Mohapatra et al., 2012; Awual et al., 2012; Awual et al., 2013; Zhang et al., 2017; Awual et al., 2011b; Awual and Jyo, 2011c; Awual et al., 2011d). Among them, adsorption has been regarded as one of the most effective methods for the removal of low-concentration fluoride from aqueous solution (lower than  $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) due to some advantages, such as easy operation, high efficiency, and lower costs when compared to other methods (Zhang et al., 2017; Bhatnagar et al., 2011; Craig et al., 2017; Awual et al., 2019; Pigatto et al., 2020).

To this date, different adsorbents have been developed for the adsorptive removal of fluoride in aqueous solutions, including aluminum-based material, bone char, activated carbon, zirconium-carbon hybrid, and other low-cost natural materials. (Dou et al., 2011; Cheng et al., 2014; Wang et al., 2018; Pigatto et al., 2020). Furthermore, rare earth elements containing materials are considered promising adsorbents due to their strong affinity towards fluoride. Also, different metals, for example Al (III), Fe (III), Cu (II), Y (III), La (III), Ce (IV), and Zr (IV) contained in oxides, hydroxides, and carbonates have significant importance for fluoride capture in water (Wang et al., 2014; Wu et al., 2007; Zhang et al., 2010; Zhang et al., 2014).

More recent investigations revealed that rare-earth elements, such as Lanthanum and Cerium when associated to other metals forming composite materials, such as Al-Fe-La (Adak et al., 2017), Fe-Mg-La (Yu et al., 2015), Fe-La (Wang et al., 2018), Fe-La-Ce (Thathsara et al., 2018), Ca-Al-La (Xiang et al., 2014), Mg-Ce-La (Zhang et al., 2016), Fe-Al-Ce (Zhao et al., 2012), Zr-Al-La (Zhou., 2018) develop a high affinity to fluoride. It is known that the synergistic interactions of metals promote an improvement in the adsorptive capacity of materials for fluoride (Dou et al., 2011; et. al Liu et al., 2019; Li et al, 2017; Rojas-Mayorga et al., 2015). As compared to lanthanum, iron oxide is considered a low-cost material, and its composites also have good adsorption capacity for fluoride (Adak et al., 2017), as well as aluminum oxide (Zhou et al., 2018; Adak et al., 2017). So, mixing rare earth metals (La, Ce) with low-cost metals (Al, Fe) could be advantageous to achieve high adsorption capacities at a neutral pH solution.

In the present work, Fe-Al-La composite was synthesized by a modified chemical coprecipitation method and applied as a potential adsorbent to remove fluoride ions from aqueous solutions and groundwater samples. The kinetics and adsorption isotherms, as well as the effects of the operating parameters, such as pH and temperature, on the adsorption efficiency were investigated.

## **2. Materials and Methods**

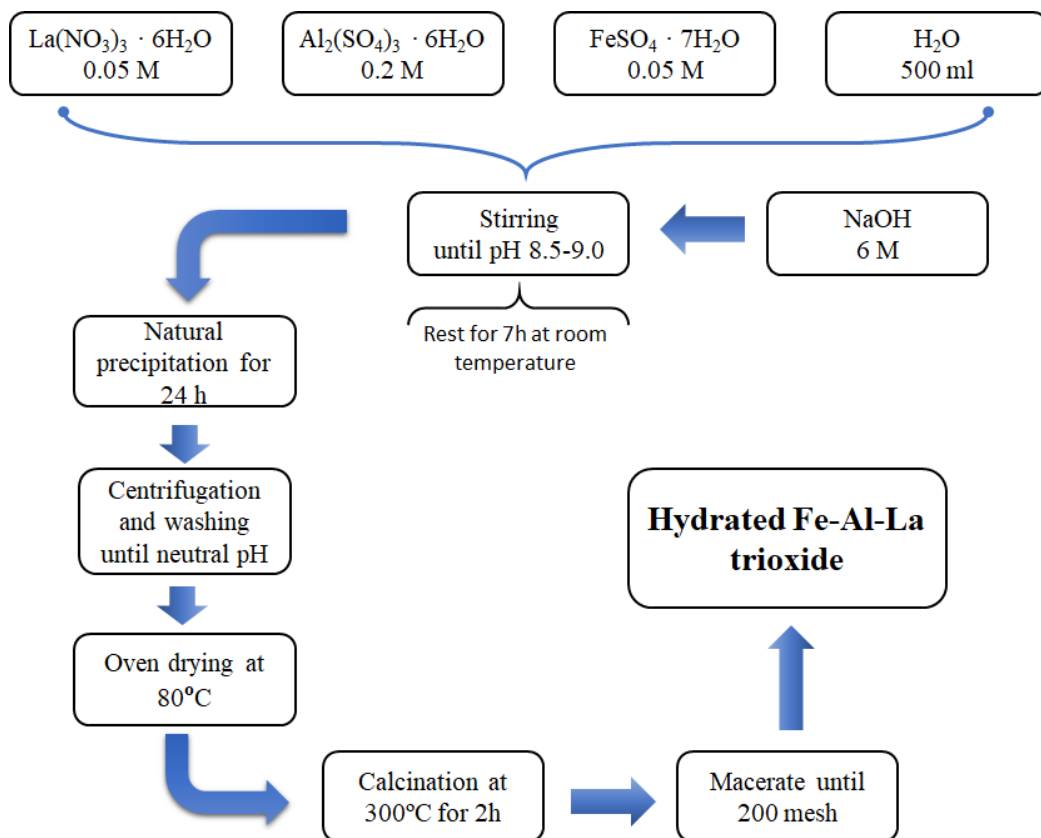
### *2.1. Materials*

All materials and chemicals were of analytical grade. Ferric sulfate heptahydrate ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), aluminum sulfate anhydrous ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ), and lanthanum nitrate hexahydrate ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) were acquired from Sigma-Aldrich. The fluoride stock solution ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) was prepared with deionized water using sodium fluoride (NaF, Sigma-Aldrich). The hydrous

Fe-Al-La composite was prepared by a modified chemical co-precipitation method followed by annealing at low temperature, in a molar composition of Fe: Al: La = 0.25:1:0.25.

## 2.2. Synthesis of hydrated Fe-Al-La trioxide

The adsorbent synthesis was made by the co-precipitation method, adapted from Yang and collaborators (2010). A flowchart of preparing adsorbent is shown in Figure 1.



**Figure 1:** Schematic representation of modified co-precipitation method used for adsorbent synthesis.

The first step was prepared, in a 1000mL becker, a solution containing: 12,7g of ferric sulfate heptahydrate (PA), 62,4g of aluminum sulfate anhydrous, 19,7g of Lanthanum nitrate hexahydrate, and 500mL of distilled water. It was mixed under magnetic stirrer during approximately 30 min until completely salt dissolution. While mixing, a solution of NaOH 6M

was slowly added until the pH achieves a range of 8.5-9.0. After, the precipitate formed was settled for 24 h and then washed with deionized water. The precipitate was centrifugate and washed several times, until achieve a neutral pH. After removing the supernatant, the precipitate was oven dried at 80°C for 20h, calcinated at 300°C during 2h, macerated until 200mesh and reserved. The obtained adsorbent was denominated hydrated Fe-Al-La trioxide. However, simplifying future mentions throughout this work, it will be called Fe-Al-La.

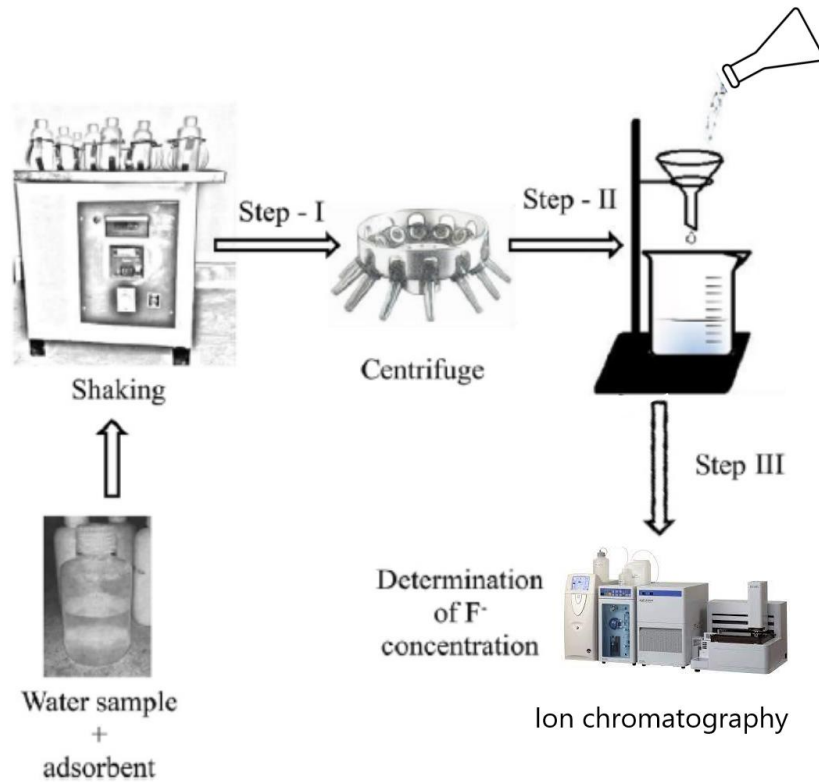
### *2.3. Adsorbent characterization*

The chemical composition and structure of the adsorbent surface were examined by X-ray diffraction (XRD), using a Rigaku Miniflex® model 300 diffractometer, being operated with Cu-K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ), 30 kV, 10 mA, step size of 0.03° and a count time of 0.5s per step. ASAP 2020 (Micromeritics) apparatus was used to determine pore properties. The morphology and chemical analysis of the sample was obtained by scanning electron microscopy (SEM) (Tescan, VEGA-3G), coupled to an auxiliary energy-dispersive X-ray spectrometer (EDS) with a secondary electron detector (SE). Samples were covered with gold (sputtering metallization process using a current of 20A for the 90s). The chemical structure of the adsorbent surface before and after defluorination was examined by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), using an IR-Prestige-21 (Shimadzu) spectrometer.

### *2.4. Adsorption assays and analytical fluoride determination*

For fluoride removal from aqueous solution, typical batch adsorption experiments were performed to evaluate the capacity of the new adsorbent. The experiments were carried out in

a thermostatic agitator (Marconi, MA 093, Brazil) using polypropylene Becker flasks. Figure 2 illustrate schematic a flowchart of adsorption experiments.



**Figure 2:** Flowchart of adsorption experiments.

After adsorption experiments, the fluoride ions concentrations ( $\text{mg L}^{-1}$ ) were determined by ion chromatography. The equipment used was a 930 Compact IC Flex from Metrohm (Switzerland), with conductivity detector, chemical suppression, and  $\text{CO}_2$  suppression. Column and precolumn used to separate the compounds were Metrosep A supp 5-150/4.0 ion exchange column and Metrosep A supp 5 Guard precolumn, respectively, both with quaternary ammonium groups supported on polyvinyl alcohol in micrograms per liter accuracy ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ). Anion standards were prepared from a SpecSol 1000  $\text{mg L}^{-1}$  multi-anion solution. Samples were filtered with nylon syringe filters, with 13 mm of diameter and  $0.45 \mu\text{m}$  of pore diameter. The water used was an ultrapure type, with resistance greater than  $18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$  at  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  and total



organic carbon less than  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ . The adsorption capacity at the chosen time, at the equilibrium, and the removal percentage were computed according to the batch adsorption equations, shown in the supplementary material S1.

#### *2.4.1. Experimental design*

A central composite design (CCD) with eleven experiments and two independent variables (adsorbent dosage and pH) was carried out. It was evaluated adsorbent dosage ( $X_1$ ) from  $0.4$  to  $2.6 \text{ g L}^{-1}$ , and pH ( $X_2$ ) from  $4$  to  $10$ . All experiments were carried under the same initial conditions: volume  $100 \text{ mL}$ ,  $150 \text{ rpm}$  of stirring speed,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , adsorption time of  $60$  minutes, and initial fluoride concentration of  $5.123 \text{ mg L}^{-1}$ . Furthermore, the surface response methodology (RSM) was employed for the determination of the optimum experimental conditions for operational variables concerning the fluoride removal percentage and adsorption capacity (Franco et al., 2017).

#### *2.5. Adsorption equilibrium and kinetics tests*

After pH and adsorbent dosage determination, studies of adsorption equilibrium and kinetics were carried out. Standard fluoride solutions with different initial fluoride concentrations ( $0, 5, 20, 40, 80, \text{ and } 120 \text{ mg L}^{-1}$ ) were treated with  $1.5 \text{ g L}^{-1}$  dosage adsorbent, pH of  $8.25 \pm 0.01$ , and kept under shaking at  $150 \text{ rpm}$ . Samples were collected in  $0, 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 120, \text{ and } 1440 \text{ min}$  to determine the fluoride concentration.

Treated solutions were filtered using  $0.45 \text{ mm}$  nylon filter sand. The remaining fluoride concentrations were determined using the ion chromatographer.

## 2.6. Equilibrium and kinetic modeling

For describing the adsorption equilibrium, the following models were chosen: The Langmuir (Langmuir, 1918), Freundlich (Freundlich, 1906), and Dubinin-Radushkevich (Dubinin and Astakhov, 1971). All models are shown in Supplementary Material (from **S2** to **S3**).

For describing the adsorption kinetics, the linear driving force model (LDFM) was chosen, where the adsorption rate can be expressed as (Gkueckauf, 1955):

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = k_{LDF}(q^* - \bar{q}) \quad (1)$$

$$\bar{q}(t=0) = 0 \quad (1.a)$$

where, the  $\bar{q}$  is the average fluoride adsorption capacity ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $q^*$  is the fluoride adsorption capacity related to the fluoride concentration in the liquid phase at equilibrium ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $k_{LDF}$  is the LDFM mass transfer coefficient ( $\text{min}^{-1}$ ).

The LDFM solution starts with replacing the variable  $q^*$  from Eq 1 with the isotherm that best described the experimental data. In this case, the Langmuir model was chosen:

$$q^* = q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

The equilibrium concentration can be correlated with the adsorption capacity through the mass balance equation:

$$C_e = C_0 - D_0 \bar{q} \quad (3)$$

Where, the  $C_0$  is the initial fluoride concentration ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $D_0$  is the adsorbent dosage ( $\text{g L}^{-1}$ ). Substituting Equations 3 and 2 into 1, results:

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = k_{LDF} \left( q_m \frac{K_L(C_0 - D_0\bar{q})}{1 + K_L(C_0 - D_0\bar{q})} - \bar{q} \right) \quad (4)$$

Furthermore, the diffusivity for a homogeneous particle can be estimated from the LDFM kinetic lumped parameter (Rodrigues and Silva, 2016):

$$D_S = \frac{R^2 k_{LDF}}{15} \quad (5)$$

where,  $R$  is the adsorbent particle radius and  $D_S$  is the surface diffusivity ( $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ ).

### 2.6.1. Parameter estimation and LDFM solution

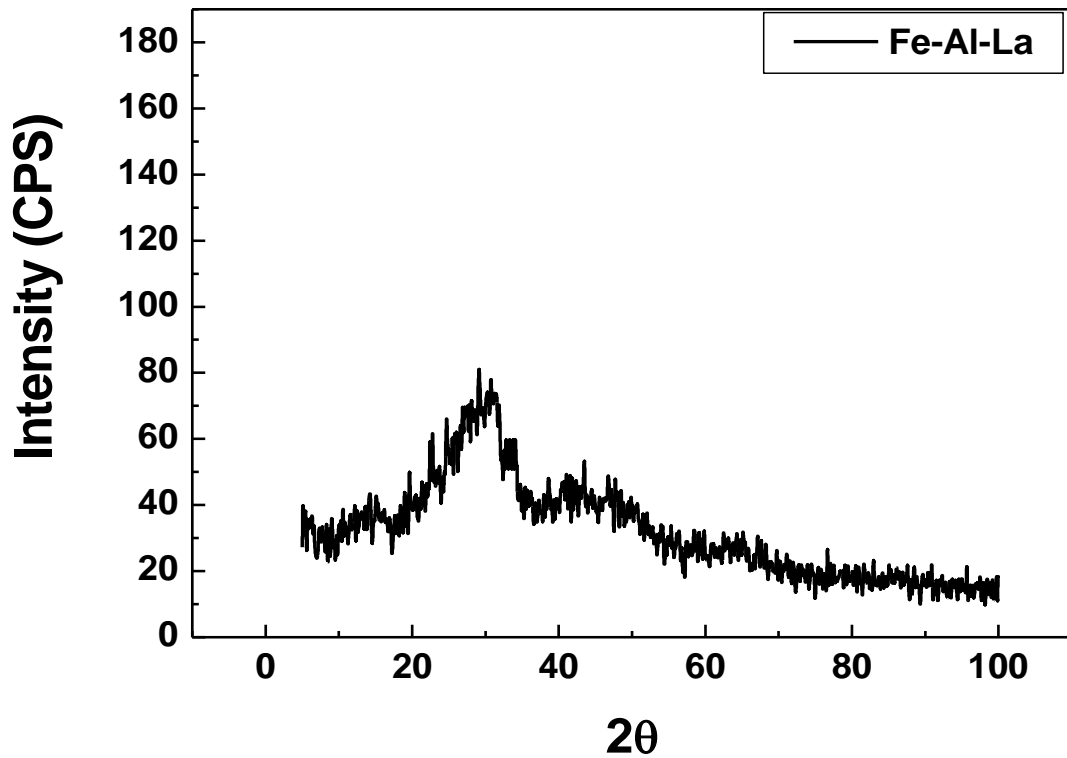
The parameters for each chosen model were estimated using the Matlab software with build-in functions such: *particleswarm*, *nlinfit*, *lsqnonlin*. Concerning the LDFM, the parameter was estimated using *lsqnonlin*, and the solution of the model was done by employing the *ode15s*. The quality of each model fitted was evaluated through statistical parameters (supplementary material **S4**).

## 3. Results and discussion

### 3.1. Fe-Al-La adsorbent properties

Figure 3 shows the X-ray diffractogram (XRD) of the Fe-Al-La trioxide sample. It is possible to observe the formation of only one large and low-intensity diffraction peak at  $2\theta$ , in

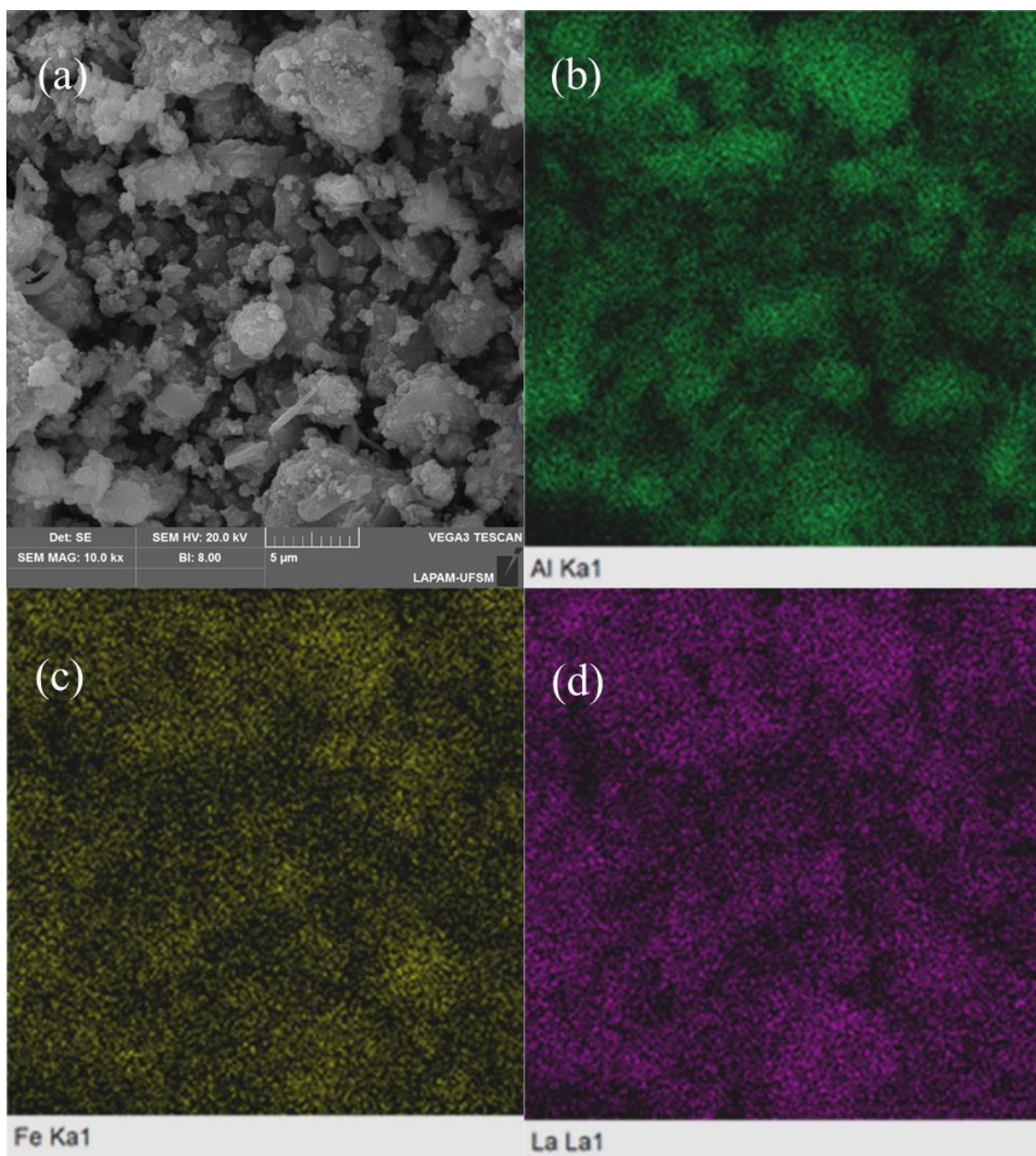
the range from 20 to 38°. There is no occurrence of characteristic peak of crystalline phase. Such behavior indicates that Fe-Al-La sample presented characteristics of amorphous material. This amorphous nature of the synthetic materials may give the adsorbent better accessibility to fluoride (Li et al., 2017; Sujana et al., 2009). A similar result was reported by Wu et al. (2013) when preparing Fe-Al-Ce hydrated trioxide.



**Figure 3:** XRD pattern of Fe-Al-La sample

Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (SEM/EDS) was used to determine the morphological characteristic and chemical composition of Fe-Al-La hydrated trioxide, respectively. Figure 4a shows the surface morphology of the Fe-Al-La particles. It is shown that the adsorbent consists of several cluster shapes with different sizes, formed by small particles with size below 500 nm. Figures 4b, 4c and 4d show Fe, Al, and La distribution maps, respectively, indicating that all metals are homogeneously distributed on the

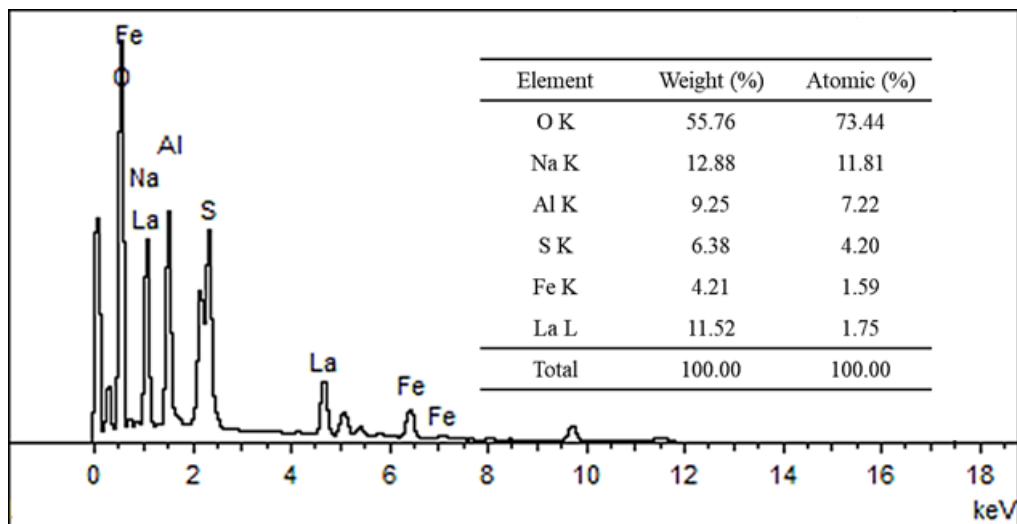
material structure. These characteristics may be favoring the fluoride adsorption on the material surface.



**Figure 4:** SEM images of (a) Fe-Al-La trioxide, and distribution maps of (b) Al, (c) Fe, and (d) La.

Figure 5 shows the EDS spectrum, with the X-axis representing the X-ray energy, as well as a table inset representing the percentage (in weight and atomic) for each element present on the material. The elements Fe, Al, and La were found in atomic percentages of 1.59%,

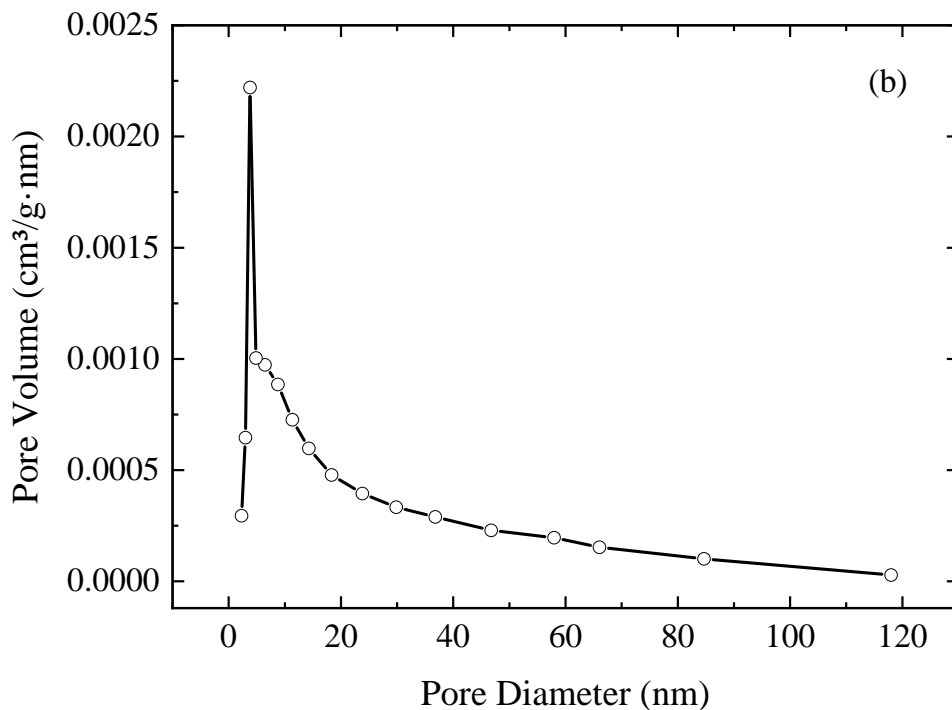
7.22%, and 1.75%, respectively. Using the major metal component (aluminum) as a reference, the obtained ratio Fe: Al: La is 0.22:1:0.24. This result is very close to the compositional proportion used in the synthesis methodology, 0.25:1:0.25. The presence of sulfur (4.2% atomic) and sodium (11.81% atomic) can be explained by the sulfates contained in the sources of iron and aluminum, as well as sodium hydroxide used as an alkali during the material synthesis.



