

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**REMOÇÃO DE FLÚOR UTILIZANDO ADSORVENTES COMERCIAIS E UM  
NOVO MATERIAL SINTETIZADO À BASE DE GRAFENO**

PRICILA MARIN

MARINGÁ – PR  
2017

PRICILA MARIN

**REMOÇÃO DE FLÚOR UTILIZANDO ADSORVENTES COMERCIAIS E UM  
NOVO MATERIAL SINTETIZADO À BASE DE GRAFENO**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química, área de Desenvolvimento de Processos.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Roberto Paraíso  
Coorientador: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Rosângela Bergamasco

MARINGÁ –PR  
2017

**Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)**  
**(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR., Brasil)**

Marin, Pricila  
M337r Remoção de flúor utilizando adsorventes comerciais  
e um novo material sintetizado à base de  
grafeno/Pricila Marin. -- Maringá, 2017.  
159 f. : il. color, figs. , tabs. , mapa

Orientador: Prof. Dr. Paulo Roberto Paraíso.  
Coorientador: Prof.a. Dr.a. Rosângela Bergamasco.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de  
Maringá, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-  
Graduação em Engenharia Química, 2017.

1. Controle de Poluição. 2. Remoção de Flúor da  
água. 3. Adsorção. 4. Flúor. 5. Síntese de Grafeno.  
6. Compósito G-ZrCl<sub>4</sub>/CAV. 7. Alumina ativada  
defluorizadora. 8. Resina Dowex™ Marathon A. . I.  
Paraíso, Paulo Roberto, orient. II. Bergamasco,  
Rosângela, coorient. III. Universidade Estadual de  
Maringá. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-  
Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

CDD 22. ED.660.284235

JLM-001650

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da Tese de Doutorado apresentada por Pricila Marin perante a Comissão Julgadora do Curso de Doutorado em Engenharia Química em 17 de fevereiro de 2017.

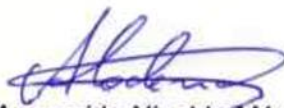
COMISSÃO JULGADORA




Prof. Dr. Paulo Roberto Paraiso  
Orientador / Presidente



Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Rosângela Bergamasco  
Coorientadora



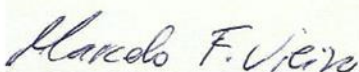
Prof. Dr. Aparecido Nivaldo Módenes  
Membro



Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Leila Denise Fiorentin Ferrari  
Membro



Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Leticia Nishi  
Membro



Prof. Dr. Marcelo Fernandes Vieira  
Membro

*Aos meus pais, Ilvori T. Titon e José D. Marin,  
aos meus irmãos, Marcos Á. Marin e Dalva Marin,  
e ao meu marido, Marcelo de Araujo,  
por todo amor, suporte e incentivo em todos os momentos.*

*Dedico.*

## AGRADECIMENTOS

*À Deus, acima de tudo.*

*À toda minha família, pelo amor incondicional e pelo suporte emocional nos momentos de dificuldade. Por comemorarem comigo a cada conquista e por estarem sempre torcendo pelo meu sucesso.*

*Ao meu marido, Marcelo de Araujo, por todo amor, companheirismo, paciência e compreensão nos inúmeros momentos de ausência. Por estar sempre ao meu lado, por confiar em mim e por nunca me deixar desistir perante as dificuldades. Eu também sei o quanto foi difícil ficar longe...*

*Ao Professor Dr. Paulo Roberto Paraíso, pela oportunidade e orientação.*

*À Professora Dra. Rosângela Bergamasco, pela oportunidade, orientação, incentivo e pela confiança em minha capacidade como pesquisadora.*

*Ao Professor Dr. Aparecido Nivaldo Módenes, pela orientação, paciência, conselhos e pelos fundamentais ensinamentos que contribuíram de forma incomensurável ao longo dos anos de pesquisa.*

*À Professora Dra. Safia Hamoudi, pela oportunidade, orientação, acolhimento e disponibilidade em me ajudar em todos os momentos durante o período de doutorado sanduíche no Canadá. Merci de tout cœur!*

*Ao Professor Dr. Carlos Eduardo Borba, pelos conhecimentos transmitidos durante toda a minha formação acadêmica e pelas valiosas sugestões prestadas no decorrer deste trabalho.*

*Aos demais professores doutores membros da banca avaliadora, Leila Denise Fiorentin Ferrari, Letícia Nishi e Marcelo Fernandes Vieira, pela disponibilidade de avaliação e pelas contribuições tão válidas para a melhoria deste trabalho.*

*À Silvia Priscila Dias Monte Blanco, pela amizade tão verdadeira e especial, pelos bons momentos e por se fazer presente, mesmo a milhares de quilômetros.*

*À Carole Silveira, pela amizade, pelos momentos de descontração e por toda a ajuda durante o doutorado.*

*Ao querido aluno de iniciação científica, Ítalo Gustavo Novais, pela colaboração na fase experimental.*

*Aos amigos e colegas de pesquisa, Aline R. de Pauli, Ana Paula de Oliveira, Ana Paula Sone, Andréia Colombo, Camila Neves, Camila L. Hinterholz, Caroline Ribeiro, Diego R. Manenti, Fabiano B. Scheufele, Guilherme Bazarin, Gustavo Henrique F. dos Santos, Jacqueline F. Honório, Jamal Awadallak, Lucas Maycon H. Zeni, Pedro Y. R. Suzaki, Priscila F. Coldebella, Quelen Letícia Shimabuku, Vilmar Steffen, pela amizade, apoio e conhecimentos transmitidos.*

*Aos amigos conquistados durante o período de doutorado sanduíche no Canadá, em especial à Mayara F. Moreno, Laís Perazza, Vanessa Vilela, Lilian Sales, Renata P. de Assis, Cintia R. Ballard, Valerie Desnoyers, Renato Nachbar, Natália U. Yamaguchi, Lenny Maritza, Tassia R. T. dos Santos, Murilo B. de Andrade e Rogerio Castro, por serem a minha família canadense.*

*À querida Valdelice Nunes Volpato e sua família, pelo acolhimento e disposição em nos receber como filhos quando tanto precisamos.*

*À Universidade Estadual do Oeste do Paraná (Unioeste) pela disponibilização de espaço e condições para o desenvolvimento do trabalho.*

*Aos funcionários, técnicos e corpo docente do Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual do Oeste do Paraná – Unioeste.*

*Aos funcionários, técnicos e corpo docente do Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá – UEM.*

*Aos funcionários e técnicos do Departamento de Solos e Engenharia Agroalimentar da Université Laval – Québec, Canadá.*

*À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao CNPq pelo apoio financeiro.*

*À todos que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.*

*Meus sinceros agradecimentos.*

# REMOÇÃO DE FLÚOR UTILIZANDO ADSORVENTES COMERCIAIS E UM NOVO MATERIAL SINTETIZADO À BASE DE GRAFENO

**Autora: PRICILA MARIN**

**Orientadores: PROF. Dr. PAULO ROBERTO PARAÍSO**

**PROF<sup>a</sup>. DR<sup>a</sup>. ROSÂNGELA BERGAMASCO**

Tese de Doutorado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, Bloco E46 - 09, CEP 87020-900 – Maringá/PR, Brasil, defendida em 17 de fevereiro de 2017. 161 p.

## RESUMO

Visando contribuir para o tratamento de águas contaminadas com excesso de íons fluoreto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a remoção de flúor pelo processo de adsorção em sistema batelada e em coluna de leito fixo. Foram utilizados dois materiais comerciais (Alumina Ativada Defluorizadora, AAD, e Resina Dowex<sup>TM</sup> Marathon A, RMA) e um sintetizado à base de grafeno. Primeiramente, óxido de grafeno reduzido foi sintetizado, funcionalizado com partículas de  $ZrCl_4$  e suportado em carvão ativado de origem vegetal, resultando no compósito G- $ZrCl_4$ /CAV. O material foi caracterizado utilizando técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET), fisissorção de  $N_2$  pelos métodos BET e BJH, difração de raios-x (DRX), espectroscopias de absorção na região do infravermelho (FTIR), de energia dispersiva (EDX) e Raman. A remoção de flúor em sistema batelada foi avaliada sob diferentes condições de pH (2 a 12), velocidade de agitação (70, 100, 130 e 160 rpm) e temperatura (20, 30, 40 e 50 °C). Em sistema de leito fixo, as curvas de ruptura foram obtidas em diferentes condições de concentração da solução e vazão de alimentação da coluna. Os resultados da caracterização do G- $ZrCl_4$ /CAV mostram que o material sintetizado apresenta propriedades favoráveis para utilização como adsorvente de íons fluoreto. Os testes de adsorção em batelada indicam que, dentre as condições experimentais avaliadas, os três materiais apresentaram melhores resultados



em pH 2, agitação de 130 rpm e temperatura de 30 °C. O equilíbrio do sistema foi atingido em 5 horas para o G-ZrCl<sub>4</sub>/CAV e 4 horas para a AAD e a RMA. O modelo cinético de pseudoprimeira ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais do G-ZrCl<sub>4</sub>/CAV, enquanto para a AAD e a RMA, os dados foram melhores descritos pelo modelo de pseudossegunda ordem. A isoterma de Langmuir foi a que melhor representou os dados experimentais de equilíbrio, apresentando capacidades máximas de adsorção de 3,90 mg g<sup>-1</sup>, 1,57 mg g<sup>-1</sup> e 26,83 mg g<sup>-1</sup> para o G-ZrCl<sub>4</sub>/CAV, a AAD e a RMA, respectivamente. O estudo termodinâmico indicou que o processo acontece de forma espontânea para os três materiais e sugere que a adsorção de flúor pelo G-ZrCl<sub>4</sub>/CAV, pela AAD e pela RMA é um processo exotérmico. Em sistema de leito fixo, dentre as condições avaliadas, observou-se que os melhores resultados foram obtidos quando se trabalhou com as soluções de flúor mais concentradas e maiores vazões de alimentação. As capacidades de adsorção alcançadas foram consideravelmente superiores às obtidas no processo em batelada, apresentando valores de 41,80 mg g<sup>-1</sup>, 21,63 mg g<sup>-1</sup> e 53,38 mg g<sup>-1</sup> para o G-ZrCl<sub>4</sub>/CAV, a AAD e a RMA, respectivamente. Tais resultados indicam que a RMA possui a maior capacidade de remoção do flúor tanto em batelada quanto em colunas de leito fixo. Com base nos resultados obtidos para os dois tipos de processo, os materiais apresentaram excelentes capacidades de adsorção de flúor quando comparados a outros adsorventes disponíveis na literatura, demonstrando, assim, a viabilidade da utilização destes materiais na remoção de íons fluoreto para o tratamento de água para consumo humano.

**Palavras-chave:** adsorção, flúor, grafeno, compósito G-ZrCl<sub>4</sub>/CAV, alumina ativada defluorizadora, resina Dowex<sup>TM</sup> Marathon A.

# **FLUORIDE REMOVAL ONTO COMMERCIAL ADSORBENTS AND A NEW ADSORBENT MATERIAL SYNTHESIZED BASED ON GRAPHENE**

**Author: PRICILA MARIN**

**Supervisors: PROF. D.Sc. PAULO ROBERTO PARAÍSO**

**PROF. D.Sc. ROSÂNGELA BERGAMASCO**

D.Sc. Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringá; Av. Colombo, 5790, Bloco E46 - 09; CEP 87020-900 – Maringá/PR, Brazil, presented on February 17, 2017. 161 p.

## **ABSTRACT**

In order to contribute to treatment of water contaminated with excess fluoride ions, the aim of this study is to evaluate the fluoride removal by adsorption process in batch system and in fixed bed column. Two commercial materials (Activated Alumina, AAD, and Dowex<sup>TM</sup> Marathon A resin, RMA) and another synthesized based on graphene were used. Firstly, reduced graphene oxide was synthesized, functionalized with ZrCl<sub>4</sub> particles and supported on activated carbon of vegetable origin, resulting in the G-ZrCl<sub>4</sub>/CAV composite. The material was characterized using scanning (SEM) and transmission (TEM) electron microscopy, N<sub>2</sub> physisorption by BET and BJH methods, X-ray diffraction (XRD), Fourier transformed infrared spectroscopy (FT-IR), energy dispersive X-ray spectrometry (EDX) and Raman spectroscopy. Fluoride removal in batch system was evaluated under different conditions of pH (2 - 12), agitation (70, 100, 130 and 160 rpm) and temperature (20, 30, 40 and 50 °C). In a fixed bed system, the breakthrough curves were obtained at different conditions of solution concentration and feed flow rate. The results of G-ZrCl<sub>4</sub>/CAV characterization prove that the material synthesized has favorable properties for use as an adsorbent of fluoride ions. The batch adsorption tests indicate that among the evaluated conditions, all materials presented the best results at pH 2, agitation of 130 rpm and 30 °C of temperature. The equilibrium of the system was reached in 5 hours for G-ZrCl<sub>4</sub>/CAV and 4 hours for AAD and

RMA. The pseudo-first order kinetic model was the one that best described the kinetic data of G-ZrCl<sub>4</sub>/CAV, while for AAD and RMA, the kinetic data were better described by pseudo-second order model. The Langmuir isotherm was the one that best represented the equilibrium experimental data, presenting maximum adsorption capacities of 3.90 mg g<sup>-1</sup>, 1.57 mg g<sup>-1</sup> and 26.83 mg g<sup>-1</sup> for G-ZrCl<sub>4</sub>/CAV, AAD and RMA, respectively. The thermodynamic study indicated that the process occurs spontaneously for the three materials and suggests that the fluoride adsorption by G-ZrCl<sub>4</sub>/CAV, AAD and RMA is an exothermic process. In the fixed bed system, among the conditions evaluated, it was observed that the best results were obtained when working with the more concentrated fluoride solutions and the higher flow rates. The adsorption capacities achieved in fixed bed were considerably higher than those obtained in the batch process with values equal to 41.80 mg g<sup>-1</sup>, 21.63 mg g<sup>-1</sup> e 53.38 mg g<sup>-1</sup> for G-ZrCl<sub>4</sub>/CAV, AAD and RMA, respectively. These results indicate that RMA has the highest fluoride removal capacity both in batch and in fixed bed columns. Based on the results obtained for the two types of process, the materials presented excellent fluorine adsorption capacities when compared to other adsorbents available in the literature, thus demonstrating the feasibility of using these materials in the fluoride removal for treatment of water intended for human consumption.

**Keywords:** adsorption, fluoride, graphene, G-ZrCl<sub>4</sub>/CAV composite, activated alumina, Dowex<sup>TM</sup> Marathon A resin.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>xiii</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>xviii</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS</b> .....	<b>xix</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>5</b>
2.1 Águas subterrâneas para o abastecimento da população .....	5
2.1.1 Contaminação das águas subterrâneas .....	8
2.2 Flúor .....	9
2.2.1 Fluoretação das águas .....	11
2.2.2 Consequências do excesso de flúor para a saúde humana .....	15
2.2.3 Ocorrência de excesso de flúor em águas subterrâneas.....	18
2.2.4 Métodos de quantificação de flúor em águas .....	23
2.2.5 Tratamento de águas contaminadas com flúor.....	23
2.3 Adsorção .....	24
2.3.1 Adsorção em sistema batelada.....	26
2.3.2 Adsorção em leito fixo poroso .....	27
2.3.3 Adsorventes.....	32
2.3.3.1 Grafeno .....	34
2.3.3.2 Alumina ativada.....	41
2.3.3.3 Resina Dowex™ Marathon A .....	39
2.3.4 Caracterização dos adsorventes .....	43
2.3.4.1 Análise morfológica .....	43
2.3.4.2 Análise da área específica e porosidade .....	44
2.3.4.3 Análise da carga elétrica superficial .....	45
2.3.4.4 Análise cristalográfica .....	45
2.3.4.5 Espectroscopia de absorção na região infravermelho (FTIR).46	
2.3.4.6 Espectroscopia de Energia Dispersiva.....	46
2.3.4.7 Espectroscopia Raman .....	47
2.3.5 Cinética de adsorção .....	48
2.3.5.1 Modelo cinético de Pseudoprimeira ordem .....	51
2.3.5.2 Modelo cinético de Pseudossegunda ordem.....	51
2.3.6 Equilíbrio de Adsorção.....	52

2.3.7	Estudo da termodinâmica de adsorção .....	55
2.4	Considerações finais sobre a revisão bibliográfica .....	57
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS - PLANEJAMENTO DA PESQUISA .....</b>	<b>58</b>
3.1	Etapa 1 - Síntese do grafeno funcionalizado com ZrCl <sub>4</sub> e suportado em carvão ativado (G-ZrCl <sub>4</sub> /CAV) .....	60
3.2	Etapa 2 – Caracterização do compósito de grafeno funcionalizado com ZrCl <sub>4</sub> e suportado em carvão ativado (G-ZrCl <sub>4</sub> /CAV) .....	61
3.2.1	Morfologia (Microscopia Eletrônica de Varredura e Transmissão) .....	62
3.2.2	Área específica e Porosidade (Métodos BET e BJH) .....	62
3.2.3	Ponto de Carga Zero (pH <sub>PCZ</sub> ).....	63
3.2.4	Identificação Cristalográfica por Difração de Raios X (DRX) .....	63
3.2.5	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)..	63
3.2.6	Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDX) .....	64
3.2.7	Espectroscopia Raman.....	64
3.3	Etapa 3 – Testes de Adsorção .....	64
3.3.1	Adsorventes.....	64
3.3.2	Preparo das soluções de flúor .....	67
3.3.3	Quantificação do flúor.....	67
3.4	Etapa 3.A – Adsorção em sistema batelada .....	68
3.4.1	Avaliação do efeito do pH da solução.....	69
3.4.2	Avaliação do efeito da agitação .....	70
3.4.3	Cinética de adsorção .....	70
3.4.4	Equilíbrio de adsorção em sistema batelada – Efeito da temperatura .....	71
3.4.5	Estudo da termodinâmica de adsorção .....	71
3.5	Etapa 3.B – Adsorção em colunas de leito fixo .....	71
3.5.1	Efeito da concentração da solução na curva de ruptura.....	74
3.5.2	Efeito da vazão da solução na curva de ruptura.....	74
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>75</b>
4.1	Caracterização do compósito de grafeno funcionalizado com ZrCl <sub>4</sub> e suportado em carvão ativado (G-ZrCl <sub>4</sub> /CAV) .....	75
4.1.1	Morfologia (Microscopia Eletrônica de Varredura Transmissão) ..	75
4.1.2	Área específica e Porosidade (Métodos BET e BJH) .....	78
4.1.3	Ponto de Carga Zero (pH <sub>PCZ</sub> ).....	79

4.1.4	Identificação Cristalográfica por Difração de Raios X (DRX) .....	81
4.1.5	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR) .....	83
4.1.6	Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDX) .....	84
4.1.7	Espectroscopia Raman.....	85
4.2	Adsorção em sistema batelada .....	87
4.2.1	Avaliação do efeito do pH da solução.....	87
4.2.2	Avaliação do efeito da agitação .....	93
4.2.3	Cinética de adsorção .....	95
4.2.4	Equilíbrio de adsorção em sistema batelada - Efeito da Temperatura .....	98
4.2.5	Estudo da termodinâmica de adsorção .....	104
4.3	Adsorção em colunas de leito fixo.....	106
4.3.1	Efeito da concentração da solução na curva de ruptura.....	106
4.3.2	Efeito da vazão da solução na curva de ruptura.....	112
4.3.3	Tratamento dos dados de equilíbrio .....	118
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>123</b>
<b>6</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>125</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 2.1:</b> Relação demanda/disponibilidade de água no Brasil nos anos de 2005 e 2020 (BRASIL, 2006). .....	8
<b>Figura 2.2:</b> Mapa geoquímico do flúor nas bacias hidrográficas paranaenses (LICHT, 2005). .....	22
<b>Figura 2.3:</b> Perfil de concentração no interior da coluna (Adaptado de PLVPQ, 2015). .....	29
<b>Figura 2.4:</b> Curvas de ruptura para zona de transferência de massa: (a) estreita; (b) longa (McCABE et al., 2001). .....	30
<b>Figura 2.5:</b> Grafeno como elemento estrutural básico de alguns alótropos de carbono (Fonte: GEIM e NOVOSELOV, 2007). .....	35
<b>Figura 2.6:</b> Algumas formas alotrópicas do carbono: a) diamante, b) grafite, c) lonsdaleíta, d) fulereno C60, e) fulereno C540, f) fulereno C70, g) carbono amorfo, h) nanotubo de carbono (Fonte: GEIM e NOVOSELOV, 2007). .....	36
<b>Figura 2.7:</b> Transformações de fase do hidróxido de alumínio a partir de diferentes minerais em função da temperatura de calcinação (Fonte: MacKENZIE et al., 2000) .....	42
<b>Figura 2.8:</b> Representação dos mecanismos de transferência de massa envolvidos no processo de adsorção (Adaptado de MARIN, 2013). .....	50
<b>Figura 2.9:</b> Perfis típicos das isotermas de equilíbrio de adsorção (GEANKOPLIS, 1993). .....	52
<b>Figura 3.1:</b> Etapas de execução do trabalho. ....	58
<b>Figura 3.2:</b> Síntese do grafeno pelo método de esfoliação do grafite em pó: (a) reação entre o grafite, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; (b) grafite expandido - WEG; (c) solução final - G-ZrCl <sub>4</sub> . .....	60
<b>Figura 3.3:</b> Esquema representativo do suporte do G-ZrCl <sub>4</sub> em CAV para obtenção do G- ZrCl <sub>4</sub> /CAV .....	61
<b>Figura 3.4:</b> Materiais avaliados na adsorção de flúor: (a) grafeno funcionalizado com partículas de ZrCl <sub>4</sub> antes do suporte em carvão ativado (G-ZrCl <sub>4</sub> ); (b) G-ZrCl <sub>4</sub> após o suporte em carvão ativado (G-ZrCl <sub>4</sub> /CAV); (c) alumina ativada defluorizadora (AAD); resina aniônica Dowex <sup>TM</sup> Marathon A (RMA). ..	65
<b>Figura 3.5:</b> Representação do sistema de cromatografia líquida de alta eficiência. (1) Reservatório de eluente; (2) Bomba isocrática; (3) Sistema injetor	

de amostra; (4) Coluna analítica; (5) Detector eletroquímico; (6) <i>Software</i> de recebimento de dados. (Adaptado de: PFARMA, 2015) .....	67
<b>Figura 3.6:</b> Fluxograma de execução dos testes de adsorção de flúor em sistema batelada. ....	69
<b>Figura 3.7:</b> Módulo experimental de adsorção em coluna de leito fixo. (1) Tanque de alimentação; (2) Bomba peristáltica; (3) Coluna de adsorção; (4) Banho termostático; (5) Tanque coletor (Adaptado de PIETROBELLI et al., 2009). ....	72
<b>Figura 3.8:</b> Fluxograma de execução dos testes de adsorção de flúor em coluna de leito fixo. ....	73
<b>Figura 4.1:</b> Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV: (a) folhas de grafeno reduzido, (b) partículas de $ZrCl_4$ , (c) compósito grafeno/ $ZrCl_4$ suportado em carvão ativado (G- $ZrCl_4$ /CAV) com ampliação de 20 vezes e (d) G- $ZrCl_4$ /CAV com ampliação de 400 vezes. ....	76
<b>Figura 4.2:</b> Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) do grafeno/ $ZrCl_4$ suportado em carvão ativado (G- $ZrCl_4$ /CAV) com ampliação de (a) 10.000 vezes e (b) 25.000 vezes. ....	76
<b>Figura 4.3:</b> Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio para o compósito grafeno/ $ZrCl_4$ suportado em carvão ativado (G- $ZrCl_4$ /CAV). ....	79
<b>Figura 4.4:</b> Variação entre os pHs final e inicial da solução em função do pH inicial para os três materiais avaliados: G- $ZrCl_4$ /CAV, AAD e RMA. ....	79
<b>Figura 4.5:</b> Difratogramas de raios X do (a) grafite comercial em pó, (b) óxido de grafeno e (c) compósito grafeno/ $ZrCl_4$ suportado em carvão ativado (G- $ZrCl_4$ /CAV). ....	82
<b>Figura 4.6:</b> Espectro FT-IR do compósito grafeno/ $ZrCl_4$ em carvão ativado (G- $ZrCl_4$ /CAV). ....	83
<b>Figura 4.7:</b> Espectro EDX do compósito grafeno/ $ZrCl_4$ em carvão ativado (G- $ZrCl_4$ /CAV). ....	84
<b>Figura 4.8:</b> Espectro Raman do compósito grafeno/ $ZrCl_4$ em carvão ativado (G- $ZrCl_4$ /CAV). ....	86
<b>Figura 4.9:</b> Capacidade de adsorção do flúor pelo G- $ZrCl_4$ /CAV em função do pH da solução ( $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$ ; $m = 0,1 \text{ g}$ ; Agitação = 130 rpm; $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ). ...	88
<b>Figura 4.10:</b> Capacidade de adsorção do flúor pela AAD em função do pH da solução ( $C_0 = 6 \text{ mg L}^{-1}$ ; $m = 0,2 \text{ g}$ ; Agitação = 130 rpm; $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ). ....	88



<b>Figura 4.11:</b> Capacidade de adsorção do flúor pela RMA em função do pH da solução ( $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$ ; $m = 0,05 \text{ g}$ ; Agitação = 130 rpm; $T = 30 \text{ °C}$ ). .....	89
<b>Figura 4.12:</b> Capacidade de adsorção do flúor por diferentes materiais em função da agitação do sistema (pH sem ajuste $\approx 5,5$ ; $T = 30 \text{ °C}$ ; $t = 12\text{h}$ ). .....	93
<b>Figura 4.13:</b> Cinética de adsorção do flúor pelo compósito grafeno/ $\text{ZrCl}_4$ suportado em carvão ativado (G- $\text{ZrCl}_4$ /CAV): experimental e simulada pelos modelos cinéticos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordens ( $C_0=50 \text{ mg L}^{-1}$ ; $m = 0,1 \text{ g}$ ; Agitação = 130 rpm; pH sem ajuste $\approx 5,5$ ; $T = 30 \text{ °C}$ ). .....	95
<b>Figura 4.14:</b> Cinética de adsorção do flúor pela alumina ativada defluorizadora (AAD): experimental e simulada pelos modelos cinéticos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordens ( $C_0 = 6 \text{ mg L}^{-1}$ ; $m = 0,2 \text{ g}$ ; Agitação = 130 rpm; pH sem ajuste $\approx 5,5$ ; $T = 30 \text{ °C}$ ). .....	96
<b>Figura 4.15:</b> Cinética de adsorção do flúor pela resina Dowex <sup>TM</sup> Marathon A (RMA): experimental e simulada pelos modelos cinéticos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordens ( $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$ ; $m = 0,05 \text{ g}$ ; Agitação = 130 rpm; pH sem ajuste $\approx 5,5$ ; $T = 30 \text{ °C}$ ). .....	96
<b>Figura 4.16:</b> Isoterma de adsorção do flúor pelo compósito grafeno/ $\text{ZrCl}_4$ suportado em carvão ativado (G- $\text{ZrCl}_4$ /CAV) em processo batelada: experimental e simulada pelo modelo de Langmuir ( $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$ ; $0,01 \text{ g} < m < 2 \text{ g}$ ; Agitação = 130 rpm; pH sem ajuste $\approx 5,5$ ). .....	100
<b>Figura 4.17:</b> Isoterma de adsorção do flúor pela alumina ativada defluorizadora em processo batelada: experimental e simulada pelo modelo de Langmuir ( $C_0=6 \text{ mg L}^{-1}$ ; $0,01\text{g} < m < 2\text{g}$ ; Agitação=130 rpm; pH sem ajuste $\approx 5,5$ ). .....	100
<b>Figura 4.18:</b> Isoterma de adsorção do flúor pela resina Dowex <sup>TM</sup> Marathon A (RMA) em processo batelada: experimental e simulada pelo modelo de Langmuir ( $C_0 = 60 \text{ mg L}^{-1}$ ; $0,01 \text{ g} < m < 2 \text{ g}$ ; Agitação = 130 rpm; pH sem ajuste $\approx 5,5$ ). .....	101
<b>Figura 4.19:</b> Influência da concentração de alimentação na adsorção de flúor em coluna de leito fixo pelo G- $\text{ZrCl}_4$ /CAV – ciclo completo ( $m = 5 \text{ g}$ , $Q= 8 \text{ mL min}^{-1}$ e $HT= 10 \text{ cm}$ ). .....	107
<b>Figura 4.20:</b> Influência da concentração de alimentação na adsorção de flúor em coluna de leito fixo pelo G- $\text{ZrCl}_4$ /CAV – até o ponto de ruptura ( $m = 5 \text{ g}$ , $Q= 8 \text{ mL min}^{-1}$ e $HT= 10 \text{ cm}$ ). .....	107

<b>Figura 4.21:</b> Influência da concentração de alimentação na adsorção de flúor em coluna de leito fixo pela AAD – ciclo completo ( $m = 5$ g, $Q = 8$ mL min <sup>-1</sup> e $HT = 10$ cm). .....	108
<b>Figura 4.22:</b> Influência da concentração de alimentação na adsorção de flúor em coluna de leito fixo pela AAD – até o ponto de ruptura ( $m = 5$ g, $Q = 8$ mL min <sup>-1</sup> e $HT = 10$ cm). .....	108
<b>Figura 4.23:</b> Influência da concentração de alimentação na adsorção de flúor em coluna de leito fixo pela RMA – ciclo completo ( $m = 3$ g, $Q = 8$ mL min <sup>-1</sup> e $HT = 10$ cm). .....	109
<b>Figura 4.24:</b> Influência da concentração de alimentação na adsorção de flúor em coluna de leito fixo pela RMA – até o ponto de ruptura ( $m = 3$ g, $Q = 8$ mL min <sup>-1</sup> e $HT = 10$ cm). .....	109
<b>Figura 4.25:</b> Influência da vazão da solução na adsorção de flúor em coluna de leito fixo pelo G-ZrCl <sub>4</sub> /CAV – ciclo completo ( $m = 5$ g, $C_0 = 50$ mg L <sup>-1</sup> e $HT = 10$ cm). .....	113
<b>Figura 4.26:</b> Influência da vazão da solução na adsorção de flúor em coluna de leito fixo pelo G-ZrCl <sub>4</sub> /CAV – até o ponto de ruptura ( $m = 5$ g, $C_0 = 50$ mg L <sup>-1</sup> e $HT = 10$ cm). .....	113
<b>Figura 4.27:</b> Influência da vazão da solução na adsorção de flúor em coluna de leito fixo pela AAD – até o ponto de ruptura ( $m = 5$ g, $C_0 = 30$ mg L <sup>-1</sup> e $HT = 10$ cm). .....	114
<b>Figura 4.28:</b> Influência da vazão da solução na adsorção de flúor em coluna de leito fixo pela AAD – ciclo completo ( $m = 5$ g, $C_0 = 30$ mg L <sup>-1</sup> e $HT = 10$ cm). .....	114
<b>Figura 4.29:</b> Influência da vazão da solução na adsorção de flúor em coluna de leito fixo pela RMA – ciclo completo ( $m = 3$ g, $C_0 = 50$ mg L <sup>-1</sup> e $HT = 10$ cm). .....	115
<b>Figura 4.30:</b> Influência da vazão da solução na adsorção de flúor em coluna de leito fixo pela RMA – até o ponto de ruptura ( $m = 3$ g, $C_0 = 50$ mg L <sup>-1</sup> e $HT = 10$ cm). .....	115
<b>Figura 4.31:</b> Isotermas de adsorção do flúor pelo compósito grafeno/ZrCl <sub>4</sub> suportado em carvão ativado (G-ZrCl <sub>4</sub> /CAV) em coluna de leito fixo: experimental e simuladas pelos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich.....	119

<b>Figura 4.32:</b> Isoterma de adsorção do flúor pela alumina ativada defluorizadora (AAD) em coluna de leito fixo: experimental e simuladas pelos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich. ....	119
<b>Figura 4.33:</b> Isoterma de adsorção do flúor pela resina Dowex™ Marathon A (RMA) em coluna de leito fixo: experimental e simuladas pelos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich. ....	120

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2.1:</b> Fontes de contaminação direta e indireta de águas subterrâneas..	9
<b>Tabela 2.2:</b> Média CPOD nos últimos anos em países com e sem fluoretação da água ou do sal (OMS, 2012). .....	14
<b>Tabela 2.3:</b> Teores de flúor registrados em diferentes regiões do mundo. ....	21
<b>Tabela 2.4:</b> Adsorção de flúor por diferentes materiais em sistema batelada.	33
<b>Tabela 2.5:</b> Adsorção de flúor por diferentes materiais em coluna de leito fixo	34
<b>Tabela 2.6:</b> Modelos de isotermas de adsorção. ....	53
<b>Tabela 3.1:</b> Propriedades químicas, físicas e condições operacionais da alumina ativada defluorizadora (AAD). ....	66
<b>Tabela 3.2:</b> Propriedades químicas, físicas e condições operacionais da Resina Dowex™ Marathon A (RMA). ....	66
<b>Tabela 4.1:</b> Capacidade de adsorção de flúor por diferentes materiais avaliada nos pHs 5, 6 e 7 (T = 30 °C; Agitação = 130 rpm). ....	90
<b>Tabela 4.2:</b> Parâmetros estimados pelos modelos cinéticos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordens. ....	97
<b>Tabela 4.3:</b> Parâmetros estimados por diferentes modelos de isoterma para a adsorção de flúor em batelada nas temperaturas de 20, 30, 40 e 50 °C. ....	99
<b>Tabela 4.4:</b> Parâmetros termodinâmicos da adsorção de flúor pelos três materiais avaliados. ....	105
<b>Tabela 4.5:</b> Dados de projeto da coluna e capacidade de adsorção do sistema para todos os materiais avaliados no teste da concentração de alimentação.	110
<b>Tabela 4.6:</b> Dados de projeto da coluna e capacidade de adsorção do sistema para todos os materiais avaliados no teste da vazão de alimentação. ....	116
<b>Tabela 4.7:</b> Dados experimentais utilizados para a construção das isotermas de adsorção do flúor pelos três materiais avaliados. ....	118
<b>Tabela 4.8:</b> Parâmetros estimados pelos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich no processo de adsorção de flúor pelos três materiais avaliados em coluna de leito fixo. ....	120

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AAD	Alumina ativada defluorizadora
$b_{BET}$	Constante de afinidade da isoterma de BET ( $L\ mg^{-1}$ )
BET	Método de Brunauer-Emmett-Teller
$b_F$	Constante de afinidade da isoterma de Freundlich ( $L\ mg^{-1}$ )
BJH	Método de Barrett-Joyner-Hallenda
$b_L$	Constante de afinidade da isoterma de Langmuir ( $L\ mg^{-1}$ )
$b_{RP}$	Constante de afinidade da isoterma de Redlich-Peterson ( $L\ mg^{-1}$ )
$b_S$	Constante de afinidade da isoterma de Sips ( $L\ mg^{-1}$ )
$b_T$	Constante de afinidade da isoterma de Toth ( $L\ mg^{-1}$ )
$C_0$	Concentração inicial do soluto na fase líquida ( $mg\ L^{-1}$ )
$C_A$	Concentração do soluto no seio da fase líquida ( $mg\ L^{-1}$ )
CAV	Carvão ativado de origem vegetal (casca do coco de dendê)
$C_{eq}$	Concentração do soluto na fase líquida no equilíbrio ( $mg\ L^{-1}$ )
$C_{Saída}$	Concentração do soluto na fase líquida na saída da coluna ( $mg\ L^{-1}$ )
$C_t$	Concentração do soluto na fase líquida no tempo $t$ ( $mg\ L^{-1}$ )
$d$	Espaçamento interplanar das camadas de grafeno (nm)
DR	Método de Dubinin e Radushkevich
DRX	Difração de Raios-X
EDX	Espectroscopia de Energia Dispersiva
FT-IR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada De Fourier
GIC	Grafite expansível
G-ZrCl <sub>4</sub> /CAV	Compósito de grafeno funcionalizado com ZrCl <sub>4</sub> suportado em carvão ativado de origem vegetal
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
$H_T$	Altura total do leito (cm)
$H_U$	Altura útil do leito (cm)
$H_{UNB}$	Altura não utilizável do leito (cm)
$k_1$	Constante cinética de taxa de adsorção do modelo pseudoprimeira ordem ( $min^{-1}$ )
$k_2$	Constante cinética de taxa de adsorção do modelo pseudossegunda ordem ( $g\ mg^{-1}\ min^{-1}$ )

$K_d$	Constante de equilíbrio de adsorção ( $L g^{-1}$ )
$m$	Massa de adsorvente em base seca (g)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
$n$	Ordem da reflexão e igual a qualquer número inteiro
$n_F$	Constante adimensional da isoterma de Freundlich
NMP	Solvente 1-metil-2-pirrolidinona
$n_{RP}$	Constante adimensional da isoterma de Redlich-Peterson
$n_S$	Constante adimensional da isoterma de Sips
$n_T$	Constante adimensional da isoterma de Toth
$pH$	Potencial hidrogeniônico
$pH_{PCZ}$	Ponto de carga zero do adsorvente
$Q$	Vazão volumétrica da fase fluida ( $L min^{-1}$ )
$q_A$	Concentração de soluto na fase sólida ( $mg g^{-1}$ )
$q_{eq}$	Concentração do soluto na fase sólida no equilíbrio ( $mg g^{-1}$ )
$q_{eq,1}$	Concentração do soluto na fase sólida no equilíbrio estimada pelo modelo de pseudoprimeira ordem ( $mg g^{-1}$ )
$q_{eq,2}$	Concentração do soluto na fase sólida no equilíbrio estimada pelo modelo de pseudossegunda ordem ( $mg g^{-1}$ )
$q_{máx}$	Capacidade máxima de adsorção do adsorvente ( $mg g^{-1}$ )
$q_t$	Concentração do soluto na fase sólida no tempo $t$ ( $mg g^{-1}$ )
$R$	Constante universal dos gases ideais ( $8,314 J mol^{-1} K^{-1}$ )
$r^2$	Coeficiente de determinação
Raman	Espectroscopia Raman
$R_L$	Parâmetro obtido pela isoterma de Langmuir
RMA	Resina aniônica Dowex <sup>TM</sup> Marathon A
$S_{BET}$	Área superficial específica ( $m^2 g^{-1}$ )
$T$	Temperatura de operação do sistema ( $^{\circ}C$ )
$t$	Tempo de operação (h)
$t_b$	Tempo de operação da coluna até o ponto de ruptura (h)
$t_{eq}$	Tempo de equilíbrio do processo (h)
$t_t$	Tempo equivalente à capacidade total do leito (h)
$t_u$	Tempo equivalente à capacidade utilizável do leito (h)

$V_L$	Volume total do leito (cm <sup>3</sup> )
$V_p$	Volume total de poros (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
$V_{Sol}$	Volume de solução (mL)
WEG	Grafite expandido
ZrCl <sub>4</sub>	Cloreto de zircônio IV
ZTM	Zona de transferência de massa (cm)

### *Símbolos gregos*

$\Delta G^0$	Variação da energia livre de Gibbs padrão (kJ mol <sup>-1</sup> )
$\Delta H^0$	Variação da entalpia padrão (kJ mol <sup>-1</sup> )
$\Delta pH$	Variação entre os pHs final e inicial da solução
$\Delta S^0$	Variação da entropia padrão (kJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
$\varepsilon_L$	Porosidade do leito
$\lambda$	Comprimento de onda do feixe de raios-x (nm)
$\theta$	Ângulo de difração (°)

## 1 INTRODUÇÃO

Em diversos lugares do mundo, a escassez de águas superficiais ou a falta de um sistema centralizado de abastecimento de água faz com que a população se obrigue a procurar novas fontes de recursos hídricos, indispensáveis à sobrevivência. Há dados de que, cerca de um quarto dos países de todo o mundo, enfrentam problemas de abastecimento público (CARNEIRO et al., 2008). Em consequência, a utilização de águas subterrâneas para este fim é cada vez mais frequente e, em alguns casos, é consumida sem qualquer controle da sua qualidade, podendo resultar no aparecimento de diversas doenças ou, ainda, no aumento do índice de mortalidade.

Atualmente, uma das grandes preocupações relacionadas à qualidade dos recursos hídricos é a ocorrência de teores de flúor impróprios para o consumo humano. De acordo com o Anexo VII da Portaria nº 2914 de 12 de dezembro de 2011 do Ministério da Saúde, a concentração máxima permitida para a presença de íons fluoreto em águas potáveis é de  $1,5 \text{ mg L}^{-1}$  (BRASIL, 2011). Contudo, este assunto tem causado intensa discussão, pois, de acordo com o Conselho Nacional de Pesquisa da Academia Nacional de Ciências dos Estados Unidos (NRC), os efeitos tóxicos do flúor, mesmo em concentrações consideradas seguras para o consumo humano, podem provocar danos significativos aos dentes e colocar os consumidores em risco elevado de dano ósseo, incluindo fratura óssea e dores nas articulações (NRC, 2006).

O aparecimento de teores anômalos de flúor em algumas regiões do mundo, inclusive no Brasil, vem causando sérios problemas de saúde na população e dispêndio de finanças públicas na busca de alternativas para o abastecimento das comunidades, sobretudo, rurais.

Várias tecnologias de tratamento estão disponíveis para desfluoretação das águas, como coagulação e precipitação (KHATIBIKAMAL et al., 2010; EL-GOHARY et al., 2010; GONG et al., 2012), processos de membrana (MALAISAMY et al., 2011; GHOSH et al., 2013; CHAKRABORTTY et al., 2013), tratamentos eletroquímicos (PIDDENAVAR, 2013; TEZCAN et al.,



2013 CUI et al., 2012) e troca iônica (PAUDYAL et al., 2013; GUO E TIAN, 2013).

A escolha de um método de tratamento que seja apropriado para a remoção de fluoretos em águas subterrâneas, deve considerar alguns critérios básicos do processo, como eficiência, economia de implantação e operação, além da simplicidade na operação (GOMIDE, 1988). Neste contexto, devido à sua relação custo-eficiência e a facilidade de aplicação, a adsorção é uma das técnicas mais utilizadas para a desfluoretação das águas (KING et al., 2007).

Estudos têm sido realizados para investigar a remoção de flúor utilizando adsorventes de baixo custo, como por exemplo, folha de limão (TOMAR et al., 2014) palha de trigo, serragem e carvão ativado de bagaço de cana de açúcar (YADAV et al., 2013), solos vulcânicos (D’ALESSANDRO et al., 2012), argilas residuais de processos industriais (MALAKOOTIAN et al., 2011), cinza de casca de arroz (GANVIR e DAS, 2011), resíduos de laranja (PAUDYAL et al., 2011), entre outros. Entretanto, adsorventes de baixo custo, normalmente, apresentam pouca capacidade de adsorção e requerem grandes quantidades de material. Assim, uma etapa importante é a busca por novos adsorventes que apresentem melhores propriedades e, conseqüentemente, resultem em processo de separação favorável.

Na literatura, trabalhos que proponham a combinação de grafeno com cloreto de zircônio IV ( $ZrCl_4$ ) para a remoção de flúor são escassos. Acredita-se que a funcionalização do grafeno com o  $ZrCl_4$  pode fornecer bons resultados, uma vez que o flúor é fortemente atraído pelo zircônio. Não há relatos, também, da utilização da resina Dowex<sup>TM</sup> Marathon A para este propósito e, sendo uma resina aniônica, espera-se que este material apresente elevada capacidade de remoção do flúor da solução. A alumina ativada defluorizadora é um material originalmente fabricado para a remoção de íons fluoreto e, sendo assim, é utilizado com frequência para a desfluoretação das águas. Assim, com o intuito de comparar os resultados com os outros dois adsorventes, este material também será avaliado sob as mesmas condições de operação.

Nesse contexto, visando contribuir com as pesquisas para a melhoria da qualidade da água de abastecimento público, este trabalho busca estudar dois

materiais comerciais (alumina ativada defluorizadora e resina Dowex™ Marathon A) e sintetizar um novo material adsorvente à base de grafeno e  $ZrCl_4$  para a remoção de flúor em sistema batelada e em coluna de leito fixo.

Para alcançar este objetivo principal, os seguintes objetivos específicos foram estabelecidos:

- Síntese do óxido de grafeno reduzido pelo método de esfoliação do grafite em pó, funcionalização com partículas de cloreto de zircônio IV ( $ZrCl_4$ ) e suporte do compósito em carvão ativado de origem vegetal (CAV) para posterior utilização como adsorvente;
- Aplicação de técnicas avançadas de caracterização química, física e estrutural do material sintetizado, denotado por G- $ZrCl_4$ /CAV;
- Avaliação do efeito dos parâmetros pH e velocidade de agitação do sistema na adsorção de flúor em sistema batelada pelo compósito de grafeno/ $ZrCl_4$  suportado em CAV (G- $ZrCl_4$ /CAV) e outros dois materiais: alumina ativada defluorizadora (AAD) e resina aniônica Dowex™ Marathon A (RMA);
- Avaliação da cinética de adsorção e ajuste de modelos cinéticos aos dados experimentais;
- Estudo do equilíbrio de adsorção e avaliação do efeito da temperatura de operação na remoção de flúor em batelada pelos três materiais, bem como, ajuste de modelos de isotermas disponíveis na literatura;
- Avaliação do comportamento termodinâmico do processo de adsorção de flúor pelos três materiais estudados;
- Verificação dos efeitos da concentração inicial da solução de flúor e da vazão de alimentação na dinâmica de adsorção do flúor em coluna de leito fixo pelos três materiais;
- Estudo do equilíbrio de adsorção do flúor em coluna de leito fixo.

O presente trabalho está estruturado em cinco capítulos. Após este primeiro capítulo de introdução e breve contextualização do tema, o Capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica, na qual são abordados temas como a crescente utilização das águas subterrâneas para o abastecimento da

população e a conseqüente preocupação com a sua qualidade. São explanados, também, alguns dados de fluoretação das águas, ocorrência de excesso de flúor nas águas subterrâneas de todo o mundo e os riscos que a grande exposição a esse componente pode causar à saúde humana. Na seqüência, são descritos alguns métodos de quantificação e de tratamento de águas contaminadas com excesso de flúor. Por fim, como método de tratamento escolhido neste trabalho, são abordados os itens pertinentes ao processo de adsorção em sistema batelada e em coluna de leito fixo, bem como, as características de cada um dos adsorventes utilizados. O Capítulo 3 apresenta um planejamento da pesquisa e aborda a metodologia experimental utilizada para alcançar os objetivos propostos. Nele, são descritos todos os ensaios laboratoriais realizados e o tratamento dos dados obtidos experimentalmente. No Capítulo 4, são expostos os resultados e as discussões obtidas neste trabalho quanto à caracterização do material sintetizado, sua aplicação e dos demais adsorventes na remoção do flúor em batelada e em leito fixo. No Capítulo 5 encontram-se as principais conclusões do trabalho e, finalmente, no Capítulo 6 as referências bibliográficas utilizadas para fundamentação de toda a pesquisa.

## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Para fundamentação desta pesquisa, nesta seção serão contextualizados aspectos teóricos e conceitos fundamentais dos principais temas abordados no trabalho.

### **2.1 Águas subterrâneas para o abastecimento da população**

Águas subterrâneas, de acordo com a Associação Brasileira de Águas Subterrâneas (ABAS), são todas as que ocorrem abaixo da superfície da terra, preenchendo os poros ou vazios intergranulares das rochas sedimentares, ou as fraturas, falhas e fissuras das rochas compactas. Ao mesmo tempo, desempenham um papel essencial na manutenção da umidade do solo, do fluxo dos rios, lagos e brejos (ABAS, 2013a).

Conforme o Plano Nacional de Recursos Hídricos (PNRH) do Ministério do Meio Ambiente, as águas subterrâneas são parte integrante do ciclo hidrológico, perfazendo 98% das águas doces e líquidas do planeta. São responsáveis pela alimentação e regularização de rios, córregos e lagos, permitindo que estes continuem fluindo em épocas de estiagem (BRASIL, 2009).

A ênfase dada por este trabalho às águas subterrâneas é, exatamente, em virtude da sua abundância e frente à crescente demanda mundial pela sua utilização para o abastecimento da população. Essas águas têm importância estratégica, pois, normalmente, apresentam elevado padrão de qualidade físico-química e bacteriológica, custo relativamente baixo de captação e não são afetadas por períodos de estiagem prolongada ou evaporação. Contudo, no mesmo ritmo do aumento da demanda, crescem, também, as preocupações com a proteção, controle e preservação dos recursos hídricos subterrâneos, sendo que, a principal desvantagem da utilização das águas subterrâneas é, justamente, a difícil detecção e identificação de fontes de contaminação, sejam elas de origem natural ou antrópica (BRASIL, 2009).

Há algum tempo, acreditava-se que os recursos hídricos subterrâneos constituíam um bem inesgotável para a sociedade, porém, em 1997, o Ministério do Meio Ambiente, por meio do Art. 1º da Lei nº 9.433/97 da Política Nacional de Recursos Hídricos, foi categórico ao afirmar que as águas subterrâneas são um bem finito e sua utilização deve ser feita de forma racional. A Lei supracitada, também conhecida como Lei das Águas, é fundamentada pelo que segue: a água é um bem de domínio público, um recurso natural e limitado, dotado de valor econômico; em situações de escassez, o uso prioritário é o consumo humano e dessedentação animal (BRASIL, 1997).

Desde então, a água passou a ser motivo de preocupação, tanto em relação à quantidade quanto à qualidade. Ainda assim, segundo a Organização das Nações Unidas (ONU), atualmente, praticamente todos os países utilizam as águas subterrâneas para suprir suas necessidades, sendo que, em alguns deles, como Alemanha, França e Itália, a dependência de aquíferos para o abastecimento público varia de 70% a 90% do total consumido de água. O conteúdo dos aquíferos tem sido utilizado tanto para consumo residencial, industrial e comercial, como na agropecuária, no mercado de água mineral e até no turismo, por meio das estações termais (ONU, 2012).

A disponibilidade das águas subterrâneas, bem como das águas superficiais, depende das condições climáticas, ocorrendo regiões de escassez e outras com relativa abundância (STRUCKMEIER et al., 2005). Contudo, estima-se que o volume total dos mananciais subterrâneos, em todo o mundo, ultrapasse 5 milhões de km<sup>3</sup> (GIRALDI, 2013). A captação destas águas é feita por meio de poços tubulares, popularmente denominados artesianos. Para acessar esses reservatórios, já foram perfurados 300 milhões de poços em todo planeta (ONU, 2012).

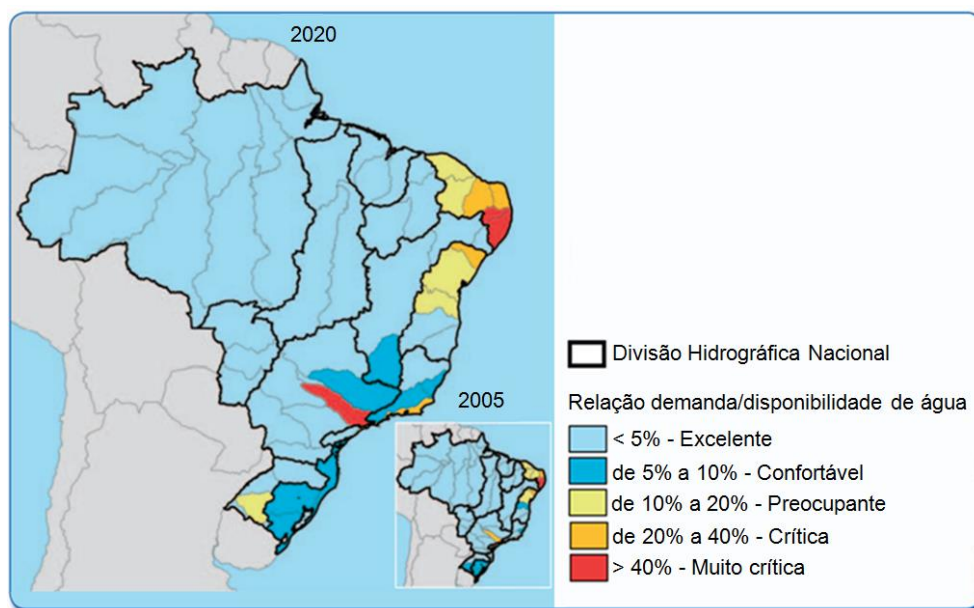
No Brasil, o volume de água nas reservas subterrâneas é estimado em 112.000 km<sup>3</sup> (BRASIL, 2007), sendo que, de acordo com a Agência Nacional de Águas (ANA), dos 5.565 municípios brasileiros, 39% são abastecidos exclusivamente por águas subterrâneas e 14% são abastecidos parcialmente por estas águas (ANA, 2010).

O uso intensivo de mananciais subterrâneos é observado, principalmente, nos estados do Piauí, Maranhão, Mato Grosso do Sul, Pará, Amazonas, Roraima e Tocantins. Em São Paulo, Paraná e Rio Grande do Sul, mais de 50% dos municípios, majoritariamente localizados no oeste dos estados, também são abastecidos exclusivamente por águas subterrâneas (ANA, 2010).

O estado do Paraná possui 399 municípios, sendo que, em 344 deles, a captação de água subterrânea para o abastecimento público é realizada pela Companhia de Saneamento do Paraná (Sanepar) por meio da operação de cerca de 850 poços tubulares profundos distribuídos em sete principais aquíferos: Caiuá, Carste, Cristalino, Guabirotuba, Guarani, Paleozóico e Serra Geral. Deste total, 173 municípios são abastecidos exclusivamente com águas subterrâneas (ATHAYDE et al., 2014).

Diante da ausência de mapeamento das águas subterrâneas e de controle por parte do poder público, ocorreu, durante anos e de forma gradativa, um rebaixamento nas águas dos aquíferos em todo o mundo, pois, diferentemente dos rios e lagos que se renovam em poucos dias, os aquíferos não possuem tal capacidade, tornando-se preocupante o uso das águas de forma descontrolada (ARAUJO et al., 2013). Além disso, com o crescimento das cidades e aumento da demanda por água, tanto em ambiente urbano quanto rural, os problemas envolvendo a manutenção da qualidade e da quantidade das águas superficiais e subterrâneas tendem a se agravar (BRASIL, 2007). A tendência é que os mananciais subterrâneos sejam cada vez mais explorados para atender as necessidades de todo o planeta, que fica a cada dia mais populoso e cujas fontes superficiais de água doce estão cada vez mais contaminadas (ABAS, 2013b).