**Figure 5:** EDS spectrum and chemical composition for Fe-Al-La

The pore size, pore volume, and surface area values of Fe-Al-La were obtained by a surface area analyzer (BET). The N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms of adsorbent are shown in Figure 6a. The isotherms can be classified as type IV (Thommes et al., 2015), as defined by the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), being characteristic of mesoporous structure (Sing, 1985). The mesoporous volume determined by the BJH method for diameters between 1.7 and 300 nm was 0.032 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>, with no micropore volume. Such behavior indicates that the Fe-Al-La is quite compact, and that the existing porosity must be due to the spaces among the material particles.

The average desorption pore width ( $4V/A$  by BET) observed was 15.7 nm in the mesoporous range (Leofanti et al., 1997; Sing, 1985). The detail in Figure 6b shows the pore diameter distribution, by the desorption pore volume ( $dV/dD$ ) determined by the Halsey-Faas correction. Results show that the material has a large pore diameter distribution with pore size predominance in the mesoporous region ( $2 < \phi < 50$  nm) (Leofanti et al., 1997). However, it presented a pore size portion in the macropore range ( $\phi > 50$  nm). The specific surface area and average desorption pore diameter determined by BET method were  $7.67 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  and 13.05 nm, respectively. Therefore, according to the BET results, it is possible to infer that the pore characteristics of the Fe-Al-La sample can be beneficial to achieving a satisfactory adsorption capacity.



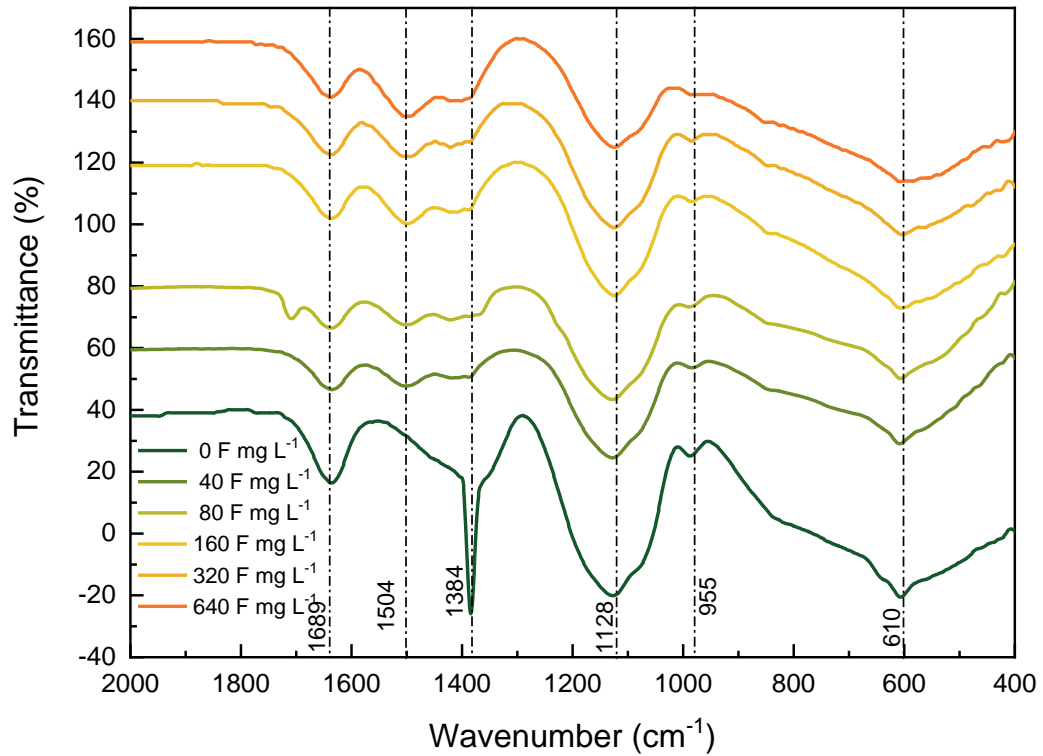
**Figure 6:** N<sub>2</sub> adsorption/desorption isotherms (a) and pore-size distribution (b) for Fe-Al-La.

FTIR analysis was performed before and after adsorption tests under different fluoride concentrations (40, 80, 160, 320, and 640 mg L<sup>-1</sup>) and F-TIR spectra is shown in Figure 7. For

the original adsorbent the band  $1689\text{ cm}^{-1}$  can be assigned to the bending vibration of adsorbed water (Li et al., 2017; Adak et al., 2017). The peaks between  $1500$  and  $500\text{ cm}^{-1}$  were assigned to the bending vibration of  $\text{M}-\text{O}$  and  $\text{M}-\text{OH}$  (Adak et al., 2017). Figure 7 shows that the  $1689\text{ cm}^{-1}$  peak decreases after fluoride adsorption. It is deduced that the decrease in this peak is due to the adsorption of fluoride ions at hydroxyl sites. Because  $-\text{OH}^-$  and  $\text{F}^-$  have nearly the same size, exchange for each other, and  $\text{F}^-$  can be stably adsorbed. This comportment was also observed in the Fe-Al-Ce adsorbent (Wu et al., 2013), and Mg-Al oxide (Li et al., 2019).

The vibrations at  $1384\text{ cm}^{-1}$  and  $1128\text{ cm}^{-1}$  observed in Fe-Al-La sample before the exchange with fluoride ions can be attributed to nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) (Yu et al., 2015) and sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) ions (Dou et al., 2012) adsorbed on the material surface, respectively. The presence of these ions can be explained by the composition of the salts used in adsorbent synthesis. After fluoride adsorption, it can be observed a significant decrease in peak intensity at  $1384\text{ cm}^{-1}$ , corresponding to the nitrate. Otherwise, the peak intensity corresponding to the sulfate ions ( $1118\text{ cm}^{-1}$ ) showed a less marked reduction, a behavior that can be attributed to the presence of hydroxyl ions in this wavelength range (Dou et al., 2012). Last, the band at  $610\text{ cm}^{-1}$  can be related to the Al-O stretching bond (Mendoza-Castillo et al., 2016; Li et al., 2017). The behavior observed in FT-IR spectra suggests that the adsorption of fluoride ( $\text{F}^-$ ) in this situation tends to occur due to ions exchange among nitrate, sulfate and hydroxyl ions that occupied the surface of the adsorbent (Li et al., 2017).





**Figure 7:** FTIR spectra for Fe-Al-La sample before and after fluoride adsorption, under different concentrations.

### 3.2. Optimization of fluoride adsorption

The employed CCR levels, factors, and results are shown in Table 1. The RSM was employed to obtain a polynomial model for describing the optimum conditions for defluoridation, evaluating adsorbent dosage ( $D_0$ ) and pH as independent variables. Considering two dependent variables, fluoride removal percentage (R%) and adsorption capacity ( $q_e$ ) it was determined which interaction among the variables is significant, using the Pareto chart (Figure 8).

**Table 1:** Experimental design, coded values, real values, and obtained responses.

pH (-)		Adsorbent dosage – D <sub>0</sub> (g L <sup>-1</sup> )		Removal (%)	Adsorption capacity (mg. g <sup>-1</sup> )
Coded	Real	Coded	Real		
-1	4.87	-1	0.72	84.1	5.982
1	9.13	-1	0.72	80.6	5.735
-1	4.87	1	2.28	91.3	2.052
1	9.13	1	2.28	92.0	2.067
-1.41	4.00	0	1.50	91.4	3.122
1.41	10.00	0	1.50	88.1	3.007
0	7.00	-1.41	0.40	75.1	9.618
0	7.00	1.41	2.60	92.5	1.822
0	7.00	0	1.50	88.8	3.034
0	7.00	0	1.50	88.8	3.033
0	7.00	0	1.50	88.7	3.028

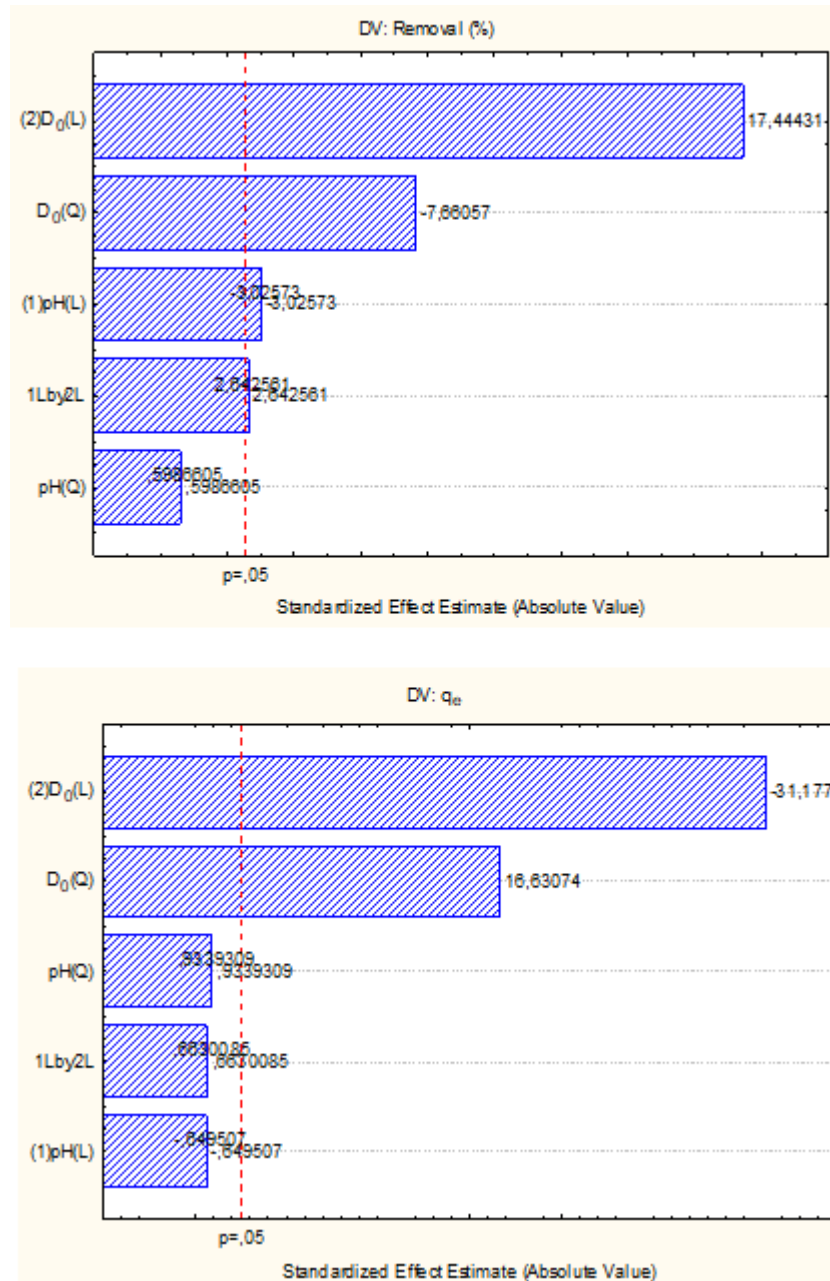
For fluoride removal percentage (R%), it was found that the quadratic pH (pH<sup>2</sup>) is not significant. The same analyzes were carried out considering adsorption capacity (q<sub>e</sub>) as response, and it was found that the interaction between adsorbent dosage and pH (D<sub>0</sub>\*pH), the pH and the quadratic pH (pH<sup>2</sup>) are also not significant at p<0,05. However, if these effects are removed, the new Pareto chart leads to only dosage being significant in fluoride adsorption. Nevertheless, removing the pH effect will not represent fluoride adsorption, since, at lower pH values, the fluoride can be found in the form of HF (see speciation diagram in supplementary material S4). Thus, it was opted to maintain all the effects for optimizing the pH and dosage variables and following equations (Eq.6, Eq.7) were obtained:

$$Removal(\%) = 89.444 - 0.866X_1 + 4.637X_2 - 0.207X_1^2 - 2.027X_2^2 + 1.055X_1X_2 \quad (6)$$

$$q_e (mg.g^{-1}) = 2.702 - 0.044X_1 - 1.985X_2 + 0.078X_1^2 + 1.054X_2^2 + 0.02X_1X_2 \quad (7)$$

Where X<sub>1</sub> is the adsorbent dosage, and X<sub>2</sub> is the pH value, respectively.

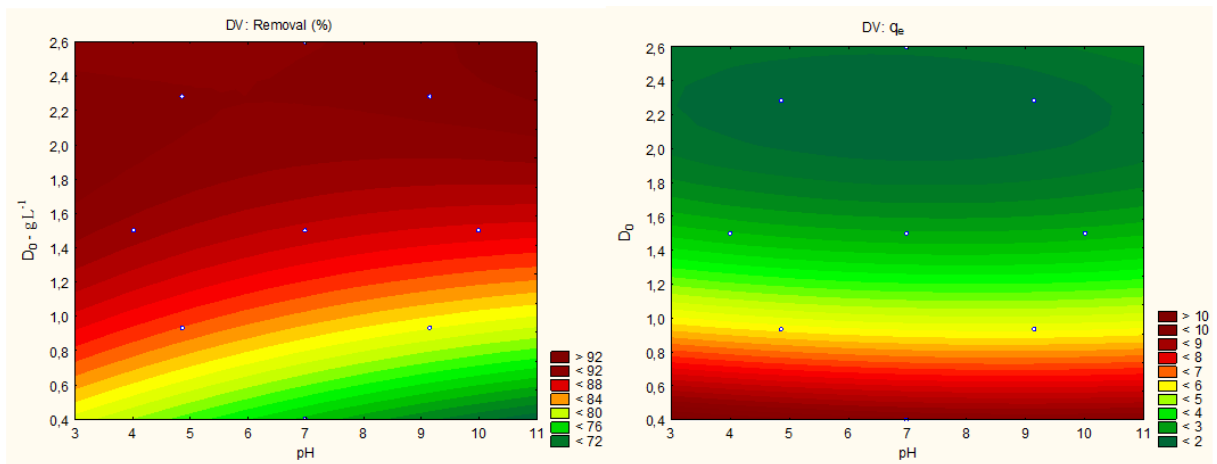
In Pareto chart, positive values indicate that the independent variables are directly proportional to the response, and negative values show that the independent variables are inversely proportional to the dependent variables (Pigatto et al., 2021).



**Figure 8:** Pareto chart of standardized effects for Removal (%) and Adsorption Capacity ( $q_e$ ).

The determination coefficients ( $R^2$ ) for Eqs. (6) and (7) were 0.989 and 0.997, respectively, indicating an optimal adjustment of the experimental data to the proposed model. The obtained model was used to generate the contour surface (Figure 9) and achieved a saddle point with critical points at pH 5.94 and 2.29 g L<sup>-1</sup> considering removal percentage (%), and pH

6.79 and 2.24 g L<sup>-1</sup>, considering adsorption capacity ( $q_e$ ). However, analyzing the final concentration of fluoride in the three central points (pH 7.0 and  $D_0=1.5$  mg L<sup>-1</sup>), and axial point (pH=10.0 and  $D_0=1,5$ ): 0.575 mg L<sup>-1</sup> and 0.612 mg L<sup>-1</sup>, respectively, it was possible to achieve the established limited for Brazilian Potable Water Regulation (<1.5 mg L<sup>-1</sup>) and the WHO (<1.5 mg L<sup>-1</sup>). For this reason, it was decided to use 1.5 g L<sup>-1</sup> as an adsorbent dosage for later studies. Also, a pH of 8.25 was chosen because it is similar to the natural pH of groundwater containing natural fluoride in similar concentration of this study. It will be advantageous for process scale-up since the water should be treated with its natural pH.

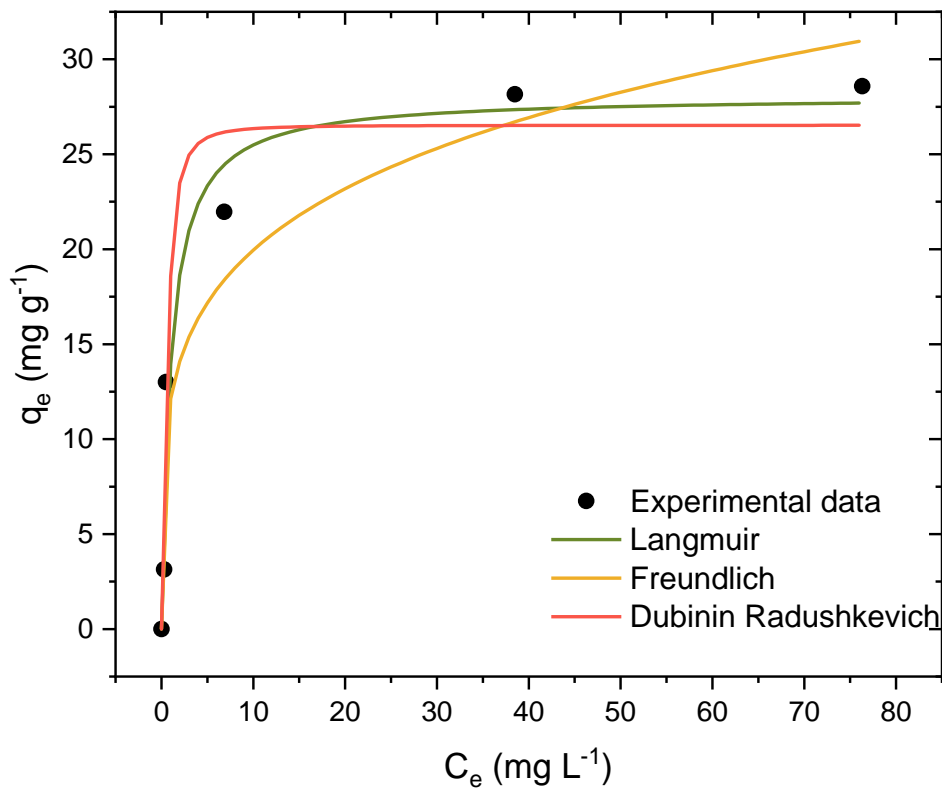


**Figure 9:** Contour plot of the adsorbent dosage and pH effects for responses: Removal (%) and Adsorption Capacity ( $q_e$ ).

### 3.3. Fluoride adsorption equilibrium

The adsorption isotherm of fluoride onto the Fe-Al-La was studied at room temperature, and the curve is depicted in Figure 10. The curve was extremely favorable, leading to low fluoride concentrations in the remaining liquid coupled to high adsorption capacities. The maximum experimental adsorption capacity at the equilibrium was 28.58 mg g<sup>-1</sup>. The Langmuir, Freundlich, and Dubinin-Radushkevich models were employed for describing the

system, according to Figure 10. The statistical parameters (Table 2) found the Langmuir can describe the experimental data better than the Freundlich and Dubinin-Radushkevich. The Langmuir reached a  $R^2$  of 0.9583 and lower  $MSR$ ,  $8.04 \text{ (mg g}^{-1})^2$ . Furthermore, the maximum Langmuir adsorption capacity was found  $28.06 \text{ mg g}^{-1}$ , which indicates an error of 1.82% regarding the experimental. Thus, it possible to infer that fluoride adsorption, in this case, occurs in monolayer with homogenous energy sites, being that each site can contain only one molecule; and the sorption energy of each molecule is the same, and there are no interactions among neighboring molecules (Cai et al., 2015, Chung et al., 2015; Li et al., 2017; Thathsara et al., 2018).



**Figure 10:** Equilibrium concentration in relation to the fluoride removal capacity at  $25^\circ\text{C}$  (dosage =  $1.5 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 8.25$ ,  $150 \text{ rpm}$ ).

**Table 2:** Isotherm parameters for fluoride adsorption onto Fe-Al-La Trioxide.

Model	Value
<b>Langmuir</b>	
$q_L$ (mg g <sup>-1</sup> )	28.06
$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	0.9874
$R^2$	0.9583
ARE (%)	30.11
MSR (mg g <sup>-1</sup> ) <sup>2</sup>	8.04
<b>Freundlich</b>	
$K_F$ ((mg g <sup>-1</sup> )(mg L <sup>-1</sup> ) <sup>-1/nF</sup> )	12.11
$1/n$ (dimensionless)	0.2164
$R^2$	0.91470
ARE (%)	49.53
MSR (mg g <sup>-1</sup> ) <sup>2</sup>	16.46
<b>Dubinin-Radushkevich</b>	
$q_{mDR}$ (mg g <sup>-1</sup> )	26.52
$\beta \times 10^7$ (kJ <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup> )	1.20
$R^2$	0.9564
ARE (%)	24.15
MSR (mg. g <sup>-1</sup> ) <sup>2</sup>	8.56

A literature review involving several studies about fluoride adsorption onto different adsorbent materials is shown in Table 3. It can be noted that the adsorption capacity presented superior values in iron or aluminum oxide materials, and it is still higher when rare metals are used in the preparation of adsorbent materials. It is also known that fluoride ion is a hard base due to its high electronegativity and small ionic radius and, consequently, this anion has strong binding interactions with multivalent metallic species (Rojas-Mayorga et al., 2015; Dou et al., 2011; et. al Liu et al., 2019; Li et al, 2017). This fact could explain the improved adsorption behavior of metal-modified based adsorbents listed in Table 3 (Zhou et al., 2018; Yang et al, 2010; Wang et al., 2018; Deng et al., 2011; Zhao et al., 2010; Liu et al., 2016; Chai et al., 2013).

**Table 1:** Maximum adsorption capacity of different adsorbents for fluoride

Material	pH	Adsorbent dosage (g. L <sup>-1</sup> )	<i>T</i> (K)	<i>C</i> <sub>0</sub> (mg. L <sup>-1</sup> )	<i>q</i> <sub>max</sub> (mg. g <sup>-1</sup> )	Reference
Fe-Al-La	8.25	1.5	298	5-120	28.06	This work
Layered tri-metal hydroxide Zr-Al-La (AZL)	3.00	2.5	308	200	90.48	Zhou et al. (2018)
FeOOH graphene oxide nanocomposites	2.75-10.39	2.5	303	10-150	19.82	Kuang et al. (2017)
Fe-Al-Ce oxide composite	9.00	5.0	323	45	125.00	Yang et al. (2010)
Sulphate dopped Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nanoparticles	4-10	1.0	298	2-160	70.4	Chai et al. (2013)
Magnetic iron-aluminum oxide/graphene (GO)	3-10	0.1-1.0	298	10	64.72	Liu et al. (2016)
Mg-dopped ferrhydrite	5.75	0.5-4.0	298-318	10-150	64.00	Mohapatra (2012)
Fe-La composite	3.8-7.2	1.0	298	10	27.42	Wang et al. (2018)
Mn-Ce oxide	6.0	1.0	298	10	79.5	Deng et al. (2011)
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @Al (OH) <sub>3</sub>	6.5	1.0	298	5	20.1	Zhao et al. (2010)
Hydrated iron oxide (HIO)	5.5	1.0	297	10	6.71	Nur et al. (2014)

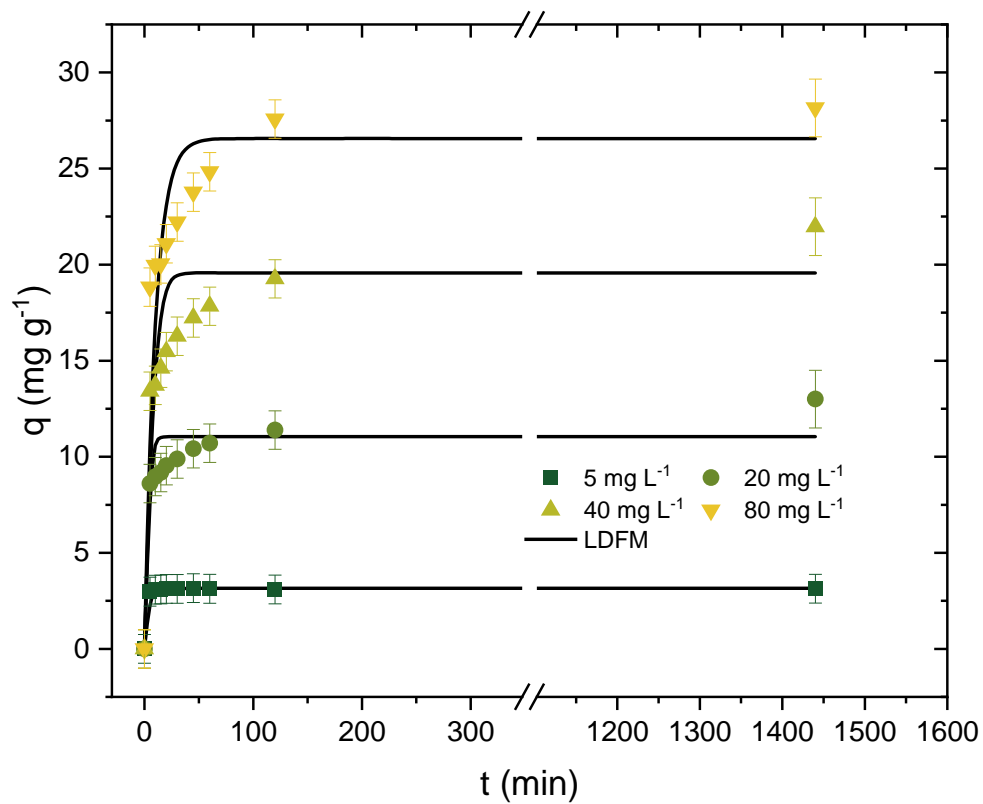
### 3.4. Adsorption kinetics

The adsorption capacity over time for different initial fluoride concentrations is shown in Figure 11. Results show that adsorption capacity of Fe-Al-La is reached after the 120 min, leading to adsorption capacities of 3.14, 13.00, 21.97 and 28.16 mg g<sup>-1</sup> for initial concentration of 5, 20, 40 and 80 mg L<sup>-1</sup>, respectively. A similar kinetic tendency has been reported by Kumari et al. (2019), when studying the adsorption of fluoride onto acid-modified alumina.

The linear driving force model (LDFM) considers that adsorption rate depends on the difference between the maximum adsorption capacity and the adsorption capacity at any time. Here, the LDFM was able to fairly describe the general behavior of fluoride adsorption onto the Fe-Al-La trioxide. The predicted parameters are shown in Table 4. It was found that the *k*<sub>LDF</sub> parameter increase with the initial concentration from 0.965 to 1.623x10<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>. Furthermore,

the estimated surface diffusion increased with the fluoride concentration from  $3.52$  to  $5.93 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

The relation between the surface diffusion and the fluoride adsorption capacity is shown in Figure 11. This tendency indicates that lower sites are firstly occupied. After, the occupation of higher sites causes a growth in molecular movement, increasing also the surface diffusion. Last, the tendency was described by the Sudo model (1978) (Equation shown in supplementary material, S5), being found the  $D_{s0}$  and  $\alpha$  equal to  $3.54 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  and  $0.0183 \text{ g m}^{-1}$ , respectively.