Uma projeção realizada pelo Plano Nacional de Recursos Hídricos do Ministério do Meio Ambiente mostra a relação demanda/disponibilidade de água no Brasil para o ano de 2020 fazendo uma comparação com o ano de 2005 (Figura 2.1). Na imagem, observa-se que, devido à intensa utilização dos recursos hídricos, no ano de 2020, parte da disponibilidade das bacias hidrográficas estará comprometida (BRASIL, 2006).



**Figura 2.1:** Relação demanda/disponibilidade de água no Brasil nos anos de 2005 e 2020 (BRASIL, 2006).

### 2.1.1 Contaminação das águas subterrâneas

A contaminação das águas subterrâneas é, normalmente, inferior à das águas superficiais, uma vez que, devido às baixas velocidades de infiltração e aos processos biológicos, físicos e químicos que ocorrem no solo e na zona não saturada, os aquíferos são, naturalmente, mais protegidos da poluição. Contudo, ao contrário das águas superficiais, uma vez ocorrida a poluição, as baixas velocidades de fluxo tendem a promover uma recuperação muito lenta da qualidade. Dependendo do tipo de contaminante, essa recuperação pode levar anos, apresentando, em alguns casos, custos muito elevados (BRASIL, 2007). Ainda de acordo dados do Ministério do Meio Ambiente, a contaminação das águas subterrâneas pode ser direta ou indireta, conforme apresentado na Tabela 2.1 (BRASIL, 2007).

Vale lembrar que, independentemente da origem da contaminação, a capacidade de recuperação da natureza, embora seja grande, não é ilimitada ou inesgotável, sendo necessária a busca por alternativas de tratamentos dos recursos naturais.

**Tabela 2.1:** Fontes de contaminação direta e indireta das águas subterrâneas.

Direta	<ul style="list-style-type: none"><li>▪ descarte de resíduos em depósitos a céu aberto, conhecidos como lixões;</li><li>▪ lançamento de esgotos diretamente sobre o solo ou na água;</li><li>▪ utilização de fossas construídas de forma inadequada;</li><li>▪ uso de fertilizante e agrotóxicos nas atividades agrícolas;</li><li>▪ exploração de alguns minérios, produzindo rejeitos líquidos e/ou sólidos;</li><li>▪ vazamentos em tanques em postos de combustíveis, oleodutos e gasodutos;</li><li>▪ acidentes no transporte de substâncias tóxicas, combustíveis e lubrificantes;</li><li>▪ cemitérios, onde a contaminação se dá, principalmente, por micro-organismos.</li></ul>
Indireta	<ul style="list-style-type: none"><li>▪ poluição de um aquífero profundo pelas águas de um aquífero livre superior;</li><li>▪ contaminação natural, pela transformação química e dissolução de minerais;</li><li>▪ poços mal construídos e/ou abandonados.</li></ul>

No Brasil não existe uma rede nacional de monitoramento de águas subterrâneas, havendo, portanto, uma grande carência de informação a respeito da qualidade das águas, especialmente de abrangência regional. As fontes de informação mais importantes sobre o tema são, na maioria das vezes, trabalhos desenvolvidos em universidades e alguns elaborados pelas secretarias estaduais de recursos hídricos, porém, tais documentos possuem, em geral, caráter pontual (ANA, 2007).

Atualmente, uma das grandes preocupações em relação à qualidade das águas subterrâneas é a ocorrência de elevados teores de flúor em algumas regiões do mundo, o que pode causar sérios problemas de saúde à população.

## 2.2 Flúor

O flúor, elemento químico representado pelo símbolo F, é encontrado tanto nas rochas e águas como em inúmeros organismos vivos, estando presente em pequenas quantidades na água do mar, nos ossos, nas unhas e dentes de animais. Na natureza, ocorre como fluoreto de cálcio ( $\text{CaF}_2$ ), na



fluorita, e como fluoreto de sódio e alumínio ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ), na criolita (LEE, 1999). Segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS), um dos fluoretos mais comuns é o fluoreto de sódio, encontrado na forma de um pó branco ou de cristais incolores (OMS, 2000).

O flúor é o mais eletronegativo dos elementos químicos e, devido a isso, sua separação de outros componentes é um processo complicado, pois quando isolado de algum composto, tende a reagir imediatamente com outras substâncias (GREENWOOD e EARNSHAW, 1984). Pertencente ao grupo dos halogênios, está localizado na família 17A da Tabela Periódica e em soluções forma íons fluoreto ( $\text{F}^-$ ).

Suas características físico-químicas são: massa molar igual a  $19 \text{ g mol}^{-1}$  e número atômico 9; ponto de fusão em  $-220 \text{ }^\circ\text{C}$  e de ebulição em  $-188 \text{ }^\circ\text{C}$ ; condutividade térmica de  $0,0277 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ; densidade de  $1,51 \text{ g cm}^3$ ; entalpia de fusão igual a  $0,26 \text{ kJ mol}^{-1}$  e de vaporização igual a  $3,31 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; volume molar de  $17,09 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  e capacidade calorífica de  $0,82 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$  (ATKINS e SHRIVER, 2010).

Em condições normais de temperatura e pressão, o flúor é um gás de coloração amarelo esverdeado, altamente tóxico e corrosivo, reagindo com praticamente todas substâncias orgânicas e inorgânicas. Devido à alta toxicidade, se inalado em grandes quantidades, o gás pode causar asfixia e lesões nos pulmões. Quando em contato com a pele, pode causar queimaduras semelhantes às queimaduras térmicas. Todos os compostos inorgânicos de flúor são bastante solúveis em água e extremamente tóxicos se ingeridos, mesmo que em pequenas quantidades.

O flúor pode ser produzido de maneira sintética a partir da fluorita e, atualmente, compostos de flúor possuem diversas aplicações em diferentes setores industriais (OMS, 2000), como por exemplo:

- hexafluoreto de urânio ( $\text{UF}_6$ ): usado no processamento de combustível para reatores nucleares;
- ácido fluorídrico ( $\text{HF}$ ): usado para gravações e outros efeitos em vidros;

- tetrafluoretano ( $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ ) ou R134a: gás usado em equipamentos de refrigeração;
- fluoreto de sódio ( $\text{NaF}$ ) ou de estanho ( $\text{SnF}_2$ ): proteção contra cáries em cremes dentais;
- composto politetrafluoroetileno ( $\text{C}_2\text{F}_4$ )<sub>n</sub>: comercialmente conhecido como Teflon, é um polímero termoplástico usado como revestimento em utensílios de cozinha, tornando-os antiaderentes;
- fluotano ou halotano ( $\text{CF}_3\text{CHBrCl}$ ): poderoso anestésico de inalação;
- hexafluoreto de enxofre ( $\text{SF}_6$ ): usado como isolante em equipamentos de alta tensão.

### 2.2.1 Fluoretação das águas

A fluoretação consiste na adição artificial e controlada de um composto de flúor à água de abastecimento público a fim de ajustar sua concentração a um nível ideal para a prevenção da cárie dentária. Este é, reconhecidamente, um dos métodos mais eficazes e utilizados na prevenção e controle da doença (BROWNE et al., 2005; OLIVEIRA e MILBOURNE, 2001; McDONAGH et al., 2000).

A descoberta de que o flúor poderia prevenir a cárie dental surgiu em 1942 quando o dentista Henry Trendley Dean verificou que as comunidades que tinham acesso à água com flúor eram as que apresentavam menores ocorrências de cárie. Por outro lado, constatou também que a maioria da população destas comunidades apresentava manchas em sua dentição (DEAN, 1942). Após anos de estudo e investigação, Dean confirmou a existência de uma relação inversa entre a ocorrência de cárie e a presença de manchas nos dentes e sugeriu, então, que o termo "fluorose" fosse adotado para substituir "esmalte manchado". Contudo, nessa época acreditava-se que a fluorose era apenas um problema estético (DEAN, 1945).

Buscando uma medida de grande alcance coletivo para a prevenção da cárie, o Serviço de Saúde Pública dos Estados Unidos (PHS) sugeriu, em

1962, que o flúor fosse adicionado à água de abastecimento público e desenvolveu, então, uma faixa recomendada de ingestão de flúor que varia de 0,7 a 1,2 mg L<sup>-1</sup>, com a menor concentração recomendada para climas mais quentes (onde consumo de água é superior) e a concentração mais elevada para os climas mais frios (PHS, 1962).

No Brasil, as estações de tratamento de água praticam a etapa de fluoretação desde a década de 50 e, de acordo com o Anexo VII da Portaria n° 2914 de 12 de dezembro de 2011 do Ministério da Saúde, que dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, o valor máximo permitido para a presença de íons fluoreto em águas potáveis é de 1,5 mg L<sup>-1</sup> (BRASIL, 2011). Vale lembrar que a quantidade de água ingerida por um indivíduo é influenciada pela temperatura local e, dessa forma, de acordo com a Organização Mundial de Saúde, o consumo diário de água pode variar significativamente em diferentes partes do mundo, podendo ser necessários ajustes locais para o valor de consumo diário de fluoretos (OMS, 2011).

Segundo Ferreira e Benedet (1999), a adição de flúor à água de abastecimento público, quando em concentrações adequadas, é uma das medidas mais efetivas na prevenção da cárie dentária por se tratar de um método de prevenção simples, econômico, seguro, eficaz e de grande alcance coletivo, sendo o mais conveniente com relação a custos e o mais confiável, por não depender de uma atitude individual.

Em 1999, o Centro de Prevenção e Controle de Doenças (CDC) dos Estados Unidos publicou um estudo afirmando que, como resultado da fluoretação da água, a cárie dentária caiu vertiginosamente durante a segunda metade do século 20 e que esta prática seria um dos 10 maiores avanços da saúde pública de todos os tempos (CDC, 1999).

Atualmente, existe certo dilema entre a utilização do flúor como método de prevenção da cárie e os danos que tal substância pode causar ao organismo. Além disso, sabe-se que garantir a eficácia da fluoretação da água de abastecimento para a população depende da manutenção adequada e permanente dos níveis de fluoreto (MOTTER et al., 2011).

Com o passar dos anos, o conhecimento sobre os benefícios da fluoretação da água levou ao desenvolvimento de outras modalidades de distribuição de flúor. De fato, quando o flúor foi adicionado à água pela primeira vez, a população, no geral, não tinha acesso a outras fontes deste elemento. Contudo, atualmente, além da água de abastecimento público, diversos produtos que contêm fluoretos em suas composições entraram no mercado e a exposição a este componente aumentou consideravelmente, principalmente entre as crianças. Algumas outras fontes de flúor incluem cremes dentais e enxaguantes bucais, alimentos processados com água fluoretada, pesticidas contendo flúor, chás engarrafados, produtos farmacêuticos fluorados e panelas de teflon. Além disso, alguns países da Europa e América Latina têm adicionado flúor ao sal de cozinha.

Tomados em conjunto, o excesso de fontes de flúor na dieta moderna criou um coquetel tóxico que, embora tenha contribuído para o declínio da cárie dental, provocou um drástico aumento na fluorose dentária nos últimos anos. Atualmente, segundo Beltrán-Aguilar et al. (2010), a preocupação é o consumo demasiado de flúor e não mais a sua falta. Prova disso são os resultados apresentados pelo CDC dos Estados Unidos em seu último levantamento nacional, que mostram que, no ano de 1950, 10% dos adolescentes americanos apresentavam alguma forma de fluorose e em 2002, este índice subiu para 41% (CDC, 2005).

Outra evidência de que a população, atualmente, tem fácil acesso a novas fontes de flúor é o fato de que as taxas mundiais de cárie dental diminuíram nos últimos anos (CONNETT, 2012). Tal fato é amplamente reconhecido pela literatura (CHENG et al., 2007; PIZZO et al., 2007), podendo ser rapidamente comprovado a partir de uma análise no banco de dados da Organização Mundial da Saúde sobre as tendências de cárie dentária em cada país (OMS, 2012). Alguns destes dados, referentes à média de dentes cariados, perdidos ou obturados (Média CPOD) nos últimos anos em países com e sem fluoretação são apresentados na Tabela 2.2 e comprovam que, devido à grande exposição ao flúor, as taxas de cárie dental da população vêm diminuindo mesmo em países que não praticam a fluoretação da água ou do sal.

**Tabela 2.2:** Média CPOD nos últimos anos em países com e sem fluoretação da água ou do sal (OMS, 2012).

País	Ano	Média CPOD	Fluoretação	
			Água	Sal
Alemanha	1997	1,70	-	67%
	2009	0,70		
Austrália	1977	4,80	80%	-
	2007	1,00		
Áustria	1988	4,30	-	6%
	2002	1,00		
Brasil	1986	6,70	49%	-
	2003	2,80		
Bélgica	1972	3,10	-	-
	2000	0,90		
Dinamarca	1978	6,40	-	-
	2012	0,60		
Espanha	1984	4,20	11%	10%
	2010	1,10		
Estados Unidos	1980	2,60	64%	-
	2004	1,19		
Finlândia	1975	6,90	-	-
	2009	0,70		
Inglaterra	2000	0,90	11%	-
	2009	0,70		
Islândia	1981	8,30	-	-
	2005	1,40		
Itália	1979	6,90	-	-
	2004	1,10		
Japão	1975	5,90	-	-
	2011	1,40		
Nova Zelândia	1977	7,00	61%	-
	2012	1,20		
Suécia	1937	7,80	-	-
	2011	0,80		
Suíça	1964	8,10	-	88%
	2009	0,80		

No ano de 2003, o NRC, a pedido da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA), começou a trabalhar em um relatório para rever as últimas pesquisas sobre a toxicidade de flúor. Depois de três anos de pesquisa, em 2006, publicou uma revisão de 450 páginas sobre os efeitos tóxicos do flúor e concluiu que, mesmo os níveis de flúor considerados seguros para o consumo humano (menor que  $1,5 \text{ mg L}^{-1}$ ) podem provocar danos significativos aos dentes e colocar os consumidores em risco elevado de dano ósseo, incluindo fratura óssea e dores nas articulações (NRC, 2006).

Um ponto importante a ser destacado, talvez o maior deles, é o fato de que, além de o flúor não ser um nutriente essencial ao ser humano, a cárie dental não é causada pela ausência deste componente, mas sim, pela desmineralização do esmalte e dentina, provocada pelos ácidos formados durante a fermentação bacteriana de açúcares na dieta. O excesso de açúcar é, de longe, o fator mais importante na condução desta doença e o flúor surge como um agente remediador, responsável pela remineralização dos dentes, de forma a equilibrar os níveis de minerais afetados pelo consumo exagerado de açúcar (MERCOLA, 2014). A Organização Mundial de Saúde e grande parte dos especialistas dentais concordam sobre este fato (OMS, 2006). Dessa forma, considerando todos os riscos envolvidos na fluoretação da água, sugere-se que a diminuição dos níveis de açúcares na dieta seria a forma mais sensata de prevenção da cárie. Além disso, sabendo que o processo de remineralização dos dentes se dá apenas pelo contato do flúor com o dente e não pela sua ingestão, não há motivos para que este seja adicionado à água de abastecimento público (MERCOLA, 2014).

### **2.2.2 Consequências do excesso de flúor para a saúde humana**

O flúor é uma substância altamente tóxica que, em excesso, pode causar uma série de efeitos adversos para a saúde. Segundo Shulman e Wells (1997), em termos de toxicidade aguda, o fluoreto é mais tóxico que o chumbo, sendo, inclusive, bastante utilizado em venenos para matar pragas como ratos e insetos. Além disso, acidentes envolvendo a ingestão em excesso de produtos fluoretados, como cremes dentais, suplementos e água, pode causar envenenamentos graves, incluindo a morte.

Os primeiros sintomas de envenenamento por flúor incluem dor gastrointestinal, náuseas, vômitos e dores de cabeça. A dose mínima capaz de produzir tais sintomas é de 0,1 a 0,3 mg de flúor por quilograma de massa corporal (FAGIN, 2008). Como os sinais de toxicidade aguda de flúor são facilmente confundidos com os de outras doenças comuns, há, sem dúvidas, inúmeros casos de envenenamento por flúor que, rotineiramente, passam sem

diagnóstico (SHULMAN e WELLS, 1997). Ainda assim, em 2012, os Estados Unidos registraram mais de 20.000 casos de intoxicação por flúor (MOWRY et al., 2013).

Em relação à toxicidade crônica do flúor, a maior preocupação está ligada ao fato de que após a colocação de qualquer quantidade de fluoreto na cavidade bucal sob a forma sistêmica, de imediato uma porção reage quimicamente com as estruturas dentais, a maior parte é ingerida e pequena quantidade é absorvida diretamente pela corrente sanguínea por meio da mucosa bucal. Durante o trajeto pelo trato gastrointestinal, 95% do que foi ingerido atravessa as membranas celulares e alcança a corrente sanguínea, de onde se acumula nos ossos e nos dentes, tornando-os, como o decorrer do tempo, quebradiços. Finalmente, o mínimo restante é excretado, principalmente pelos rins, fezes e suor (SILVA, 2003). Assim, como a maior porção de fluoreto ingerido é depositada nos ossos e dentes do corpo humano, a ingestão de altas doses de fluoreto potencializa o risco de desenvolvimento de fluorose dental e esquelética (AGRAWAL, 2013).

Diversos estudos comprovam o aparecimento destas doenças em crianças expostas ao consumo prolongado de água com excesso de flúor e, ainda, indicam um visível aumento na prevalência e na gravidade, tanto em países desenvolvidos como naqueles em desenvolvimento (FEJERSKOV et al., 1994; LOBO e COSTA, 1998; CANGUSSU et al., 2002; CATANI et al., 2007; OMS, 2011; CASTILHO et al., 2010; FRAZÃO et al., 2011).

A fluorose dental é um distúrbio específico da formação dos dentes provocado pela ingestão crônica do flúor. Resulta no aumento da porosidade do esmalte, modificando sua cor e, em casos mais graves, na perda de estrutura dental. Segundo Besten (1994), sua gravidade depende da dose ingerida, duração da exposição, tempo de ingestão e, ainda, resposta individual de cada pessoa, podendo, portanto, acontecer que doses similares de exposição levem a diferentes níveis de manifestação clínica, ou ainda, que nem todos os dentes de um mesmo indivíduo sejam afetados ao mesmo tempo.

Para o diagnóstico e determinação do grau de severidade da fluorose dentária, o método mais antigo e recomendado pela Organização Mundial de

Saúde é o Índice de Dean, proposto em 1942 pelo dentista Henry Trendley Dean, que classifica a doença em quatro níveis: fluorose muito leve, caracterizado por pequenas manchas brancas opacas, afetando áreas inferiores ou iguais a 25% da superfície do dente; fluorose leve, onde a superfície do dente é afetada de 26 a 50%; fluorose moderada, quando todas as superfícies do esmalte foram envolvidas e observa-se uma coloração marrom frequente; fluorose severa, caracterizada pela corrosão do esmalte, manchas marrons generalizadas e aparência "corroída" (DEAN, 1942).

A fluorose dental, que é de caráter permanente, demanda tratamento corretivo e de restauração dos dentes, que consiste em lixar o esmalte poroso externo até que sejam removidas as manchas. Em casos graves, torna-se necessário implantar coroas ou facetas dentárias (VELÁSQUEZ et al., 2006).

A fluorose esquelética é ainda mais preocupante, uma vez que desenvolve o endurecimento ou aumento anormal da densidade óssea em pessoas que ingerem, diariamente e de forma continuada, teores de flúor maiores que 3 ou 4 mg L<sup>-1</sup>. As mudanças nos ossos são reveladas por radiografias, mas, normalmente, esta doença só é diagnosticada quando já está em um estágio avançado, uma vez que, seus sintomas, muitas vezes, são confundidos com artrite. Se for rapidamente diagnosticada, existe uma pequena possibilidade de que a doença possa ser curada parando a ingestão de flúor. No caso de a doença estar em um nível avançado, deve ser tratada com extremo cuidado, podendo deformar permanentemente o corpo e, neste caso, tem-se a chamada fluorose esquelética incapacitante, onde qualquer movimento torna-se muito difícil para o paciente (SRIVASTAVA et al., 2011).

Os máximos efeitos adversos são detectados nas articulações do pescoço, costas, joelho, pélvis e ombros, sendo também afetadas as articulações das mãos e dos pés (GUPTA e DESHPANDE, 1998).

Pesquisas que investigam a toxicidade crônica do flúor comprovam que, além da fluorose dental e esquelética, uma série de outras doenças podem ser relacionadas com a exposição regular e prolongada a este componente, como câncer (GRANDJEAN e OLSEN, 2004; GRANDJEAN et al., 1992), diabetes (XIE et al., 2000), artrite (GE et al., 2006; LIU et al., 2003), doenças



cardiovasculares (LIAO et al., 2013; CHEN, 2012; JI et al., 2004), doenças renais (HE et al., 2008), danos cerebrais (BAI et al., 2014; DU et al., 2008; WANG et al., 2008), nas articulações (HUANG, 2013; DUAN et al., 2012) e ao sistema reprodutor masculino (CUI et al., 2013).

### **2.2.3 Ocorrência de excesso de flúor em águas subterrâneas**

A presença de flúor em águas subterrâneas pode ocorrer por consequência da atividade humana ou de forma natural.

Em relação à atividade humana, os setores que mais contribuem para o aumento da concentração de flúor são as indústrias de alumínio (onde este elemento é utilizado como criolita no processo de eletrólise ígnea da alumina), as indústrias de fertilizantes (onde é introduzido por meio da fluorapatita e liberado na produção de ácido fosfórico), as indústrias metalúrgicas e cerâmicas (onde é utilizado como fundente) e o setor nuclear (onde todo o ciclo de enriquecimento de urânio é feito pelo uso de compostos fluorados).

A ocorrência natural do flúor está relacionada, comumente, aos processos ígneos (BELL, 1998). Durante a evolução magmática, o flúor ocorre geralmente como um componente da fase volátil, concentrando-se nas fases finais da evolução em rochas (DARDENNE et al., 1997), geralmente como fluorita e fluorapatita. Liberado pelo intemperismo dos minerais, o flúor passa às soluções aquosas na forma do íon fluoreto livre dissolvido ( $F^-$ ), com alta mobilidade.

A concentração natural do flúor na água subterrânea varia muito, não sendo possível definir uma faixa comumente encontrada, uma vez que depende de fatores geológicos e químicos, da consistência do solo, da porosidade das rochas, pH e temperatura das águas, da presença de outros elementos (ferro, alumínio, cálcio e bário) e da profundidade dos poços (ALVARINHO e MARTINELLI, 2000). Na água superficial, as concentrações são menores do que as encontradas na subterrânea, variando entre 0,01 a 0,3 mg L<sup>-1</sup>. Segundo o Fundo das Nações Unidas para a Infância (UNICEF), na água do mar a concentração média de fluoreto é 1,3 mg L<sup>-1</sup> (UNICEF, 1999).

A ocorrência de altas concentrações de fluoretos em águas subterrâneas tem se tornado comum em muitas partes do mundo (AGRAWAL, 2013). Atualmente, a Organização Mundial de Saúde reconheceu a contaminação das águas subterrâneas por íons fluoreto como um dos graves problemas mundiais e estimou que mais de 200 milhões de pessoas dependem destas águas para suprir suas necessidades (OMS, 2011).

Algumas regiões mundiais apresentam problemas gravíssimos em relação ao excesso de flúor e grande parte não realiza qualquer tipo de tratamento na água de abastecimento público. Tais regiões são: o leste africano, que possui as taxas mais altas de flúor já documentadas (NAIR et al., 1984); a Índia, onde a fluorose endêmica continua a ser um desafio e é um problema de saúde extensivamente estudado. Para se ter ideia, em 1991, dos seus 32 estados, 13 apresentaram ocorrência natural de excesso de flúor na água (MANGLA, 1991), porém, em 1999 este número havia aumentado para 17 (UNICEF, 1999); o sudeste da Argentina, onde 97,8% das águas subterrâneas que abastecem a população apresentaram excesso de flúor (PAOLONI et al., 2003); o México, embora não haja relatos de fluorose esquelética, apenas dental, estima-se que cerca de 5 milhões de pessoas possam estar expostas a níveis elevados de flúor na água. Em todo o país, mais de 40% dos municípios apresentaram concentrações de flúor acima de  $1,5 \text{ mg L}^{-1}$  (HURTADO e GARDEA-TORRESDEY, 2004); a República do Níger, onde mais de 400 crianças com idade variando entre 15 meses e 14 anos foram diagnosticadas com fluorose esquelética (ARJI, 2001).

No Brasil a situação não é diferente. Um estudo feito pelo Ministério da Saúde analisou alguns parâmetros (cloro residual livre, turbidez, cor, quantidade de flúor, pH e coliformes totais) de potabilidade da água subterrânea de cidades do interior do estado de São Paulo e constatou que o parâmetro que mais apresentou valores fora da legislação foi o teor de fluoreto, seguido pelo cloro residual (BRASIL, 2007).

Alvarinho e Martinelli (2000) analisaram a concentração de flúor em poços subterrâneos do estado de São Paulo e detectaram excesso em 38 deles, com teores variando entre 2,1 à  $17,6 \text{ mg L}^{-1}$ .

No distrito de Cocal, em Urussanga, Santa Catarina, Paiva e Barros Filho (1993) aplicaram um questionário a 384 famílias e constataram uma prevalência de fluorose dental em 97% dos entrevistados. Nesta localidade, a população é abastecida por um poço tubular profundo que desde 1978 já apresentava concentração de flúor variando entre 1,2 a 5,6 mg L<sup>-1</sup> (CAPELLA et al., 1989).

Panagoulas e Silva-Filho (2003) observam a ocorrência de fluoretos em água subterrânea, dos municípios de Tanguá e Rio Bonito, no estado do Rio de Janeiro, com concentrações superiores a 6 mg L<sup>-1</sup>.

Em Olho D'água, estado do Ceará, os níveis de flúor na água ficaram em torno de 2 e 3 mg L<sup>-1</sup> e mais de 62% das crianças apresentaram fluorose dental moderada (CORTES et al., 1996), que corresponde ao nível 3, de acordo com a classificação de Dean.

Estudos apontam que anomalias de fluoreto com teores de até 11 mg L<sup>-1</sup> já foram detectadas, por exemplo, em águas subterrâneas pertencentes ao Sistema Aquífero Guarani - SAG (CAMPOS, 1999) no estado do Rio Grande do Sul. Somente no Município de Venâncio Aires, casos de fluorose foram identificados em mais de 300 crianças de comunidades rurais abastecidas por águas subterrâneas (SILVA, 2001).

No Paraná, vários poços estão inoperantes por conterem elevada concentração de flúor, inclusive alguns de grande profundidade no sistema aquífero Guarani. Segundo a Fundação Getúlio Vargas (FGV), um destes poços está localizado na cidade de Londrina, com índice de flúor superior a 5 mg L<sup>-1</sup> (FGV, 1998). Outro caso ocorreu em Marechal Cândido Rondon, onde um poço de 920 metros de profundidade foi lacrado devido à concentração de flúor de 5,25 mg L<sup>-1</sup> (GOVERNO DO PARANÁ, 2001). De acordo com Alvarinho e Martinelli (2000), o alto teor de flúor também inviabilizou a utilização de poços localizados nas cidades de Uraí (3,7 a 4,6 mg L<sup>-1</sup>), Cornélio (3,9 mg L<sup>-1</sup>), Assaí (4,5 mg L<sup>-1</sup>), Siqueira Campos (6,2 mg L<sup>-1</sup>), Jandaia do Sul (6,8 mg L<sup>-1</sup>) e Tijucas do Sul (10,9 mg L<sup>-1</sup>). Além disso, fluorose dental foi identificada em crianças na região de Itambaracá – PR, onde as concentrações de flúor na água são, em média, de 1,9 mg L<sup>-1</sup> (LICHT, 2002).

A Tabela 2.3 apresenta os teores de flúor registrados em outras regiões do mundo.

**Tabela 2.3:** Teores de flúor registrados em diferentes regiões do mundo.

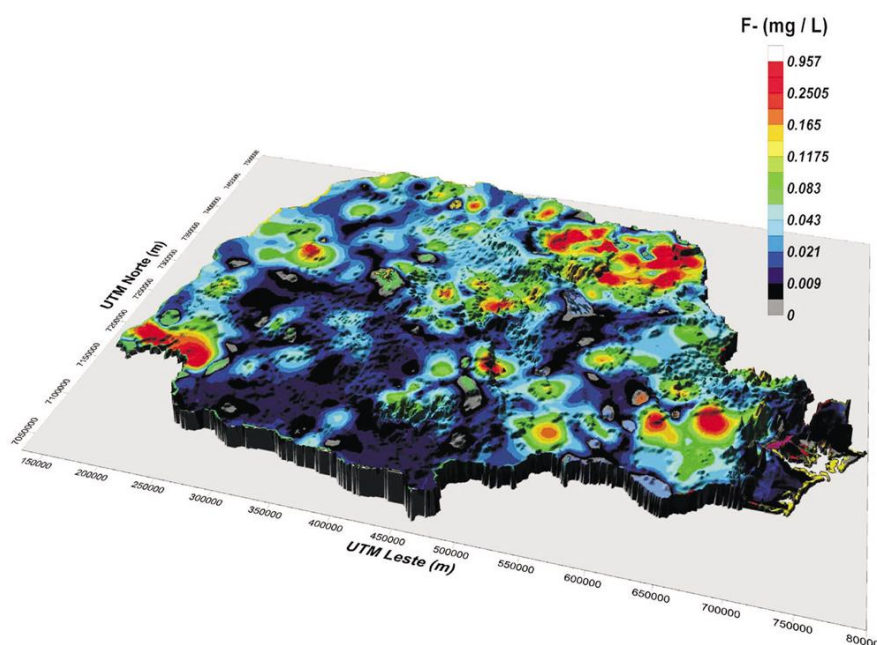
País / Região	Teor de flúor (mg L <sup>-1</sup> )	Referência
Quênia		
Nairobi e Vale do Rift	30,0 a 50,0	Nair et al. (1984)
Lago Elmentaita	1640,0	Nair et al. (1984)
Lago Nakuru	2800,0	Nair et al. (1984)
Índia		
Distrito Jind - Haryana	0,3 a 6,9	Meenakshi et al. (2004)
Distrito Rewari - Haryana	48,0	Unicef (1999)
Estado de Rajasthan	69,7	Gupta (1999)
África do Sul		
Próximo a Pilanerberg	35,0	McCaffrey (1995)
México		
Hermosillo – Sonora	7,8	Díaz-Barriga et al. (1997)
Abasolo - Guanajuato	8,0	Díaz-Barriga et al. (1997)
Teocalitche - Jalisco	18,5	Hurtado e Gardea-Torresdey (2004)
Argentina	1,5 a 18,2	Paoloni et al. (2003)
China	17,0	Zhang et al. (2003)
Turquia		
Sarayköy – Denizli	13,7	Azbar e Türkman (2000)
Isparta	3,8	Azbar e Türkman (2000)
República do Níger	4,7 a 6,6	Arji (2001)
Iran	5,9	Moghaddam e Fijani (2008)
Espanha		
Ilha de Tenerife	2,5 a 4,6	Hardisson et al. (2001)
Canadá		
Alberta	4,3	Droste (1987)
Quebec	2,5	Droste (1987)
Rigolete – Labrador	0,1 a 3,8	Ismail e Messer (1996)

A explicação sobre a origem do flúor nas águas subterrâneas do aquífero Guarani surge de algumas hipóteses. Uma delas seria o processo de intemperismo de minerais oriundos de rochas granitóides e outra, a origem

sedimentar associada ao ambiente deposicional que gerou os sedimentos (ANA, 2007).

No ano de 2005, a Secretaria de Estado da Indústria, do Comércio e do Turismo Minerais do Paraná S. A. – Mineropar, realizou um mapeamento geoquímico do flúor nas bacias hidrográficas do estado (Figura 2.2) e identificou regiões com elevados teores de flúor, alcançando  $0,9 \text{ mg L}^{-1}$  (LICHT, 2005) quando o comum seria de até  $0,3 \text{ mg L}^{-1}$  (UNICEF, 1999).

De acordo com o mapeamento, a principal anomalia de flúor nas bacias hidrográficas paranaenses foi encontrada ao norte do estado, em uma área de aproximadamente  $10.000 \text{ km}^2$ , que abrange 47 municípios e uma população de 700.000 habitantes.



**Figura 2.2:** Mapa geoquímico do flúor nas bacias hidrográficas paranaenses (LICHT, 2005).

Embora os teores de flúor referidos no levantamento sejam de águas das bacias hidrográficas, esta é uma região onde a captação para consumo humano é frequentemente feita por meio de poços tubulares profundos, que também apresentam altos teores de fluoretos. Outras regiões anômalas identificadas foram ao leste do estado, próximo a Curitiba, e ao oeste, perto de Foz do Iguaçu (LICHT, 2005).

#### **2.2.4 Métodos de quantificação de flúor em águas**

Dentre os métodos analíticos sugeridos para a determinação de íons fluoreto em águas, destacam-se o potenciométrico, o colorimétrico SPADNS e a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). O método potenciométrico com eletrodo de íon seletivo possui faixa analítica de 0,1 a 10 mg L<sup>-1</sup>. O método colorimétrico utilizando-se o reagente SPADNS (Sal trissódico do ácido 4,5-dihidroxi-3-(para-sulfo-fenil-azo)-2,7-naftileno-dissulfônico), também fornece bons resultados, contudo, sua faixa analítica é menor, variando de 0 a 1,4 mg L<sup>-1</sup> (APHA; AWWA; WEF, 2012). Dentre os citados, o método HPLC possui a maior faixa analítica, entre 0 a 100 mg L<sup>-1</sup> e devido a sua rapidez, alta sensibilidade, precisão e exatidão, é o mais indicado para a quantificação do flúor (APHA; AWWA; WEF, 2012).

O método HPLC baseia-se na separação dos diversos componentes de uma mistura por meio da migração da amostra através de uma coluna analítica. Basicamente, a amostra é introduzida na coluna preenchida com a fase estacionária. Um solvente (fase móvel) é bombeado com vazão constante e desloca os componentes da mistura através da coluna. Estes, se distribuem entre as fases de acordo com suas afinidades. O equilíbrio de distribuição determina a velocidade com a qual cada componente migra através do sistema, sendo que, quanto maior a afinidade de uma substância com fase estacionária, mais lentamente ela irá se deslocar. Ao sair da coluna, os componentes passam por um detector que emite um sinal elétrico e o envia à um *software* de recebimento de dados. O conjunto destes sinais constitui um cromatograma, a partir do qual, são obtidas as informações referentes ao componente analisado (COLLINS et al., 2006).

#### **2.2.5 Tratamento de águas contaminadas com flúor**

O tratamento de águas subterrâneas contaminadas com íons fluoreto pode ser denominado por desfluoretação, defluoretação, desfluoração ou, simplesmente, redução de fluoretos.

A remoção do flúor não é um processo simples e diversos sistemas já foram sugeridos para este propósito. Na literatura, algumas das tecnologias encontradas são: adsorção com alumina ativada (KAMBLE et al., 2010; CHAUHAN et al., 2007; MALIYEKKAL et al., 2006), carvão ativado (MARIAPPAN et al., 2015; HANUMANTHARAO et al., 2011; TCHOMGUI-KAMGA et al., 2010; COSTA et al., 2008) e resinas de troca iônica (SOLANGI et al., 2011; SOLANGI et al., 2009; CASTEL et al., 2000), além de sistemas de osmose reversa (SHEN et al., 2016; SEHN, 2008), separação por membranas (SHEN et al., 2015), diálise (ARAHMAN et al., 2016; AMOR et al., 2001), eletrocoagulação (THAKUR e MONDAL, 2017; GUZMÁN et al., 2016; EMAMJOMEH e SIVAKUMAR, 2008), coagulação/floculação (CONCEIÇÃO et al., 2013a), membranas de troca iônica (SALAZAR et al., 2016; DURMAZ et al., 2005), nanofiltração (JADHAV et al., 2016), precipitação química (HUANG et al., 2017) e nanopartículas de alumínio e carvão (KUMAR et al., 2010; ANSARI et al., 2011).

Cada um dos diferentes métodos de remoção de flúor apresenta suas vantagens e desvantagens. No entanto, alguns não se aplicam a regiões pouco desenvolvidas em decorrência dos custos de investimento e, em muitas vezes, não podem ser utilizadas em grande escala, sendo necessária a adoção de alternativas simplificadas e econômicas (CONCEIÇÃO et al., 2013b). Dessa forma, a adsorção surge como um processo bastante promissor, pois, além de apresentar baixo custo, fácil operação, projeto simples e capacidade para tratar soluções com altas concentrações (GÖK et al., 2010), é tida como um dos processos mais promissores para remoção de flúor (BHATNAGAR et al., 2011).

### **2.3 Adsorção**

A adsorção, além de ser um dos processos mais efetivos e econômicos na remoção de flúor de águas subterrâneas (KAGNE et al., 2008; DENG et al., 2011), fornece uma alternativa interessante para o tratamento de contaminantes aquáticos, especialmente se o adsorvente for de baixo custo e não requerer um passo adicional de pré-tratamento antes da aplicação (WANG

et al., 2005). Além disso, neste processo, não ocorre formação de intermediários e depende apenas de fatores físico-químicos, como as propriedades físicas, no caso área superficial do adsorvente, tamanho da partícula, características estruturais e morfológicas, interação adsorvente/adsorvato, pH, temperatura e tempo de contato.

O processo de adsorção consiste em uma operação de transferência de massa do tipo sólido-fluido na qual se explora a habilidade de certos sólidos em concentrar determinadas substâncias em sua superfície (GOMIDE, 1988). Neste método, um ou mais componentes da fase fluida, chamados adsorvato, são transferidos para a superfície do sólido, denominado adsorvente. A força motriz para a transferência de massa é o gradiente de concentração do adsorvato no fluido e no sólido. Deste modo, o processo só ocorre enquanto o equilíbrio entre tais concentrações não é alcançado. Durante o processo, o adsorvato desloca-se, por difusão, do seio da fase fluida até a interface líquido/sólido. Após atingir a superfície, difunde-se através dos poros do adsorvente e finalmente é adsorvido nos sítios ativos (McCABE et al., 2001).

Com base no tipo de força atrativa envolvida, a adsorção pode ser classificada como um processo físico ou químico, também chamados, respectivamente, de fisissorção ou quimissorção (RUTHVEN, 1984). A fisissorção é resultado de forças intermoleculares de atração relativamente fracas, prevalecendo as forças de Van der Waals. Este tipo de processo é, usualmente, exotérmico. Nele, os valores de entalpia são baixos (menores que  $42 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) e insuficientes para proporcionar uma quebra nas ligações químicas do adsorvato. Dessa forma, o adsorvato não reage com o adsorvente e nem se dissolve no seu interior, não sofrendo nenhuma alteração em sua natureza química, o que faz com que permaneça inteiramente sobre a superfície do poro, sendo, portanto, um processo reversível (FOUST, 1982). A quimissorção envolve calores de adsorção e forças de atração superiores à fisissorção, sendo, comumente, um processo endotérmico. Consiste na troca ou compartilhamento de elétrons entre o adsorvato e o adsorvente, ocorrendo a formação de ligação química, que é responsável pela distribuição do adsorvato em forma de monocamada sobre a superfície do adsorvente. Devido às



alterações na natureza química do adsorvato, tende a ser um processo irreversível (FOUST, 1982).

Em condições favoráveis, os processos físico e químico podem ocorrer simultaneamente ou alternadamente (DABROWSKI, 2001). Há casos em que a mesma substância é adsorvida fisicamente a baixas temperaturas e quimicamente em temperaturas mais elevadas (GOMIDE, 1988).

Os processos de adsorção podem ser operados em sistema batelada ou sistema contínuo. Na batelada são, geralmente, empregados tanques de mistura, enquanto que no sistema contínuo são utilizadas colunas de leito fixo que operam por meio de ciclos de regeneração. Industrialmente, o processo em colunas de leito fixo é o mais empregado, pois possibilita o tratamento de grandes volumes de solução e variações na concentração da solução de alimentação (GEANKOPLIS, 1993).

### **2.3.1 Adsorção em sistema batelada**

O processo de adsorção em batelada consiste em misturar um volume de solução de concentração conhecida a uma quantidade, também conhecida, de adsorvente. O sistema é alimentado e os produtos são retirados de uma só vez, no início e ao final do processo, respectivamente. A massa não cruza as fronteiras do processo, sendo, portanto, um sistema fechado (WEBER, 1972).

Basicamente, o sistema é deixado em contato, normalmente, sob agitação. A concentração do soluto decresce com o tempo até que o equilíbrio seja alcançado, além do qual não ocorre mais a remoção do soluto da solução. O tempo requerido para atingir esse estado é chamado de tempo de equilíbrio e a quantidade de soluto adsorvida nesse tempo reflete a capacidade de adsorção do componente da fase fluida pelo adsorvente sob aquelas condições específicas de operação.

Normalmente, a operação em batelada é utilizada quando os volumes tratados são pequenos, como na indústria farmacêutica, pequenas quantidades

de especialidades químicas, produtos sazonais ou feitos por encomenda (GEANKOPLIS, 1993).

A capacidade de adsorção em sistema batelada é calculada a partir dos dados de concentração do soluto na solução em função do tempo e de um balanço de massa no sistema, representado pela Equação 2.1,

$$q_t = \frac{V_{Sol}(C_0 - C_t)}{m} \quad (2.1)$$

sendo  $q_t$  a concentração do soluto na fase sólida no tempo  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $V_{Sol}$  o volume de solução (L);  $C_0$  a concentração inicial do soluto na fase líquida ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $C_t$  a concentração do soluto na fase líquida no tempo  $t$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $m$  a massa de adsorvente em base seca (g). Quando o processo atinge o estado de equilíbrio, a concentração do soluto na fase sólida passa a ser igual a  $q_{eq}$  e na fase líquida, igual a  $C_{eq}$ .

### 2.3.2 Adsorção em leito fixo poroso

A adsorção em colunas de leito fixo poroso é utilizada em muitos processos de separação e purificação (GEANKOPLIS, 1993), sendo uma das várias aplicações da engenharia química. Este tipo de operação é econômica e fácil de ser projetada, além de possuir alta eficiência no mecanismo de transferência de massa (McCABE et al., 2001). Como desvantagem deste processo, pode-se citar a dificuldade em se aplicar soluções contendo material particulado ou alta concentração de sólidos em suspensão devido a obstrução do meio poroso e formação de canais preferenciais no leito (KACZMARSKI et al., 1997).

No processo de adsorção em coluna, o fluido a ser tratado é colocado em contato com o sólido adsorvente, já empacotado no leito e inicialmente livre de qualquer contaminante, através de uma corrente em fluxo ascendente a uma taxa constante. À medida que a solução passa através da coluna, o soluto vai sendo gradualmente removido e o fluido, conseqüentemente, purificado (RUTHVEN, 1984).

O escoamento ascendente do fluido de alimentação é, geralmente, utilizado para minimizar os efeitos de caminhos preferenciais que poderiam surgir devido à aceleração causada pela força da gravidade sobre o fluido. Além disso, o fluxo descendente pode provocar a compactação do leito e, conseqüentemente, maior perda de carga, sendo utilizado somente quando o adsorvente é muito frágil ou quando pode ocorrer a fluidização das partículas e o atrito destas com a parede da coluna (McCABE et al., 2001).

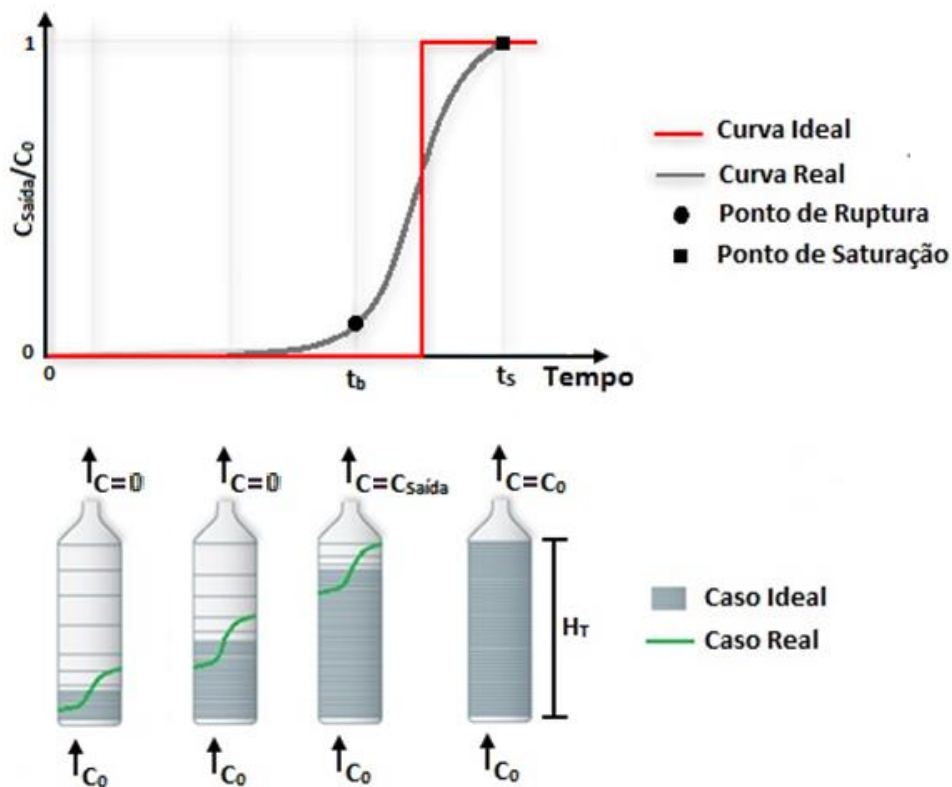
No início do processo a maior parte do soluto é ligeiramente removida pela primeira camada de adsorvente. Após certo período, esta camada torna-se saturada e a adsorção passa a ocorrer na camada imediatamente superior. A esta estreita faixa de adsorção dá-se o nome de zona de transferência de massa (*ZTM*), que corresponde à porção do leito que não é utilizado efetivamente para a adsorção (RUTHVEN, 1984). Com o tempo, ocorre o deslocamento da *ZTM* em direção ao final do leito até atingir a saída da coluna. Normalmente, quando a concentração do soluto na saída atingir 5% da concentração de alimentação, tem-se o chamado ponto de ruptura. Contudo, há casos, principalmente quando se trabalha com a remoção de algum contaminante de água e efluentes, em que o ponto de ruptura é considerado quando a concentração do contaminante na saída da coluna atinge o valor máximo estabelecido pela legislação. A partir do ponto de ruptura, a concentração na saída passa a aumentar até se igualar à concentração de entrada, quando a razão  $C_{Saída}/C_0$  torna-se igual a 1. Este ponto é definido como ponto de saturação e indica o completo esgotamento da coluna (GEANKOPLIS, 1993).

O estudo da *ZTM* é realizado a partir de dados de concentração do soluto coletados na saída da coluna de adsorção ( $C_{Saída}$ ) que, graficados em função do tempo, originam a curva de ruptura (McCABE et al., 2001).

Em um processo ideal, a concentração do soluto a montante da *ZTM* deve ser igual à concentração de alimentação ( $C_0$ ) e a jusante, praticamente zero. Dessa forma, a curva de ruptura deve apresentar um comportamento do tipo degrau, visto que, enquanto a *ZTM* não atingir o topo do leito, a concentração de soluto na saída da coluna deveria ser nula, indicando que todo o soluto ficou retido no adsorvente. A partir do momento em que a *ZTM*

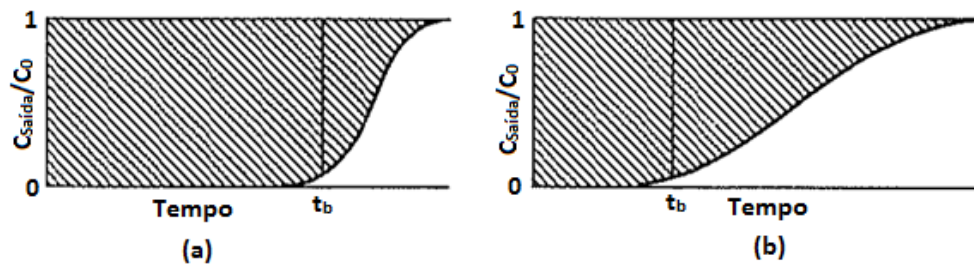
atinge o topo do leito, o adsorvente estaria totalmente saturado e a concentração do fluido na saída deveria saltar instantaneamente de zero para a concentração de alimentação. Porém, em condições reais, devido às resistências à transferência de massa e a dispersão axial, a curva de ruptura apresenta um formato sigmoidal, onde a presença de soluto no fluido de saída é detectada antes da total saturação do leito.

A Figura 2.3 mostra o perfil de concentração no interior da coluna para o caso ideal e real. A *ZTM* corresponde à parte da curva compreendida entre o ponto de ruptura e o ponto de saturação.



**Figura 2.3:** Perfil de concentração no interior da coluna (Adaptado de PLVPQ, 2015).

O comprimento da *ZTM* fornece informações importantes do processo. A Figura 2.4 mostra duas curvas de ruptura com diferentes comprimentos da *ZTM*, onde a capacidade total do leito é proporcional à área hachurada.



**Figura 2.4:** Curvas de ruptura para zona de transferência de massa: (a) estreita; (b) longa (McCABE et al., 2001).

Se o comprimento da *ZTM* for relativamente pequeno comparado à altura total do leito, a curva de ruptura será mais inclinada, como mostra a Figura 2.4 (a), e dessa forma, a maior parte da capacidade de adsorção do sólido será utilizada até o ponto de ruptura. Entretanto, se a *ZTM* for quase tão longa quanto o leito, a curva de ruptura é geralmente extensa, conforme pode ser observado na Figura 2.4 (b), e nesse caso, menos da metade da capacidade do leito será utilizada (McCABE et al., 2001). Em casos extremos, a *ZTM* consegue ser maior do que a própria altura da coluna, sendo este projeto, portanto, inadequado já que logo no início da operação se observa a presença de soluto na corrente de saída. Portanto, quanto menor for a *ZTM*, mais próximo da idealidade estará o sistema (RUTHVEN, 1984), indicando maior eficiência do processo. Neste trabalho, visando um melhor entendimento, a *ZTM* será também referida como altura não utilizável do leito,  $H_{UNB}$ .

Na prática, uma coluna de adsorção não é operada até o seu esgotamento, sendo, normalmente, interrompida no ponto de ruptura, pois esse é o limite máximo permitido para a concentração final do adsorvato na solução, geralmente determinado por legislação. A partir deste ponto, o fluxo é interrompido e troca-se o adsorvente ou desvia-se o fluxo para uma nova coluna com adsorvente novo (McCABE et al., 2001).

A capacidade de adsorção da coluna de leito fixo é obtida a partir do monitoramento da concentração do soluto na saída da coluna em função do tempo de operação e do balanço de massa na coluna, representado pela Equação 2.2. Contudo, para isso, é necessária a garantia de que a coluna esteja saturada (GEANKOPLIS, 1993).

$$q_A = \frac{C_0 Q}{m} \int_0^t \left(1 - \frac{C_{Saída}}{C_0}\right) dt - \frac{V_L \varepsilon_L C_0}{m} \quad (2.2)$$

Sendo  $q_A$  a concentração de soluto na fase sólida ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $Q$  a vazão volumétrica da fase fluida ( $\text{L min}^{-1}$ ),  $m$  a massa de adsorvente em base seca (g),  $C_0$  a concentração inicial do soluto na fase líquida ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $C_{Saída}$  a concentração do soluto na fase líquida na saída da coluna ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $V_L$  o volume do leito (L) e  $\varepsilon_L$  a porosidade do leito.

Para o projeto de uma coluna de adsorção, são necessários alguns parâmetros calculados a partir de dados coletados experimentalmente. Tais parâmetros são definidos na sequência, de acordo com Geankoplis (1993).

O tempo equivalente à capacidade total do leito ( $t_t$ ) é dado pela Equação 2.3

$$t_t = \int_0^\infty \left(1 - \frac{C_{Saída}}{C_0}\right) dt \quad (2.3)$$

Na Figura 2.4, a capacidade utilizável da coluna refere-se somente à área hachurada acima da curva que vai do tempo zero até a linha vertical traçada em  $t_b$ . Portanto, o tempo equivalente à capacidade utilizável do leito ( $t_u$ ) é dado pela Equação 2.4

$$t_u = \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{C_{Saída}}{C_0}\right) dt \quad (2.4)$$

A relação  $t_u/t_t$  é a fração da capacidade ou comprimento total do leito utilizado até o ponto de ruptura. Assim, para uma altura total do leito de  $H_T$ , tem-se que  $H_U$  é a altura do leito utilizada até o ponto de ruptura, ou seja, altura útil do leito, a qual é obtida pela Equação 2.5

$$H_U = \frac{t_u}{t_t} H_T \quad (2.5)$$

e altura do leito não utilizável,  $H_{UNB}$ , é calculada a partir da Equação 2.6

$$H_{UNB} = H_T - H_U = H_T \left(1 - \frac{t_u}{t_t}\right) \quad (2.6)$$

A  $H_{UNB}$  depende da velocidade do fluido, do tipo de adsorvente, do diâmetro da coluna e da concentração da solução de alimentação.

### 2.3.3 Adsorventes

A escolha do material adsorvente é um ponto fundamental para garantir a eficiência do processo. Para serem comercialmente interessantes, algumas características são desejáveis aos materiais adsorventes, tais como: possuir grande área específica, para que se obtenha uma elevada capacidade de adsorção; alta seletividade, possibilitando a adsorção de um componente específico mesmo quando se trabalha com uma mistura de componentes; cinética de transferência de massa favorável; baixa ou nenhuma solubilidade, para que as características da adsorção e do adsorvente sejam preservadas; nenhuma tendência a realizar reações químicas indesejáveis; baixo custo (GOMIDE, 1988).