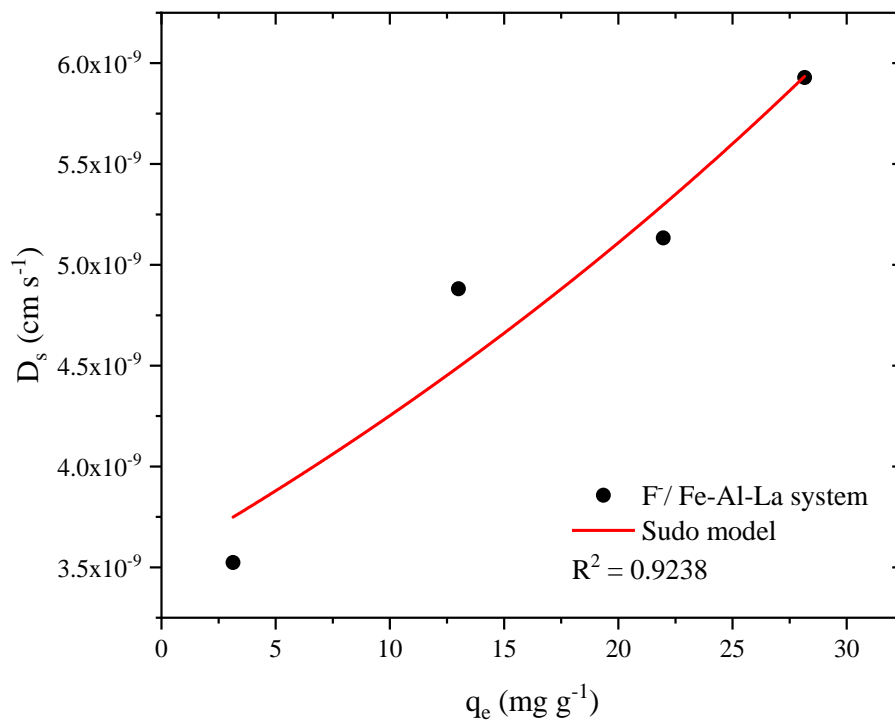


**Figure 10:** Adsorption capacity of Fe-Al-La at different initial fluoride concentrations along the time (dosage  $1.5 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 8.25$ ,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ).



**Table 4:** LDFM estimated parameters for fluoride adsorption onto Fe-Al-La trioxide.

Model	Initial fluoride concentration (mg L <sup>-1</sup> )			
	5	20	40	80
LDF				
$q_{exp}$ (mg g <sup>-1</sup> )	3.13	13.00	21.97	28.16
$q_{pred}$ (mg g <sup>-1</sup> )	3.14	11.03	19.57	26.56
$k_{LDF} \times 10^3$ (s <sup>-1</sup> )	0.965	1.336	1.406	1.623
$D_s \times 10^9$ (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	3.523	4.881	5.133	5.928
$R^2$	0.9989	0.8610	0.8011	0.8127
ARE (%)	0.8564	11.0684	15.3135	16.4151
MSR (mg g <sup>-1</sup> ) <sup>2</sup>	0.0011	1.6775	6.8699	11.7551

**Figure 11:** Surface diffusion as a function of the adsorption capacity.

### 3.5. Treatment of a groundwater sample

Some studies were carried out using a groundwater sample from “*Faxinal do Soturno*” (Southern Brazil). The groundwater sample was characterized in terms of F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, and pH (Table 5). Adsorption tests were carried out with an adsorbent dosage of 1.5 g L<sup>-1</sup>, temperature of 25 °C, contact time of 60 min, and stirring speed of 150 rpm.

In addition, Table 5 shows the obtained removal percentage of fluoride ( $R$ ) and experimental adsorption capacity ( $q$ ). This preliminary test using real groundwater achieved a promising result since removal percentage of fluoride was greater than 50%. As expected, fluoride removal using real samples was lower than results using synthetic fluoride solution. This trend occurs because, in the real sample, several other ions, such as  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ , and  $\text{K}^+$  interfere in the adsorption process (Awual et al., 2012; Awual et al., 2019b; Liu et al., 2019), once it is not a selective adsorption process for fluoride ions. In this experiment, it is possible to note that 19% of the initial chloride ( $\text{Cl}^-$ ) was also adsorbed in Fe-Al-La surface, competing with fluoride for active sites in the adsorbent. This interfering ion contributes to decrease the final fluoride removal percentage in real groundwater sample. On the other hand, it was not possible to analyze the effect of co-existing ions  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  in fluoride adsorption since these ions were detected in adsorbent surface before adsorption. After carrying out adsorption experiments, the final concentration of  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  increased in the resultant solution. This tendency also reinforces that the adsorption of fluoride in this adsorbent tends to occur due to ions exchange among nitrate, sulfate, and hydroxyl.

**Table 5:** Groundwater sample characterization and adsorption studies results.

Sample	Compound						$R$ (%)	$q$ (mg. g <sup>-1</sup> )
	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	pH <sub>i</sub>	pH <sub>f</sub>		
Raw Groundwater	4.31	222.39	0.56	468.61	8.58	-	-	-
Run1	2.01	179.03	74.37	659.4	8.58	7.84	53.36	1.53
Run 2	2.01	180.56	73.46	658.59	8.58	7.91	53.36	1.53
Run 3	2.22	181.72	73.15	661.3	8.58	7.86	48.49	1.39
Mean	2.08	180.44	73.66	659.77	8.58	7.87	51.71	1.48
Standard Deviation	0.12	1.34	0.63	1.39	-	0.04	2.79	0.08

#### 4. Conclusions

A novel Fe-Al-La trioxide adsorbent was successfully synthesized by co-precipitation method, and posteriorly employed to remove fluoride from water. A high fluoride adsorption capacity of  $28 \text{ mg g}^{-1}$ , at 298 K and  $\text{pH} = 8.25$ , was obtained with the Langmuir equation, indicating that monolayer adsorption occurs. This good removal performance of adsorbent for fluoride can be related to a combination of some intrinsic physicochemical properties, such as amorphous nature, porous structure, as well as meaningful interaction between the Fe-Al-La metals. The linear driving force model (LDFM) was able to satisfactorily describe the adsorption behavior of fluoride onto Fe-Al-La sample. In addition, the adsorbent exhibited ability to remove fluoride from a real groundwater sample, achieving removal efficiency above 50% under room temperature and natural pH. Therefore, the material produced in this work could be potentially applied as effective adsorbent for the abatement of fluoride in water.

#### References

- Adak MK, Sen A, Mukherjee A, et al (2017) Removal of fluoride from drinking water using highly efficient nano-adsorbent, Al (III)-Fe(III)-La(III) trimetallic oxide prepared by chemical route. *J Alloys Compd* 719:460–469. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.05.149>
- Ayoub S, Gupta AK (2006) Fluoride in drinking water: A review on the status and stress effects, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36:6, 433-487. <https://doi.org/10.1080/10643380600678112>

- Awual MdR, Urata S, Jyo A, Tamada M, Katakai A (2008) Arsenate removal from water by a weak-base anion exchange fibrous adsorbent. *Water Research* 42: 689 – 696. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.08.020>
- Awual MdR, Jyo A (2009) Rapid column-mode removal of arsenate from water by crosslinked poly(allylamine) resin. *Water Research* 43: 1229 – 1236. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.12.018>
- Awual MdR, El-Safty SA, Jyo A (2011a) Removal of trace arsenic(V) and phosphate from water by a highly selective ligand exchange adsorbent. *Journal of Environmental Sciences*, 23(12): 1947–1954 [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(10\)60645-6](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(10)60645-6)
- Awual MdR, Jyo A, El-Safty, SA, Tamada M, Seko N (2011b) A weak-base fibrous anion exchanger effective for rapid phosphate removal from water. *J Hazard Mater* 188:164–171. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.092>
- Awual MdR, Jyo A (2011c) Assessing of phosphorus removal by polymeric anion exchangers. *Desalination* 281: 111–117. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.07.047>
- Awual MdR, Jyo A, Ihara T, Seki N, Tamada M, Lim KT (2011d) Enhanced trace phosphate removal from water by zirconium (IV) loaded fibrous adsorbent. *Water Research* 45: 4592-4600. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.06.009>
- Awual MR, Hossain MA, Shenashen MA, Yaita T, & Suzuki S, Jyo A (2012) Evaluating of arsenic(V) removal from water by weak-base anion exchange adsorbents. *Environ Sci Pollut Res*, 20:421–430. <https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-012-0936-7>
- Awual MdR, Hossain A, Shenashen MA, Yata T, Suzuki S, Jyo A (2013) Evaluating of arsenic(V) removal from water by weak-base anion exchange adsorbents. *Environ Sci Pollut Res* (2013) 20:421–430. <https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-012-0936-7>

- Awual MdR, Hasan MdM, Ihara T, Yata T (2014a) Mesoporous silica based novel conjugate adsorbent for efficient selenium (IV) detection and removal from water. *Microporous and Mesoporous Materials* 197: 331–338. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.07.005>
- Awual MdR, Shenashen MA, Jyo A, Yata T (2014b) Preparing of novel fibrous ligand exchange adsorbent for rapid column-mode trace phosphate removal from water. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20: 2840–2847. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.11.016>
- Awual MdR, Yata T, Suzuki S, Shiwaku H (2015) Ultimate selenium (IV) monitoring and removal from water using a new class of organic ligand based composite adsorbent. *Journal of Hazardous Materials* 291: 111–119. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.02.066>
- Awual MdR, Hasan MdM, Asiri AM, Rahman MM (2019a) Cleaning the arsenic(V) contaminated water for safeguarding the public health using novel composite material. *Composites Part B* 171:294–301. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.05.078>
- Awual MrD (2019b) Efficient phosphate removal from water for controlling eutrophication using novel composite adsorbent. *Journal of Cleaner Production* 228: 1311-1319. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.325>
- Awual MdR, Asiri AM, Rahman MM, Alharthi NH (2019c) Assessment of enhanced nitrite removal and monitoring using ligand modified stable conjugate materials. *Chem Eng J* 363: 64–72. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.125>
- Azari A, Kalantary RR, Ghanizadeh G, et al (2015) Iron-silver oxide nanoadsorbent synthesized by co-precipitation process for fluoride removal from aqueous solution and its adsorption mechanism. *RSC Adv* 5:87377–87391. <https://doi.org/10.1039/c5ra17595j>
- Bhatnagar A, Kumar E, Sillanpää M (2011) Fluoride removal from water by adsorption-A review. *Chem Eng J* 171:811–840. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.028>

- Cai HM, Chen GJ, Peng CY, et al (2015) Removal of fluoride from drinking water using tea waste loaded with Al/Fe oxides: A novel, safe and efficient biosorbent. *Appl. Surf. Sci.*, 328(15): 34-44. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.11.164>
- Chai L, Wang Y, Zhao N, et al (2013) 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 Res* 47:4040–4049. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.02.057>
- Chang MF, Liu JC (2007) Precipitation Removal of Fluoride from Semiconductor Wastewater. *J Environ Eng* 133:419–425. [https://doi.org/10.1061/\(asce\)0733-9372\(2007\)133:4\(419\)](https://doi.org/10.1061/(asce)0733-9372(2007)133:4(419))
- Cheng J, Meng X, Jing C, Hao J (2014) La<sup>3+</sup>-modified activated alumina for fluoride removal from water. *J Hazard Mater* 278:343–349. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.06.008>
- Chung HK, Kim WH, Park J, et al (2015) Application of Langmuir and Freundlich isotherms to predict adsorbate removal efficiency or required amount of adsorbent. *J Ind Eng Chem* 28:241–246. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.02.021>
- Craig L, Stillings LL, Decker DL (2017) Assessing changes in the physico-chemical properties and fluoride adsorption capacity of activated alumina under varied conditions. *Appl Geochemistry* 76:112–123. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2016.11.011>
- Deng S, Liu H, Zhou W, et al (2011) Mn-Ce oxide as a high-capacity adsorbent for fluoride removal from water. *J Hazard Mater* 186:1360–1366. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.12.024>
- Dou X, Mohan D, Pittman CU, Yang S (2012) Remediating fluoride from water using hydrous zirconium oxide. *Chem Eng J* 198–199:236–245. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.05.084>
- Dou X, Zhang Y, Wang H, et al (2011) Performance of granular zirconium-iron oxide in the removal of fluoride from drinking water. *Water Res* 45:3571–3578. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.04.002>

- Dubinin MM, Astakhov VA (1971) Development of the concepts of volume filling of micropores in the adsorption of gases and vapors by microporous adsorbents. *Bull Acad Sci USSR Div Chem Sci* 20:3–7. <https://doi.org/10.1007/BF00849307>
- Franco DSP, Tanabe EH, Dotto GL (2017) Continuous Adsorption of a Cationic Dye on Surface Modified Rice Husk: Statistical Optimization and Dynamic Models. *Chem Eng Commun* 204:625–634. <https://doi.org/10.1080/00986445.2017.1300150>
- Freundlich H (1907) Über die Adsorption in Lösungen. *Zeitschrift für Phys Chemie* 57U: <https://doi.org/10.1515/zpch-1907-5723>
- Glueckauf E (1955) Theory of chromatography. Part 10. —Formula for diffusion into spheres and their application to chromatography. *Trans Faraday Soc* 51:1540–1551. <https://doi.org/10.1039/TF9555101540>
- Habuda-Stanić M, Ravančić M, Flanagan A (2014) A Review on Adsorption of Fluoride from Aqueous Solution. *Materials (Basel)* 7:6317–6366. <https://doi.org/10.3390/ma7096317>
- Kumari U, Behera SK, Meikap BC (2019) A novel acid modified alumina adsorbent with enhanced defluoridation property: Kinetics, isotherm study and applicability on industrial wastewater. *J Hazard Mater* 365:868–882. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.11.064>
- Langmuir I (1918) The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica, and platinum. *J Am Chem Soc* 40:1361–1403. <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>
- Leofanti G, Tozzola G, Padovan M, et al (1997) Catalyst characterization: Characterization techniques. *Catal Today* 34:307–327. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(96\)00056-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(96)00056-9)
- Li L, Zhu Q, Man K, Xing Z (2017) Fluoride removal from liquid phase by Fe-Al-La trimetal hydroxides adsorbent prepared by iron and aluminum leaching from red mud. *J Mol Liq* 237:164–172. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.04.097>

- Liu L, Cui Z, Ma Q, et al (2016) One-step synthesis of magnetic iron-aluminum oxide/graphene oxide nanoparticles as a selective adsorbent for fluoride removal from aqueous solution. *RSC Adv* 6:10783–10791. <https://doi.org/10.1039/c5ra23676b>
- Liu J, Zhao P, Xu Y, Jia X (2019) Mg-Al Mixed Oxide Adsorbent Synthesized Using FCT Template for Fluoride Removal from Drinking Water. *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 2019: 1-11. <https://doi.org/10.1155/2019/5840205>
- Loganathan P, Vigneswaran S, Kandasamy J, Naidu R (2013) Defluoridation of drinking water using adsorption processes. *J Hazard Mater* 248–249:1–19. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.12.043>
- Mayorga CKR; Petriciolet AB; Albero JS; Voillareal IAA (2015) Physico-chemical characterization of metal-doped bone chars and their adsorption behavior for water defluoridation. *Applied Surface Science* 355: 748-760. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.07.163>
- Meenakshi, Maheshwari RC (2006) Fluoride in drinking water and its removal. *J Hazard Mater* 137:456–463. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.02.024>
- Mendoza-Castillo DI, Reynel-Ávila HE, Bonilla-Petriciolet A, Silvestre-Albero J (2016) Synthesis of denim waste-based adsorbents and their application in water defluoridation. *J Mol Liq* 221:469–478. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.06.005>
- Mohapatra M, Hariprasad D, Mohapatra L, et al (2012) Mg-doped nano ferrihydrite - A new adsorbent for fluoride removal from aqueous solutions. *Appl Surf Sci* 258:4228–4236. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.12.047>
- Mondal NK, Bhaumik R, Baur T, et al (2012) Studies on Defluoridation of Water by Tea Ash: An Unconventional Biosorbent. *Chem Sci Trans* 1:239–256. <https://doi.org/10.7598/cst2012.134>



- Nur T, Loganathan P, Nguyen TC, et al (2014) Batch and column adsorption and desorption of fluoride using hydrous ferric oxide: Solution chemistry and modeling. *Chem Eng J* 247:93–102. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.03.009>
- Peres MA, Cury JA (2011) Drinking water quality and fluoride concentration. *Rev Saúde Pública* 45:964–973. <https://doi.org/10.1590/S0034-89102011005000046>
- Pigatto RS, Franco DSP, Netto MS, et al (2020) An eco-friendly and low-cost strategy for groundwater defluorination: Adsorption of fluoride onto calcinated sludge. *J Environ Chem Eng* 8:104546. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104546>
- Rahman MM, Hussain MM, Arshad MN, Awual MdR, Asiri AM (2019) Arsenic sensor development based on modification with (E)-N0-(2-nitrobenzylidene)-benzenesulfonohydrazide: a real sample analysis. *New J. Chem.*, 43: 9066-9075.
- Rheingans R, Dreibelbis R, Freeman MC (2006) Beyond the Millennium Development Goals: public health challenges in water and sanitation. *Glob Public Health* 1:31–48. <https://doi.org/10.1080/17441690500443139>
- Rodrigues AE, Silva CM (2016) What's wrong with Lagergren pseudo first order model for adsorption kinetics? *Chem Eng J* 306:1138–1142. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.055>
- Singh K, Lataye DH, Wasewar KL, Yoo CK (2013) Removal of fluoride from aqueous solution: Status and techniques. *Desalin Water Treat* 51:3233–3247. <https://doi.org/10.1080/19443994.2012.749036>
- Sing KSW (1985) Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry*, 57(4):603–619. <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>

- Shahat A, Hassan HMA, Azzazy HME, Hosnid M, Awual MdR (2018) Novel nano-conjugate materials for effective arsenic(V) and phosphate capturing in aqueous media. *Chem Eng J* 331: 54-63. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.08.037>
- Sudo Y, Misic DM, Suzuki M (1978) Concentration dependence of effective surface diffusion coefficient in aqueous phase adsorption on activated carbon. *Chem Eng Sci* 33:1287–1290. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(78\)85097-0](https://doi.org/10.1016/0009-2509(78)85097-0)
- Tang D, Zhang G (2016) Efficient removal of fluoride by hierarchical Ce-Fe bimetal oxides adsorbent: Thermodynamics, kinetics, and mechanism. *Chem Eng J* 283:721–729. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.019>
- Thathsara SKT, Cooray PLAT, Mudiyansele TK, et al (2018) A novel Fe-La-Ce tri-metallic composite for the removal of fluoride ions from aqueous media. *J Environ Manage* 207:387–395. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.11.041>
- Thommes M, Kaneko K, Neimark A V., et al (2015) Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl Chem* 87:1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- Tucci CEM, Hespanhol I, Netto O de MC (2001) *Water Management in Brazil*. UNESCO, 156p. ISBN: 85-87853-26-0
- Vithanage M, Bhattacharya P (2015) Fluoride in the environment: sources, distribution and defluoridation. *Environ Chem Lett* 13:131–147. <https://doi.org/10.1007/s10311-015-0496-4>
- Wang J, Wu L, Li J, et al (2018) Simultaneous and efficient removal of fluoride and phosphate by Fe-La composite: Adsorption kinetics and mechanism. *J Alloys Compd* 753:422–432. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.04.177>
- Wang Z, Shi M, Li J, Zheng Z (2014) Influence of moderate pre-oxidation treatment on the physical, chemical and phosphate adsorption properties of iron-containing activated

- carbon. *J Environ Sci (China)* 26:519–528. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(13\)60440-4](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(13)60440-4)
- Wu X, Zhang Y, Dou X, et al (2013) Fluoride adsorption on an Fe-Al-Ce trimetal hydrous oxide: Characterization of adsorption sites and adsorbed fluorine complex species. *Chem Eng J* 223:364–370. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.03.027>
- Wu X, Zhang Y, Dou X, Yang M (2007) Fluoride removal performance of a novel Fe-Al-Ce trimetal oxide adsorbent. *Chemosphere* 69:1758–1764. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.05.075>
- Xiang W, Zhang G, Zhang Y, et al (2014) Synthesis and characterization of cotton-like Ca-Al-La composite as an adsorbent for fluoride removal. *Chem Eng J* 250:423–430. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.03.118>
- Yang M, Wu X, Zhang Y, Dou X (2010) Composite metal oxide adsorbent for fluoride removal (U. S. Patent number 7,786,038 B2).
- Yu Y, Yu L, Paul Chen J (2015) Adsorption of fluoride by Fe-Mg-La triple-metal composite: Adsorbent preparation, illustration of performance and study of mechanisms. *Chem Eng J* 262:839–846. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.09.006>
- Zhang C, Li Y, Wang TJ, et al (2016) Adsorption of drinking water fluoride on a micron-sized magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Fe-Ti composite adsorbent. *Appl Surf Sci* 363:507–515. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.12.071>
- Zhang J, Brutus TE, Cheng J, Meng X (2017) Fluoride removal by Al, Ti, and Fe hydroxides and coexisting ion effect. *J Environ Sci* 57:190–195. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.03.015>
- Zhang J, Shen Z, Shan W, et al (2010) Adsorption behavior of phosphate on Lanthanum (III) doped mesoporous silicates material. *J Environ Sci* 22:507–511. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(09\)60141-8](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(09)60141-8)

- Zhang S, Lu Y, Lin X, et al (2014) Removal of fluoride from groundwater by adsorption onto La (III)- Al(III) loaded scoria adsorbent. *Appl Surf Sci* 303:1–5.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.01.169>
- Zhao B, Zhang Y, Dou X, et al (2012) Granulation of Fe-Al-Ce trimetal hydroxide as a fluoride adsorbent using the extrusion method. *Chem Eng J* 185–186:211–218.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.085>
- Zhao X, Wang J, Wu F, et al (2010) Removal of fluoride from aqueous media by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Al(OH)<sub>3</sub> magnetic nanoparticles. *J Hazard Mater* 173:102–109.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.08.054>
- Zhou J, Zhu W, Yu J, et al (2018) Highly selective and efficient removal of fluoride from ground water by layered Al-Zr-La Tri-metal hydroxide. *Appl Surf Sci* 435:920–927.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.11.108>

### 3.4 ARTIGO 2: PREPARATION OF ALUMINA-SUPPORTED Fe-Al-La COMPOSITE FOR FLUORIDE REMOVAL FROM AQUEOUS MATRIX

Juliana M. Gasparotto<sup>1</sup>, Diana Pinto<sup>2</sup>, Natalie de Paula<sup>3</sup>, Manoel Maraschin<sup>3</sup>, Dison S. P. Franco<sup>1</sup>, Elvis Carissimi<sup>3</sup>, Edson L. Foletto<sup>1</sup>, Sergio L. Jahn<sup>1</sup>, Luis F. O. Silva<sup>2, \*</sup>, Guilherme L. Dotto<sup>1, \*</sup>

<sup>1</sup>Chemical Engineering Department, Federal University of Santa Maria, 97105–900, Santa Maria, Brazil

<sup>2</sup>Department of Sanitary and Environmental Engineering, Federal University of Santa Maria, 97105–900, Santa Maria, Brazil

<sup>3</sup>Univerdidad de La Costa, CUC, Calle 58 # 55-56, 080002 Barranquilla, Atlántico, Colombia

\*Corresponding authors

## **Preparation of alumina-supported Fe-Al-La composite for fluoride removal from an aqueous matrix**

Juliana M. Gasparotto<sup>1</sup>, Diana Pinto<sup>2</sup>, Natalie de Paula<sup>3</sup>, Manoel Maraschin<sup>3</sup>, Dison S. P. Franco<sup>1</sup>, Elvis Carissimi<sup>3</sup>, Edson L. Foletto<sup>1</sup>, Sergio L. Jahn<sup>1</sup>, Luis F. O. Silva<sup>2</sup>, Guilherme L. Dotto<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Chemical Engineering Department, Federal University of Santa Maria, 97105–900, Santa Maria, Brazil

<sup>2</sup>Department of Sanitary and Environmental Engineering, Federal University of Santa Maria, 97105–900, Santa Maria, Brazil

<sup>3</sup>Univerdidad de La Costa, CUC, Calle 58 # 55-56, 080002 Barranquilla, Atlántico, Colombia

\*Corresponding author: Guilherme L. Dotto; E-mail: guilherme\_dotto@yahoo.com.br

**Abstract** Using groundwater for human consumption is an alternative for places with no nearby surface water resources. Fluoride is commonly found in groundwater, and the consumption of this water for a prolonged time in concentrations that exceed established limits by WHO and Brazilian legislation on water potability ( $1.5 \text{ mg L}^{-1}$ ) can cause harmful problems to human health. For this reason, fluoride removal is an important step before water consumption. In this work, activated alumina was impregnated with Fe-Al-La composite and employed for the first time as an adsorbent for fluoride removal from an aqueous environment. XRD, SEM/EDS, FT-IR, and point of zero charge were used to characterize the prepared adsorbent. The adsorptive performance of adsorbent material was investigated by employing a  $2^3$ -central composite design (CCD), and the obtained experimental conditions were  $\text{pH} = 6.5$  and adsorbent dosage =  $3.0 \text{ g L}^{-1}$ . A maximum adsorption capacity of  $8.17 \text{ mg g}^{-1}$  at  $298 \text{ K}$  and  $\text{pH} = 6.5$  was achieved by Langmuir isotherm to describe the adsorption. The kinetic model that better described experimental data was Avrami, with the  $k_{av}$  parameter increasing with the initial concentration from  $0.076$  to  $0.231 \text{ (min}^{-1})^{\text{nav}}$ . The nature of adsorption was found to be homogeneous, and it occurs in a monolayer. The fluoride removal performance for the prepared adsorbent was higher than granular activated alumina, showing that supporting Fe-Al-La at the alumina surface increased its fluoride adsorption capacity from 16 to 42% at the same experimental conditions. Finally, the influence of co-existing ions  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , and  $\text{NO}_3^-$  was evaluated in fluoride adsorption, and the material presented great selectivity to fluoride. Thus, Fe-Al-La/AA adsorbent is a promising material for fluoride removal from water.

**Keywords:** Fe-Al-La/alumina; Adsorption; Fluoride, Isotherm; kinetics; Experimental design

## **Introduction**

Fluorine is an important element that can be beneficial or prejudicial to human health, depending on the amount ingested (Wang et al. 2018). It can help protect dentists in moderate

quantity but can cause fluorosis and other severe diseases when excessive fluoride is accumulated in the human body (Kumari et al. 2019). Water contamination with fluoride can occur either due to human activity or natural reasons (Vithanage and Bhattacharya 2015). Anthropogenic pollution can be due to industries including coal mining discharge, semiconductor production, metal plating, and wastewater containing high fluoride ions, from ten to thousands of milligrams per liter. It can also occur for natural reasons, such as leaching out rainwater and contaminating ground and surface water since fluoride is present in several minerals (Vithanage and Bhattacharya 2015). The World Health Organization and the Brazilian Health Ministry have recommended that the suitable fluoride concentration in drinking water should be less than  $1.5 \text{ mg L}^{-1}$  (Peres et al., 2011). Conversely, Rio Grande do Sul established more restrictive limits, between  $0.6$  and  $0.9 \text{ mg L}^{-1}$  (Health State Secretary, 1999).

Usually, fluoride removal is simple in high-concentrate wastewater ( $\geq 10 \text{ mg L}^{-1}$ ), in comparison with a solution containing low concentrations of fluoride ( $1 \leq F \leq 10 \text{ mg L}^{-1}$ ) (Kumari et al. 2019). For this reason, effective treatments of defluorination, especially from water in low concentrations, need to be studied and improved. Therefore, different methodologies for water and wastewater treatment have been applied, such as electrocoagulation, precipitation, ion exchange, nanofiltration, dialysis, electro-dialysis, reverse osmosis, photocatalysis, and adsorption (Singh et al. 2013; Chang and Liu 2007; Habuda-stanić et al. 2014; Mohapatra et al. 2012; Awual et al. 2012; Awual et al. 2013; Zhang et al. 2017; Wang et al. 2022; Zhang et al. 2022; Chen et al. 2022a; Chen et al. 2022b).