Quanto maior for a área específica do adsorvente, maior poderá ser a sua capacidade de sorção, resultando numa maior eficiência do processo. Devido a isso, os adsorventes utilizados geralmente são sólidos porosos. (McCABE et al., 2001).

Novos adsorventes são constantemente produzidos no intuito de se conseguir melhores propriedades e, conseqüentemente, resultar em processo de separação mais favorável (RAMASWAMY et al., 2013).

A desfluoretação das águas já foi avaliada por muitos autores empregando-se diferentes materiais adsorventes e, dessa forma, uma variedade de estudos disponíveis na literatura apresenta a adsorção de flúor tanto em sistema batelada quando em leito fixo. A Tabela 2.4 apresenta alguns destes estudos em sistema batelada, especificando quais as condições que os autores avaliaram de concentração de flúor ( $C_A$ ),  $pH$  da solução, temperatura de operação ( $T$ ), tempo de equilíbrio ( $t_{eq}$ ) e capacidade máxima de adsorção ( $q_{máx}$ ) obtida pelo material.

De maneira semelhante, na Tabela 2.5 são listadas algumas pesquisas de adsorção de flúor em coluna de leito fixo, especificando as condições de concentração inicial da solução de alimentação ( $C_0$ ),  $pH$  e vazão ( $Q$ ) de alimentação da coluna, bem como, altura total do leito ( $H_T$ ) e capacidade máxima de adsorção ( $q_{máx}$ ).

**Tabela 2.4:** Adsorção de flúor por diferentes materiais em sistema batelada.

Adsorvente utilizado	$C_A$ (mg L <sup>-1</sup> )	<i>pH</i>	<i>T</i> (°C)	<i>t<sub>eq</sub></i> (h)	<i>q<sub>máx</sub></i> (mg g <sup>-1</sup> )	Referência
Hidroxiapatita	10 - 20	4 - 11	20 - 40	1,5	3,12	MOURABET et al., 2015
Carvão ativado de cascas de algodão	2 - 10	2 - 12	30 - 60	3,0	1,50	MARIAPPAN et al., 2015
Óxido de ferro hidratado	20 - 100	3 - 7	Ambiente	6,0	6,71	NUR et al., 2014
Calcário zeolítico modificado com Al	0,5 - 10	6 - 8	Ambiente	72,0	10,25	TEUTLI-SEQUEIRA et al., 2014
Óxido de Ce(IV) e Zr(IV) hidratado	5 - 20	3 - 9	20 - 55	2,0	19,52	GHOSH et al., 2014
Pedra-Pomes com Al(OH) <sub>3</sub>	5	3 - 11	20	80,0	7,87	SALIFU et al., 2013
Alginato com óxido de Fe(III)-Zr(IV)	10	2 - 12	10 - 50	5,0	0,98	SWAIN et al., 2013
Óxido de bismuto hidratado	10 - 35	4 - 12	20 - 40	6,0	1,93	CHAI et al., 2013
Siderita modificada	2 - 25	2 - 12	15 - 45	13,0	5,46	SHAN e GUO, 2013
Quitosana dopada com zircônio	4,5 - 9,5	4 - 10	Ambiente	24,0	0,98	DONGRE et al., 2012
Carvão ativado de <i>Acacia Farnesiana</i>	1,5 - 15	5 - 8	Ambiente	1,2	2,62	HANUMANTHARAO et al., 2011
Óxido de ferro-zircônio	10 - 150	3 - 11	25	14,0	9,80	DOU et al., 2011
Fosfato de zircônio	1 - 10	2 - 12	10 - 50	1,0	4,27	SWAIN et al., 2011



**Tabela 2.5:** Adsorção de flúor por diferentes materiais em coluna de leito fixo

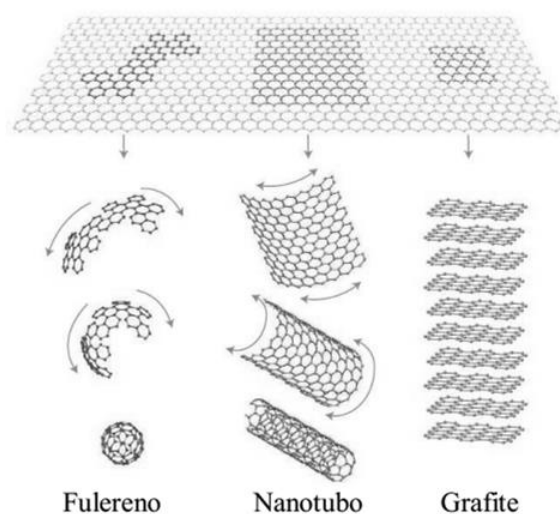
Adsorvente utilizado	$C_0$ (mg L <sup>-1</sup> )	$pH$	$Q$ (mL min <sup>-1</sup> )	$H_T$ (cm)	$q_{máx}$ (mg g <sup>-1</sup> )	Referência
Serragem de <i>Artocarpus hirsutus</i> com hidróxido férrico e alumina ativada	20,0	7,0	2,0	7,0	2,47	DHANASEKARAN et al., 2016
Carvão de osso dopado com alumínio	50,0	7,0	6,0	5,4	11,71	ROJAS-MAYORGA et al., 2015
Óxido de ferro hidratado	30,0	5,0	20,0	12,0	7,06	NUR et al., 2014
Resíduo de sumo de laranja seco com Zr(IV)	14,3	6,0	2,5	2,4	4,30	PAUDYAL et al., 2013
Carvão ativado comercial	0,4	7,0	3,3	7,5	4,51	TOVAR-GÓMEZ et al., 2013
Quitina	5,1	5,0	2,0	4,8	1,70	DAVILA-RODRIGUEZ et al., 2012
Lama Kanuma	20,0	6,9	5,0	10,0	1,56	CHEN et al., 2011
Lama vermelha granular	5,0	4,7	2,0	10,0	2,05	TOR et al., 2009
Manganês com óxido de alumínio	3,6	7,0	20,0	30,0	2,85	MALIYEKKAL et al., 2006
Alumina ativada	3,6	7,0	20,0	30,0	1,08	MALIYEKKAL et al., 2006

Dentre os diversos adsorventes já propostos para a desfluoretação das águas, um material que vem despertando grande interesse de pesquisa é o grafeno. Estudos recentes mostram materiais à base de grafeno como bons adsorventes para remoção de diferentes contaminantes (YAMAGUCHI et al., 2016; ZHANG et al., 2016; LI et al., 2016; KUMAR et al., 2016).

### 2.3.3.1 Grafeno

Grafeno pode ser definido como uma monocamada de átomos de carbono em ligação  $sp^2$  organizados em rede formando hexágonos. Devido à

sua estrutura bidimensional, com espessura de apenas um átomo, o grafeno é o elemento estrutural básico de alguns alótropos de carbono, como mostra a Figura 2.5 (NOVOSELOV et al., 2004; GEIM e NOVOSELOV, 2007).

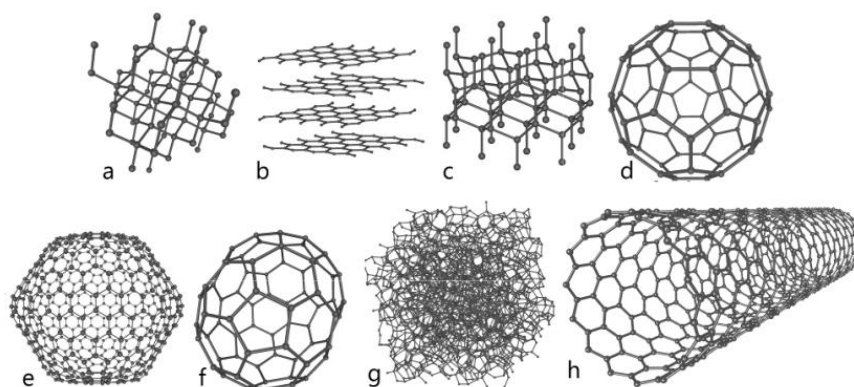


**Figura 2.5:** Grafeno como elemento estrutural básico de alguns alótropos de carbono  
(Fonte: GEIM e NOVOSELOV, 2007).

Os alótropos de carbono são formados por várias folhas de grafeno empacotadas e, por isso, descrições como “camada de grafite”, “camada de carbono” ou “folha de carbono” também já foram utilizadas para se referir a este material. Porém, segundo especificado no ano de 1994 pela *International Union of Pure and Applied Chemistry* – IUPAC, uma única camada da estrutura gráfitica deve ser sempre referenciada como grafeno e o uso do termo “camada de grafeno” é também considerado para a terminologia geral dos carbonos (IUPAC, 1994). O nome grafeno surgiu da junção dos termos “grafite” e “alqueno” (HAMILTON e BARRON, 2010).

O grafite, o diamante e o carbono amorfo, todos de ocorrência natural, eram as únicas formas alotrópicas de carbono conhecidas até o ano de 1985. Neste ano, uma nova forma alotrópica foi descoberta: os fulerenos (KROTO et al., 1985). Alguns relatos de estruturas similares a folhas de grafeno enroladas, atualmente conhecidas por nanotubos de carbono, já eram descritos na literatura desde o início da década de 50, porém, somente em 1991 foi publicada a síntese dessas estruturas em quantidades consideráveis (IIJIMA, 1991). Com o passar dos anos, outras formas alotrópicas do carbono foram

surgindo, como a lonsdaleíta (conhecida também como diamante hexagonal) e os fulerenos C60, C540 e C70 (Figura 2.6). O grafeno é a mais recente de todas as formas alotrópicas do carbono e foi sintetizado pela primeira vez apenas em 2004 pela esfoliação mecânica do grafite, também chamado de método da fita adesiva (NOVOSELOV et al., 2004).



**Figura 2.6:** Algumas formas alotrópicas do carbono: a) diamante, b) grafite, c) lonsdaleíta, d) fulereno C60, e) fulereno C540, f) fulereno C70, g) carbono amorfo, h) nanotubo de carbono (Fonte: GEIM e NOVOSELOV, 2007).

O grafeno possui uma gama de propriedades mecânicas e eletrônicas surpreendentes (GEIM e NOVOSELOV, 2007; KATSNELSON, 2007; KATSNELSON e NOVOSELOV, 2007; CASTRO NETO et al., 2009), o que o difere de outros materiais e desperta grande interesse de pesquisa. Tais propriedades podem variar de acordo com o método de produção utilizado e ainda estão sendo investigadas (O'BRIEN e NICHOLS, 2010; GEIM, 2009). Confirmando sua relevância para o meio científico, os pesquisadores Andre Geim e Konstantin Novoselov dividiram o Prêmio Nobel de Física de 2010 por desenvolverem pesquisas envolvendo grafeno (NOBELPRIZE.ORG, 2010).

Devido às suas excelentes propriedades, é possível imaginar uma grande gama de aplicações para o grafeno, podendo variar desde transistores até reforço de materiais compósitos (GONG et al., 2010). Atualmente, as aplicações mais promissoras para o grafeno são:

- possível sucessor do silício na fabricação de eletrônicos (O'BRIEN e NICHOLS, 2010). O uso de grafeno proporcionaria equipamentos cada vez

mais compactos, rápidos e eficientes, porém, o grafeno é tão bom condutor que ainda não se sabe como fazer com que pare de conduzir, formando assim o sistema binário.

- reforço na fabricação de nanocompósitos, podendo melhorar as propriedades de polímeros termoplásticos e termorrígidos (KIM et al., 2010; POTTS et al., 2011)

- criação de supercapacitores em laboratório, que podem ser utilizados em baterias e carregam mil vezes mais rápido que as baterias de hoje em dia (PERRY, 2012; EL-KADY et al., 2012).

- extração de substâncias radioativas das soluções de água (NEKHAI e LYAKHOV, 2013). A descoberta do fenômeno deve possibilitar a purificação da água (incluindo as águas subterrâneas) contaminada por radiação.

A fonte mais abundante e de baixo custo para obtenção do grafeno é o grafite. Este material possui estrutura lamelar de folhas de grafeno unidas por forças de van der Waals e empacotadas com distâncias interplanares de 0,34 nm (ALLEN et al., 2010).

O grafeno pode ser sintetizado por diferentes métodos. Algumas técnicas como a deposição química de vapor (MALESEVIC et al., 2008; REINA et al., 2009; KIM et al., 2009), esfoliação mecânica do grafite (YI e SHEN, 2015) e esfoliação do grafite por fluido supercrítico (GAO e HU, 2016; LEI et al., 2015) produzem materiais livres de defeitos e com propriedades excepcionais, porém, não possibilitam a produção em quantidades significativas para viabilizar sua utilização em grande escala (POTTS et al., 2011). Atualmente, dois métodos são bastante utilizados para a produção de grafeno em quantidades maiores: redução do óxido de grafite (ABDOLHOSSEINZADEH et al., 2015; EDA et al., 2008; SHEN et al., 2009) e esfoliação da fase líquida do grafite (GU et al., 2009; HERNANDEZ et al., 2008).

O preparo e a obtenção de folhas isoladas de grafeno não são processos simples, uma vez que as folhas tendem a formar aglomerados e retornar à forma de grafite (HUSSAIN et al., 2006; XU et al., 2008). Devido a isso, é comum a utilização de ácidos e oxidantes fortes, como por exemplo, ácido sulfúrico e permanganato de potássio na esfoliação do grafite (PARK e RUOFF, 2009). A reação do grafite com os agentes oxidantes permite a

introdução de grupos funcionais hidroxila e epóxi na rede cristalina, resultando em um aumento da distância interplanar do grafeno (STANKOVICH et al., 2006; MASTALIR et al., 2008), que passa de 0,34 nm para até 1 nm, o que facilita a sua posterior esfoliação, uma vez que as forças de van der Waals que atuam entre os planos do grafite mantendo as folhas empacotadas são enfraquecidas (ALLEN et al., 2010).

Ao final do processo de síntese, pode-se aplicar, ainda, alguma metodologia de funcionalização do grafeno, dando origem a materiais classificados como grafenos quimicamente modificados ou, simplesmente, grafenos funcionalizados. A funcionalização é uma técnica muito promissora e está diretamente relacionada com as aplicações desejadas para o material, buscando melhorar suas propriedades para o objetivo pretendido. Entretanto, para atingir tais objetivos é necessário garantir a impregnação e estabilidade dos componentes químicos no grafeno (TANG et al., 2013; EIGLER e HIRSCH, 2014).

No caso da utilização do grafeno como adsorvente, a funcionalização pode alterar as propriedades adsorptivas e aumentar a seletividade do material, possibilitando a remoção de um componente específico, mesmo quando se trabalha com uma mistura de componentes. Estudos recentes mostram materiais à base de grafeno como bons adsorventes para remoção de diferentes contaminantes (YAMAGUCHI et al., 2016; ZHANG et al., 2016; LI et al., 2016; KUMAR et al., 2016). Para a remoção de flúor, uma alternativa atraente é a funcionalização do grafeno com compostos que contenham zircônio, uma vez que o flúor é fortemente retido por este elemento (BLACKWELL e CARR 1991). Alguns autores obtiveram bons resultados com a utilização de outros materiais adsorventes funcionalizados com zircônio IV para remoção de flúor (ZHU et al., 2015; SWAIN et al., 2012; PAUDYAL et al., 2012; POURSAHERI et al., 2012; ALAGUMUTHU e RAJAN 2010).

Devido à baixa granulometria do grafeno, sua aplicação em processos de adsorção apresenta algumas dificuldades, como separação do pó da suspensão em processo batelada e o problema de uma possível compactação do leito em coluna de leito fixo (LU et al., 2007; ZHU et al., 2012). Para evitar

tais problemas, o suporte do grafeno em um material com maior granulometria é uma alternativa atraente (CHANDRA et al., 2010; ZHU et al., 2012).

Além do grafeno, outro material que desperta interesse em processos de desfluoretação são as resinas comerciais. Estes materiais, comumente apresentam elevada seletividade, o que é favorável quando se pretende remover um componente específico. Dessa forma, resinas aniônicas despontam como uma possibilidade atraente para remoção dos íons fluoreto em solução.

### **2.3.3.2 Resina Aniônica Dowex™ Marathon A**

Resinas de troca iônica podem ser definidas como polímeros insolúveis de alta massa molar que contém grupos iônicos como parte integral de sua estrutura. São assim denominadas pela sua capacidade de trocar os íons contidos em sua estrutura por outros presentes em solução por meio do contato. A facilidade com que ocorre esta troca depende principalmente das propriedades do poluente em questão, da estrutura física e química da superfície do adsorvente (AGUIAR e NOVAES, 2002).

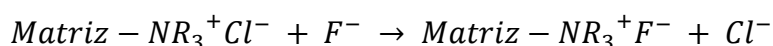
Existe no mercado uma variedade de resinas de troca iônica com diferentes estruturas e grupos funcionais. Contudo, elas podem ser separadas em dois tipos básicos considerando os grupos iônicos funcionais fixados à matriz: aniônicas, que removem ânions, e catiônicas, para remoção de cátions. Ambas podem ser base forte ou fraca (MENDHAM et al., 2002). Este termo refere-se à força que o grupo iônico possui para se dissociar completamente ou não da matriz da resina.

Tendo em vista o caráter eletronegativo dos íons fluoreto, a resina utilizada para sua remoção deve ser do tipo aniônica. As resinas aniônicas de base forte contêm grupos aminoquarternários e são capazes de remover todos os ânions presentes na solução, enquanto as aniônicas de base fraca contêm outros amino-grupos acoplados à matriz e removem somente ânions como sulfatos, cloretos e nitratos (MENDHAM et al., 2002).

A Dowex™ Marathon A, utilizada neste trabalho e fabricada por *The Dow Chemical Company*, é uma resina aniônica de base forte. É obtida a partir da reação de estireno-divinilbenzeno com aminas terciárias e seu grupo funcional é um sal de amônio quaternário. Por possuir três grupos metil, é enquadrada na classe de resinas do tipo 1. Nas de tipo 2, um grupo etanol substitui um dos grupos metil.

Possui pequena e uniforme granulometria, especificamente projetada para fornecer rendimento superior às resinas convencionais (polidispersas). De acordo com o fabricante, algumas vantagens da resina Dowex™ Marathon A em relação às outras são: excelente capacidade operacional; grande resistência à contaminação de outros compostos como, por exemplo, compostos orgânicos; fornecimento de ciclos mais longos; boa eficiência de regeneração, resultando em menor consumo de regenerante; baixa queda de pressão; pode ser usado em leitos simples ou mistos (THE DOW CHEMICAL COMPANY, 2014).

Baseando-se na matriz de copolímero de estireno divinilbenzeno com grupos funcionais de amina quaternária ( $-N^+(CH_3)_3Cl^-$ ) e forma iônica original ( $Cl^-$ ) da Dowex™ Marathon A, tem-se que a remoção do flúor acontece pela substituição dos íons fluoreto da solução pelos íons de cloro da resina, de acordo com a seguinte reação:



Este processo ocorre até que todos os sítios ativos da resina sejam ocupados e a força motriz para esta substituição é a maior eletronegatividade do flúor em relação ao cloro.

Como principais aplicações citam-se a desmineralização de águas, descoloração de soluções orgânicas, remoção seletiva de flúor e polimento de condensado. Pode ser usada para todos os tipos de água, mas especialmente recomendada para águas que possuem uma porcentagem elevada de sílica e dióxido de carbono (THE DOW CHEMICAL COMPANY, 2014).

As resinas comerciais podem ser aplicadas em vários tipos de processo e diversas pesquisas utilizam este material para as mais variadas finalidades.

Por outro lado, alguns materiais comerciais são fabricados especificamente para a remoção de flúor, como, por exemplo, a alumina ativada defluorizadora.

### 2.3.3.3 Alumina ativada

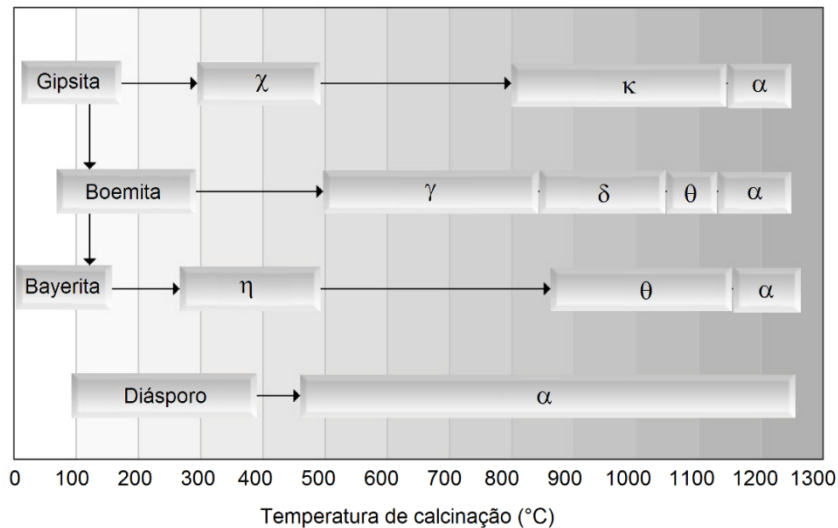
Alumina é o termo empregado para os óxidos e hidróxidos de alumínio. Estes materiais vêm sendo usado como adsorventes há muitos anos e, recentemente, o desenvolvimento de pesquisas sugerindo sua aplicação para remoção de diferentes contaminantes tem se intensificado (GHORAI e PANT, 2005; IONESCU et al., 2002).

O interesse por este material é motivado, principalmente, pelo seu baixo custo e pelas suas interessantes características físicas e químicas. No entanto, suas diversas propriedades e aplicações estão relacionadas com as diferentes fases cristalinas da alumina. Embora sua fórmula  $Al_2O_3$  seja aparentemente simples, a natureza da alumina é dependente de um conjunto de fatores, sendo que os principais são o mineral-base utilizado na sua fabricação e a temperatura durante o processo de calcinação, que pode variar entre 250 a 1300 °C (CLAR et al., 2003).

A alumina utilizada como adsorvente é produzida a partir de alumina hidratada ( $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ ) por desidratação térmica e recristalização a altas temperaturas (RUTHVEN, 1984). A alumina hidratada é, normalmente, obtida durante o processo de industrialização do minério de bauxita, sendo um dos rejeitos da produção de alumínio.

Estudos apontam a existência de pelo menos sete fases cristalográficas para alumina calcinada livre de água (AUROUX e GERVASINI, 2003) e sua estrutura mais estável é conhecida como  $\alpha$ -alumina (PRADHAN et al., 2000). Na Figura 2.7 estão esquematizadas as transformações de fase do hidróxido de alumínio a partir de diferentes minerais, em função da temperatura de calcinação.



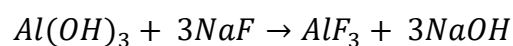


**Figura 2.7:** Transformações de fase do hidróxido de alumínio a partir de diferentes minerais em função da temperatura de calcinação (Fonte: MacKENZIE et al., 2000)

De acordo com o fabricante, a alumina ativada utilizada neste trabalho é proveniente do minério de boemita e encontra-se na fase  $\gamma$ -alumina (CELTA BRASIL LTDA, 2014). É um adsorvente esférico, bastante poroso, de cor branca, inodoro, insípido, não tóxico e insolúvel em água e álcool.

Por sua grande afinidade com a água, tem grande aplicação industrial na desidratação de ar comprimido e outros gases. É também utilizada no tratamento de água para remoção de componentes específicos como, por exemplo, o flúor e arsênio. Além disso, em algumas vezes, é aplicada como suporte para catalisadores.

A alta seletividade da alumina pelo flúor a torna adequada para a desfluoretação das águas. A remoção dos íons fluoreto ocorre de acordo com a seguinte reação:



É importante ressaltar que este material pode ser regenerado para sua reutilização, contudo, a capacidade de adsorção diminui com a regeneração do produto. Sua vida útil é de 1 a 2 anos fazendo regenerações.

### **2.3.4 Caracterização dos adsorventes**

As propriedades físicas e químicas de um adsorvente exercem grande influência na sua capacidade adsorptiva. Dessa forma, quando se propõe a utilização de determinado material em processos de adsorção, o conhecimento das suas características é um ponto fundamental. Devido a isso, diversos autores têm publicado trabalhos dedicados à análise e caracterização de materiais para posterior utilização em processos de adsorção (CAO et al., 2016; MANGWANDI et al., 2016; NAUSHAD et al., 2016; KANRAR et al.; 2016).

Diferentes técnicas são utilizadas para caracterizar um material quanto às suas propriedades físicas e químicas. As propriedades físicas de um material podem ser investigadas empregando-se as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET), fisissorção de N<sub>2</sub> (modelos de BET e BJH), ponto de carga zero (pH<sub>PCZ</sub>) e difração de raios-X (DRX). Para conhecimento das propriedades químicas, podem ser utilizadas as técnicas de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), espectroscopia de energia dispersiva (EDX) e espectroscopia Raman. Todas estas técnicas são descritas a seguir.

#### **2.3.4.1 Análise morfológica**

Uma das técnicas mais versáteis para analisar a morfologia superficial de um material é a microscopia eletrônica de varredura (MEV). Este método explora a superfície da amostra utilizando um feixe de elétrons de pequeno diâmetro que transmite o sinal do detector a uma tela receptora (DEDAVID et al., 2007).

A principal razão de sua utilidade é a alta resolução que pode ser obtida quando as amostras são observadas, gerando imagens em preto e branco, com aumento de até  $2 \times 10^5$  vezes. Instrumentos comerciais conseguem observar valores da ordem de 2 a 5 nanômetros, enquanto instrumentos de pesquisa avançada são capazes de alcançar uma resolução melhor que 1

nanômetro (NAGATANI et al., 1987). Outra característica importante do MEV é a aparência tridimensional da imagem das amostras, resultado direto da grande profundidade de campo (DEDAVID et al., 2007).

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) é uma técnica complementar ao MEV, porém com poder de resolução ainda maior, atingindo valores na faixa de 0,2 nanômetros. Embora o MET seja mais complexo, uma vez que permite analisar a amostra em seu interior e, conseqüentemente, observar os detalhes da estrutura dos materiais, o funcionamento de ambas as técnicas é similar (KESTENBACH e BOTTA FILHO, 1989).

#### **2.3.4.2 Análise da área específica e porosidade**

O conhecimento de parâmetros como área superficial específica, distribuição do tamanho e volume total dos poros é de suma importância para a análise do material empregado em determinado processo, auxiliando na compreensão do seu processo adsorptivo (YOUSSEF et al., 2005).

A área específica corresponde à área de superfície intersticial de espaços vazios (ou poros) e é comumente expressa por unidade de massa ou de volume do material poroso. Este parâmetro é importante em processos dependentes da superfície do sólido, tais como transferência de calor e massa (SVAROVSKY, 1987). Para sua determinação, a técnica de fisissorção de N<sub>2</sub> pelo método de BET é amplamente utilizada. Este método consiste na adsorção física de gás nitrogênio em condições isotérmicas, variando-se a pressão parcial do gás. Através dos dados de pressão parcial e volume de gás adsorvido, têm-se as isotermas de adsorção e dessorção do N<sub>2</sub>, por meio das quais é possível determinar a área superficial específica ( $S_{BET}$ ) dos sólidos (BRUNAUER et al., 1938).

O volume e tamanho dos poros são outros parâmetros importantes a serem determinados. Para materiais mesoporosos, o método comumente utilizado é o BJH, desenvolvido por Barret et al. (1951). Este método considera as diferentes formas geométricas de poros, podendo ser aplicado tanto à

isoterma de adsorção quanto de dessorção. Para materiais microporosos, o método DR é o mais utilizado, proposto por Dubinin e Radushkevich (1947).

Os poros são classificados de acordo com o seu diâmetro interno, seguindo as recomendações da IUPAC (1976) como: microporos (diâmetro < 2 nm), mesoporos (2 nm < diâmetro < 50 nm) ou macroporos (diâmetro > 50 nm).

#### **2.3.4.3 Análise da carga elétrica superficial**

Em processos de adsorção, um parâmetro importante a ser determinado é o pH do ponto de carga zero do adsorvente ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ), que indica o valor ou faixa de pH no qual a superfície de um sólido apresenta número de cargas positivas igual ao número de cargas negativas, resultando em carga elétrica superficial nula (PARK e REGALBUTO, 1995). Em sistemas de partículas sólidas em meio aquoso, a determinação do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  possibilita prever a carga elétrica na superfície do adsorvente em função do pH da solução. Dessa forma, dependendo do pH do meio em que se encontra, um mesmo material pode se comportar como um trocador aniônico ou catiônico. (SILVA et al., 2010).

#### **2.3.4.4 Análise cristalográfica**

Informações referentes à estrutura cristalina de um material podem ser obtidas por difração de raios X (DRX). Esta técnica possibilita o estudo de detalhes do reticulado cristalino, o qual tem dimensões da ordem de Ângstrons. É um método muito eficiente por sua rapidez e versatilidade e tem como obstáculos apenas minerais não cristalinos ou com cristalinidade incipiente (PADILHA e AMBROZIO FILHO, 1985).

A difração de raios-x é usada na caracterização de materiais pela reflexão dos planos de uma rede cristalina e baseia-se na interação entre o feixe de raios-x incidido sobre o cristal e os átomos presentes na amostra. Esta interação origina o fenômeno de difração, que se manifesta pelo aparecimento de um pico e possibilita a avaliação do arranjo da estrutura molecular, dos ângulos e distâncias da estrutura cristalina (JENKINS e SNYDER, 2012).

Informações relacionadas ao ângulo de difração e à distância entre os planos que a originaram em cada fase cristalina, podem ser obtidas pela Lei de Bragg, mostrada na Equação 2.7 (BRAGG, 1913),

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (2.7)$$

sendo  $n$  a ordem da reflexão e igual a qualquer número inteiro (1, 2, 3, ...,  $n$ ),  $\lambda$  o comprimento de onda do feixe de raios-x (nm),  $d$  o espaçamento interplanar das camadas de grafeno (nm) e  $\theta$  o ângulo de difração ( $^\circ$ ).

#### **2.3.4.5 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR)**

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR) é utilizada com o intuito de se obter informações a respeito dos grupos funcionais presentes na amostra. Este método se baseia no fato de que as ligações químicas de um material possuem frequências de vibração específicas (níveis vibracionais), que correspondem a níveis de energia da molécula.

Basicamente, quando um raio monocromático de luz infravermelha é incidido pela amostra, a quantidade de energia absorvida é registrada ao longo de uma faixa de comprimentos de onda, normalmente, entre 4000 e 350  $\text{cm}^{-1}$ . É a partir destes dados que o espectro de FT-IR é construído e os picos que representam cada grupo funcional são identificados (CHEN e WU, 2004).

A análise do espectro FT-IR pode ser complexa devido ao fato de que um único grupo funcional pode dar origem à várias vibrações, ou ainda, pode ocorrer o aparecimento de bandas largas, indicando possíveis sobreposições (CHEN e WU, 2004). Contudo, na análise do espectro, normalmente, são utilizados somente os picos mais intensos (SKOOG et al., 2009).

#### **2.3.4.6 Espectroscopia de Energia Dispersiva**

A espectroscopia de energia dispersiva (EDX) é uma técnica analítica utilizada para análise química elementar. Através dela, é possível identificar,

qualitativa ou quantitativamente, os elementos químicos presentes na composição de um dado material.

Esta análise usa um material semiconductor para detectar os raios-X característicos de cada elemento químico. Estes raios, resultantes da interação do feixe primário com a amostra, são captados e sua energia é convertida em uma contagem eletrônica. A partir destas informações, é gerado um espectro com uma série de picos que representam cada elemento presente na amostra (BONACCORSO et al., 2008).

#### **2.3.4.7 Espectroscopia Raman**

A espectroscopia Raman é amplamente utilizada para analisar características estruturais e eletrônicas de materiais carbonosos (FERRARI e BASKO, 2013). Esta técnica consiste em incidir uma luz monocromática sobre o material e analisar o espectro da luz retroespalhada. A diferença de energia entre as luzes incidente e espalhada se relaciona com as propriedades vibracionais do que está sendo analisado, sendo que, quando o fóton perde (ou ganha) energia para o material, ele cria (ou destrói) um quantum de algum tipo de excitação. Esse quantum é chamado de fônon e é através dele que se retiram informações sobre os modos de vibração (SKOOG et al., 2009).

Um espectro Raman de materiais contendo grafeno apresenta, comumente, três picos, ou bandas.

A primeira banda, chamada de banda D, aparece na faixa de 1200 a 1400  $\text{cm}^{-1}$  e é originado em dupla ressonância, na qual participam um fônon transversal óptico que se propaga no plano do material (espalhado inelasticamente) e um defeito (espalhamento elástico) (SAITO et al., 2010). Devido ao fato de ter a participação de uma desordem estrutural, este modo é muito usado para caracterizar defeitos no grafeno (FERRARI e BASKO, 2013). Dessa forma, a banda D só estará presente se o grafeno contiver defeitos na sua estrutura.

Na região entre 1500 e 1600  $\text{cm}^{-1}$ , observa-se a segunda banda característica do grafeno, a banda G, que está associada com fônons ópticos

entre dois átomos distintos de uma célula unitária. A presença desta banda é um grande indicativo de que o material de estudo é, de fato, grafeno, uma vez que o aparecimento da banda G ocorre devido aos modos vibracionais presentes em ligações C=C, corresponde, portanto, à vibração no plano de átomos de carbonos  $sp^2$  (FERRARI, 2007).

Quando uma amostra de grafite apresenta grande cristalinidade, as bandas D e G se tornam estreitas e simétricas, consideradas como picos e não mais como bandas (FERRARI e BASKO, 2013).

A terceira banda surge, tipicamente, entre  $2600$  e  $2700\text{ cm}^{-1}$  e é denominada 2D (ou G'). Esta banda está associada a uma dupla ressonância (dois fônons) e tem sido usada como forma de identificar o número de camadas do grafeno. Amostras que possuem apenas uma camada atômica apresentam o pico 2D com intensidade maior do que o pico G e em amostras de grafeno com mais de uma camada, a banda 2D é composta de até quatro picos (NI et al., 2008).

### **2.3.5 Cinética de adsorção**

O estudo da cinética de adsorção fornece dados a respeito da velocidade de adsorção, bem como o tempo de equilíbrio do processo, sendo, portanto, uma etapa fundamental para a investigação sobre a possibilidade de utilização de um adsorvente em determinado processo de separação (TREYBAL, 1980).

De acordo com Ruthven (1984), a cinética de adsorção é influenciada pelas características físico-químicas do adsorvato (natureza, peso molecular e solubilidade), do adsorvente (natureza e estrutura dos poros) e da solução (pH, temperatura e concentração). Seu estudo é realizado a partir de modelos cinéticos, ou equações da taxa cinética, representados por equações matemáticas que descrevem a variação da concentração de um dado componente *A* na fase sólida em relação ao tempo. Estas equações representam os mecanismos de transferência de massa envolvidos no

processo e, a partir delas, pode-se obter informações a respeito de qual, ou quais, são as etapas controladoras do processo.

No sistema batelada, a concentração do soluto decresce com o tempo até que o equilíbrio seja alcançado, além do qual não ocorre mais a remoção do soluto da solução. O tempo requerido para atingir esse estado é chamado de tempo de equilíbrio e a quantidade de soluto adsorvida nesse tempo reflete a capacidade de adsorção do componente da fase fluida pelo adsorvente sob aquelas condições de operação particulares. A cinética de transferência de massa neste modo de operação é obtida monitorando-se a concentração do soluto na solução em função do tempo. No processo em coluna em leito fixo, a solução é percolada através do leito e o soluto vai sendo adsorvido, assim, a concentração do soluto na fase sólida vai aumentando com o tempo, enquanto na fase líquida vai diminuindo, indicando que as moléculas de adsorvato estão sendo gradualmente removidas, purificando progressivamente o resíduo. Isso ocorre até que se observe que a concentração da solução na saída da coluna é igual a da entrada, indicando que o equilíbrio foi atingido. Na operação em coluna de leito fixo, os efeitos de transferência de massa são avaliados a partir da curva de ruptura, obtidas a partir do monitoramento da concentração do soluto na saída da coluna (GOMIDE, 1988).

Segundo Fogler (1999), os mecanismos envolvidos no processo de adsorção sobre adsorventes porosos são:

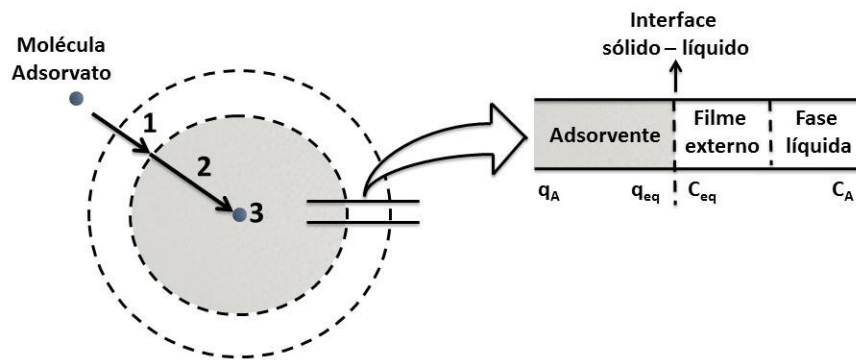
1) Difusão das moléculas de adsorvato do seio da fase líquida para a superfície externa do adsorvente (difusão no filme externo);

2) Difusão das moléculas de adsorvato nos poros do adsorvente (para o caso de partículas macroporosas, esta etapa divide-se em difusão no macro e microporo);

3) Adsorção, propriamente dita, nos sítios ativos do adsorvente.

Estes mecanismos são representados na Figura 2.8, sendo  $q_A$  a concentração do adsorvato na fase sólida ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $q_{eq}$  a concentração de equilíbrio do adsorvato na fase sólida ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $C_{eq}$  a concentração de equilíbrio do adsorvato no seio da fase líquida ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $C_A$  a concentração do adsorvato no seio da fase líquida ( $\text{mg L}^{-1}$ ).





**Figura 2.8:** Representação dos mecanismos de transferência de massa envolvidos no processo de adsorção (Adaptado de MARIN, 2013).

Os mecanismos de transferência de massa são fortemente influenciados pelas condições de operação do processo. A difusão no filme externo, por exemplo, é influenciada pela vazão volumétrica da fase fluida. Quando a vazão é aumentada, ocorre a diminuição da espessura da camada limite que envolve a partícula do adsorvente, diminuindo, conseqüentemente, a resistência à transferência de massa no filme externo, facilitando assim, a difusão das moléculas de adsorvato. Contudo, a variação deste parâmetro apresenta um efeito antagônico, uma vez que, um aumento da vazão faz com que o tempo de residência do fluido no leito adsorvente seja reduzido, prejudicando a transferência de massa (TREYBAL, 1980). Outro parâmetro é a concentração do adsorvato na solução, que interfere na etapa da difusão intrapartícula. Esta, frequentemente, é a etapa limitante do processo de transferência de massa (RUTHVEN, 1984).

É importante ressaltar que é possível considerar mais de uma etapa controladora do processo de transferência de massa. Dessa forma, dependendo do sistema e de suas condições, pode-se ter diferentes modelos cinéticos para representar a transferência de massa em um sistema de adsorção (FOGLER, 1999).

Os modelos cinéticos mais utilizados para descrever um processo de adsorção são os modelos empíricos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordens, descritos a seguir.

### 2.3.5.1 Modelo cinético de Pseudoprimeira ordem

O modelo cinético de pseudoprimeira ordem, proposto por Lagergren (1898), assume que a velocidade de remoção do adsorvato em função do tempo é diretamente proporcional à diferença na concentração de saturação e ao número de sítios ativos do sólido. A velocidade de adsorção deste modelo é determinada por uma expressão de pseudoprimeira ordem (Equação 2.8), para a adsorção em um sistema sólido-líquido baseada na capacidade do sólido,

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_{eq,1} - q_t) \quad (2.8)$$

sendo  $q_t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) a concentração do soluto na fase sólida em um dado tempo  $t$  (min),  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) a constante cinética de taxa de adsorção do modelo pseudoprimeira ordem e  $q_{eq,1}$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) a concentração do soluto na fase sólida no equilíbrio estimada pelo modelo de pseudoprimeira ordem.

### 2.3.5.2 Modelo cinético de Pseudossegunda ordem

O modelo de pseudossegunda ordem é uma modificação do modelo anterior. Este considera que a velocidade de reação é dependente da quantidade de soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio (HO e MCKAY, 1998) e está, geralmente, associado à casos em que a taxa de adsorção/dessorção controla o processo adsortivo como um todo, comportando-se como uma reação química (PLAZINSKI et al., 2009). O modelo não linear de pseudossegunda ordem é representada pela equação diferencial apresentada na Equação 2.9,

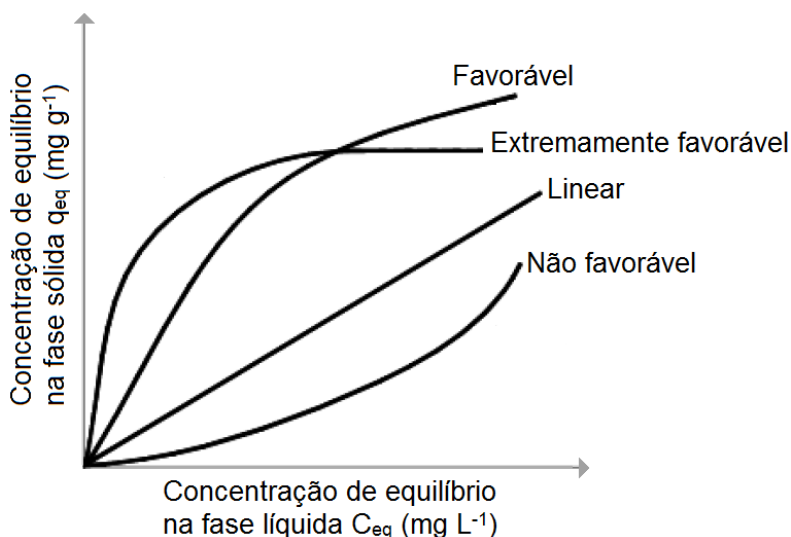
$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_{eq,2} - q_t)^2 \quad (2.9)$$

sendo  $k_2$  ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) a constante cinética de taxa de adsorção do modelo pseudossegunda ordem e  $q_{eq,2}$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) a concentração do soluto na fase sólida no equilíbrio estimada pelo modelo de pseudossegunda ordem.

### 2.3.6 Equilíbrio de Adsorção

O estudo do equilíbrio de adsorção fornece dados importantes sobre o processo, sendo fundamental para que a dinâmica de sorção seja descrita de forma adequada. Por meio dele, obtém-se as informações necessárias do equilíbrio entre as fases líquida e sólida, além de uma estimativa da quantidade máxima de soluto adsorvido pelo adsorvente e informações que determinam se o adsorvente pode ser economicamente viável para a purificação do líquido (SILVA et al., 2002).

O equilíbrio de adsorção é descrito por gráficos que relacionam a quantidade de soluto adsorvido com a concentração de soluto que permanece em solução a uma determinada temperatura (McCABE et al., 2001). Tais gráficos são denominados isotermas de equilíbrio e refletem a capacidade que um adsorvente possui de adsorver determinado componente sob condições experimentais específicas. Dependendo do perfil da isoterma, pode-se concluir se um processo é ou não favorável à adsorção. Perfis típicos de isotermas são apresentadas na Figura 2.9.



**Figura 2.9:** Perfis típicos das isotermas de equilíbrio de adsorção (GEANKOPLIS, 1993).

Na isoterma de forma côncava para cima, são necessárias altas concentrações de soluto para baixas concentrações de adsorvato no sólido, o

que indica comportamento não favorável à remoção do soluto. A isoterma linear indica que a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido, não sendo possível a identificação da capacidade máxima de adsorção. Isotherma do tipo côncava para baixo são favoráveis, pois grandes quantidades podem ser adsorvidas mesmo com baixas concentrações de soluto (McCABE et al., 2001). Segundo Teixeira et al. (2001), o perfil da isoterma é função da porosidade do sólido adsorvente.

Os dados de equilíbrio de adsorção podem ser analisados por diversos modelos de isothermas propostos na literatura. Alguns deles são apresentados na Tabela 2.6, sendo os dois primeiros os mais utilizados. Em todas as Equações de isothermas apresentadas a seguir,  $q_{eq}$  representa a concentração de equilíbrio do adsorvato na fase sólida ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $C_{eq}$  a concentração de equilíbrio do adsorvato no seio da fase líquida ( $\text{mg L}^{-1}$ ). Os demais parâmetros são definidos na sequência da Tabela.

**Tabela 2.6:** Modelos de isothermas de adsorção.

Isoterma	Expressão	Características e aplicações
Langmuir (Eq. 2.10)	$q_{eq} = \frac{q_{m\acute{a}x} b_L C_{eq}}{1 + b_L C_{eq}}$	Dois parâmetros teóricos Adsorção em monocamada Superfície homogênea
Freundlich (Eq. 2.11)	$q_{eq} = b_F (C_{eq})^{n_F}$	Dois parâmetros empíricos Adsorção multicamada Superfície heterogênea
Sips (Eq. 2.12)	$q_{eq} = q_{m\acute{a}x} \left[ \frac{b_S (C_{eq})^{n_S}}{1 + b_S (C_{eq})^{n_S}} \right]$	Três parâmetros semi-empíricos Combinação de Langmuir-Freundlich
Toth (Eq. 2.13)	$q_{eq} = q_{m\acute{a}x} \left[ \frac{b_T C_{eq}}{(1 + b_T (C_{eq})^{n_T})^{1/n_T}} \right]$	Três parâmetros empíricos Adsorção multicamada Superfície heterogênea
Redlich-Peterson (Eq. 2.14)	$q_{eq} = q_{m\acute{a}x} \left[ \frac{b_{RP} C_{eq}}{1 + b_{RP} (C_{eq})^{n_{RP}}} \right]$	Três parâmetros semi-empíricos Superfície homo ou heterogênea

Sendo  $q_{m\acute{a}x}$  a capacidade maxima de adsorcao do adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $b_L$ ,  $b_F$ ,  $b_S$ ,  $b_T$ , e  $b_{RP}$  as constantes de afinidade das isotermas de Langmuir, Freundlich, Sips, Toth e Redlich-Peterson, respectivamente ( $\text{L mg}^{-1}$ );  $n_F$ ,  $n_S$ ,  $n_T$  e  $n_{RP}$  as constantes adimensionais das isotermas de Freundlich, Sips, Toth e Redlich-Peterson, respectivamente.

A isoterma de Langmuir  a mais simples e usada na maioria dos processos, sendo um modelo teorico que considera que um limite de adsorcao para a fase sólida ( $q_{m\acute{a}x}$ ) e  baseado na hipotese de que a adsorcao ocorre em monocamada, que as forcas de interacao entre as moléculas adsorvidas são desprezveis e que todas as moléculas são adsorvidas sobre um número fixo e definido de sítios idênticos (LANGMUIR, 1918). Este modelo, normalmente, traz bons resultados quando a natureza de interacao do adsorvato com a fase sólida  química, porém, devido a sua base teorica simples, não se ajusta  maioria dos processos de adsorcao física (McCABE et al., 2001).

Um dado importante fornecido pela isoterma de Langmuir  o parâmetro  $R_L$  que, relacionado com a constante de afinidade de Langmuir ( $b_L$ ), por meio da Equacao 2.15, fornece o grau de afinidade do soluto pelos sítios do material adsorvente. Se  $R_L = 0$  tem-se que o processo  irreversível; para  $0 < R_L < 1$  o processo  favorável  adsorcao; se  $R_L = 1$  o processo  linear; se  $R_L > 1$  o processo não  favorável  adsorcao.

$$R_L = \frac{1}{1 + b_L C_0} \quad (2.15)$$

A isoterma de Freundlich  um modelo empírico que considera a existência de uma estrutura em multicamadas e tem como principal restricao a não previsão da saturacao dos sítios, ou seja, quando  $C_{eq}$  tende ao infinito,  $q_{eq}$  também tenderá ao infinito. Dessa forma, sua aplicabilidade  restrita devendo ser utilizada somente na faixa de concentrao em que os parâmetros foram ajustados.  particularmente empregada para líquidos (GEANKOPLIS, 1993), além disso, corresponde a uma distribuio exponencial de vários sítios de adsorcao com energias diferentes e não se torna linear em baixas concentraoes, mas permanece côncavo ao eixo da concentrao na fase líquida. Quanto maior for o valor de  $b_F$ , maiores são os indícios de que o

adsorvente utilizado apresenta bom potencial de adsorção do soluto. O expoente  $n_F$  dá uma indicação se a isoterma é favorável ou desfavorável. Valores de  $n_F$  no intervalo de 1 a 10 representam condições de adsorção favorável (FREUNDLICH, 1909).

Para as isotermas de Sips, Toth e Redlich-Peterson, os valores das constantes adimensionais (respectivamente  $n_S$ ,  $n_T$  e  $n_{RP}$ ) variam entre 0 e 1 e estão relacionadas à heterogeneidade do sistema. Quando o valor destes parâmetros for próximo a zero, pode-se inferir que o sistema é heterogêneo. Do contrário, para valores próximos a 1, os modelos se reduzem à isoterma de Langmuir, indicando que o sistema é homogêneo.

### **2.3.7 Estudo da termodinâmica de adsorção**

Um dos critérios mais fortes para a determinação da viabilidade do uso de um material como adsorvente é a avaliação da espontaneidade termodinâmica do processo adsorptivo. A estimativa dos parâmetros termodinâmicos é feita pela caracterização do processo de adsorção de um estado inicial a um estado final de equilíbrio e pode determinar se o processo é espontâneo, endo ou exotérmico e o grau de afinidade entre adsorvente e adsorvato. Além disso, tais parâmetros podem fornecer informações sobre a heterogeneidade da superfície do adsorvente e se o processo envolve adsorção física ou química (CALVET, 1989).

A variação da energia livre de Gibbs padrão ( $\Delta G^0$ ) é o critério fundamental de espontaneidade do processo, sendo que um dado processo ocorre espontaneamente a uma dada temperatura se  $\Delta G^0 < 0$  e quanto menor for esse valor, mais favorecido é o processo de adsorção (AKSU e ISOGLU, 2005). Assim, pode ser entendida como a energia que está disponível no sistema para a realização de trabalho (ATKINS e PAULA, 2004). Processos não-espontâneos, caracterizados, portanto, por valores positivos de  $\Delta G^0$ , podem ser encontrados em alguns sistemas de sorção nos quais a natureza do adsorvato e da superfície do adsorvente não favorecem a retenção da espécie pretendida.

Através do valor obtido para a variação da entalpia padrão ( $\Delta H^0$ ), é possível analisar a natureza das forças intermoleculares presentes no processo de adsorção. Valores menores que  $42 \text{ kJ mol}^{-1}$  representam fisissorção enquanto variações de entalpia acima deste valor, comparáveis as encontradas para reações químicas, representam um processo de quimissorção. Além disso, se  $\Delta H^0 < 0$ , pode-se afirmar que o processo é exotérmico, pois com o aumento da temperatura, ocorre a diminuição da eficiência do processo. Do contrário, diz-se que o processo é endotérmico (FOUST, 1982).

Em processos de adsorção, inicialmente o soluto encontra-se diluído em solução, sendo posteriormente retido no material adsorvente. Dessa forma, a liberdade de translação da espécie retida é reduzida, ocorrendo assim uma diminuição da entropia padrão do sistema, ou seja,  $\Delta S^0$  deve ser negativo (AKSU e ISOGLU, 2005).

O cálculo da variação da energia livre de Gibbs padrão pode ser feito utilizando-se a Equação 2.16,

$$\Delta G^0 = -RT \ln(K_d) \quad (2.16)$$

sendo  $R$  é a constante universal dos gases ideais ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ),  $T$  é a temperatura de operação do sistema (K) e  $K_d$  é a constante de equilíbrio de adsorção, que pode ser obtida pela Equação 2.17,

$$K_d = \frac{C_0 - C_{eq}}{C_{eq}} \quad (2.17)$$

sendo  $C_0$  é a concentração inicial do adsorvato em solução ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $C_{eq}$  é a concentração do adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

As variações de entalpia e entropia do sistema são obtidas a partir de um gráfico de  $\Delta G^0$  em função de  $T$ , onde, de acordo com a Equação 2.18, a interseção e inclinação de uma reta com o eixo das ordenadas fornecem os valores de  $\Delta H^0$  e  $\Delta S^0$ , respectivamente.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (2.18)$$

## **2.4 Considerações finais sobre a revisão bibliográfica**

A contaminação das águas subterrâneas por íons fluoreto é, atualmente, uma das grandes preocupações mundiais. Os níveis de flúor detectados nos corpos hídricos vêm subindo gradativamente e, em alguns lugares do planeta, a população faz uso das águas subterrâneas sem qualquer controle da sua qualidade, resultando em sérios problemas de saúde e no gasto de finanças públicas para buscar alternativas de abastecimento dessas comunidades.

Embora o flúor seja, comprovadamente, um aliado na prevenção da cárie dental, os danos que tal substância pode causar ao organismo acabam não compensando a sua utilização como agente remediador da cárie. O fato mais alarmante é que, atualmente, além da água fluoretada ou contaminada com excesso de flúor, a população está exposta a muitas outras fontes deste componente, o que acaba gerando uma exposição excessiva e pode levar ao aparecimento de doenças como a fluorose dental e esquelética ou, até mesmo, em casos mais graves, resultar na morte do indivíduo.

Visando contornar este problema, a busca por tecnologias eficientes de remoção do flúor tem despertado grande interesse no mundo científico e, para este propósito, a aplicação do processo de adsorção vem sendo amplamente estudada e apresentando bons resultados. Diferentes materiais adsorventes são diariamente testados na tentativa de se obter um sistema cada vez mais eficiente. Neste sentido, o foco principal deste trabalho é encontrar um material com elevado padrão de tecnologia de remoção de flúor que possa ser aplicado na adsorção deste elemento em dois tipos de sistema: batelada e coluna de leito fixo.