Among the methods mentioned above, adsorption is conventionally used to be considered cheaper and simpler than others. Another benefit of this method is the absence of harmful side by-products and secondary pollutants. Many adsorbents have been attempted for water, and wastewater defluorination, including agricultural solid wastes (Salleh et al. 2011), residual sludge (Pigatto et al. 2020), cellulose fibers (Tian et al. 2011), metal-containing



activated carbon (Wang et al. 2014), layered double or tri metal-hydroxides (Zou et al. 2018; Wang et al. 2018), alumina and modified activated alumina (Kumari et al. 2019; Cheng et al. 2014). Alumina-based adsorbents and commercially activated alumina have high affinity and selectivity toward fluoride, so they are conventionally used for defluorination (Kumari et al. 2019). On the other hand, metals such as Fe (III), La (III), Al (III), Ce (IV), Cu (II), Y (III), and Zr (IV) contained in carbonates, oxides or hydroxides have great importance for fluoride capture in water due to positive surface charge that enhances adsorption capacity for fluoride (Wang et al. 2014; Wu et al. 2007; Gasparotto et al. 2021). It is also known that the synergic interactions between different metals can increase the material fluoride adsorption capacity (Dou et al. 2011; Liu et al. 2019). However, to our knowledge, Fe-Al-La composite supported on alumina has not yet been investigated for fluoride adsorption in aqueous environments.

In this work, activated alumina was employed as a support material for the Fe-Al-La composite and applied as an adsorbent for defluorination. XRD, SEM/EDS, FT-IR, and point of zero charge techniques were performed for adsorbent characterization. The optimum experimental conditions were determined and used to obtain the isotherm and kinetic parameters. Finally, the effect of interferent ions was evaluated in fluoride adsorption using the prepared adsorbent.

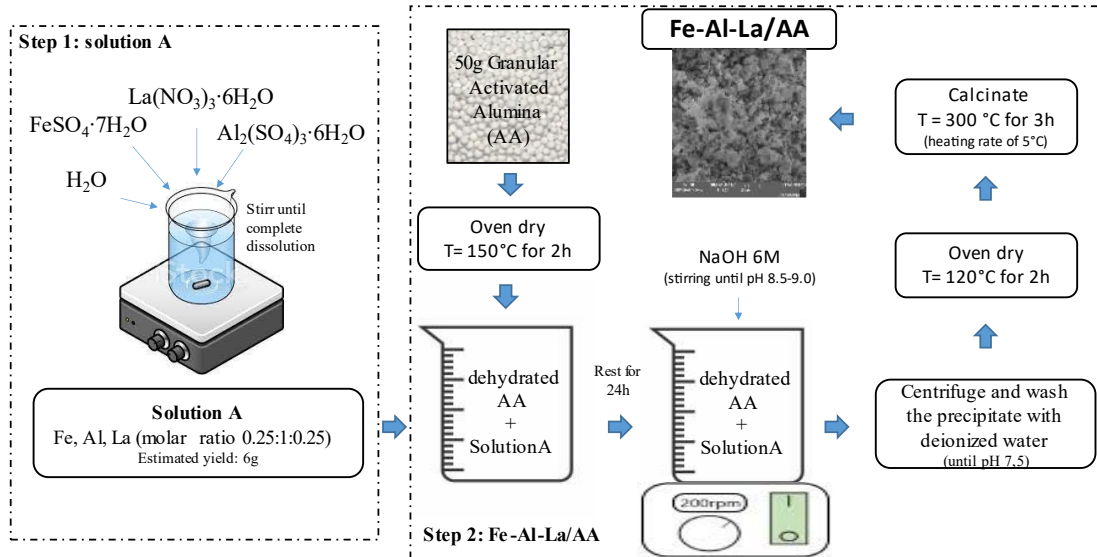
## **Materials and methods**

### **Chemicals**

Aluminum sulfate anhydrous ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ), Lanthanum nitrate hexahydrate ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), and ferric sulfate heptahydrate ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) were from Sigma-Aldrich in analytical grade. Granular-activated alumina was from Celta Brazil. Sodium fluoride (NaF, Sigma-Aldrich) and deionized water were used to prepare a fluoride stock solution ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ).

## Preparation of adsorbent

Figure 1 shows a schematic flowchart of the adsorbent preparation methodology.



**Figure 1** - Flowchart of adsorbent preparation methodology.

The preparation methodology of the Fe-Al-La composite was based on the previous work presented elsewhere (Gasparotto et al. 2021). In brief, lanthanum nitrate, aluminum sulfate, and ferric sulfate were mixed in a solution for to obtain a Fe: Al: La molar ratio of 0.25:1:0.25 and this solution was added with no stirring at a flask containing dehydrated activated alumina (AA), keeping in rest for 24h. Then, NaOH aqueous solution ( $6 \text{ mol L}^{-1}$ ) was added to the suspension until it achieved  $\text{pH} = 8.5-9.0$ . Next, the produced solids were centrifuged and washed with deionized water. Posteriorly, dried at  $120^\circ\text{C}$  for 2 h and then subjected to calcination under an air atmosphere at  $300^\circ\text{C}$  for 120 min. The produced material was named as Fe-Al-La/AA.

## Adsorbent characterization

The prepared adsorbent was characterized using different methodologies: X-ray diffraction (XRD), point of zero charge (pHpzc) (Netto et al. 2019), scanning electron microscopy (SEM) coupled to an auxiliary energy-dispersive X-ray spectrometer (EDS) and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR). Details of characterization techniques are described in Supplementary Material (S1).

### **Adsorption assays and analytical techniques**

Batch adsorption experiments were performed on fluoride removal from an aqueous environment at room temperature to evaluate the capacity of the adsorbent. The experiments were carried out in a thermostatic agitator using polypropylene flasks. In addition, ion chromatography was used to determine fluoride ions concentration before and after adsorption experiments. Equipment and analytical techniques are described in Supplementary material (S2).

The same batch experiments and equipment were used to study the effect of co-existing anions such as chloride, sulfate, and nitrate in fluoride adsorption. The following conditions were used: initial fluoride concentration of  $5 \text{ mg L}^{-1}$  spiked with a pre-determined amount of co-existing ion and an optimum dosage of  $3.0 \text{ mg L}^{-1}$  of adsorbent. The pH of the aqueous solutions containing the co-existing ions was adjusted for 6.5, and the used contact time was 24h.

### **Optimization of fluoride adsorption on the new adsorbent**

A central composite design (CCD) with 11 experiments and 3 central points was used to evaluate two variables: pH, ranging from 4.0 to 10.0, and adsorbent dosage, ranging from  $1.00$  to  $4.00 \text{ g L}^{-1}$ . First, the experiments were conducted at an initial fluoride concentration of  $5.10 \text{ mg L}^{-1}$ , stirring speed of 150 rpm,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , and 60 min of contact time. In the next step, for

determining the optimum experimental conditions for dependent variables, the surface response methodology (RSM) was employed concerning two different responses: the fluoride removal percentage and adsorption capacity.

In this step, a triplicate batch adsorption using only commercial alumina (AA) at a central point condition ( $X_1 = 3.0 \text{ g L}^{-1}$ ;  $X_2 = 7.0$ ) was carried out to compare the obtained fluoride removal with the Fe-Al-La/AA adsorbent.

### **Adsorption equilibrium and kinetics**

Experiments were carried out at an adsorbent dosage of  $3.0 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 6.5$ , and different initial fluoride concentrations (0, 5, 20, 40, and  $80 \text{ mg L}^{-1}$ ) at 150 rpm and room temperature for studies of adsorption equilibrium and kinetics. Aliquots were collected at different times, filtered using 0.45 mm nylon filter, and the remaining fluoride concentrations were determined by ion chromatography.

Freundlich (Freundlich 1906), Langmuir (Langmuir 1918), Redlich-Petterson (Redlich-Petterson 1969), and Sips (Sips 1948) were used for describing the adsorption equilibrium. Equations for each model are shown in Supplementary Material (S3).

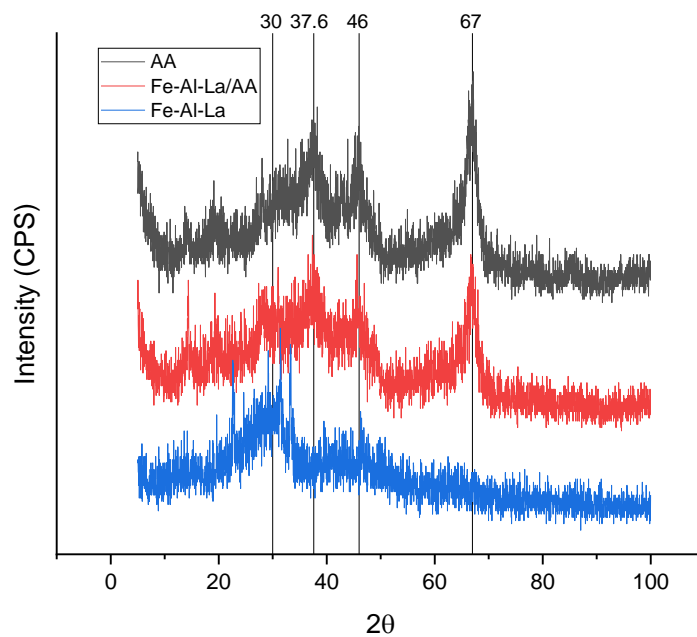
Regarding the adsorption kinetics, four different models were chosen: linear driving force model (LDFM), Pseudo First Order (PFO), Pseudo Second Order (PSO), and Avrami (S4).

Matlab software was used to estimate parameters for each chosen model with built-in functions such as `particleswarm`, `nlinfit`, and `lsqnonlin`. Statistical parameters were used to evaluate the quality of each model fitted (S5).

## **Results and discussion**

### Adsorbent features

X-ray diffractogram (XRD) for Fe-Al-La/AA sample is shown in Figure 2. Figure 2 also presents the diffractogram of AA and Fe-Al-La (Gasparotto et al. 2021). The prepared adsorbent does not present a sharp peak in the diffraction angle range ( $10^{\circ}$ - $90^{\circ}$ ), indicating that Fe-Al-La/AA sample has characteristics of amorphous material, as well as the AA and Fe-Al-La composite. This material characteristic may increase adsorbent accessibility to fluoride (Li et al. 2017).

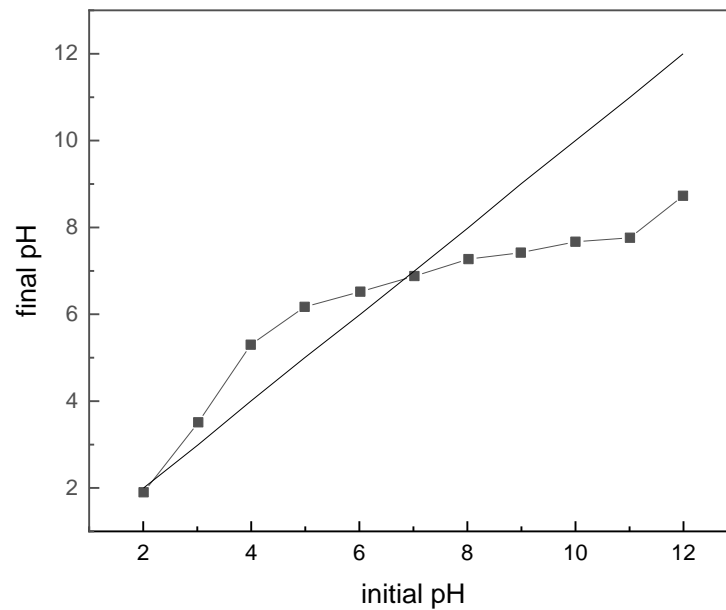


**Figure 2** - XRD patterns of AA, Fe-Al-La/AA, and Fe-Al-La samples

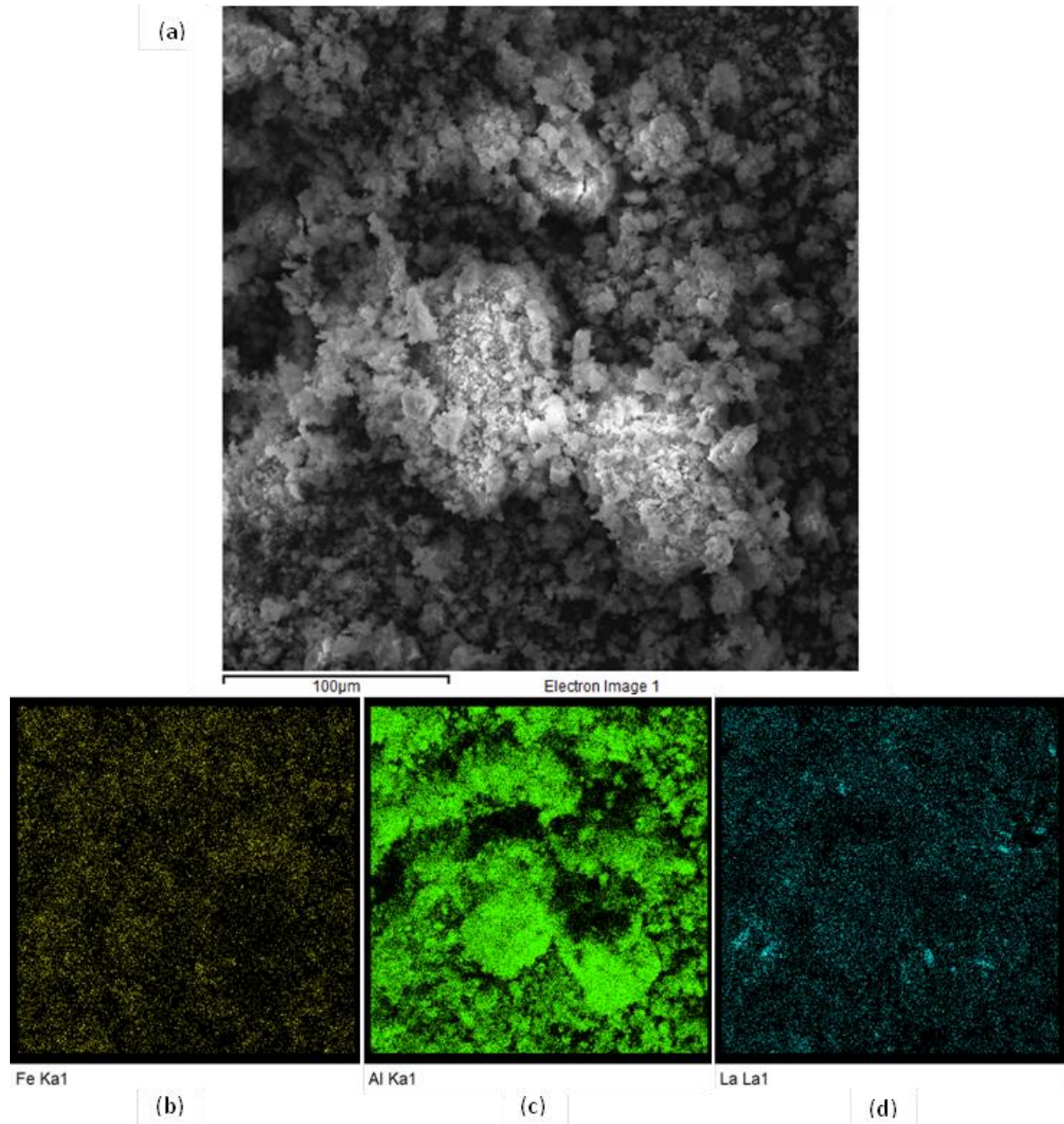
It is possible to observe that Fe-Al-La/AA presented peaks at the diffraction angle of  $37.6^{\circ}$ ,  $46^{\circ}$ , and  $67^{\circ}$ , as well as AA, and another peak at a diffraction angle of  $30^{\circ}$ , from the Fe-Al-La adsorbent (Gasparotto et al. 2021).

The point of zero charge ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ ) for Fe-Al-La/AA was evaluated. It indicates the pH value at which the adsorbent has zero charge on its surface, and the results are shown in Figure 3. The  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  for this adsorbent was 6.9, obtained by calculating the arithmetic mean of the

points constant for the final pH. It means that adsorption at lower pH ( $< \text{pH}_{\text{pcz}}$ ) promotes the adsorbent protonation, resulting in an electropositive surface, which facilitates the adsorption of negatively charged fluoride ions due to electrostatic attraction. On the other hand, initial high pH ( $> \text{pH}_{\text{pcz}}$ ) promotes deprotonation and hydroxyl ions fixation. It makes adsorbent surface electronegative and decreases fluoride adsorption by electrostatic repulsion. Additionally, the competition between  $\text{F}^-$  and  $\text{OH}^-$  to adsorbent sites increases in this environment due to the similar size and isoelectric properties of both ions (Wu et al. 2010).



**Figure 3** - Point of zero charge for Fe-Al-La/AA sample.



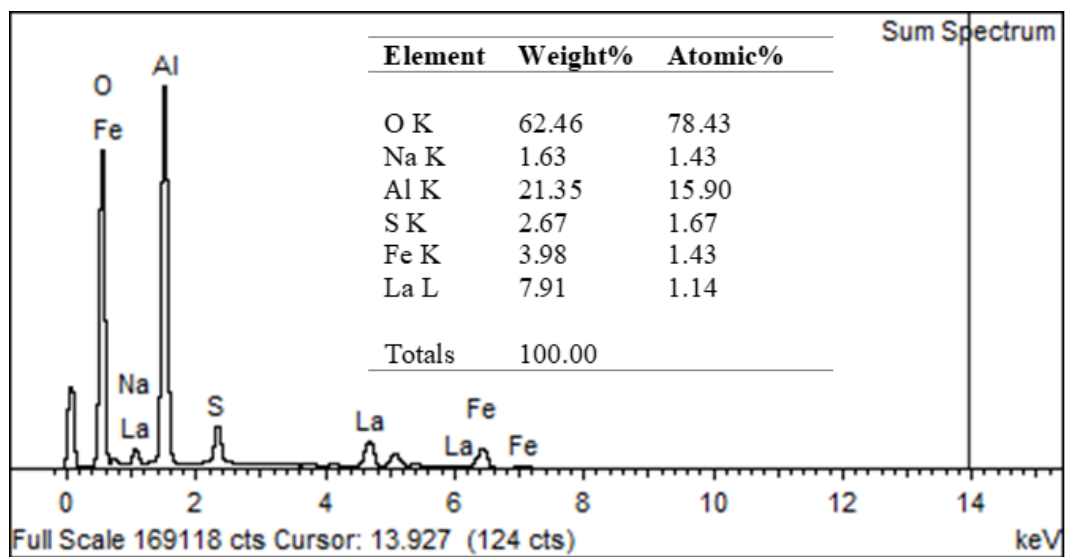
**Figure 4** - SEM images of (a) Fe-Al-La/AA. (b) Fe (c) Al (d) La distribution maps

(Magnification: 1000x).

The surface morphology of Fe-Al-La/AA obtained by SEM is shown in Figure 4a. It is possible to see that adsorbent surface has multiple cluster shapes with different sizes, formed by particles with size smaller than 100 nm. Figures 4b, 4c, 4d show the distribution maps for Fe, Al, and La elements, respectively, indicating that Fe and La are evenly distributed on the

adsorbent structure. The concentration of Al is higher than other metals since alumina was used as support material to Fe-Al-La/AA structure.

Figure 5 shows the obtained EDS spectrum for the adsorbent. The table in this picture gives the weight and atomic percentage for each element present in Fe-Al-La/AA. From the embedded table in Figure 5, Fe and La were found in atomic percentages of 1.43% and 1.14%, respectively. The high percentage of Al (15.9%) is due to its presence in the alumina composition.

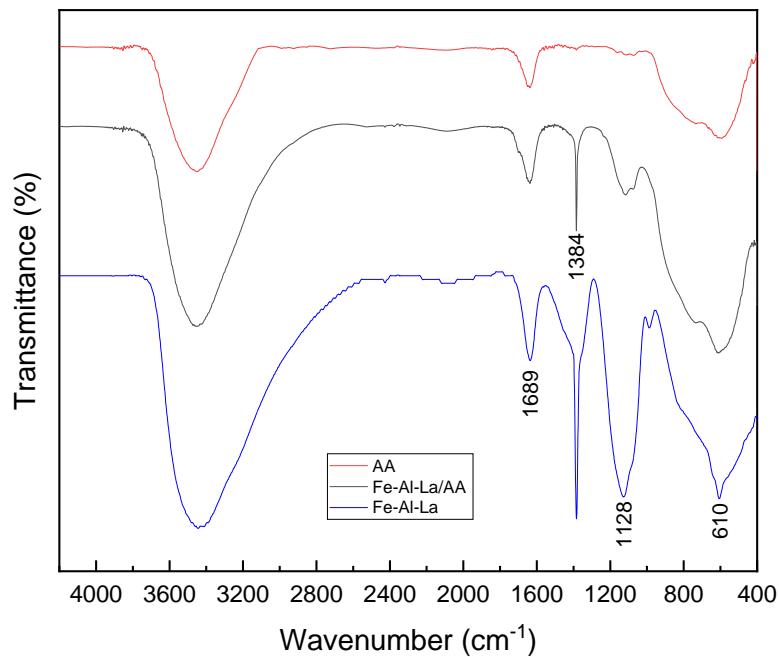


**Figure 5** - EDS spectrum and chemical composition for Fe-Al-La/AA.

This work analyzed FT-IR spectra of Fe-Al-La/AA (Figure 6) to identify functional groups' main bands and vibration modes on the adsorbent surface. The precursor's adsorbents AA and Fe-Al-La composite (Gasparotto et al. 2021) were also plotted in Figure 6. Note that the obtained spectra for Fe-Al-La/AA presented bands in the same wavenumber region of AA and Fe-Al-La, but different band intensities. Vibrations at  $1384\text{ cm}^{-1}$  and  $1128\text{ cm}^{-1}$  can be assigned to the O-H bending vibration. The band at  $1689\text{ cm}^{-1}$  can be attributed to adsorbed water bending vibration (Adak et al. 2017). In the region between  $1000$  and  $400\text{ cm}^{-1}$  there is a broad and strong band attributed to the Al-OH and -O-Al-O-Al bonds detected in alumina



(Mendoza-Castillo et al. 2016; Li et al. 2017). Gasparotto and collaborators (2021) performed FT-IR spectra for the Fe-Al-La composite before and after adsorption. They suggested that the adsorption occurs due to ion exchange between the fluoride and hydroxyls at the adsorbent surface. As the material Fe-Al-La was supported in alumina surface to obtain Fe-Al-La/AA, it is possible to infer that fluoride was also adsorbed on the adsorbent via the ion-exchange mechanism, which was also verified by other studies (Zhang et al. 2012; Xiang et al. 2014).



**Figure 6** - FTIR spectra for AA, Fe-Al-La/AA, and Fe-Al-La trioxide sample.

In addition, bands between 3700 and 3200  $\text{cm}^{-1}$  were observed in all three spectra. This region is related to the stretching vibration of the water O-H bond, which occurs due to water molecules physically adsorbed by the samples (Marin 2017). There is an increase in this vibration band, and Fe-Al-La trioxide has the most intense band. This trend is justified by the growth in the number of OH groups on the surface of Fe-Al-La trioxide, which increases the adsorbed water content. The Fe-Al-La/AA adsorbent studied in this work presented a band with

intermediate intensity, as it is formed by Fe-Al-La trioxide supported in AA, mixing characteristics of both adsorbents used in its synthesis.

### Fluoride adsorption optimization

**Table 1** – CCD dependent and independent variables

pH (-)		Adsorbent dosage (g L <sup>-1</sup> )		Removal (%)	Adsorption Capacity, q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )
Coded	Real	Coded	Real		
-1	4.87	-1	1.44	28.25	0.8773
1	9.13	-1	1.44	17.79	0.5500
-1	4.87	1	3.56	50.45	0.6313
1	9.13	1	3.56	40.54	0.5051
-1.41	4.00	0	2.50	57.23	1.1400
1.41	10.00	0	2.50	15.12	0.2680
0	7.00	-1.41	1.00	14.29	0.6400
0	7.00	1.41	4.00	48.44	0.5425
0	7.00	0	2.50	42.41	0.7600
0	7.00	0	2.50	41.29	0.7400
0	7.00	0	2.50	41.74	0.7480

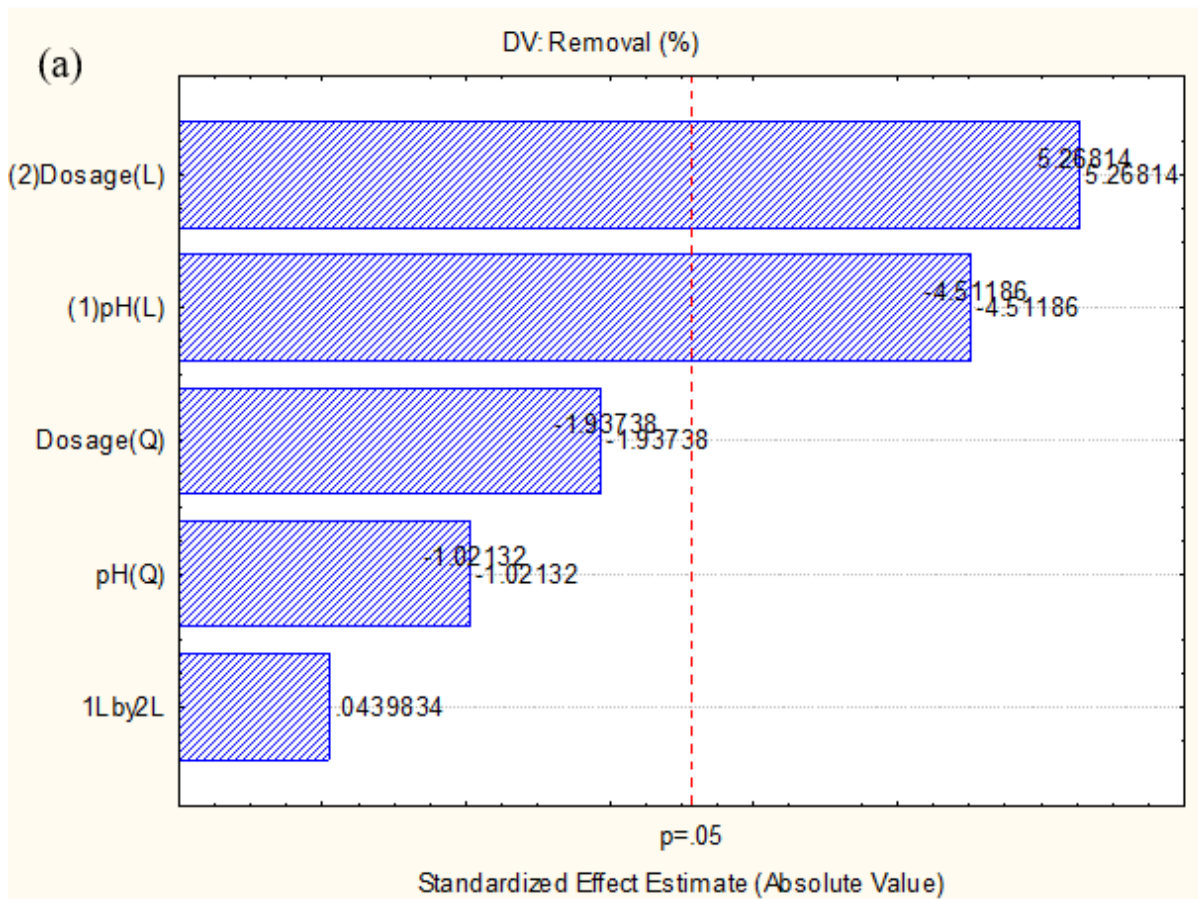
A central composite design (CCD) was used to estimate the best experimental conditions for fluoride adsorption at Fe-Al-La/AA. The employed levels, factors, and responses are shown in Table 1. For each evaluated response (fluoride removal percentage - %; adsorption capacity - q<sub>e</sub>), a polynomial model for describing fluoride removal was obtained by response surface methodology (RSM), considering two independent variables: adsorbent dosage (X<sub>1</sub>) and pH (X<sub>2</sub>). It was determined which interaction among the independent variables is significant using the Pareto chart (Figures 7a and 7b and equations (1) and (2) were obtained.

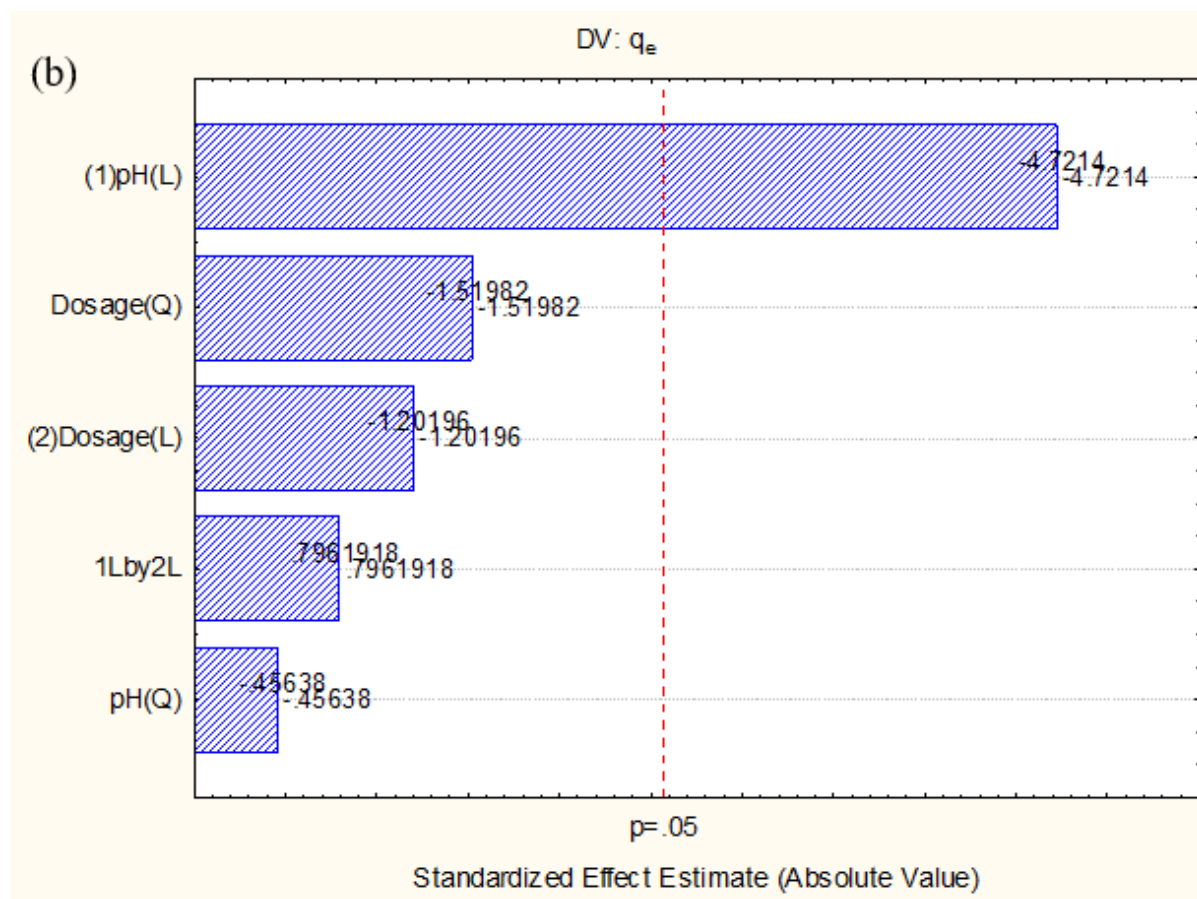
$$\text{Removal(\%)} = 9.17 + 3.50X_1 - 0.59X_2 + 33.17X_1^2 - 4.52X_2^2 - 0.06X_1X_2 \quad (1)$$

$$q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)} = 0.75 - 0.42 X_1 - 0.05 X_2 - 0.11 X_1^2 - 0.16 X_2^2 + 0.10 X_1 X_2 \quad (2)$$

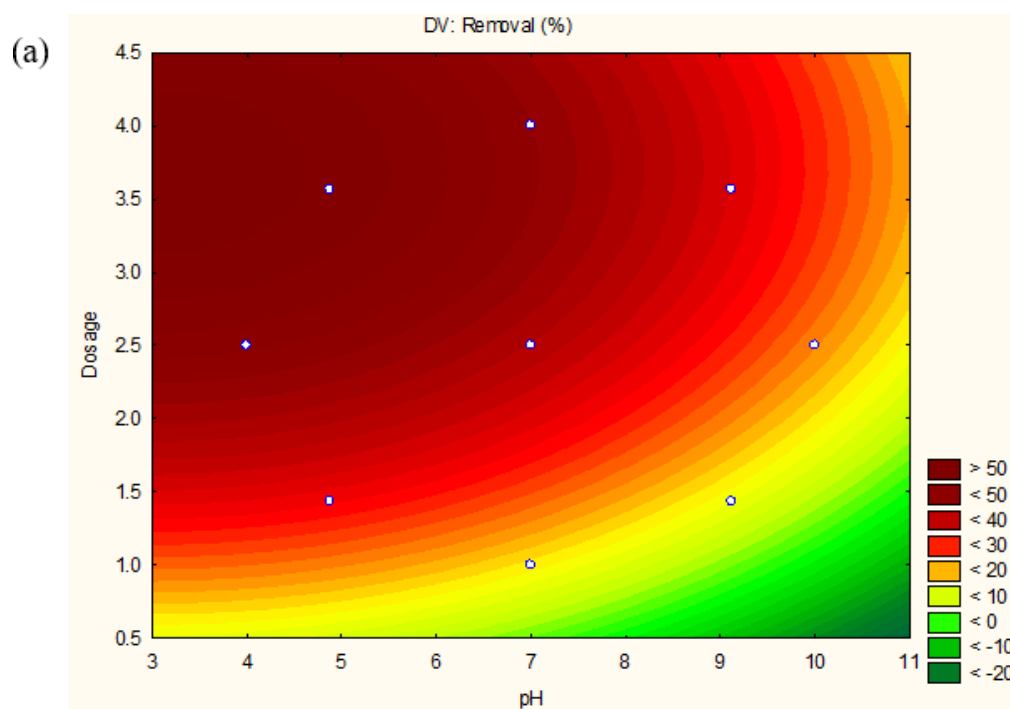
Analyzing the Pareto chart for fluoride removal percentage (%), Figure 7a, it is possible to note that linear effects for pH and adsorbent dosage were significant ( $p < 0.05$ ). Regarding adsorption capacity ( $q_e$ ), in Figure 7b, only the linear pH was significant at  $p < 0.05$ .

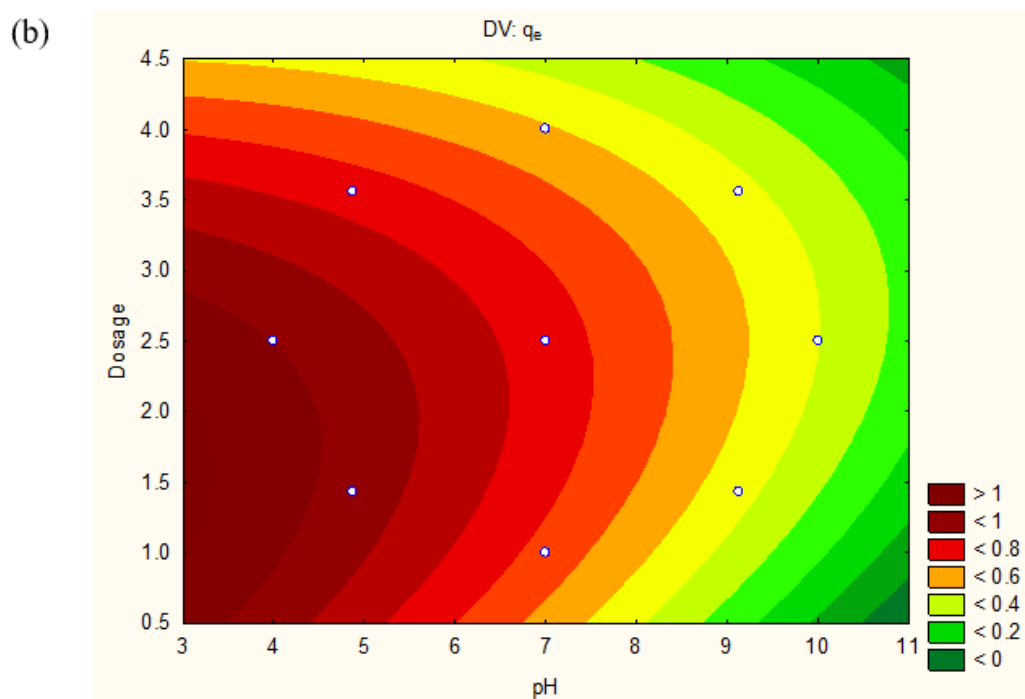
The obtained determination coefficients ( $R^2$ ) were 0.912 and 0.842 for Eqs. (1) and (2), respectively, indicating a better adjustment of the experimental data to the proposed model for Removal percentage (%). The obtained models were used to generate the contour surface plots (Figure 8). For fluoride removal percentage (R%), Figure 8a, the model achieved a saddle point at pH 3.12 and  $3.69 \text{ g L}^{-1}$ . Considering that pH 3.12 was very low to process scaled up, and the obtained removal percentage in pH range of 6.0 -7.0 was still good, it was decided to use pH of 6.5 ( $< \text{pH}_{\text{pcz}}$ ) and adsorbent dosage of  $3.0 \text{ g L}^{-1}$  for next experiments.



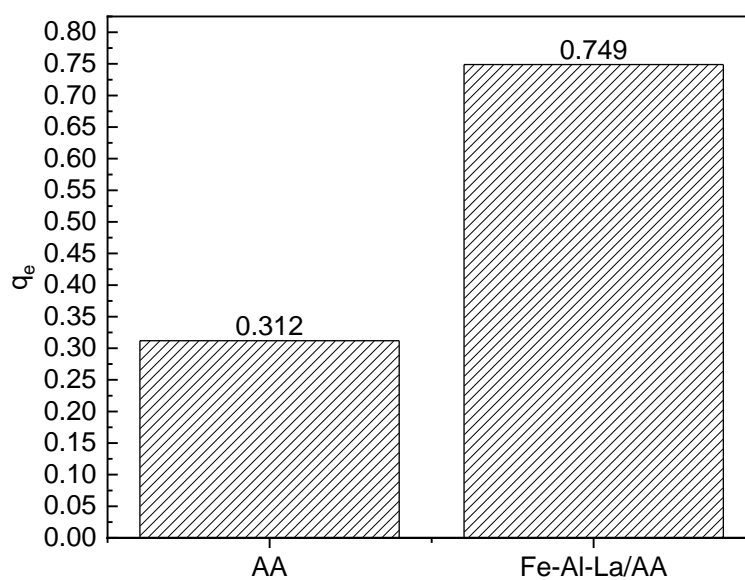


**Figure 7** - Pareto charts of standardized effects for (a) Removal (%) and (b) Adsorption Capacity ( $q_e$ ).





**Figure 8** - Contour plots of the adsorbent dosage and pH effects for responses: (a) Removal (%) and (b) Adsorption Capacity ( $q_e$ ).

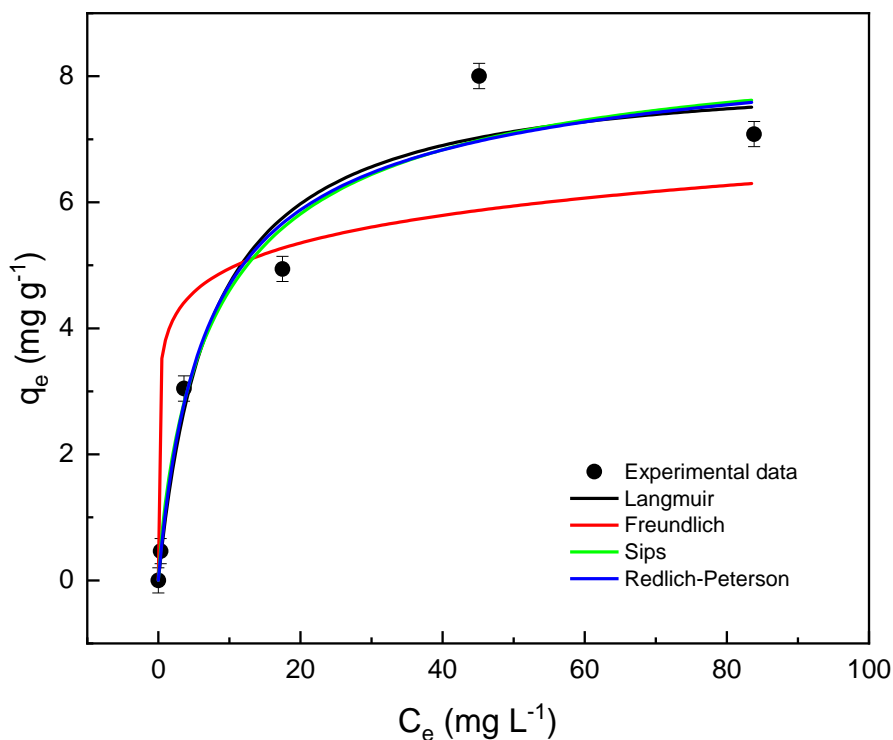


**Figure 9** - Adsorption capacity for AA and Fe-Al-La/AA (Adsorbent dosage =  $3.0 \text{ g L}^{-1}$ ; pH: 7.0; Contact time: 2h).

Finally, a triplicate batch adsorption of commercial alumina (AA) at a central point condition ( $X_1 = 3.0 \text{ g L}^{-1}$ ;  $X_2 = 7.0$ ) was carried out to compare the obtained adsorption capacity to the prepared Fe-Al-La/AA adsorbent. Figure 9 shows the adsorption capacity for AA and Fe-Al-La/AA at the same experimental conditions, and the obtained results were  $0.312 \text{ mg F}^{-} \text{ g}^{-1}$  and  $0.749 \text{ mg F}^{-} \text{ g}^{-1}$ , respectively. Fluoride removal efficiency for AA and Fe-Al-La/AA was found to be 41.08% and 16.02%, respectively. The enhancement of fluoride removal efficiency by Fe-Al-La/AA adsorbent is due to the presence of Fe-Al-La at the adsorbent surface. It signifies a combination of the amorphous nature of adsorbent and synergic interaction between the Fe-Al-La metals can enhance fluoride removal efficiency compared to granular activated alumina.

### **Studies of adsorption equilibrium**

Figure 10 shows the obtained experimental data and different isotherm models (Langmuir, Freundlich, Sips, and Redlich-Peterson models) to describe the experimental system. The experimental data showed the highest adsorption of  $8.00 \text{ mg g}^{-1}$  at the equilibrium. From the statistical parameters (Table 2), it is possible to note that Langmuir, Sips, and Redlich-Peterson fitted well the experimental data. However, the Langmuir was chosen to better describe experimental data because it reached a good  $R^2$  of 0.966 and lower MSR,  $0.482 \text{ (mg g}^{-1})^2$ . From this model, the maximum adsorption capacity was  $8.17 \text{ mg g}^{-1}$ , indicating an error of 14.11% compared to the experimental data. This adjustment makes it possible to infer that fluoride adsorption at Fe-Al-La/AA is a homogeneous process and occurs in a monolayer coverage at the adsorbent surface (Li et al. 2017; Thathsara et al. 2018).



**Figure 10** - Fluoride adsorption isotherms at 25°C for Fe-Al-La/AA  
(Adsorbent dosage = 3.0 g L<sup>-1</sup>, pH = 6.5, 150 rpm).

Table 3 exhibits the adsorptive activities of different materials employed in fluoride removal. From Table 3, it is possible to observe that the several materials employed as adsorbents presented promising results in removing fluoride ions. In addition, it is possible to infer that the produced material in this work presented remarkable activity, 8.170 mg g<sup>-1</sup>. Furthermore, it was possible to note an improvement in fluoride removal capacity compared to the same commercial alumina used as support to Fe-Al-La/AA due to the intrinsic physicochemical nature of Fe-Al-La present in its amorphous structure, as well as the positive surface charge of metals and its interactions that enhance fluoride adsorption. In addition, the small ionic radius of fluoride favors a strong binding interaction with multivalent metallic species and can also increase fluoride adsorption (Rojas-Mayorga et al. 2015; Dou et al. 2011; Liu et al. 2019; Li et al. 2017). Bansiwal and collaborators (2010) achieved similar results,

improving the adsorbent capacity of granular alumina when modifying its structure coating with copper oxide (from 2.23 to 7.77 mg g<sup>-1</sup>).

**Table 2** - Isotherm parameters for fluoride adsorption onto adsorbent Fe-Al-La/AA.

Model	
Langmuir	
q <sub>L</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	8.170
K <sub>L</sub> (L mg <sup>-1</sup> )	0.1359
R <sup>2</sup>	0.9654
R <sup>2</sup> <sub>adj</sub>	0.9424
ARE (%)	14.11
MSR (mg g <sup>-1</sup> ) <sup>2</sup>	0.4822
Freundlich	
K <sub>F</sub> ((mg g <sup>-1</sup> )(mg L <sup>-1</sup> ) <sup>-1/n<sub>F</sub></sup> )	3.808
1/n <sub>F</sub> (dimensionless)	0.1136
R <sup>2</sup>	0.7223
R <sup>2</sup> <sub>adj</sub>	0.5371
ARE (%)	142.5
MSR (mg g <sup>-1</sup> ) <sup>2</sup>	3.874
Sips	
q <sub>s</sub> (L g <sup>-1</sup> )	8.838
K <sub>s</sub> (mg L <sup>-1</sup> ) <sup>n<sub>s</sub></sup>	0.1620
n <sub>s</sub> (dimensionless)	0.8256
R <sup>2</sup>	0.9676
R <sup>2</sup> <sub>adj</sub>	0.9190
ARE (%)	11.36
MSR (mg g <sup>-1</sup> ) <sup>2</sup>	0.6026
Redlich-Peterson	
K <sub>RP</sub> (L g <sup>-1</sup> )	1.293
a <sub>RP</sub> (L mg <sup>-1</sup> )	0.1968
n <sub>RP</sub> (dimensionless)	0.9511
R <sup>2</sup>	0.9659
R <sup>2</sup> <sub>adj</sub>	0.9147
ARE (%)	11.31
MSR (mg g <sup>-1</sup> ) <sup>2</sup>	0.6349

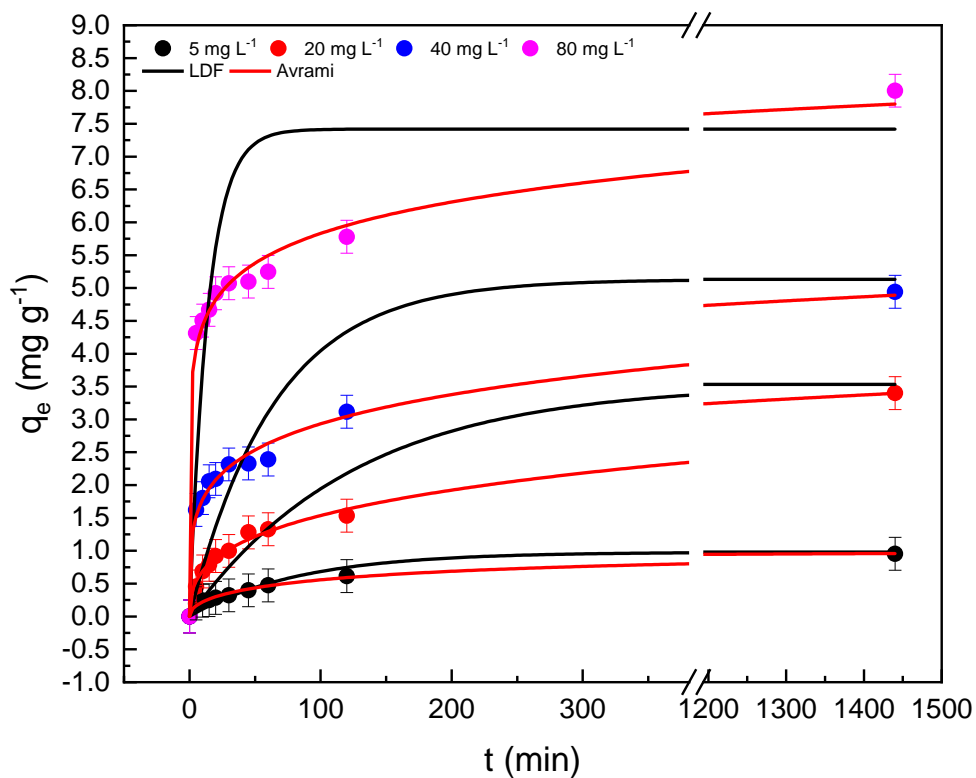


**Table 3** - Maximum adsorption capacities for F using different adsorbents

Material	pH	Adsorbent dosage (g L <sup>-1</sup> )	T (K)	C <sub>0</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	q <sub>max</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	Reference
Acid modified AA	6.50	14.0	318	968	69.52	Kumari et al. (2019)
La/MA	6.00	2.0	298	1 - 200	26.45	He et al. (2019)
Sulphate dopped Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nanoparticles	4-10	1.0	298	2-160	70.4	Chai et al. (2013)
Alumina Nanofibers	7.00	5.0	298	5	34.01	Mohapatra et al. (2012)
Nano-alumina	6.15	1.0	298	1-100	14.0	Kumar et al. (2011)
Granular ferric hydroxide (GFH)	6.0-7.0	5.0	298	1-100	7.0	Kumar et al. (2009)
Granular activated alumina	7.0-8.0	0.4	303	10	2.23	Bansiwal et al. (2010)
Copper oxide coated alumina	7.0-8.0	0.4	303	10	7.77	Bansiwal et al. (2010)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.80	3.0	303	30	24.45	Dayananda et al. (2017)
CaO-loaded mesoporous Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.80	3.0	303	30	136.99	Dayananda et al. (2017)
Fe-Al-La/AA	6.50	3.0	298	5-80	8.170	This work
AA	7.00	3.0	298	5	0.312	This work
Fe-La composite	3.8-7.2	1.0	298	10	27.42	Wang et al. (2018)
Hydrated iron oxide (HIO)	5.5	1.0	297	10	6.71	Nur et al. (2014)

### Studies of adsorption kinetics

Figure 11 shows the adsorption capacity of Fe-Al-La/AA at different initial fluoride concentrations over time. It is possible to note that Fe-Al-La/AA reached its maximum adsorption capacity after 1440 min. The obtained results for initial concentrations of 5, 20, 40, and 80 mg L<sup>-1</sup> were 0.954, 3.400, 4.942, and 8.004 mg g<sup>-1</sup>, respectively.



**Figure 11** - Adsorption capacity of Fe-Al-La/AA over time (dosage 3.0 g L<sup>-1</sup>, pH = 6.5, 25 °C).

Table 4 shows estimated parameters for fluoride adsorption at Fe-Al-La/AA for four different models: The linear driving force (LDF), Pseudo-First Order (PFO), Pseudo-Second Order (PSO), and Avrami. The model that better-represented fluoride adsorption onto the Fe-Al-La/AA from experimental data was Avrami, and the obtained  $k_{av}$  presented an increase of 0.076 to 0.231 (min<sup>-1</sup>)<sup>n<sub>av</sub></sup>.

**Table 4** - Estimated parameters for fluoride adsorption at Fe-Al-La/AA

Model	Fluoride initial concentration (mg L <sup>-1</sup> )			
	5	20	40	80
<b>LDF</b>				
q <sub>pred</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	0.9776	3.532	5.130	7.418
k <sub>LDF</sub> × 10 <sup>4</sup> (s <sup>-1</sup> )	1.369	1.108	2.376	11.67
D <sub>S</sub> × 10 <sup>10</sup> (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	4.996	4.044	8.675	42.62
R <sup>2</sup>	0.8866	0.8491	0.5303	0.4590
ARE (%)	0.8724	0.8302	0.4716	0.3914
MSR (mg g <sup>-1</sup> ) <sup>2</sup>	55.47	72.42	78.19	26.66
<b>Pseudo-first order</b>				
q <sub>1</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	0.8926	3.234	3.541	5.604
k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	0.0141	0.0092	0.0429	0.2106
R <sup>2</sup>	0.8978	0.8607	0.6508	0.7737
R <sup>2</sup> <sub>adj</sub>	0.7505	0.6668	0.2589	0.4840
ARE (%)	24.15	33.30	25.46	12.43
MSR (mg g <sup>-1</sup> ) <sup>2</sup>	0.007918	0.1303	0.5998	0.9891
<b>Pseudo-second order</b>				
q <sub>2</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	0.9477	3.383	4.145	6.253
k <sub>2</sub> (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	0.0202	0.0037	0.0117	0.0398
R <sup>2</sup>	0.9514	0.9206	0.8081	0.8554
R <sup>2</sup> <sub>adj</sub>	0.8781	0.8040	0.5538	0.6550
ARE (%)	17.08	24.19	20.10	10.21
MSR (mg g <sup>-1</sup> ) <sup>2</sup>	0.003763	0.07424	0.3297	0.6322
<b>Avrami</b>				
q <sub>av</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	0.9970	6.293	9.884	16.01
k <sub>av</sub> (min <sup>-1</sup> ) <sup>n<sub>av</sub></sup>	0.07617	0.04798	0.1119	0.2314
n <sub>av</sub> (dimensionless)	0.5146	0.3826	0.2486	0.1457
R <sup>2</sup>	0.9928	0.9959	0.9917	0.9926
R <sup>2</sup> <sub>adj</sub>	0.9784	0.9878	0.9752	0.9779
ARE (%)	6.754	4.697	3.955	2.735
MSR (mg g <sup>-1</sup> ) <sup>2</sup>	0.0006389	0.004344	0.01627	0.03692
q <sub>exp</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	0.954	3.400	4.942	8.004

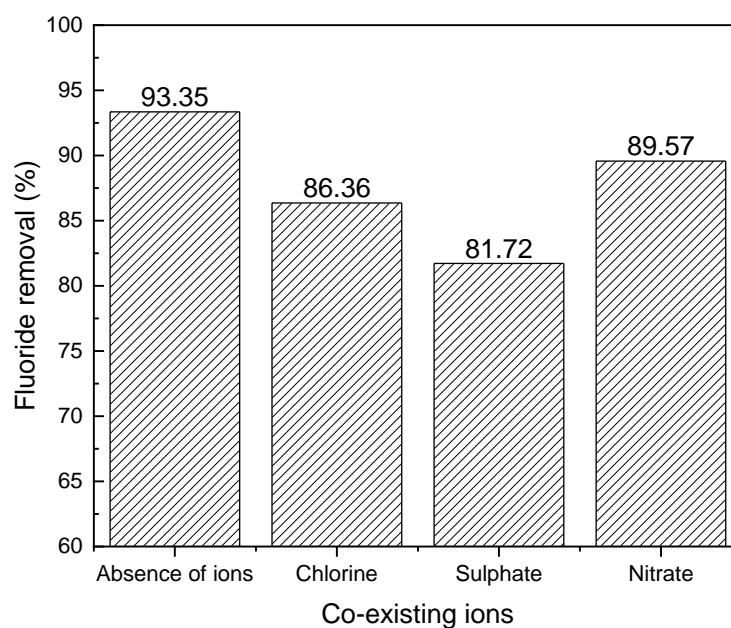
### Effect of co-existing ions

The fluoride-contaminated water supply usually contains several other ions, which may affect adsorption. Chloride (Cl<sup>-</sup>), sulfate (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), and nitrate (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) are typically found in local groundwaters from the Southern Brazil region, as previously determined by other authors (Gasparotto et al. 2021; Pigatto et al. 2020). The effect of interfering ions was studied by carrying out batch experiments with an initial solution containing 5 mg L<sup>-1</sup> of fluoride in the

presence of 500 mg L<sup>-1</sup> salt solutions of sodium chloride, sodium sulfate, and sodium nitrate, separately. Samarghandi and collaborators (2016) investigated the effect of co-existing ions in fluoride adsorption using activated alumina as an adsorbent. They obtained the following sequence of ion affinity to adsorbent for fluoride removal:  $F^- > SO_4^{2-} > HCO_3^- > Cl^- > NO_3^-$ . They found that fluoride has higher ion affinity to material and high selectivity because the presence of other ions slightly decreased fluoride adsorption.