### 3 MATERIAIS E MÉTODOS - PLANEJAMENTO DA PESQUISA

A parte experimental desta pesquisa foi desenvolvida nos seguintes laboratórios: Laboratório de Gestão, Controle e Preservação Ambiental (LGCPA) do Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá – *Campus Maringá*, Laboratório de Controle de Poluição (CP) do Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual do Oeste do Paraná – *Campus Toledo* e Laboratórios do Departamento de Solos e Engenharia Agroalimentar da *Université Laval* – Québec, Canadá.

Visando alcançar os objetivos deste trabalho, montou-se um planejamento para o desenvolvimento da pesquisa, dividindo-a em algumas etapas, conforme a Figura 3.1.

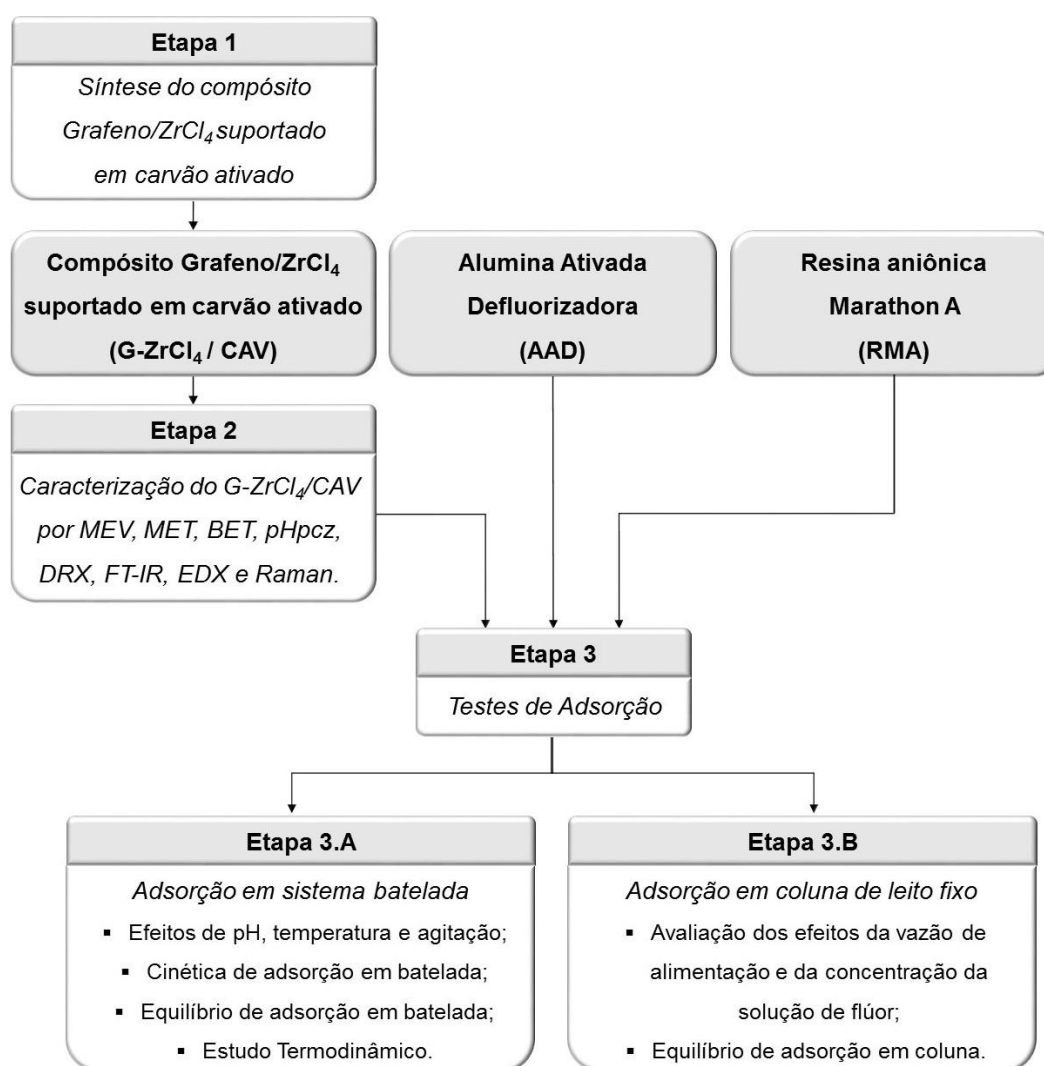


Figura 3.1: Etapas de execução do trabalho.

Na primeira etapa, um novo material adsorvente à base de grafeno e  $ZrCl_4$  foi sintetizado e suportado em carvão ativado de origem vegetal (CAV). O CAV, obtido a partir da casca do coco de dendê, foi cedido pela empresa Purific do Brasil Ltda, localizada na cidade de Maringá/PR. O material resultante foi denotado como G- $ZrCl_4$ /CAV.

Na etapa 2, o G- $ZrCl_4$ /CAV foi caracterizado fisicamente em relação à morfologia (MEV e MET), área superficial e porosidade (BET e BJH), carga elétrica superficial ( $pH_{PCZ}$ ) e identificação cristalográfica (DRX). A caracterização química foi feita pelas espectroscopias de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), de energia dispersiva (EDX) e Raman. Além de analisar as propriedades G- $ZrCl_4$ /CAV, esta etapa foi realizada também com o intuito de verificar se o material foi sintetizado com sucesso. Cabe ressaltar que os demais adsorventes utilizados neste trabalho são materiais comerciais e, dessa forma, já possuem a maioria das propriedades especificadas pelo fabricante. Assim, a única caracterização realizada para os demais materiais foi o  $pH_{PCZ}$ .

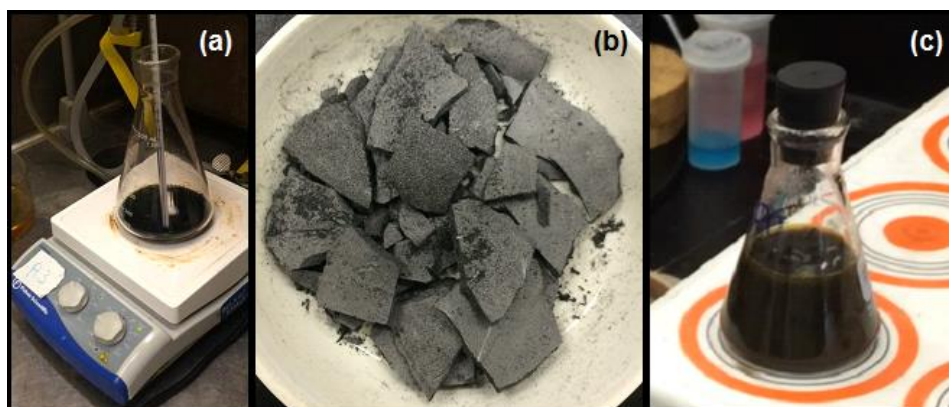
A etapa 3 refere-se aos testes de adsorção de flúor avaliando-se os três materiais adsorventes. A alumina ativada defluorizadora (AAD) foi cedida pela empresa Celta Brasil, de Cotia/SP, enquanto a resina Dowex™ Marathon A (RMA) foi fornecida pela empresa Klabin S.A., de Telêmaco Borba/PR. Para melhor compreensão, a etapa 3 foi dividida em 3.A e 3.B, conforme descrito a seguir. A etapa 3.A contempla os testes de remoção do flúor em sistema batelada, nos quais, primeiramente, foram avaliadas diferentes condições experimentais de pH da solução, temperatura de operação e agitação do sistema. Em seguida, foram realizados experimentos de cinética e equilíbrio de adsorção e, posteriormente, avaliou-se a termodinâmica do processo. Finalmente, na etapa 3.B, os três materiais foram submetidos a testes de adsorção de flúor em coluna de leito fixo, nos quais foram verificados os efeitos da concentração inicial da solução de flúor e da vazão da solução de alimentação. Além disso, o equilíbrio de adsorção em coluna também foi avaliado.

Os procedimentos e metodologias empregadas em todas as etapas são apresentados detalhadamente nos itens a seguir.

### 3.1 Etapa 1 - Síntese do grafeno funcionalizado com $ZrCl_4$ e suportado em carvão ativado (G- $ZrCl_4$ /CAV)

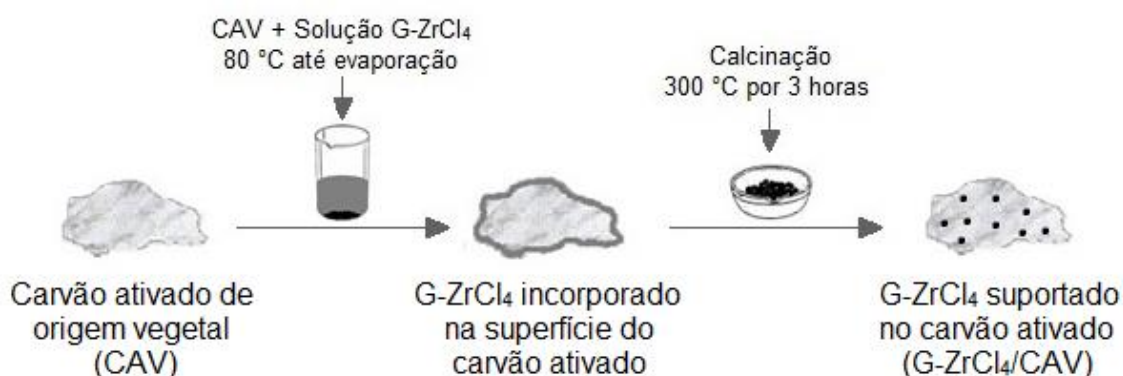
O primeiro passo para a produção do compósito Grafeno/ $ZrCl_4$  é a obtenção do grafeno, que foi realizada a partir da esfoliação do grafite em pó (Figura 3.2), baseando-se na metodologia proposta por Gu et al. (2009).

Inicialmente, 5 g de grafite em pó (Alfa Aesar, 325 mesh, 99,8%) foram dispersos em uma mistura (20:1 em volume) de ácido sulfúrico concentrado ( $H_2SO_4$ , Fisher, 98%) e peróxido de hidrogénio ( $H_2O_2$ , EMD Millipore, 30% em água). Depois de 1 hora de agitação (Figura 3.2 - a), a mistura foi filtrada à vácuo com água deionizada e seca a 100 °C por 24 horas. Após a secagem, obteve-se o grafite expansível (GIC), que foi, então, calcinado em forno à 500°C, permanecendo nessa temperatura por 1 minuto. Esta etapa causa um aumento na dimensão perpendicular às folhas de grafite e dá origem ao grafite expandido (WEG), mostrado na Figura 3.2 (b). Em seguida, 100 mg de WEG foram dispersos em 30 mL de 1-metil-2-pirrolidinona (NMP) e deixados em banho de ultrassom até a completa esfoliação (aproximadamente 30 minutos). O resultado desta etapa é o grafeno em solução (Figura 3.2 - c). Com a finalidade de melhorar as propriedades adsorptivas do material, o grafeno foi funcionalizado com 1,5 g do complexo de cloreto de zircônio IV ( $ZrCl_4$ ) e deixado, novamente, em banho ultrassom por 1 hora. A solução final (G- $ZrCl_4$ ) foi utilizada no suporte em carvão ativado de origem vegetal (CAV).



**Figura 3.2:** Síntese do grafeno pelo método de esfoliação do grafite em pó: (a) reação entre o grafite,  $H_2SO_4$  e  $H_2O_2$ ; (b) grafite expandido - WEG; (c) solução final - G- $ZrCl_4$ .

O suporte do grafeno em carvão ativado de origem vegetal, representado esquematicamente na Figura 3.3, foi realizado pela técnica de impregnação por evaporação. Para tanto, 30 mL da solução G-ZrCl<sub>4</sub> foram colocados em contato com 15 g de carvão ativado de origem vegetal (CAV). Em uma capela de exaustão de gases, a mistura foi deixada sob agitação em um banho de óleo à temperatura de 80 °C até a completa evaporação da fase líquida e incorporação do Grafeno/ZrCl<sub>4</sub> na matriz carbonácea. Posteriormente, o material foi calcinado em forno com rampa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> até 300°C, permanecendo nessa temperatura por 3 horas, resultando no compósito G-ZrCl<sub>4</sub>/CAV.



**Figura 3.3:** Esquema representativo do suporte do G-ZrCl<sub>4</sub> em CAV para obtenção do G-ZrCl<sub>4</sub>/CAV

### 3.2 Etapa 2 – Caracterização do compósito de grafeno funcionalizado com ZrCl<sub>4</sub> e suportado em carvão ativado (G-ZrCl<sub>4</sub>/CAV)

O material sintetizado (G-ZrCl<sub>4</sub>/CAV) foi caracterizado em relação às suas propriedades físicas e químicas, conforme as metodologias descritas nos itens a seguir. Ressalta-se, novamente, que a AAD e a RMA não foram submetidas a todas as etapas de caracterização por se tratarem de materiais comerciais e possuírem, portanto, grande parte de suas propriedades já especificadas pelo fabricante. Somente a análise do ponto de carga zero (PCZ) foi realizada, também, para estes dois materiais.

### 3.2.1 Morfologia (Microscopia Eletrônica de Varredura e de Transmissão)

Os aspectos morfológicos superficiais do G-ZrCl<sub>4</sub>/CAV foram determinados por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Com a finalidade de melhorar sua condutividade elétrica, o material foi previamente seco e revestido com uma fina camada de ouro e paládio. Em seguida, foi analisado em um microscópio eletrônico de varredura (JEOL / JSM 840-A) com as seguintes condições de operação: corrente elétrica de 6 A e tensão de aceleração de 15 kV.

A superfície interna do material foi analisada por microscopia eletrônica de transmissão (MET). Para a realização da análise, a amostra foi colocada em uma suspensão de álcool etanol e deixada em banho de ultrassom por 15 minutos. Em seguida, foi depositada sobre uma grelha de cobre/carbono, tratada com acetato de uranilo a 3% num meio aquoso por 1 minuto. Finalmente, a amostra foi analisada em um microscópio eletrônico de transmissão (JEOL / JEM-1230) com tensão fixa de 80 kV.

### 3.2.2 Área específica e Porosidade (Métodos BET e BJH)

As características da superfície do G-ZrCl<sub>4</sub>/CAV foram estimadas pelo método de fisissorção de N<sub>2</sub> (77 K) em um analisador de sorção de gás (Quantachrome Autosorb 1<sup>®</sup> volumetric analyzer). O material foi degaseificado a 140 °C por 20 h.

A área específica ( $S_{BET}$ ) foi determinada segundo o método Brunauer-Emmett-Teller, ou simplesmente, BET (BRUNAUER et al., 1938), na faixa de  $P/P_0 = 0,02-0,20$ . A distribuição do tamanho de poro foi calculada a partir dos dados de dessorção utilizando o método de Barrett-Joyner-Hallenda, ou BJH (BARRET et al., 1951) e o volume total de poros ( $V_p$ ) foi avaliado a partir da quantidade adsorvida a uma pressão relativa de cerca de 0,99.

### 3.2.3 Ponto de Carga Zero (pH<sub>PCZ</sub>)

Para a análise da carga líquida superficial, seguiu-se a metodologia de determinação do pH do ponto de carga zero (pH<sub>PCZ</sub>) proposta por Noh e Schwarz (1989), na qual 50 mg de cada adsorvente foram colocados em contato com 50 mL de solução aquosa de NaCl 0,01 mol L<sup>-1</sup> sob 11 diferentes condições de pH inicial (2 a 12). O pH foi ajustado com o auxílio de um pHmetro (MPA - 210) utilizando-se soluções de NaOH 1 mol L<sup>-1</sup> e HCl 1 mol L<sup>-1</sup>. Posteriormente, as amostras foram deixadas em incubadora refrigerada com agitação, também conhecida como *shaker* (Tecnal TE-421), sob agitação orbital à temperatura e rotação fixas de 30 °C e 180 rpm, respectivamente, por um período de 24 h. Após esse período, retirou-se uma alíquota do sobrenadante e analisou-se, novamente, o pH da solução.

Fazendo-se um gráfico da diferença entre os pHs final e inicial da solução em função do pH inicial, obtém-se valor do pH<sub>pcz</sub> do material, correspondente ao ponto onde a variação de pH foi igual a zero.

### 3.2.4 Identificação Cristalográfica por Difração de Raios X (DRX)

A estrutura cristalina do material foi identificada por Difração de Raios-X (DRX) utilizando um difratômetro monocromático (RIGAKU / D-Max-Ultima III) operado em modo de varredura contínuo com radiação Cu-K $\alpha$  (1,5406 Å), voltagem de 40 kV e corrente de 44 mA.

### 3.2.5 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR)

A determinação dos grupos funcionais presentes na superfície do G-ZrCl<sub>4</sub>/CAV, foi realizada empregando a espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR). Para a realização das leituras, a amostra foi moída, misturada a uma pequena quantidade de KBr e prensada até a formação de uma pastilha fina.

Os espectros foram coletados através da técnica de refletância difusa entre 350 e 4000  $\text{cm}^{-1}$  em um espectrofotômetro (VARIAN / Varian 1000 FT-IR Scimitar Series) com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

### **3.2.6 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDX)**

A composição elementar do G-ZrCl<sub>4</sub>/CAV foi verificada por espectrometria de energia dispersiva de raios-x (EDX ou EDS). Esta análise é realizada por um espectrofotômetro de raios-x instalado na câmara de vácuo de um microscópio eletrônico de varredura (JEOL / JSM 840-A). Para a análise, a amostra foi previamente seca e revestida com uma fina camada de ouro e paládio. As condições de operação utilizadas foram: corrente elétrica de 6 mA e 15 kV de tensão.

### **3.2.7 Espectroscopia Raman**

A análise de espectroscopia Raman foi realizada em espectrofotômetro (HORIBA SCIENTIFIC / LaBram HR800) acoplado a um microscópio confocal (OLYMPUS / BX30) usando laser de hélio-neon (HeNe) com um comprimento de onda de 632,8 nm na banda a 800-3000  $\text{cm}^{-1}$ .

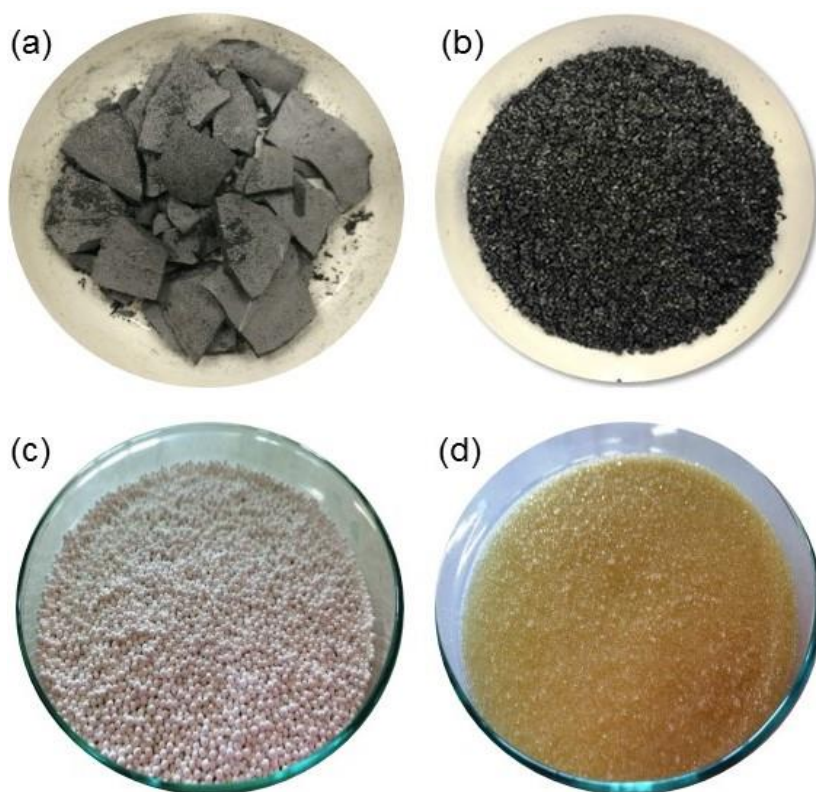
## **3.3 Etapa 3 – Testes de Adsorção**

Os testes de adsorção de flúor foram realizados em sistema batelada e em coluna de leito fixo. Alguns pontos, como os adsorventes utilizados e os itens referentes às soluções de flúor, são comuns aos dois tipos de processo e são descritos na sequência. Os testes e particularidades de cada processo são descritos nos itens 3.4 e 3.5 deste trabalho.

### **3.3.1 Adsorventes**

A remoção de flúor foi avaliada por três materiais adsorventes, mostrados na Figura 3.4: grafeno funcionalizado com partículas de ZrCl<sub>4</sub> e

suportado em carvão ativado de origem vegetal (G-ZrCl<sub>4</sub>/CAV) (Figura 3.4 – a, b), alumina ativada defluorizadora comercial (AAD) (Figura 3.4 - c) e resina aniônica comercial Dowex™ Marathon A (RMA) (Figura 3.4 - d). Antes da utilização nos experimentos de adsorção, os adsorventes foram secos em estufa (Cienlab) à 60 °C por aproximadamente 6 h, até obtenção de massa constante.



**Figura 3.4:** Materiais avaliados na adsorção de flúor: (a) grafeno funcionalizado com partículas de ZrCl<sub>4</sub> antes do suporte em carvão ativado (G-ZrCl<sub>4</sub>); (b) G-ZrCl<sub>4</sub> após o suporte em carvão ativado (G-ZrCl<sub>4</sub>/CAV); (c) alumina ativada defluorizadora (AAD); resina aniônica Dowex™ Marathon A (RMA).

Por se tratarem de materiais comerciais, as propriedades químicas e físicas, bem como as condições operacionais da AAD e da RMA, são especificadas pelos fabricantes e estão expostas nas Tabelas 3.1 e 3.2, respectivamente.



**Tabela 3.1:** Propriedades químicas, físicas e condições operacionais da alumina ativada defluorizadora (AAD).

Forma física	Esferas porosas
Coloração	Branca
Faixa de tamanho das partículas (mm)	0,4 a 1,2
Densidade das partículas (g mL <sup>-1</sup> )	0,75
Área específica (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	250 a 350
Volume de poros (mL g <sup>-1</sup> )	0,40
Faixa de pH	2 a 12
Regenerante	Solução de Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 1 a 2%
Temperatura de regeneração (°C)	25 a 50

Fonte: CELTA BRASIL LTDA (2014)

**Tabela 3.2:** Propriedades químicas, físicas e condições operacionais da Resina Dowex<sup>TM</sup> Marathon A (RMA).

Grupo funcional	Amina quaternária (-N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )Cl <sup>-</sup>
Matriz	Estireno Divinilbenzeno
Forma iônica original	Cloreto (Cl <sup>-</sup> )
Forma física / coloração	Esferas translúcidas / âmbar
Tamanho das partículas (mm)	0,575 ± 0,05
Umidade (%)	60 - 72
Densidade das partículas (g mL <sup>-1</sup> )	1,08
Área específica (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	35
Temperatura máxima de operação (°C)	100
Faixa de pH	0 a 14
Regenerante	Solução de NaOH 2 a 5%
Temperatura de regeneração (°C)	De 25 a 50

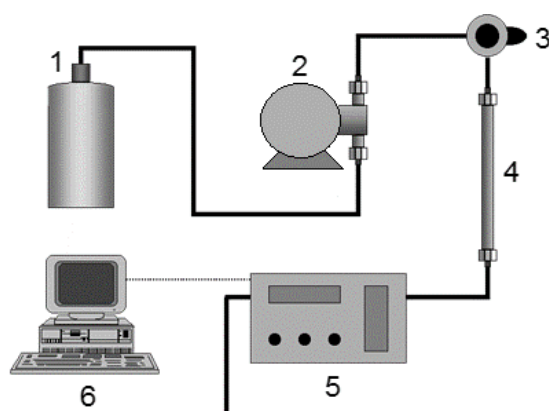
Fonte: THE DOW CHEMICAL COMPANY (2014)

### 3.3.2 Preparo das soluções de flúor

As soluções de flúor utilizadas nos experimentos de adsorção em sistema batelada e em coluna de leito fixo foram preparadas a partir da dissolução de fluoreto de sódio (NaF, Anidrol, P. A.) em água ultrapura (Milli-Q, Millipore<sup>®</sup>), em diferentes concentrações, variando de acordo com o teste a ser realizado. Este procedimento seguiu o especificado pelo *Standard Methods* que estabelece que, para o preparo de uma solução com concentração de flúor de 1000 mg L<sup>-1</sup>, são necessário 2,21 g de NaF diluídos em 1000 mL de água ultrapura (APHA; AWWA; WEF, 2012).

### 3.3.3 Quantificação do flúor

A quantificação de flúor em solução foi feita pelo método de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) em um cromatógrafo líquido (Dionex / LG25) composto por detector eletroquímico, bomba isocrática com injetor manual, sistema eluente e coluna analítica para análise de ânions inorgânicos (Dionex / IonPac<sup>®</sup> AG18 Guard Column 4 x 50 mm). O processamento de dados é feito pelo *software Chromeleon*, Dionex. A Figura 3.5 representa, esquematicamente, todos os componentes do sistema de cromatografia líquida de alta eficiência.



**Figura 3.5:** Representação do sistema de cromatografia líquida de alta eficiência. (1) Reservatório de eluente; (2) Bomba isocrática; (3) Sistema injetor de amostra; (4) Coluna analítica; (5) Detector eletroquímico; (6) *Software* de recebimento de dados.