Dayananda and collaborators (2014) also studied the effect of ions  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$  and  $HCO_3^-$  coexisting with fluoride using CaO-loaded mesoporous  $Al_2O_3$  as an adsorbent. They found that the presence of  $NO_3^-$  and  $SO_4^{2-}$  ions slightly decreased (2–3%) the fluoride removal capacity of the adsorbent, whereas the highest decrease (approximately 8–9%) was observed in the presence of  $HCO_3^-$ . They attributed its behavior to the competition between  $HCO_3^-$  and  $F^-$  for the adsorption on active sites of the adsorbent.

Figure 12 shows the obtained results for fluoride removal (%) in the absence of interfering ions and the presence of  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$  and  $NO_3^-$ . Results showed that the co-existing nitrate slightly reduced fluoride removal (3-4%), while the presence of chlorine and sulfate anions had a higher effect on fluoride adsorption, decreasing the fluoride removal percentage in 6-7% and 11-12%, respectively. In this case, the obtained sequence of the ion affinity to Fe-Al-La/AA for fluoride removal is similar to AA (Samarghandi et al., 2016):  $F^- > SO_4^{2-} > Cl^- > NO_3^-$ . It was possible to note that the competitive behavior between  $SO_4^{2-}$  and  $F^-$  was greater than other ions for Fe-Al-La/AA active sites.



**Figure 12** - Effect of interferent ion on fluoride adsorption.

## Conclusions

This work presented a new adsorbent successfully prepared for water defluorination by supporting Fe-Al-La at granular activated alumina, Fe-Al-La/AA. The obtained point of zero charges ( $\text{pH}_{\text{zpc}}$ ) for this material was 6.9. The material was characterized by SEM/EDX, XRD, and FTIR analysis and presented an amorphous structure, with Fe and La evenly distributed on the adsorbent structure, characteristics that may favor fluoride adsorption. The isotherm study showed better adjustment for Langmuir isotherm, and the maximum adsorption capacity was  $8.17 \text{ mg g}^{-1}$  at 298 K, inferring that fluoride adsorption in Fe-Al-La/AA surface is a homogeneous process and may occur in a monolayer. The adsorption kinetic model of Avrami better represented experimental data. The adsorbent ion affinity was found in the order of  $\text{F}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ . The fluoride removal efficiency increased from 16.02% (AA) to 41.08% after Fe-Al-La support on the AA surface. Therefore, Fe-Al-La/AA can be a promising and potential adsorbent for efficiently removing fluoride from wastewater.

## References

- Adak MK, Sen A, Mukherjee A, et al (2017) Removal of fluoride from drinking water using highly efficient nano-adsorbent, Al(III)-Fe(III)-La(III) trimetallic oxide prepared by chemical route. *J Alloys Compd* 719:460–469. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.05.149>
- Ayoob S, Gupta AK (2006) Fluoride in drinking water: A review on the status and stress effects, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36:6, 433-487. <https://doi.org/10.1080/10643380600678112>
- Awual MR, Hossain MA, Shenashen MA, Yaita T, & Suzuki S, Jyo A (2012) Evaluating of arsenic(V) removal from water by weak-base anion exchange adsorbents. *Environ Sci Pollut Res*, 20:421–430. <https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs11356-012-0936-7>
- Awual MdR, Hossain A, Shenashen MA, Yata T, Suzuki S, Jyo A (2013) Evaluating of arsenic(V) removal from water by weak-base anion exchange adsorbents. *Environ Sci Pollut Res* (2013) 20:421–430. <https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-012-0936-7>
- Bansiwal A, Pillewan P, Biniwale RB, Rayalu SS (2010) Copper oxide incorporated mesoporous alumina for defluoridation of drinking water, *Micropor. Mesopor. Mater.* 129: 54–61. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.08.032>
- Cai HM, Chen GJ, Peng CY, et al (2015) Removal of fluoride from drinking water using tea waste loaded with Al/Fe oxides: A novel, safe and efficient biosorbent. *Appl. Surf. Sci.*, 328(15): 34-44. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.11.164>
- Chai L, Wang Y, Zhao N, et al (2013) 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 Res* 47:4040–4049. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.02.057>

- Chang MF, Liu JC (2007) Precipitation Removal of Fluoride from Semiconductor Wastewater. *J Environ Eng* 133:419–425. [https://doi.org/10.1061/\(asce\)0733-9372\(2007\)133:4\(419\)](https://doi.org/10.1061/(asce)0733-9372(2007)133:4(419))
- Chen T, Yu K, Dong C et al. (2022a) Advanced photocatalysts for uranium extraction: Elaborate design and future perspectives. *Coord Chem Rev* 467:214-615. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121815>
- Chen T, Lui T, Zhou L et al. (2022b) Ternary boron carbon nitrides hollow nanotubes with tunable p-n homojunction for photo-assisted uranium extraction: A combined batch, EXAFS and DFT calculations. *Appl. Catal. B: Environmental* 318:121-815. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214615>
- Cheng J, Meng X, Jing C, Hao J (2014) La<sup>3+</sup>-modified activated alumina for fluoride removal from water. *J Hazard Mater* 278:343–349. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.06.008>
- Chung HK, Kim WH, Park J, et al (2015) Application of Langmuir and Freundlich isotherms to predict adsorbate removal efficiency or required amount of adsorbent. *J Ind Eng Chem* 28:241–246. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.02.021>
- Dou X, Mohan D, PittmanCU, Yang S (2012) Remediating fluoride from water using hydrous zirconium oxide. *Chem Eng J* 198–199:236–245. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.05.084>
- Dou X, Zhang Y, Wang H, et al (2011) Performance of granular zirconium-iron oxide in the removal of fluoride from drinking water. *Water Res* 45:3571–3578. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.04.002>
- Dubinin MM, Astakhov VA (1971) Development of the concepts of volume filling of micropores in the adsorption of gases and vapors by microporous adsorbents. *Bull Acad Sci USSR Div Chem Sci* 20:3–7. <https://doi.org/10.1007/BF00849307>

- Freundlich H (1907) Über die Adsorption in Lösungen. *Zeitschrift für Phys Chemie* 57U: <https://doi.org/10.1515/zpch-1907-5723>
- Gasparotto JM, Roth D, Perilli ALO, Franco DSP, Carissimi E, Foletto EL, Jahn SL, Dotto GL (2021) A novel Fe-Al-La trioxide composite: Synthesis, characterization, and application for fluoride ions removal from the water supply. *J Environ Chem Eng* 9:2213-3437. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106350>
- Habuda-Stanić M, Ravančić M, Flanagan A (2014) A Review on Adsorption of Fluoride from Aqueous Solution. *Materials (Basel)* 7:6317–6366. <https://doi.org/10.3390/ma7096317>
- He P, Zhang L, Wu L, Chen T et al. (2022) Synergistic Effect of the Sulfur Vacancy and Schottky Heterojunction on Photocatalytic Uranium Immobilization: The Thermodynamics and Kinetics. *Inorg. Chem.* 2022, 61, 2242–2250. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c03552>.
- Kumar E, Bhatnagar A, Kumar U, Sillanpää M (2011) Defluoridation from aqueous solutions by nano-alumina: Characterization and sorption studies/ *Journal of Hazardous Materials* 186:1042–1049. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.11.102>
- Kumar E, Bhatnagar A, Ji M, Jung W, Lee S, Kim SJ, Lee G, Song H, Choi JY, Yang Y, Jeon BH (2009) Defluoridation from aqueous solutions by granular ferric hydroxide (GFH). *Water Res.* 43:490–498. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.10.031>
- Kumari U, Behera SK, Meikap BC (2019) A novel acid modified alumina adsorbent with enhanced defluoridation property: Kinetics, isotherm study and applicability on industrial wastewater. *J Hazard Mater* 365:868–882. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.11.064>
- Langmuir I (1918) The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J Am Chem Soc* 40:1361–1403. <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>



- Li L, Zhu Q, Man K, Xing Z (2017) Fluoride removal from liquid phase by Fe-Al-La trimetal hydroxides adsorbent prepared by iron and aluminum leaching from red mud. *J Mol Liq* 237:164–172. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.04.097>
- Liu J, Zhao P, Xu Y, Jia X (2019) Mg-Al Mixed Oxide Adsorbent Synthesized Using FCT Template for Fluoride Removal from Drinking Water. *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 2019: 1-11. <https://doi.org/10.1155/2019/5840205>
- Mendoza-Castillo DI, Reynel-Ávila HE, Bonilla-Petriciolet A, Silvestre-Albero J (2016) Synthesis of denim waste-based adsorbents and their application in water defluoridation. *J Mol Liq* 221:469–478. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.06.005>
- Mohapatra M, Hariprasad D, Mohapatra L, et al (2012) Mg-doped nano ferrihydrite - A new adsorbent for fluoride removal from aqueous solutions. *Appl Surf Sci* 258:4228–4236. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.12.047>
- Mondal NK, Bhaumik R, Baur T, et al (2012) Studies on Defluoridation of Water by Tea Ash: An Unconventional Biosorbent. *Chem Sci Trans* 1:239–256. <https://doi.org/10.7598/cst2012.134>
- Netto MS, Silva NF, Mallmann ES, Dotto EL, Foletto EL (2019) Effect of Salinity on the Adsorption Behavior of Methylene Blue onto Comminuted Raw Avocado Residue: CCD-RSM Design *Water Air Soil Pollut.* 230 (187): 2-17. <https://doi.org/10.1007/s11270-019-4230-x>
- Nur T, Loganathan P, Nguyen TC, et al (2014) Batch and column adsorption and desorption of fluoride using hydrous ferric oxide: Solution chemistry and modeling. *Chem Eng J* 247:93–102. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.03.009>
- Peres MA, Cury JA (2011) Drinking water quality and fluoride concentration. *Rev Saúde Pública* 45:964–973. <https://doi.org/10.1590/S0034-89102011005000046>

- Pigatto RS, Franco DSP, Netto MS, et al (2020) An eco-friendly and low-cost strategy for groundwater defluorination: Adsorption of fluoride onto calcinated sludge. *J Environ Chem Eng* 8:104546. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104546>
- Redlich O, Peterson DL (1959) A useful adsorption isotherm, *J. Phys. Chem.* 63 1024–1026.
- Rojas-Mayorga CKR; Petriciolet AB; Albero JS; Voillareal IAA (2015) Physico-chemical characterization of metal-doped bone chars and their adsorption behavior for water defluoridation. *Applied Surface Science* 355: 748-760. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.07.163>
- Salleh MAM., Mahmoud DK., Karim WAWA., Idris A (2011) Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review. *Desalination*, 280(1-3), 1-13. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.07.019>.
- Singh K, Lataye DH, Wasewar KL, Yoo CK (2013) Removal of fluoride from aqueous solution: Status and techniques. *Desalin Water Treat* 51:3233–3247. <https://doi.org/10.1080/19443994.2012.749036>
- Sips, R (1948) On the structure of a catalyst surface. *J. Chem. Phys.* 16, 490–495
- Sujana MG, Pradhan HK, Anand S (2009) Studies on sorption of some geomaterials for fluoride removal from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* 161:120–125. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.03.062>
- Thathsara SKT, Cooray PLAT, Mudiyansele TK, et al (2018) A novel Fe-La-Ce tri-metallic composite for the removal of fluoride ions from aqueous media. *J Environ Manage* 207:387–395. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.11.041>
- Tian Y, Wu M, Liu R, Wang D, Lin X, Liu W, Ma L, Li Y, & Huang, Y (2011) Modified native cellulose fibers—A novel efficient adsorbent for both fluoride and arsenic. *J Hazard Mater*, 185(1): 93–100. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.09.001>

- Tucci CEM, Hespanhol I, Netto O de MC (2001) *Water Management in Brazil*. UNESCO, 156p. ISBN: 85-87853-26-0
- Vithanage M, Bhattacharya P (2015) Fluoride in the environment: sources, distribution and defluoridation. *Environ Chem Lett* 13:131–147. <https://doi.org/10.1007/s10311-015-0496-4>
- Wang R, Li M, Liu T et al. (2022) Encapsulating carbon-coated nano zero-valent iron particles with biomass-derived carbon aerogel for efficient uranium extraction from uranium-containing wastewater. *J. Clean. Prod.* 364:132-654. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.132654>
- Wang Z, Shi M, Li J, Zheng Z (2014) Influence of moderate pre-oxidation treatment on the physical, chemical and phosphate adsorption properties of iron-containing activated carbon. *J Environ Sci (China)* 26:519–528. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(13\)60440-4](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(13)60440-4)
- Wang J, Wu L, Li J, et al (2018) Simultaneous and efficient removal of fluoride and phosphate by Fe-La composite: Adsorption kinetics and mechanism. *J Alloys Compd* 753:422–432. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.04.177>
- WHO, third ed., *Chemical Fact Sheets: Fluoride Guidelines for Drinking Water Quality Incorporation First Addendum, Recommendations vol. 1*, WHO, Geneva, 2006, pp. 375–377.
- Wu X, Zhang Y, Dou X, Yang M (2007) Fluoride removal performance of a novel Fe-Al-Ce trimetal oxide adsorbent. *Chemosphere* 69:1758–1764. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.05.075>
- Wu X, Zhang Y, Dou X, et al (2013) Fluoride adsorption on an Fe-Al-Ce trimetal hydrous oxide: Characterization of adsorption sites and adsorbed fluorine complex species. *Chem Eng J* 223:364–370. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.03.027>

- Xiang W, Zhang G, Zhang Y, Tang D, Wang J (2014) Synthesis and characterization of cotton-like Ca–Al–La composite as an adsorbent for fluoride removal. *Chem Eng J* 250:423-430. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.03.118>
- Yu Y, Yu L, Paul Chen J (2015) Adsorption of fluoride by Fe-Mg-La triple-metal composite: Adsorbent preparation, illustration of performance and study of mechanisms. *Chem Eng J* 262:839–846. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.09.006>
- Zhang G, He Z, Xu W (2012) A low-cost and high efficient zirconium-modified-Na-attapulgite adsorbent for fluoride removal from aqueous solutions. *Chem Eng J* 183:315-324. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.12.085>
- Zhang J, Brutus TE, Cheng J, Meng X (2017) Fluoride removal by Al, Ti, and Fe hydroxides and coexisting ion effect. *J Environ Sci* 57:190–195. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.03.015>
- Zhang J, Shen Z, Shan W, et al (2010) Adsorption behavior of phosphate on Lanthanum(III) doped mesoporous silicates material. *J Environ Sci* 22:507–511. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(09\)60141-8](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(09)60141-8)
- Zhang S, Lu Y, Lin X, et al (2014) Removal of fluoride from groundwater by adsorption onto La(III)-Al(III) loaded scoria adsorbent. *Appl Surf Sci* 303:1–5. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.01.169>
- Zhou J, Zhu W, Yu J, et al (2018) Highly selective and efficient removal of fluoride from ground water by layered Al-Zr-La Tri-metal hydroxide. *Appl Surf Sci* 435:920–927. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.11.108>

## 4 DISCUSSÃO INTEGRADA DOS RESULTADOS

Ao longo do período de doutoramento, um artigo foi publicado em periódico internacional e um segundo submetido para publicação, escritos a partir de resultados obtidos nos experimentos realizados. Os dois artigos escritos pela discente e apresentados nesta tese e possuem resultados complementares que foram fundamentais para fomentar o embasamento previsto no objetivo geral da tese. Neste capítulo, serão apresentados resultados complementares que não foram apresentados nos artigos, assim como será realizada uma discussão integrada dos resultados obtidos para os dois adsorventes estudados.

### 4.1 RESULTADOS ENSAIOS CINÉTICOS

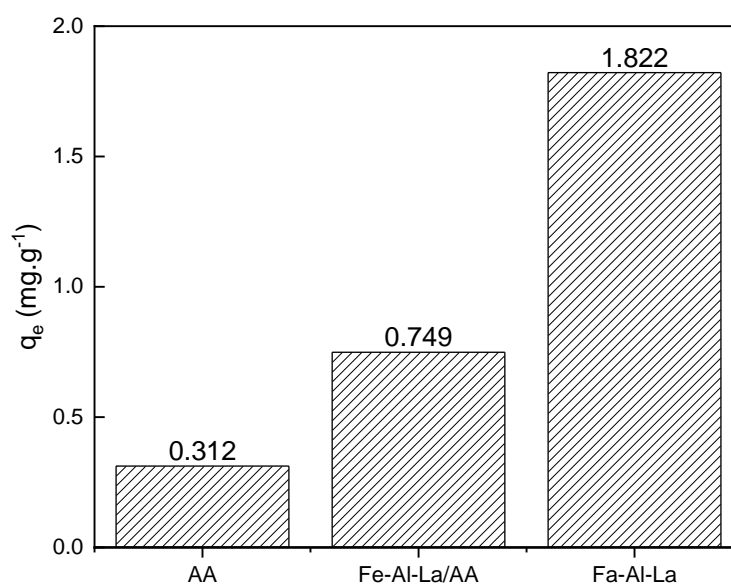
No artigo *“A novel Fe-Al-La trioxide composite: synthesis, characterization, and application for fluoride ions removal from the water supply”* foi sintetizado e caracterizado o trióxido hidratado de Fe-Al-La (chamado de Fe-Al-La), e a capacidade de adsorção de fluoretos por meio da realização de ensaios cinéticos e de equilíbrio em processo batelada foi avaliada. No segundo artigo, *“Preparation of alumina-supported Fe-Al-La composite for fluoride removal from aqueous matrix”* foi preparado e caracterizado um adsorvente de trióxido hidratado de Fe-Al-La suportado em alumina (chamado de Fe-Al-La/AA), e da mesma forma, foram realizados ensaios cinéticos e de equilíbrio em processo batelada para avaliar a capacidade de adsorção de íons fluoreto.

Como os resultados obtidos para o primeiro adsorvente Fe-Al-La foram excelentes em termos de capacidade de adsorção obtidas e também em termos de tempo de processo, que foi bastante curto, o segundo adsorvente, preparado suportando um valor teórico de aproximadamente 10% em massa do Fe-Al-La em alumina granular, foi proposto como uma forma de melhorar o desempenho da alumina ativada, que é um adsorvente comercialmente encontrado e de custo de aquisição mais baixo, na expectativa de obter resultados bons mesmo elevando o pH de trabalho para condições mais próximas das condições reais de águas subterrâneas, a fim de obter um adsorvente possível de ser utilizado em processo contínuo, pensando em aumento de escala e aplicação em processos reais.

Para melhor comparar o desempenho dos adsorventes alumina granular ativada (AA), Fe-Al-La suportado em Alumina (Fe-Al-La/AA) e o trióxido hidratado de Fe-Al-La (Fe-Al-

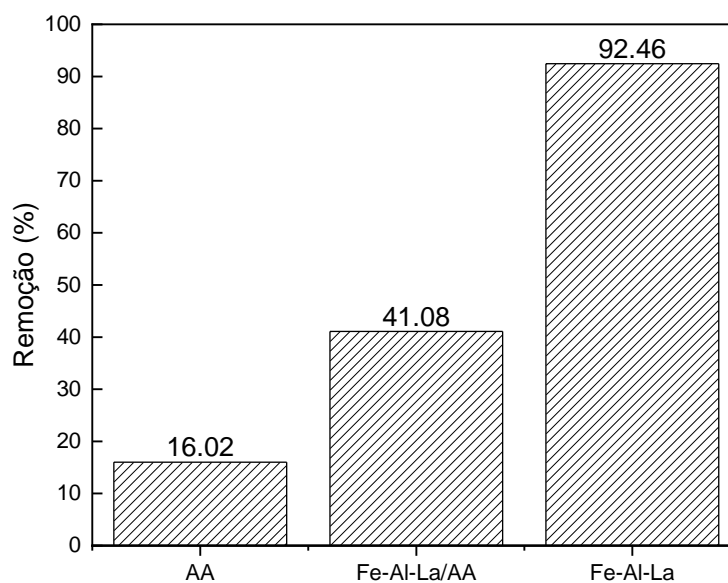
La), foram executados experimentos em pH 7,0 e concentração inicial de fluoretos de 5,00 mg.L<sup>-1</sup> para os três adsorventes, e os resultados foram comparados em termos de capacidades de adsorção (Figura 9) e remoção percentual (Figura 10).

Figura 9 – Capacidades de adsorção obtidas para AA, Fe-Al-La/AA e Fe-Al-La



Condições experimentais: AA, Fe-Al-La/AA: pH 7,0, dosagem de adsorvente 3,0 g. L<sup>-1</sup> e tempo de contato 2h; Fe-Al-La: pH 7,0, dosagem de adsorvente 2,6 g. L<sup>-1</sup> e tempo de contato 1h.

Figura 10 – Percentual de remoção de fluoretos para AA, Fe-Al-La/AA e Fe-Al-La



Condições experimentais: AA, Fe-Al-La/AA: pH 7,0, dosagem de adsorvente 3,0 g. L<sup>-1</sup> e tempo de contato 2h; Fe-Al-La: pH 7,0, dosagem de adsorvente 2,6 g. L<sup>-1</sup> e tempo de contato 1h.

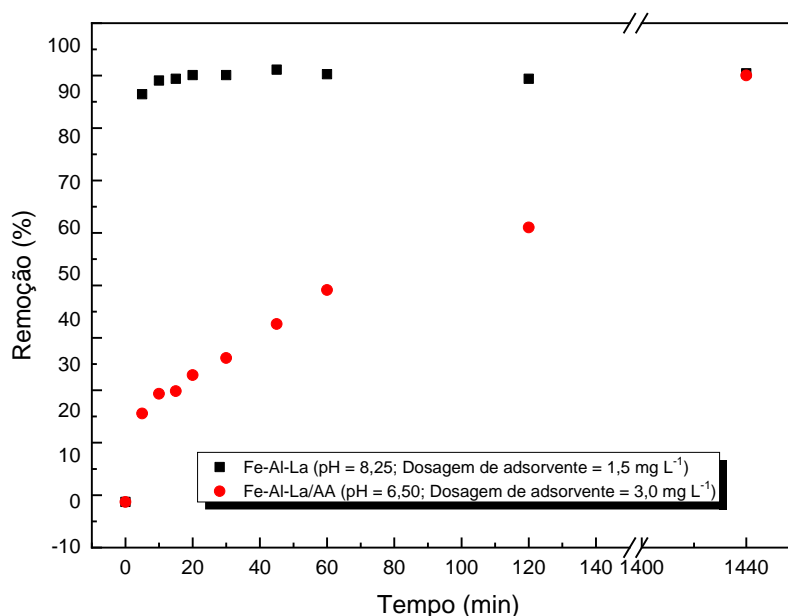
O adsorvente sintetizado trióxido hidratado de Fe-Al-La apresentou resultados muito superiores aos demais, atingindo uma remoção percentual de 92,46% e uma capacidade de adsorção de 1,822 mg. g<sup>-1</sup> de fluoretos em uma hora de tempo de contato, atingindo uma concentração residual de fluoretos de 0,386 mg L<sup>-1</sup> ao final do experimento, resultado abaixo do limite máximo de 1,5 mg. L<sup>-1</sup> estabelecido pela Portaria GM/MS n° 888/2021 MS que altera o Anexo XX da Portaria de Consolidação n° 5/2017. Já para o adsorvente Fe-Al-La/AA resultou em uma concentração residual de 2,61 mg. L<sup>-1</sup>, teor ainda alto e inapropriado para consumo humano.

Para o adsorvente Fe-Al-La/AA, pode-se perceber que a impregnação de Fe-Al-La na alumina surtiu um efeito positivo, aumentando o percentual de remoção de fluoretos de 16,02% para 41,08% nas condições experimentais mostradas na Figura 10. Isso mostra que o material preparado Fe-Al-La/AA tem um potencial para utilização nestas condições de pH neutro, onde a alumina, que tem melhores remoções em pH entre 5,0 e 6,0, apresenta baixa eficiência de remoção de íons fluoreto.

A Figura 11 traz uma comparação dos resultados obtidos para o adsorvente sintetizado Fe-Al-La e o adsorvente Fe-Al-La suportado em alumina, mostrando o percentual de remoção de fluoretos em relação ao tempo, considerando uma concentração inicial de fluoretos de 5 mg. L<sup>-1</sup>. O experimento considerou coletas de alíquotas nos tempos 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 120 e 1440 minutos para análise do teor de fluoretos residual no tempo, a fim de compor a curva cinética de adsorção para os dois adsorventes. Vale ressaltar que as condições experimentais de pH e dosagem de adsorvente são diferentes para cada um dos materiais utilizados, e estão especificadas na legenda da Figura 11.

Pode-se observar que o adsorvente Fe-Al-La já atinge uma remoção percentual de 89,4% nos primeiros 5 minutos de adsorção, enquanto o Fe-Al-La/AA adsorveu 19,4% dos íons fluoreto neste mesmo tempo, chegando a 60,2% em uma hora de adsorção e atingindo 93,5% somente após 24h de adsorção. O Fe-Al-La atinge valores próximos ao equilíbrio em 20 minutos de adsorção enquanto o Fe-Al-La/AA somente atinge esses valores em 24h. Dessa forma, fica claro que o adsorvente Fe-Al-La/AA preparado em concentrações de 10 % em massa de Fe-Al-La suportado em alumina não atingiu resultados satisfatórios em um curto espaço de tempo, mas baseado nos resultados obtidos e mostrados nas Figuras 9 e 10, pode-se concluir que o material tem potencial para atingir maiores remoções de fluoretos se mudarmos as condições de preparo do material, aumentando o percentual em massa do material suportado em alumina, por exemplo, ficando essa como uma sugestão para trabalhos futuros.

Figura 11 – Remoção percentual de fluoretos ao longo do tempo, para  $C_0 = 5,00 \text{ mg. L}^{-1}$



As Figuras 12 e 13 mostram os resultados de eficiência de remoção de íons fluoreto em amostra sintética com o aumento da concentração inicial, assim como a respectiva acumulação de adsorbato no adsorvente ( $q_e$ ) para os adsorventes Fe-Al-La e Fe-Al-La/AA, respectivamente.

Verifica-se que, para o adsorvente Fe-Al-La (Figura 12) há uma redução da eficiência de 93,8% (concentração inicial de fluoretos de  $5 \text{ mg L}^{-1}$ ) para 46,1% (concentração inicial de fluoretos de  $80 \text{ mg L}^{-1}$ ) com o aumento da saturação de adsorbato na solução. Para o adsorvente Fe-Al-La/AA (Figura 13) observa-se uma redução de 46,5% para 30,8 % com o aumento da saturação de adsorbato na solução. O contrário é aplicado para a acumulação de fluoretos (ou capacidade de adsorção  $q_e$  - em  $\text{mg F}^- \cdot \text{g}^{-1}$  de adsorvente), pois há um incremento na acumulação com o aumento da concentração inicial, e isso é observado para ambos os adsorventes estudados. Assim, as forças desequilibradas e o grau de afinidade entre o adsorvente e os íons  $\text{F}^-$  fazem com que o adsorbato seja atraído para o adsorvente, e a energia livre da superfície é reduzida, até o equilíbrio ser alcançado (BONILLA-PETRICIOLET, A.; MENDOZA-CASTILLO, D. I.; REYNEL-ÁVILA; SOMAVILLA, 2020).

A Tabela 2 mostra um resumo da capacidade máxima de adsorção obtida para cada um dos adsorventes, bem como as condições experimentais para atingir tais valores, e os modelos de isoterma e cinéticos que melhor representaram os dados experimentais em cada caso. A capacidade máxima de adsorção obtida para o material Fe-Al-La foi de aproximadamente 3,4



vezes o valor obtido para Fe-Al-La/AA. Em ambos os adsorventes, a isoterma que melhor representou os dados experimentais foi Langmuir, indicando que a adsorção na superfície de ambos os materiais ocorre de forma homogênea em monocamada.

Figura 12 – Eficiência de remoção de  $F^-$  (%) e acumulação no Fe-Al-La ( $mg \cdot g^{-1}$ ) (temperatura= 25°C; pH= 8,25; tempo de contato= 1 hora; agitação= 250 rpm; dosagem de adsorvente= 1,5  $g \cdot L^{-1}$ )

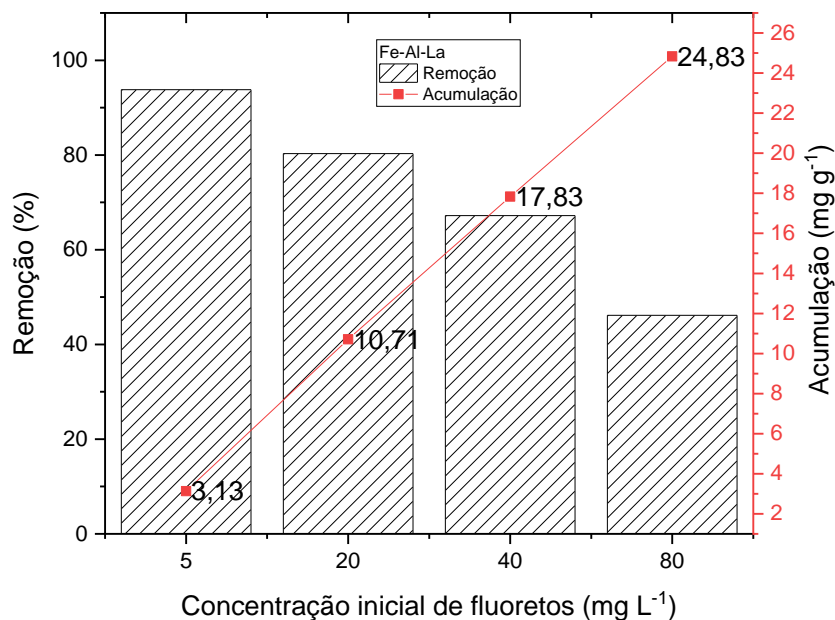


Figura 13 – Eficiência de remoção de  $F^-$  (%) e acumulação no Fe-Al-La/AA ( $mg \cdot g^{-1}$ ) (temperatura= 25°C; pH= 6,50; tempo de contato= 1 hora; agitação= 250 rpm; dosagem de adsorvente= 3,0  $g \cdot L^{-1}$ )

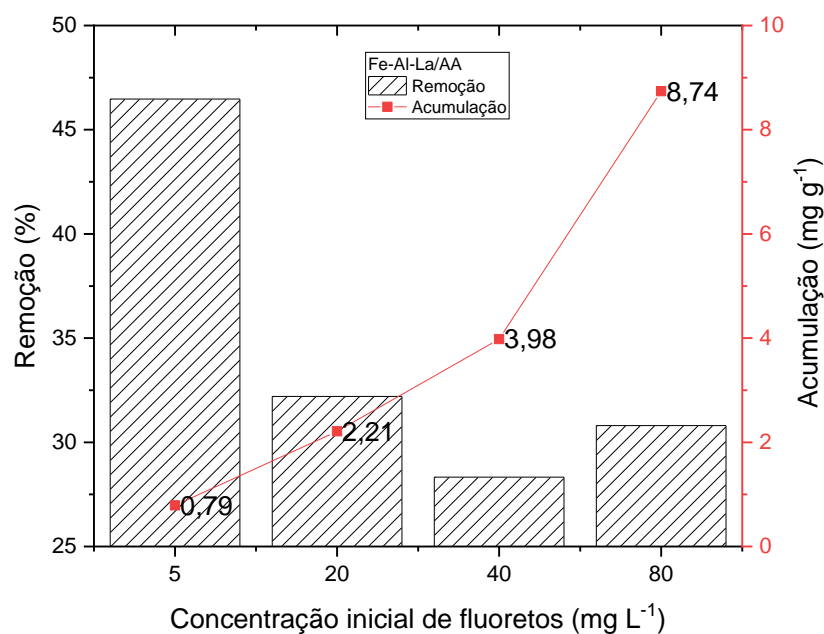


Tabela 2: Comparação entre os resultados obtidos para os diferentes adsorventes estudados neste trabalho

Adsorvente	$q_{\max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$C_0$ (mg L <sup>-1</sup> )	pH	Dosagem de adsorvente (g L <sup>-1</sup> )	Temp. (K)	Isoterma	Modelo cinético
<b>Fe-Al-La</b>	28,06	5-120	8,25	1,5	298	Langmuir	LDFM
<b>Fe-Al-La/AA</b>	8,17	5-80	6,5	3,0	298	Langmuir	Avrami

A Tabela 3 mostra a composição dos adsorventes estudados, em percentual atômico e de massa para os quatro principais elementos, O, Al, Fe e La. Constata-se que para o Fe-Al-La, a composição atômica entre Fe:Al:La ficou em 0,22:1:0,24, e, para o Fe-Al-La/AA, a composição foi de 0,09:1:0,07 para os mesmos elementos Fe:Al:La. Dessa forma, observa-se que um percentual mais elevado de Fe e La na composição do material Fe-Al-La puro conferiu capacidades de remoção de íons fluoretos muito melhores que o material suportado em alumina (Fe-Al-La/AA).

Tabela 3: Composição dos elementos para Fe-Al-La e Fe-Al-La/AA.

Elemento	Fe-Al-La		Fe-Al-La/AA	
	Massa (%)	Atômico (%)	Massa (%)	Atômico (%)
<b>O</b>	55,76	73,44	62,46	78,43
<b>Al</b>	9,25	7,22	21,35	15,90
<b>Fe</b>	4,21	1,59	3,98	1,43
<b>La</b>	11,52	1,75	7,91	1,14

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesse estudo foram sintetizados e caracterizados dois novos adsorventes compostos de ferro, alumínio e lantânio, puro e suportado, visando a remoção seletiva de íons fluoreto de águas subterrâneas, em condições de pH mais próximo das reais encontradas nos poços utilizados para abastecimento humano ( $\text{pH} > 6,0$ ).

O adsorvente trióxido hidratado de Fe-Al-La foi sintetizado pelo método de coprecipitação adaptado, e caracterizado utilizando as técnicas de BET, microscopia eletrônica de varredura com EDS, análise de difração de raios-X e FT-IR. Já o trióxido hidratado de Fe-Al-La suportado em alumina foi preparado e caracterizado utilizando as técnicas de BET, microscopia eletrônica de varredura com EDS, análise de difração de raios-X e FT-IR, bem como determinação do ponto de carga zero. Constatou-se pelos resultados obtidos na difração de raio X que ambos os materiais têm natureza amorfa, e, pelo MEV/EDS pode-se perceber que os metais Fe, Al e La estão distribuídos uniformemente na superfície dos materiais, e que para o Fe-Al-La, a composição atômica entre Fe:Al:La ficou em 0,22:1:0,24, e, para o Fe-Al-La/AA, a composição foi de 0,09:1:0,07 para os mesmos elementos. Para o Fe-Al-La, através dos resultados obtidos nos espectros de F-TIR do material após adsorção de fluoretos, foi possível inferir que a adsorção desse íon ocorre preferencialmente pela troca iônica entre os íons  $\text{OH}^-$ .

Para encontrar as condições ótimas de operação de cada adsorvente, foi realizado um Delineamento Composto Central Rotacional para dois fatores (pH e dosagem de adsorvente), com metodologia de superfície de resposta. Para o primeiro adsorvente, Fe-Al-La, os resultados mostraram que os efeitos lineares do pH e dosagem de adsorvente, assim como o efeito quadrático da dosagem de adsorvente são significantes a  $p < 0,05$ . Já para o segundo, Fe-Al-La/AA, apenas o efeito linear do pH e dosagem de adsorvente foram significantes a  $p < 0,05$ .

De acordo com a análise da superfície de resposta, o trióxido hidratado de Fe-Al-La apresentou propriedade de adsorção de fluoreto em ampla faixa de pH, de 4 a 10, com o ponto ótimo em 8,25, e a dosagem definida como a ideal para os experimentos seguintes foi de  $1,5 \text{ g L}^{-1}$ . Estas condições foram utilizadas para os ensaios de cinética e isotermas adsorção de fluoreto. Os resultados obtidos demonstraram que o Fe-Al-La apresentou uma adsorção extremamente rápida e eficiente, atingindo 89% de remoção em 5 minutos de adsorção, para uma concentração inicial de fluoreto de  $5,00 \text{ mg L}^{-1}$ , sendo obtido uma concentração residual de fluoreto de  $0,55 \text{ mg L}^{-1}$  após uma hora de adsorção. O modelo cinético LDFM foi o que

descreveu mais adequadamente a cinética de adsorção de fluoretos, apresentando valores de  $R^2 \geq 0,99$ . Os resultados dos ensaios de equilíbrio indicaram que a isoterma de Langmuir se ajustou melhor aos dados experimentais, atingindo  $q_{\max} = 28,06 \text{ mg g}^{-1}$ . Por fim, fez-se um ensaio com água subterrânea obtida em um poço de Faxinal do Soturno com concentração de  $4,31 \text{ mg L}^{-1}$  de fluoretos, utilizando as mesmas condições ideais obtidas anteriormente (pH 8,25 e dosagem de adsorvente de  $1,5 \text{ mg L}^{-1}$ ), e uma remoção média de 52% foi atingida em 1h de adsorção.

Já para o adsorvente trióxido hidratado de Fe-Al-La suportado em alumina, os resultados obtidos no DCCR para remoção percentual de fluoretos geraram boas conversões para uma faixa de pH entre 3,0 e 7,0, sendo que as condições escolhidas como ideal para os ensaios de cinética e equilíbrio foram de  $3,0 \text{ g L}^{-1}$  de adsorvente e pH 6,5. O modelo cinético que melhor descreveu os dados experimentais foi Avrami, com valores de  $R^2 \geq 0,99$ . Os resultados dos ensaios de isotermas de adsorção de fluoreto indicaram que a isoterma de Langmuir se ajustou melhor aos dados experimentais, com  $q_{\max} = 8,170 \text{ mg g}^{-1}$ . O efeito dos íons interferentes foi avaliado para o adsorvente suportado em alumina, sendo que o sulfato foi o íon que mais prejudicou a adsorção de fluoretos, reduzindo em aproximadamente 12% a quantidade de fluoreto adsorvido pelo material, demonstrando que o adsorvente é bastante seletivo para fluoretos.

Para comparação da eficiência dos adsorventes testados, foi utilizada a alumina ativada comercial granular, que é um adsorvente padrão para desfluoretação, cuja eficiência de remoção foi de 16,01% quando aplicado em solução sintética  $5 \text{ mg. L}^{-1}$  de fluoretos em pH 7,0 e massa de  $3,0 \text{ g.L}^{-1}$  de adsorvente. Nesse mesmo pH, o adsorvente Fe-Al-La suportado em alumina apresentou remoção percentual de 42,08%, e o Fe-Al-La atingiu um percentual de 92,46% de remoção de fluoretos, apresentando um residual de  $0,386 \text{ mg. L}^{-1}$  de fluoretos, abaixo do limite máximo exigido pela legislação de águas para consumo humano.

Conclui-se, então, que o objetivo do presente estudo, que foi a síntese e caracterização de adsorventes compostos de ferro, alumínio e lantânio, puro e suportado, para remoção seletiva de íons fluoreto de águas subterrâneas em condições de pH mais próximo das reais (pH>6,0) foi atingido. Dentre os materiais estudados, o adsorvente trióxido hidratado de Fe-Al-La quando puro apresentou uma capacidade de adsorção bem maior que quando suportado em alumina ativada, demonstrando alto potencial para ser utilizado na remoção de fluoretos de águas subterrâneas, inclusive na remoção deste íon em de amostras reais de águas subterrâneas, a um pH de 8,25.

Para trabalhos futuros, recomenda-se utilizar concentrações mais elevadas de Fe-Al-La em alumina com intuito de aumentar a eficiência de adsorção de fluoretos no material

suportado. Recomenda-se também analisar o potencial de reutilização dos adsorventes utilizados, bem como executar testes em processo contínuo para posterior aumento de escala do processo. É importante, por fim, considerar uma avaliação econômica da utilização deste material adsorvente para remoção de íons fluoreto em águas subterrâneas.

## 6 REFERÊNCIAS

ALVES, O. L. **Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier: Feliz Combinação de Velhos Conhecimentos de Óptica, Matemática e Informática**. 2002. (Desenvolvimento de material didático ou instrucional - Introdução da espectroscopia FTIR).

APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 22 ed. Washington: American Public Health Association. 1496 p., 2012.

AYOOB, S.; GUPTA, A. K. Fluoride in Drinking Water: A Review on the Status and Stress Effects. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 36, n. 6, p. 433–487, dez. 2006.

AZARI, A. et al. Iron–silver oxide nanoadsorbent synthesized by co-precipitation process for fluoride removal from aqueous solution and its adsorption mechanism. **RSC Adv.**, v. 5, n. 106, p. 87377–87391, 2015.

BARBOSA, Priscila dos Reis Martins. **Aplicação de óxidos de ferro peletizados como adsorvente para a remoção de arsênio dissolvido em água**. 2013. 89 p. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

BHATNAGAR, A.; KUMAR, E.; SILLANPÄÄ, M. Fluoride removal from water by adsorption—A review, **Chem. Eng. J.**, v. 171, p. 811-840, 2011.

BHAUMIK, R.; MONDAL, N. K. Optimizing adsorption of fluoride from water by modified banana peel dust using response surface modelling approach. **Applied Water Science**, 2014.

BISWAS, K.; BANDHOYAPADHYAY, D.; GHOSH, U. Adsorption kinetics of fluoride on iron (III)-zirconium (IV) hybrid oxide. **Adsorption**, v. 13, p. 83-94, 2007a. Disponível em: <<https://link-springer-com.ez47.periodicos.capes.gov.br/content/pdf/10.1007%2Fs10450-007-9000-1.pdf>>. Acesso em: 15 jun. 2019. DOI: 10.1007/s10450-007-9000-1

BISWAS, K.; SAHA, S.K.; GHOSH, U.C. Adsorption of fluoride from aqueous solution by a synthetic iron (III)-aluminum (III) mixed oxide. **Ind. Eng. Chem.** V. 46, p. 5346–5356, 2007b. Disponível em: <<https://pubs-acsc-org.ez47.periodicos.capes.gov.br/doi/pdf/10.1021/ie061401b>>. Acesso em: 07 jun. 2019. DOI: 10.1021/ie061401b

BONILLA-PETRICIOLET, A.; MENDOZA-CASTILLO, D. I.; REYNEL-ÁVILA, H. E. Adsorption Processes for Water Treatment and Purification. Aguas calientes, México: **Springer Nature**, 2017.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Anexo XX da Portaria de consolidação n° 5**. Brasília, DF, 2017.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria GM/MS 888, de 4 de maio de 2021**. Brasília, DF, 2021.

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.

CAI, H. et al. Enhanced removal of fluoride by tea waste supported hydrous aluminum oxide nanoparticles: Anionic polyacrylamide mediated aluminum 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 15 jun. 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 bio sorbent. **Applied Surface Science**, v. 328, p. 34–44, 2015b. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433214026634>>. Acesso em 15 jun. 2019. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.11.164.

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 15 mai. 2019. DOI: 10.1016/j.jcis.2017.09.038.

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 15 mai. 2019. DOI: 10.1016/j.watres.2013.02.057.

CHATZOPOULOS, D., VARMA, A., IRVINE, R. L. Activated Carbon Adsorption and Desorption of Toluene in the Aqueous Phase. **AIChE Journal**, v. 39, p. 2027–2041, 1993.

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.

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 07 jun. 2019. DOI: 10.1016/j.jiec.2015.02.021.

CORNELL, R.M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses**. VCH, Weinheim. 1998.

CRINI, G.; BADOT, P.-M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. **Progress in Polymer Science**, v. 33, n. 4, p. 399–447, abr. 2008.

DAIFULLAH, A.; YAKOUT, S.; ELREEFY, S. Adsorption of fluoride in aqueous solutions using KMnO<sub>4</sub>-modified activated carbon derived from steam pyrolysis of rice straw. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, n. 1–2, p. 633–643, 17 ago. 2007.

DEHGHANI, M. H. et al. Adsorptive removal of fluoride from aqueous solution using single- and multi-walled carbon nanotubes. **Journal of Molecular Liquids**, v. 216, 2016.

DENG, J. et al. Mn–Ce oxide as a high-capacity adsorbent for fluoride removal from water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, p. 1360–1366, 2011. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389410016043>>. Acesso em: 08 mai. 2018. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.12.024

DENIGÉS, G. Flúor e fluoretos. **Revista de Chimica pura e applicada.**, p. 163–173, 1917.

DEOLIN, Mara Helen da Silva et al. Obtenção do Ponto de Carga Zero de Materiais Adsorventes. In: VIII ENCONTRO INTERNACIONAL DE PRODUÇÃO CIENTÍFICA, 2013, [S.l.]. **Anais do VIII Encontro Internacional de Produção Científica**, 2013. p. 1-4.

DOTTO, G. L. VIEIRA, M. L. G., GONÇALVES, J. O., PINTO L. A. A. Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica. **Química Nova**, v. 34, n.º. 7, p. 1193-1199, 2011. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/PH7w7vFjc7K4nsjhntzfxzq/?lang=pt&format=pdf>. Acesso em: 13 ago. 2022.

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 06 mai. 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 06 mai. 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.

FALLAHZADEH, R. A. et al. Spatial variation and probabilistic risk assessment of exposure to fluoride in drinking water. **Food and Chemical Toxicology**, v. 113, p. 314–321, mar. 2018.

FEBRIANTO J. *et al.* Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 616–645, 2009.

FERRARO, J. R.; BASILE, L. J. (eds.) **Fourier Transform Infrared Spectroscopy**, Vol. IIV, Academic Press, London, 1982.

FLORES, R.G. **Catalisadores e adsorventes a partir da drenagem ácida de mina de carvão e aplicação ao tratamento de efluentes líquidos**. 2012. Tese (Doutorado, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 2012.



FRAGA, C.G. **Origem do Fluoreto em Águas Subterrâneas dos Sistemas Aquíferos Botucatu e Serra Geral da Bacia do Paraná**. 1992. 178p. Tese (Doutorado, Instituto de Geociências), Universidade de São Paulo, 1992.

FRAZÃO, P.; PERES, M. A.; CURY, J. A. Qualidade da água para consumo humano e concentração de fluoreto. **Rev Saúde Pública**, v. 45, n. 5, 2011.

FREUNDLICH, H. M. Over the Adsorption in Solution. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 57, p. 385-470, 1906.

FUNASA. Manual de fluoretação da água para consumo humano. **Manual de fluoretação da água para consumo humano**, v. 1, p. 73, 2012.

GASPAROTTO, J. M., ROTH, D., PERILLI, A. L. O., FRANCO, D. S. P, CARISSIMI, E., FOLETTO, E. L., JAHN, S. L., DOTTO, G. L. A novel Fe-Al-La trioxide composite: Synthesis, characterization, and application for fluoride ions removal from the water supply. *J Environ Chem Eng* 9:2213-3437, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106350>

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 17 jun. 2019. DOI: 10.1039/c3ta13526h.

GEANKOPLIS, C.J. **Procesos de transporte y operaciones unitarias**. Ciudad Del México. Compañía editorial continental (1998).

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 17 jun. 2019. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.04.095.

GILES, C.H.; MACEWANS, T.H.; NAKHWA, N.; SMITH, D. **Studies in Adsorption**. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *Journal of the Chemical Society*. P. 3963, 1960.

GOLDSTEIN, J; NEWBURY D.E. **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis**- A text for biologist, Materials Scientist and Geologists., Plenum Press, New York, 2nd ed., 1992.

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.

HABUDA-STANIĆ, M.; RAVANČIĆ, M.; FLANAGAN, A. A Review on Adsorption of Fluoride from **Aqueous Solution**. **Materials**, v. 7, n. 9, p. 6317–6366, 5 set. 2014.

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.

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 06 mai. 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 06 mai. 2019. DOI: 10.1205/095758298529326.

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 17 jun. 2019. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2018.03.094.

HU, Y. et al. Enhanced fluoride removal from water by rare earth (La and Ce) modified alumina: Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and mechanism. **Science of The Total Environment**, v. 688, 20 de outubro de 2019, p. 184-198. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0048969719327469>>. Acesso em: 22 de agosto de 2022. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.06.175

HUNTER, R. J. **Zeta Potential in Colloid Science, Principles and Applications**. 3ª edição, capítulo 6, Academic Press, 369 p, 1988.

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 22 mai. 2019.

KLUG, H. P; ALEXANDER L. E. **X-Ray Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials**, John Wiley & Sons Inc. (1974).

KUANG, L; LIU, Y; FU, D.; ZHAO, Y. FeOOH-Graphene Oxide nanocomposites for fluoride removal from water: acetate mediated nano FeOOH growth and adsorption mechanism. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 490, p. 259–269, 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979716309481?via%3Dihub>>. Acesso em : 10 jun 2019. DOI: 10.1016/j.jcis.2016.11.071

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 21 jun. 2019. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2018.11.064.

LAGERGREN, StenYngve. **Zur Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe**. 1: Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar. Vol. 24, No. 4, p. 1-39, 1898.

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 06 mai. 2019. DOI: 10.1021/ja02242a004.

LEOFANTI, G. et al. Catalyst characterization: characterization techniques, **Catalysis Today**, v. 34, p. 307-327, 1997.

LEYVA-RAMOS, R.; OCAMPO-PEREZ, R.; MENDOZA-BARRON, J. External mass transfer and hindered diffusion of organic compounds in the adsorption on activated carbon cloth. **Chemical Engineering Journal**, v.183, p. 141-151, 2012.

LI, L. et al. Fluoride removal from liquid phase by Fe-Al-La trimetal hydroxides adsorbent prepared by iron and aluminum leaching from red mud. **Journal of Molecular Liquids**, v. 237, p. 164–172, 2017. Disponível em <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732217308899>>. Acesso em 07 jun. 2019. DOI: 10.1016/j.molliq.2017.04.097

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 17 jun. 2019. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.02.112.

LIANG, S.; GUO, X.; FENG, N.; TIAN, Q. Isotherms, kinetics and thermodynamic studies of adsorption of Cu<sup>2+</sup> from aqueous solutions by Mg<sup>2+</sup>/K<sup>+</sup> type orange peel adsorbents. **Journal of Hazardous Materials**. V. 174, p. 756–762, 2010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304389409015775>; Acesso em: 13 ago. 2022.

LIU, L. et al. One-step synthesis of magnetic iron–aluminum oxide/graphene oxide nanoparticles as a selective adsorbent for fluoride removal from aqueous solution. **RSC Advances**, v. 6, p. 10783-10791, 2016. Disponível em :<<http://www.rsc.org/advances>>. Acesso em 10 jun. 2019. DOI: 10.1039/c5ra23676b

LOBO, E. A.; BEN DA COSTA, A.; KIRST, A. Qualidade das Águas Subterrâneas, em Relação à Concentração de Íons Fluoretos, na Região Vale do Rio Pardo e Rio Taquari, RS, Brasil. In: 1ST JOINT WORLD CONGRESS ON GROUNDWATER, 2000.

LUZ A. D. Aplicação de coluna de adsorção em leito fixo para a remoção de compostos BTX multicomponentes presentes em efluentes petroquímicos. Florianópolis-SC: Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; 2012,

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 17 jun. 2019. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.04.191.

MATOS H. M. S. Síntese de nanopartículas de óxido de ferro funcionalizadas para remoção de Pb<sup>2+</sup>. 2016. 109p. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química), Universidade Federal de Goiânia, Goiás, 2016.

MOHAPATRA, M. et al. Mg-doped nano ferrihydrite—A new adsorbent for fluoride removal from aqueous solutions. **Appl. Surf. Sci.**, v. 258, p. 4228–4236, 2012.

MOHAPATRA, M. et al. Review of fluoride removal from drinking water. **Journal of Environmental Management**, v. 91, n. 1, p. 67–77, 2009.

MONDAL, N. K. B., RIA BAUR, TANMOY DAS, BISWAJIT ROY, PALAS DATTA, JAYANTA KUMAR. Studies on Defluoridation of Water by Tea Ash: An Unconventional Biosorbent. **Chem Sci Trans.**, v. 1, n. 2, p. 239-256, 2012.

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.

MOREIRA, R.F.P.M.; MADEIRA, V.S.; JOSÉ, H.J. et al. Compósito granular para remoção de contaminantes em águas e processos para a produção dos mesmos. Patente Depósito, 2004.

NANNI, A. S. **O flúor em águas do Sistema Aquífero Serra Geral no Rio Grande do Sul: origem e condicionamento geológico**. 2008. 127p. Tese (Programa de Pós-graduação em Geociências). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

NARDIN, B. M. **Estudo comparativo de diferentes metodologias analíticas para a determinação de fluoreto**. 2016. 29p. Monografia (Departamento de Química da Faculdade de Ciências), Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2016.

NASCIMENTO, R. F. DO et al. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: [s.n.]. 2014.

NOLL, K. E., GOUNARIS, V., and HOU, W. **Adsorption technology for air and water pollution control**, Lewis Publishers, Chelsea, MI, (1992).

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 12 jun. 2019. DOI: 10.1016/j.cej.2014.03.009.

OLIVEIRA, Robson Alves. **Processos adsortivos aplicados à desfluoretação de água subterrânea para abastecimento humano**. 2019. 231p. Tese (Programa de Pós-graduação Engenharia Civil). Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2019.

PANAGOULIAS, T. I.; DA SILVA FILHO, E. V. Estudo hidrogeoquímico do flúor nas águas subterrâneas das bacias dos rios Casseribú, Macacú e São João, Estado do Rio de Janeiro. x, Cadernos nº19, São Paulo, 2006. **Geologia Médica**, p. nº 19, 2006.

PARK, I., KNAEBEL, K. S., Adsorption Breakthrough Behavior: Unusual Effects and Possible Causes. **AIChE Journal**, Vol. 38, p. 660, 1992.

PATEL, S.C. et al. Fluoride contamination of groundwater in parts of eastern India and a preliminary experimental study of fluoride adsorption by natural hematite 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 12 jun. 2019. DOI: 10.1007/s12665-014-3112-1.

PFAFF J.D. 1999. **Determination of inorganic anions by ion chromatography**. United States Environmental Protection Agency. EPA Method 300.0, Revision 2.2.

POURSABERI, T.; HASSANISADI, M.; TORKESTANI, K.; ZARE, M. Development of zirconium (IV)-metalloporphyrin grafted Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for efficient fluoride removal. *Chemical Engineering Journal*, v. 189–190, p. 117–125, 2012. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894712002537>>. Acesso em 08 mai 2018. DOI:10.1016/j.cej.2012.02.03

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 07 jun. 2019. DOI: 10.1631/jzus.A0820524.

RHEINGANS, R.; DREIBELBIS, R.; FREEMAN, M. C. Beyond the Millennium Development Goals: public health challenges in water and sanitation. *Glob Public Health*, v. 1, n. 1, p. 31-48, 2006.

RIO GRANDE DO SUL. Secretaria Estadual de Saúde. **Portaria n° 10**. Porto Alegre, RS, Brasil, 1999.

ROSS, A. **Espacialização das concentrações de flúor das águas subterrâneas do aquífero Serra Geral do município de Londrina-PR**. 2013. 70p. Monografia (Bacharelado em Geografia). Universidade Estadual de Londrina, Londrina, Paraná, 2013.

RUTHVEN, D.M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**. New York: John Wiley & Sons, 1984. 433 p.

SABIO, E., GONZÁLEZ, E., GONZÁLEZ, J. F, GONZÁLEZGARCÍA, C. M., RAMIRO, A., GANAN, J. Thermal regeneration of activated carbon saturated with p-nitrophenol. *Carbon*, Vol. 42, p. 2285–2293, 2004.

SHAHALAM, A. B. et al. Competitive Adsorption Phenomena of Petrochemicals – Benzene, Toluene, and Xylene in Hexane in Fixed-Beds of Sands. *Water, Air, & Soil Pollution*, Vol. 95, p. 221-235, 1997.

SILVA NETO et al. Adsorção em coluna de leito fixo aplicada para a pré-concentração de cádmio em amostras de água. *Scientia Plena*, v. 14, n. 6, p. 1-10, 2018.

SILVA, S. D. J. L. *et al.* Ocorrências anômalas de flúor em águas subterrâneas do Sistema Aquífero Guarani no Estado do Rio Grande do Sul. In: V SEMINÁRIO LATINO-AMERICANO E I IBERO AMERICANO DE GEOGRAFIA FÍSICA. Santa Maria - Rio Grande do Sul, 2008.

SILVA, J. L. S. DA et al. Novas Hipóteses Sobre a Origem Do Flúor No Sistema Aquífero Guarani Na Depressão Central Gaúcha, Brasil. In: XII CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, p. 1–21, 2002.

SINGH, J.; SINGH, P.; SINGH, A. Fluoride Ions Vs Removal Technologies: A Study. **Arabian Journal of Chemistry**, p.1-10, jul. 2014.

SOMAVILLA, Ezequiel Andrei. **Íons fluoreto em águas subterrâneas: monitoramento e remoção por eletrocoagulação-flotação e adsorção com resíduos de tabaco**. 2020. 203 p. Dissertação (Programa de Pós-graduação Engenharia Civil). Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2020.

SURIYARAJ, S. P.; SELVAKUMAR, R. Advances in nanomaterial-based approaches for enhanced fluoride and nitrate removal from contaminated water. **RSC Adv.**, v. 6, n. 13, p. 10565–10583, 2016.

SUZUKI, M. **Adsorption Engineering**. Chemical engineering monographs, vol. 25. Japan: Kodansha, 1990.

TANG, D.; ZHANG, G. Efficient removal of fluoride by hierarchical Ce – Fe bimetal oxides adsorbent: Thermodynamics, kinetics and mechanism. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 721–729, 2016.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B; GOMES. A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 808-818, 2001.

THATHSARA et al. A novel Fe-La-Ce tri-metallic composite for the removal of fluoride ions from aqueous media. **Journal of Environmental Management**, v. 207, p.387-395, 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479717311167?via%3Dihub>> Acesso em: 07 jun. 2019. DOI: 10.1016/j.jenvman.2017.11.041 0301-4797.

THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure Applied Chemistry**, v. 87, p. 1051-1069, 2015.

TIEN, C., **Adsorption Calculations and Modeling**, Butterworths, Boston, 1994.

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.

TUCCI, C. E. M.; HESPANHOL, I.; CORDEIRO NETTO, O. D. M. **Gestão da Água no Brasil**. Ed. CNPq/IBICT/UNESCO. Brasília, DF, Brasil: 2001. 156p. ISBN 85-87853-26-0.

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.

WANG, J. et al. Simultaneous and efficient removal of fluoride and phosphate by Fe-La composite: Adsorption kinetics and mechanism. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 753, p. 422-432, 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925838818314804>>. Acesso em 07 jun. 2019. DOI 10.1016/j.jallcom.2018.04.177.

WANG, J. et al. Synthesis and characterization of Mg-Fe-La trimetal composite as an adsorbent for fluoride removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 264, p. 506–513, 2015. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894714015988?via%3Dihub>> Acesso em: 07 jun. 2019. DOI: 10.1016/j.cej.2014.11.130

WEBER, JR., W. J., SMITH, E.H. Simulation and design models for adsorption processes. **Environ. Sci. Technol**, v. 21, p. 1040-1050, 1987.

WEBER, W. J., and LIU, K. Determination of mass transport parameters for fixed bed adsorbers. **Chemical Engineering Communications**, Vol. 6, p. 49-60, 1980.

WEBER, W. J.; SMITH, E. H. Activated Carbon: The State of the Art. *Environmental Science*, v. 29, p. 455-492, 1986.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Guidelines for Drinking-water Quality**. WHO Press, 2011. Disponível em: <[http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/44584/1/9789241548151\\_eng.pdf](http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/44584/1/9789241548151_eng.pdf)> Acesso em 15 de maio de 2018.

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 12 jun. 2019. DOI: 10.1016/j.powtec.2011.02.013.

WU, X. et al. Fluoride adsorption on an Fe–Al–Ce trimetal hydrous oxide: Characterization of adsorption sites and adsorbed fluorine complex Species. **Chemical Engineering Journal**, v. 223, p. 364–370, 2013. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894713003513?via%3Dihub>>. Acesso em 21 jun. 2019. DOI: 10.1016/j.cej.2013.03.027.

XIANG 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: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894714004185?via%3Dihub>> Acesso em: 07 jun. 2019. DOI: 10.1016/j.cej.2014.03.118

YANG, M.; WU, X; ZHANG, Y.; DOU, X. **Composite metal oxide adsorbent for fluoride removal**. Patent: US 2009/0270253, Oct. 29, 2009.

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 22 jun. 2019. DOI: 10.2298/CICEQ130830001Z.

ZAO, B. et. Al. Granulation of Fe–Al–Ce trimetal hydroxide as a fluoride adsorbent using the extrusion method. *Chemical Engineering Journal*, v. 185– 186, p. 211–218, 2012. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894712001088>> Acesso em 08 mai 2018. DOI: 10.1016/j.cej.2012.02.039

ZHANG, J. *et al.* Fluoride removal by Al, Ti, and Fe hydroxides and coexisting ion effect. **J Environ Sci (China)**, v. 57, p. 190-195, Jul 2017.

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 fluoride removal from water by non-thermal plasma modified CeO<sub>2</sub>/Mg-Fe layered double hydroxides, **Applied Clay Science**, v. 72, p. 117-123, 2013. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131712003067?via%3Dihub>>. Acesso em 08 Jun 2019. DOI: 10.1016/j.clay.2012.12.003

ZHANG, T. et. al Synthesis of LieAl layered double hydroxides (LDHs) for efficient fluoride removal, **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 51, p. 11490-11498, 2012. Disponível em: <<https://pubs-acsc-org.ez47.periodicos.capes.gov.br/doi/pdf/10.1021/ie300863x>>. Acesso em 08 jun. 2019. DOI: 10.1021/ie300863x.

ZHAO, B. et al. Granulation of Fe-Al-Ce trimetal hydroxide as a fluoride adsorbent using the extrusion method, **Chemical Engineering Journal**, v 185–186, p. 211–218, 2012. Disponível em: < <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894712001088>> Acesso em: 07 jun. 2019. DOI: 10.1016/j.cej.2012.01.085

ZHAO, X. et al. Removal of fluoride from aqueous media by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Al (OH)<sub>3</sub> magnetic nanoparticles. **Journal of Hazardous Materials**, v. 173, p. 102–109, 2010. Disponível em: < <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S030438940901334X>> Acesso em: 15 jun. 2019. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.08.054

ZHOU Q, XING A, ZHAO K. Simultaneous determination of nickel, cobalt and mercury ions in water samples by solid phase extraction using multiwalled carbon nanotubes as adsorbent after chelating with sodium diethyldithiocarbamate prior to high performance liquid chromatography. **Journal of Chromatography**, v. A p. 1360:76-81, DOI: 10.1016/j.chroma.2014.07.084

ZHOU, J. Highly selective and efficient removal of fluoride from ground water by layered Al-Zr-La Tri-metal hydroxide. **Applied Surface Science**, v. 435, p. 920–927, 2018. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433217333809?via%3Dihub>>. Acesso em 10 jun. 2019. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.11.108

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 17 jun. 2019. DOI: 10.1016/j.cej.2015.03.011.

ZHU, J. et al. Fluoride removal from aqueous solution by Al (III)-Zn (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 17 jun. 2019. DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.09.012.

ZHU, L, et al. The simple synthesis of metal organic frameworks with high fluoride adsorption performance from water. **Journal of Solid-State Chemistry**, v. 307, março 2022. Disponível em:



<<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022459621009117?via%3Dihub>>.  
Acesso em 22 de agosto de 2022. DOI: 10.1016/j.jssc.2021.122866.

## **APÊNDICE A – Processo de síntese do trióxido hidratado de Fe-Al-La e Fe-Al-La suportado em alumina**

Segue abaixo o detalhamento do processo de síntese pela técnica de co-precipitação, adaptado de Yang, Zhang e Dou (2009). Tal descrição é referente à síntese do material de n° 2 da Tabela 1. A diferença entre o material n° 1 e o n° 2 utilizados está somente na etapa G, que não foi executada para o material n° 1.

A) Solução A: 12,7g de sulfato férrico heptahidratado, 62,4g de sulfato de alumínio anidro, 19,7g de Nitrato Hexahidratado de Lantânio, e 500mL de água. Misturar em um béquer de 1000mL com agitação durante aproximadamente 30 minutos, até a completa dissolução dos sais.

B) Solução B: 100mL de NaOH 6M

C) Agitando a solução A com pelo menos 200rpm, acrescentar lentamente a solução B até atingir um pH entre 8,5 e 9,0.

D) Colocar o sistema em repouso por 7 horas a temperatura ambiente.

E) Manter o precipitado em repouso por mais 24 horas até decantar. Após, descartar o sobrenadante, e centrifugar o precipitado, descartando novamente o sobrenadante. Lavar o sólido com 700mL de água e agitar por uma hora com agitador magnético. Repetir os passos D e E até que o pH da solução fique menor que 8,0.

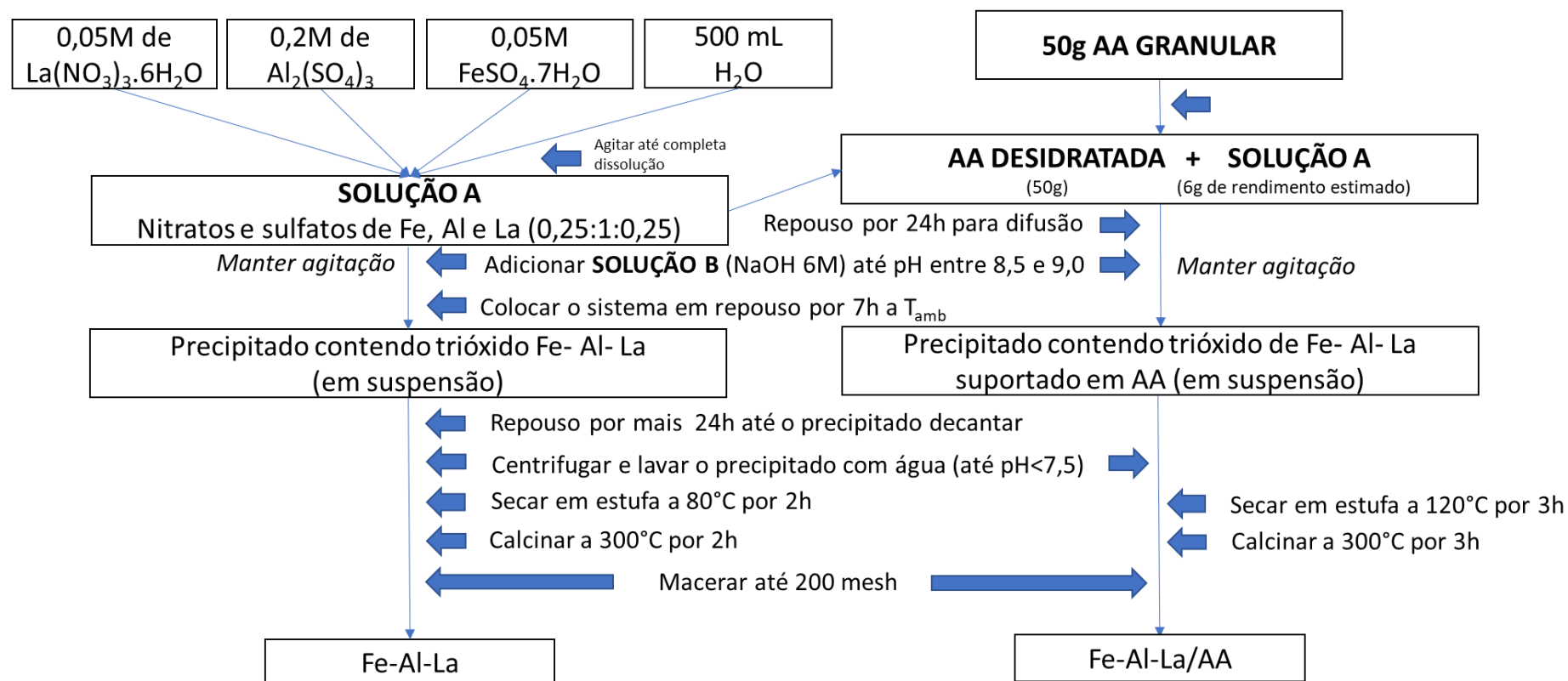
F) Secar em estufa a 80°C o sólido precipitado e, após,

G) Calcinar a 300°C por duas horas, com taxa de aquecimento de 5 minutos.

H) Macerar até 200 mesh, pesar e guardar.

O trióxido hidratado de Fe-Al-Ce foi sintetizado seguindo a mesma metodologia acima, variando apenas a composição da Solução A (etapa A). A razão molar utilizada Fe:Al:Ce foi de 0,1:0,4:0,1, e foi utilizado Nitrato Hexahidratado de Cério no lugar do Nitrato Hexahidratado de Lantânio utilizado no primeiro adsorvente. Da mesma forma que para o trióxido hidratado de Fe-Al-La, a diferença entre o material n° 3 e 4, está apenas na etapa de calcinação (etapa G), não executada para a síntese do primeiro.

Figura 14 - Diagrama de preparo dos materiais trióxido hidratado de Fe-Al-La e Fe-Al-La suportado em alumina pela técnica de co-precipitação adaptada.



Fonte: Autor.

## APÊNDICE B – Artigo 1 - *Supplementary material*

### S1. *Batch adsorption equations*

The adsorption capacity at any time ( $q_t$ ,  $\text{mg g}^{-1}$ ), adsorption capacity at the equilibrium ( $q_e$ ,  $\text{mg g}^{-1}$ ), and removal percentage ( $R$ , %) are presented by the Equations 1 to 3:

$$q_t = (C_0 - C_t) \cdot \frac{V}{m} \quad (1)$$

$$q_e = (C_0 - C_e) \cdot \frac{V}{m} \quad (2)$$

$$R = \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) 100\% \quad (3)$$

where,  $C_0$  is the initial fluoride concentration ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $C_e$  is the fluoride concentration at the equilibrium ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $m$  is the adsorbent mass (g), and  $V$  is the solution volume (L).

### S2. *Isotherm models*

The Langmuir model (Eq. 4), Freundlich model (Eq. 5), Dubinin–Radushkevich model (Eq. 6) are represented as follows:

$$q_e = q_L \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

$$q_e = q_{\text{mDR}} \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad (6)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left( \frac{C_s}{C_e} \right) \quad (6.a)$$

where,  $q_L$  is the maximum adsorption capacity of Langmuir model ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $K_L$  is the Langmuir constant ( $\text{L mg}^{-1}$ );  $K_F$  ( $(\text{mg g}^{-1}) (\text{mg L}^{-1})^{-1/n}$ ) is the Freundlich constant;  $1/n$  is the heterogeneity factor (dimensionless);  $\beta$  is the Dubinin–Radushkevich constant ( $\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$ );  $\varepsilon$  is the Polanyi potential;  $R$  is the universal gas constant ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ );  $C_s$  is the fluoride solubility.

### S.3. Statistical evaluation

The determination coefficient ( $R^2$ ) (Eq. 7), adjusted determination coefficient ( $R^2_{adj}$ ) (Eq. 8), average relative error (ARE) (Eq. 9), and mean square error (MSR) (Eq. 10) are given by the following Equations:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_{exp} - y_{pred})^2}{\sum_{i=1}^n (y_{exp} - \bar{y}_{exp})^2} \quad (7)$$

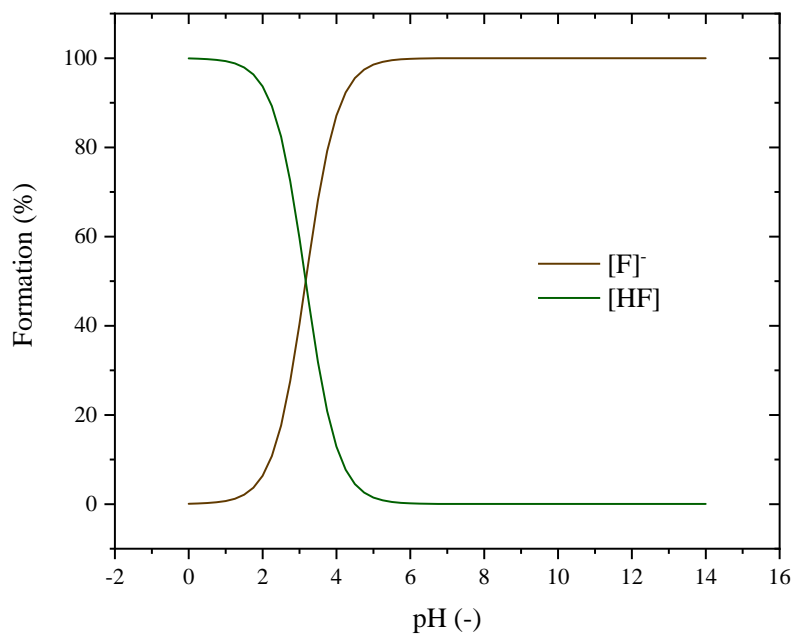
$$R^2_{adj} = 1 - (1 - R^2) \frac{(n-1)}{(n-p-1)} \quad (8)$$

$$ARE = \frac{100\%}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{y_{exp} - y_{pred}}{y_{exp}} \right| \quad (9)$$

$$MSR = \frac{1}{n-p} \sum_{i=1}^n (y_{exp} - y_{pred})^2 \quad (10)$$

where,  $y_{exp}$  is the experimental data,  $y_{pred}$  is the predicted value,  $n$  is the number of experimental values, and  $p$  is the number of parameters according to the model.

### S4. Speciation diagram



### S5. Sudo model

The surface diffusion ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ) and the adsorption capacity ( $\text{mg g}^{-1}$ ) can be related through the Sudo model, according to Equation 11:

$$D_s = D_{s0} \exp(\alpha q_e) \quad (11)$$

where,  $D_{s0}$  is the surface diffusivity at zero adsorption capacity ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ), and  $\alpha$  is the constant factor ( $\text{g mg}^{-1}$ ).

## **APÊNDICE C - Artigo 2 - Supplementary material**

### *S1. Equipment's and methodologies for adsorbent characterization*

The structural investigation of the adsorbent was examined by X-ray diffraction (XRD), using a Rigaku Miniflex® model 300 diffractometer, being operated with Cu-K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ), 30 kV, 10 mA, step size of  $0.03^\circ$  and a count time of 0.5s per step. ASAP 2020 (Micromeritics) apparatus was used to determine pore properties. The point of zero charge (pHpzc) was determined adding 20 mg of the adsorbent in 20 mL of  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  NaCl solutions under twelve different initial pH conditions (1.0 to 12.0), which were adjusted with solutions of HCl or NaOH  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ . After 24 h under stirring at 100 rpm and  $25^\circ\text{C}$ , the solutions were centrifuged for 5 min, to separate the solid from liquid phase. Then, the final pH values of the liquid fractions were measured (Netto et al., 2019). The morphology and chemical analysis of the sample was obtained by scanning electron microscopy (SEM) (Tescan, VEGA-3G), coupled to an auxiliary energy-dispersive X-ray spectrometer (EDS) with a secondary electron detector (SE). Samples were covered with gold (sputtering metallization process using a current of 20A for the 90s). The chemical structure of the adsorbent surface was examined by Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), using an IR-Prestige-21 (Shimadzu) spectrometer.

### *S2. Adsorption assays and analytical technical*

The equipment used for ion chromatography was a 930 Compact IC Flex from Metrohm (Switzerland), with conductivity detector, chemical suppression, and CO $_2$  suppression. Column and precolumn used to separate the compounds were Metrosep A supp 5-150/4.0 ion exchange column and Metrosep A supp 5 Guard precolumn, respectively, both with quaternary ammonium groups supported on polyvinyl alcohol in micrograms per liter accuracy ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ).

Anion standards were prepared from a SpecSol 1000 mg L<sup>-1</sup> multi-anion solution. Samples were filtered with nylon syringe filters, with 13 mm of diameter and 0.45 µm of pore diameter. The water used was an ultrapure type, with resistance greater than 18 MΩ.cm at 25 °C and total organic carbon less than 10 µg L<sup>-1</sup>. The adsorption capacity at the  $t$  time, at the equilibrium, and the removal percentage, were computed according to the batch adsorption equations. The adsorption capacity at any time ( $q_t$ , mg g<sup>-1</sup>), adsorption capacity at the equilibrium ( $q_e$ , mg g<sup>-1</sup>), and removal percentage (R, %) are presented by the Equations 1 to 3:

$$q_t = (C_0 - C_t) \cdot \frac{V}{m} \quad (1)$$

$$q_e = (C_0 - C_e) \cdot \frac{V}{m} \quad (2)$$

$$R = \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) 100\% \quad (3)$$

where,  $C_0$  is the initial fluoride concentration (mg L<sup>-1</sup>),  $C_e$  is the fluoride concentration at the equilibrium (mg L<sup>-1</sup>),  $m$  is the adsorbent mass (g), and  $V$  is the solution volume (L).

### S3. Isotherm models

The Langmuir model (Eq. 4), Freundlich model (Eq. 5), Sips (Eq. 6), Redlich-Petterson (Eq. 7). are represented as follows:

$$q_e = q_L \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

$$q_e = \frac{q_{mS} (K_S C_e)^{nS}}{1 + (K_S C_e)^{nS}} \quad (6)$$

$$q_e = \frac{k_{RP} C_e}{1 + a_{RP} C_e^{nRP}} \quad (7)$$



where,  $q_L$  is the maximum adsorption capacity of Langmuir model ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $K_L$  is the Langmuir constant ( $\text{L mg}^{-1}$ );  $K_F$  ( $(\text{mg g}^{-1}) (\text{mg L}^{-1})^{-1/n}$ ) is the Freundlich constant;  $1/n$  is the heterogeneity factor (dimensionless);  $K_S$  is the Sips constant ( $\text{mg L}^{-1}$ )<sup>nS</sup>; nS is dimensionless;  $q_{mS}$  is the maximum adsorption capacity of Sips model ( $\text{L g}^{-1}$ );  $k_{RP}$  is the Redlich-Petterson constant ( $\text{L g}^{-1}$ );  $a_{RP}$  is ( $\text{L mg}^{-1}$ );  $n_{RP}$  is dimensionless;

#### S4. Statistical evaluation

The determination coefficient ( $R^2$ ) (Eq. 8), adjusted determination coefficient ( $R^2_{adj}$ ) (Eq. 9), average relative error (ARE) (Eq. 10), and mean square error (MSR) (Eq. 11) are given by the following Equations:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_{exp} - y_{pred})^2}{\sum_{i=1}^n (y_{exp} - \bar{y}_{exp})^2} \quad (8)$$

$$R^2_{adj} = 1 - (1 - R^2) \frac{(n-1)}{(n-p-1)} \quad (9)$$

$$ARE = \frac{100\%}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{y_{exp} - y_{pred}}{y_{exp}} \right| \quad (10)$$

$$MSR = \frac{1}{n-p} \sum_{i=1}^n (y_{exp} - y_{pred})^2 \quad (11)$$

where,  $y_{exp}$  is the experimental data,  $y_{pred}$  is the predicted value, n is the number of experimental values, and p is the number of parameters according to the model.

#### S5. Kinetics models

The pseudo-first order (PFO) model was given as:

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

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

For pseudo-second order (PSO), the adsorption rate can be expressed as:

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

$$q_t = \frac{t}{(1/k_2 q_2)^2 + t/q_2}$$

For the linear driving force model (LDFM), the adsorption rate can be expressed as (Gkueckauf, 1955):

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = k_{LDF}(q^* - \bar{q}) \quad (12)$$

$$\bar{q}(t=0) = 0 \quad (12.a)$$

where, the  $\bar{q}$  is the average fluoride adsorption capacity ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $q^*$  is the fluoride adsorption capacity related to the fluoride concentration in the liquid phase at equilibrium ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $k_{LDF}$  is the LDFM mass transfer coefficient ( $\text{min}^{-1}$ ).

The LDFM solution starts with replacing the variable  $q^*$  from Eq. 12 with the isotherm that best described the experimental data. In this case, the Sips model was chosen:

$$q^* = q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (13)$$

The equilibrium concentration can be correlated with the adsorption capacity through the mass balance equation:

$$C_e = C_0 - D_0 \bar{q} \quad (14)$$

Where, the  $C_0$  is the initial fluoride concentration ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $D_0$  is the adsorbent dosage ( $\text{g L}^{-1}$ ). Substituting Equations 14 and 13 into 12, results:

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = k_{LDF} \left( q_m \frac{K_L(C_0 - D_0 \bar{q})}{1 + K_L(C_0 - D_0 \bar{q})} - \bar{q} \right) \quad (15)$$

Furthermore, the diffusivity for a homogeneous particle can be estimated from the LDFM kinetic lumped parameter (Rodrigues and Silva, 2016):

$$D_S = \frac{R^2 k_{LDF}}{15} \quad (15)$$

where,  $R$  is the adsorbent particle radius and  $D_S$  is the surface diffusivity ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ).

The Avrami model is given as:

$$q_t = q_e \cdot [1 - \exp(-k_{Av} t^{n_{av}})] \quad (16)$$

where  $k_{Av}$  ( $\text{min}^{-n}$ ) is the Avrami kinetic constant;  $n_{av}$  is the Avrami exponent (dimensionless).