(Adaptado de: PFARMA, 2015)

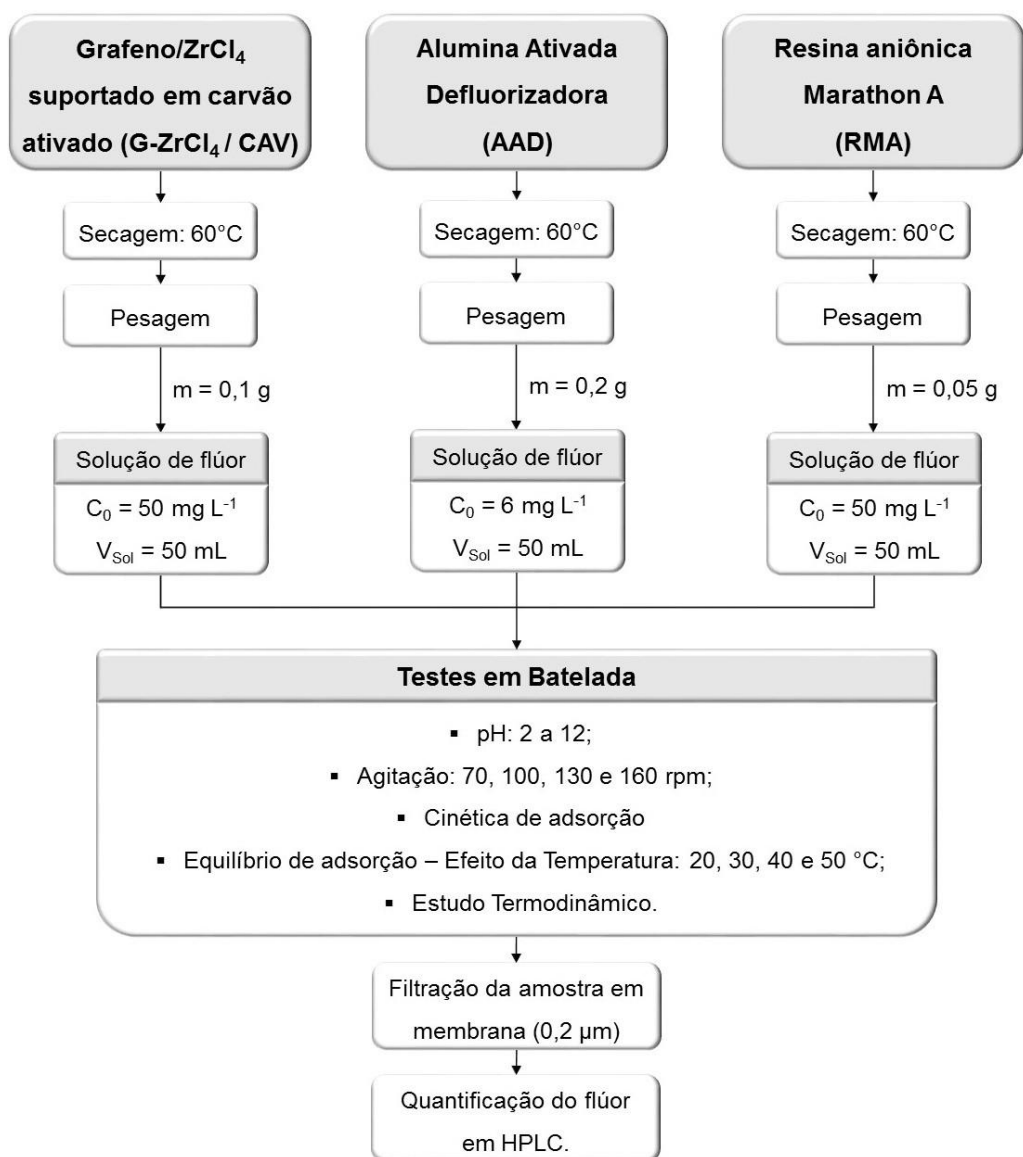
Para a análise das soluções, a fase móvel utilizada foi hidróxido de potássio (KOH) com concentração de 20 mM e vazão de 1 mL min<sup>-1</sup>. A corrente e a temperatura de operação foram fixadas em 55 µA e 30 °C, respectivamente. O tempo de retenção do flúor foi de 2,8 minutos. A curva de calibração do HPLC foi construída utilizando-se soluções padrão de flúor em concentrações variando numa faixa de 0 a 100 mg L<sup>-1</sup>.

### **3.4 Etapa 3.A – Adsorção em sistema batelada**

Em sistema batelada, inicialmente, foram determinados os parâmetros experimentais que podem exercer influência sobre o processo de adsorção. Para tanto, foram realizados testes para avaliação dos efeitos do pH da solução e da agitação do sistema. A partir das melhores condições observadas nestes testes, foram realizados os testes cinéticos e de equilíbrio de adsorção, no qual avaliou-se, também, a temperatura de operação. Por fim, realizou-se o estudo termodinâmico do processo.

Durante a realização dos ensaios, as concentrações iniciais de flúor nas soluções ( $C_0$ ) e as massas de adsorvente ( $m$ ) variaram de acordo com as particularidades de cada material. A determinação destes parâmetros foi realizada baseando-se em valores encontrados na literatura e em testes previamente realizados. Para facilitar a compreensão, um fluxograma dos testes de adsorção realizados em sistema batelada foi montado e é apresentado na Figura 3.6.

Na sequência da Figura são descritos, detalhadamente, todos os procedimentos experimentais realizados para avaliação da adsorção de flúor em sistema batelada.



**Figura 3.6:** Fluxograma de execução dos testes de adsorção de flúor em sistema batelada.

### 3.4.1 Avaliação do efeito do pH da solução

Para avaliação do efeito do pH da solução, preparou-se, separadamente, soluções de flúor com pH entre 2 e 12 e concentração inicial conhecida. O pH foi ajustado utilizando-se soluções de NaOH 1 mol L<sup>-1</sup> e HCl 1 mol L<sup>-1</sup>. Posteriormente, adicionou-se 50 mL de cada uma destas soluções em erlenmeyers contendo determinada massa de adsorvente. As amostras foram deixadas sob agitação orbital de 130 rpm e temperatura de 30 °C durante 12 horas. Após esse período, retirou-se uma alíquota do sobrenadante, filtrou-se em membrana Millipore® (0,2 µm) e analisou-se a concentração final de flúor

presente na solução em HPLC. O teste foi realizado em duplicata e a quantidade de flúor adsorvido no equilíbrio foi calculada pela Equação 2.1.

### 3.4.2 Avaliação do efeito da agitação

Para avaliar o efeito da agitação do sistema no processo de adsorção foram misturados 50 mL de solução de flúor com concentração inicial conhecida e determinada massa de adsorvente em erlenmeyers de 125 mL. No pH inicial da solução (próximo a 5,5), as amostras foram deixadas em *shaker* com temperatura controlada em 30 °C e agitação orbital de 70, 100, 130 e 160 rpm durante 12 horas. Após esse período, retirou-se uma alíquota do sobrenadante, filtrou-se em membrana Millipore® (0,2 µm) e analisou-se a concentração final de flúor presente na solução em HPLC. Para cada temperatura, o teste foi realizado em duplicata e a quantidade de flúor adsorvido no equilíbrio foi calculada pela Equação 2.1.

### 3.4.3 Cinética de adsorção

Para o estudo cinético, determinada massa de adsorvente foi colocada em contato com 50 mL de solução de flúor com concentração inicial conhecida. No pH inicial da solução (próximo a 5,5), as amostras foram deixadas sob agitação orbital durante 24 h à temperatura de 30 °C e rotação de 130 rpm. As soluções foram retiradas em intervalos de tempo pré-determinados, filtradas em membrana Millipore® (0,2 µm) e a concentração final de flúor presente na solução foi analisada em HPLC. O teste foi realizado em duplicata e a quantidade de flúor adsorvido para cada tempo foi calculada pela Equação 2.1.

Aos dados experimentais, foram ajustados os modelos cinéticos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordens, representados pelas Equações 2.8 e 2.9, respectivamente. Os parâmetros dos modelos foram estimados por regressão não-linear utilizando o software OriginPro (versão 8.0724, OriginLab Corporation, USA) e a seleção do modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais foi baseada na análise do coeficiente de determinação ( $r^2$ ).

#### **3.4.4 Equilíbrio de adsorção em sistema batelada – Efeito da temperatura**

O estudo do equilíbrio de adsorção foi avaliado em quatro temperaturas (20, 30, 40 e 50 °C) variando-se a massa de adsorvente ( $0,01 < m < 2$  g) e mantendo-se constante a concentração de flúor em solução. No pH inicial da solução (próximo a 5,5), as amostras foram deixadas sob agitação orbital de 130 rpm por um período igual ao tempo de equilíbrio obtido no teste cinético. Após, retirou-se uma alíquota do sobrenadante, filtrou-se em membrana Millipore® (0,2  $\mu$ m) e analisou-se a concentração final de flúor presente na solução em HPLC. O teste foi realizado em duplicata e a quantidade de flúor adsorvido no equilíbrio foi calculada pela Equação 2.1.

Aos dados experimentais de equilíbrio, foram ajustados os modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich, Sips, Toth e Redlich-Peterson, representados, respectivamente, pelas Equações de 2.10 a 2.14. Os parâmetros das isotermas foram estimados por regressão não-linear utilizando o software OriginPro (versão 8.0724, OriginLab Corporation, USA) e a seleção do modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais foi baseada na análise do coeficiente de determinação ( $r^2$ ).

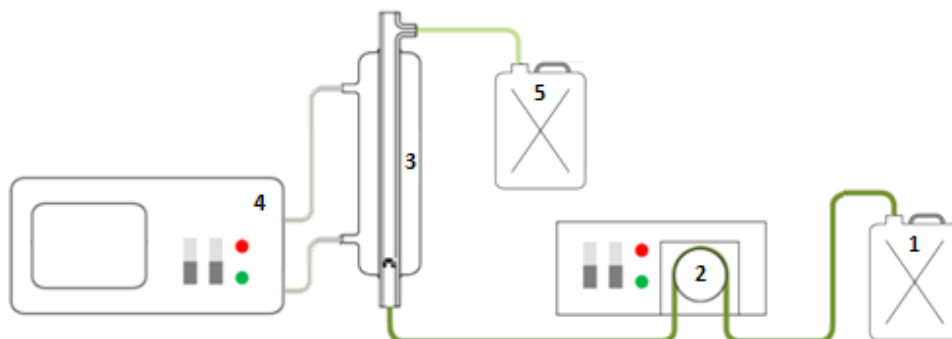
#### **3.4.5 Estudo da termodinâmica de adsorção**

Para o cálculo dos parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção do flúor, foram utilizadas as Equações de 2.16 a 2.18 e as concentrações de equilíbrio do flúor nas fases sólida e líquida foram obtidas por meio dos resultados experimentais da avaliação do efeito da temperatura.

### **3.5 Etapa 3.B – Adsorção em colunas de leito fixo**

Os ensaios em coluna de leito fixo foram realizados utilizando uma coluna de vidro encamisada, com 1 cm de diâmetro interno e 30 cm de altura, acoplada a um banho termostático (Cienlab) para controle de temperatura e

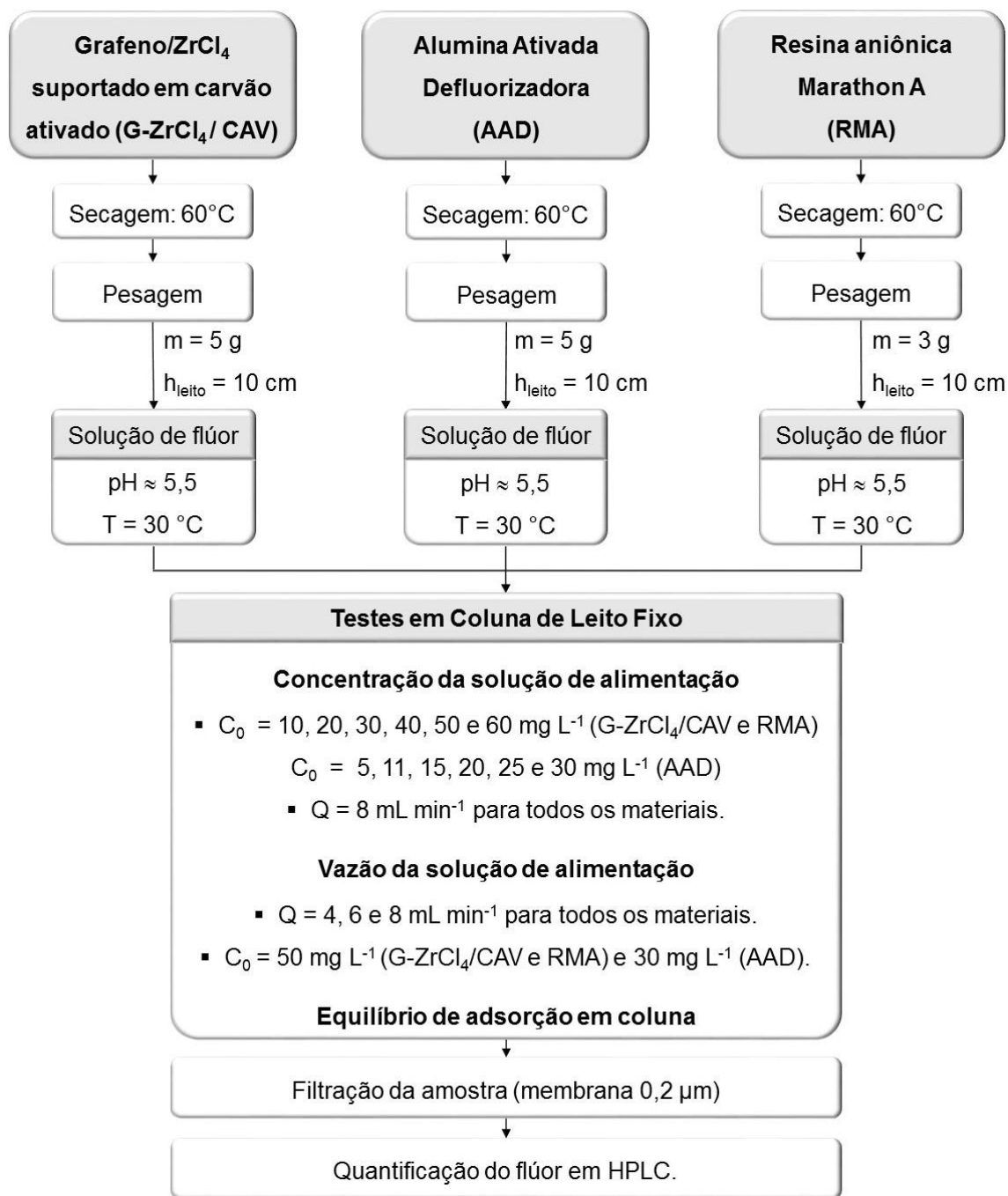
uma bomba peristáltica (Watson Marlow - 323) para controle de vazão, conforme pode ser observado na Figura 3.7.



**Figura 3.7:** Módulo experimental de adsorção em coluna de leito fixo. (1) Tanque de alimentação; (2) Bomba peristáltica; (3) Coluna de adsorção; (4) Banho termostático; (5) Tanque coletor (Adaptado de PIETROBELLI et al., 2009).

Antes do empacotamento da coluna, os adsorventes foram colocados em contato com água ultrapura e mantidos sob agitação em *shaker* (120 rpm e temperatura ambiente) por um período de 6 h. Após o empacotamento, o fluido a ser tratado foi colocado em contato com o adsorvente através de uma corrente em fluxo ascendente a uma vazão constante. Em intervalos de tempo pré-determinados foram coletadas amostras da solução na saída da coluna, filtradas em membrana Millipore® (0,2  $\mu\text{m}$ ) e a concentração final de flúor presente na solução foi analisada em HPLC.

Para cada um dos materiais avaliados, foram obtidas curvas de ruptura em seis condições de concentração da solução de alimentação e três condições de vazão. Contudo, as concentrações iniciais das soluções de flúor ( $C_0$ ) e as massas de adsorvente ( $m$ ) utilizadas variaram de acordo com as particularidades de cada material. Para facilitar a compreensão, um fluxograma dos testes de adsorção em coluna de leito fixo foi montado e é apresentado na Figura 3.8. Todos os experimentos foram conduzidos no pH da solução (próximo a 5,5) e na temperatura de 30 °C.



**Figura 3.8:** Fluxograma de execução dos testes de adsorção de flúor em coluna de leito fixo.

A seguir são descritos, detalhadamente, todos os procedimentos experimentais realizados para a avaliação da adsorção de flúor em coluna de leito fixo.



### **3.5.1 Efeito da concentração da solução na curva de ruptura**

Para a avaliação do efeito deste parâmetro foram obtidas curvas de ruptura nas seguintes condições de concentração da solução de alimentação:  $C_0 = 10, 20, 30, 40, 50$  e  $60 \text{ mg L}^{-1}$  para o G-ZrCl<sub>4</sub>/CAV e para a RMA;  $C_0 = 5, 11, 15, 20, 25$  e  $30 \text{ mg L}^{-1}$  para a AAD. Em todos os experimentos, a altura do leito foi fixada em 10 cm, que corresponde à massa de adsorvente de 5 g para o G-ZrCl<sub>4</sub>/CAV, 5 g para a AAD e 3 g para a RMA. Todos os experimentos foram conduzidos na temperatura de 30 °C, vazão de 8 mL min<sup>-1</sup> e no pH inicial da solução (próximo a 5,5). A concentração de equilíbrio do flúor na fase sólida foi calculada pela Equação 2.2.

### **3.5.2 Efeito da vazão da solução na curva de ruptura**

Para a avaliação do efeito deste parâmetro foram obtidas curvas de ruptura nas seguintes condições de vazão da solução de alimentação: 4, 6 e 8 mL min<sup>-1</sup>. As concentrações iniciais das soluções de flúor variaram de acordo com o material, sendo iguais a 50 mg L<sup>-1</sup> para o G-ZrCl<sub>4</sub>/CAV e para a RMA e 30 mg L<sup>-1</sup> para a AAD. Em todos os experimentos, a altura do leito foi fixada em 10 cm, que corresponde à massa de adsorvente de 5 g para o G-ZrCl<sub>4</sub>/CAV, 5 g para a AAD e 3 g para a RMA. Todos os experimentos foram conduzidos na temperatura de 30 °C e no pH inicial da solução (próximo a 5,5). A concentração de equilíbrio do flúor na fase sólida foi calculada pela Equação 2.2.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho estão divididos em três grupos e serão expostos de acordo com o que segue:

1) caracterização do compósito grafeno/ $ZrCl_4$  suportado em carvão ativado de origem animal (G- $ZrCl_4$ /CAV);

2) obtenção de dados experimentais de adsorção de flúor em sistema batelada pelo G- $ZrCl_4$ /CAV e por outros dois materiais comerciais: alumina ativada defluorizadora (AAD) e resina Dowex<sup>TM</sup> Marathon A (RMA);

3) obtenção de dados experimentais de adsorção de flúor em colunas de leito fixo pelo G- $ZrCl_4$ /CAV, pela AAD e pela RMA.

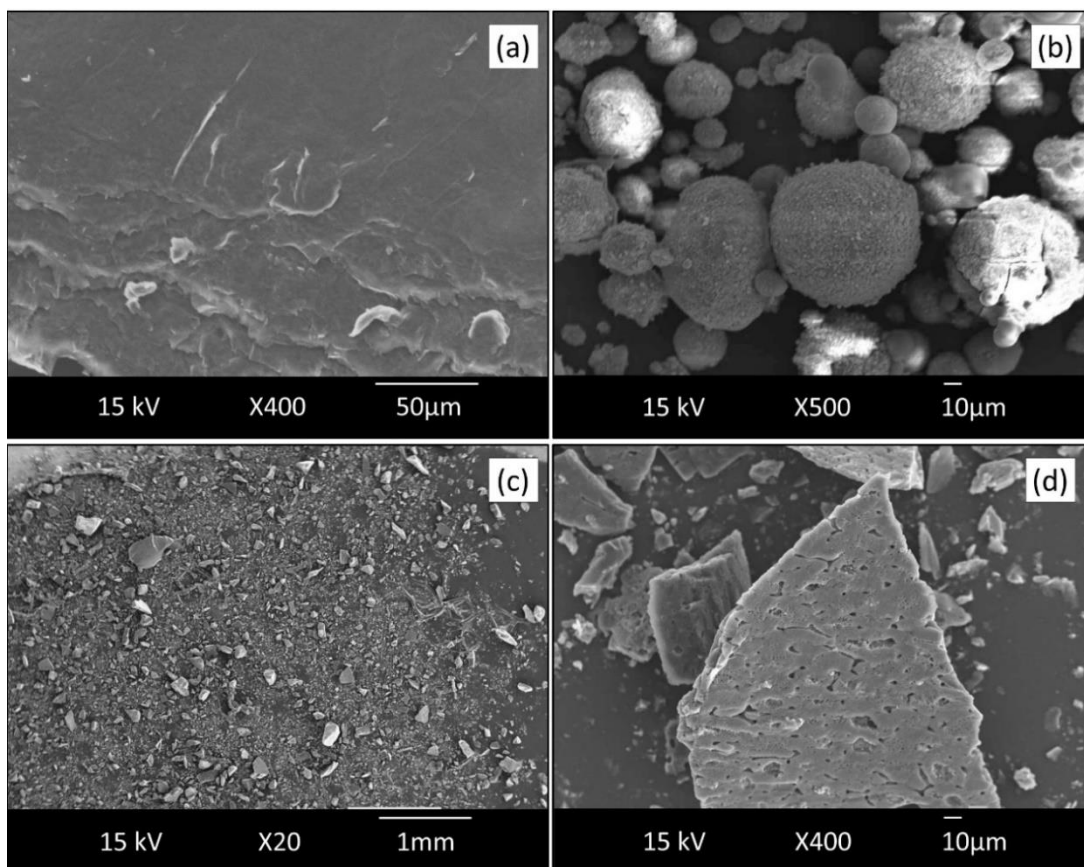
### 4.1 Caracterização do compósito de grafeno funcionalizado com $ZrCl_4$ e suportado em carvão ativado (G- $ZrCl_4$ /CAV)

O compósito de grafeno funcionalizado com as partículas de  $ZrCl_4$  e suportado em carvão ativado de origem vegetal (G- $ZrCl_4$ /CAV) foi caracterizado fisicamente quanto à morfologia, área superficial e porosidade, carga elétrica superficial e identificação cristalográfica. Quimicamente, realizaram-se análises de espectroscopias de infravermelho com transformada de Fourier, de energia dispersiva e Raman. Cabe ressaltar que, por se tratarem de materiais comerciais, os demais adsorventes já possuem a maioria das propriedades especificadas e, dessa forma, a única caracterização realizada, também, para os outros dois materiais foi o  $pH_{PCZ}$ .

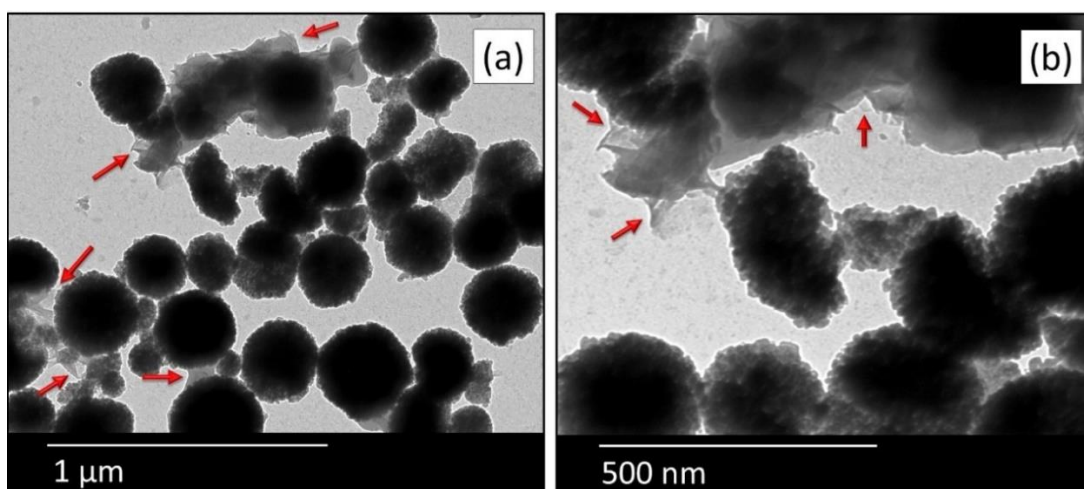
#### 4.1.1 Morfologia (Microscopia Eletrônica de Varredura e de Transmissão)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para avaliar os aspectos morfológicos superficiais das folhas de grafeno reduzido (Figura 4.1 - a), das partículas de  $ZrCl_4$  (Figura 4.1 - b) e do compósito final de grafeno/ $ZrCl_4$  suportado em carvão ativado (G- $ZrCl_4$ /CAV) (Figuras 4.1 – c, d). A morfologia

interna do G-ZrCl<sub>4</sub>/CAV foi avaliada por microscopia eletrônica de Transmissão (MET) e é apresentada na Figura 4.2.



**Figura 4.1:** Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV: (a) folhas de grafeno reduzido, (b) partículas de ZrCl<sub>4</sub>, (c) compósito grafeno/ZrCl<sub>4</sub> suportado em carvão ativado (G-ZrCl<sub>4</sub>/CAV) com ampliação de 20 vezes e (d) G-ZrCl<sub>4</sub>/CAV com ampliação de 400 vezes.



**Figura 4.2:** Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) do grafeno/ZrCl<sub>4</sub> suportado em carvão ativado (G-ZrCl<sub>4</sub>/CAV) com ampliação de (a) 10.000 vezes e (b) 25.000 vezes.

Como mostra a Figura 4.1 (a), as folhas de grafeno reduzido são transparentes e possuem algumas partes amassadas e sobrepostas, características do grafeno obtido por exfoliação química do grafite em fase líquida e já foi relatado em outros estudos (GU et al., 2009; LI et al., 2011). A amostra de  $ZrCl_4$  (Figura 4.1 - b) tem morfologia esférica e coloração branca, com tamanhos de partícula muito diferentes, variando entre 0,01 e 0,07 mm.

Nas Figuras 4.1 (c) e (d), é possível verificar que o material final (G- $ZrCl_4$ /CAV) tem forma irregular e uma vasta gama de tamanhos de partículas, que variam entre 0,02 e 0,47 mm. Além disso, possui superfície altamente disforme e distribuição de poros irregular. Tais características são típicas de materiais que foram submetidos a processos de ativação e referem-se, na verdade, ao carvão ativado utilizado como suporte, uma vez que, pelo MEV, não foi possível observar o grafeno reduzido e as partículas de  $ZrCl_4$  depositados sobre a matriz carbonácea. No entanto, pelas Figuras 4.2 (a) e (b), observa-se o interior do carvão ativado, no qual a presença de folhas transparentes de grafeno reduzido é observada em algumas regiões (indicadas pelas setas vermelhas) e a distribuição das partículas de  $ZrCl_4$  pode ser claramente visualizada. As partes mais escuras das imagens correspondem à agregação de um grande número de pequenas partículas de  $ZrCl_4$ .

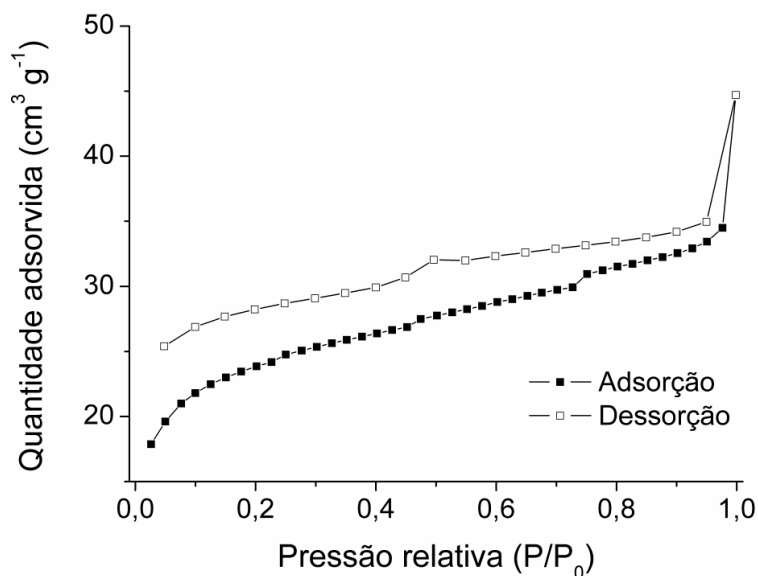
O suporte do compósito grafeno/ $ZrCl_4$  em carvão ativado foi realizado com o intuito de viabilizar a utilização do material tanto em sistema batelada, como em coluna de leito fixo. Devido à sua baixa granulometria, a utilização do compósito sem o suporte torna-se complexa pela dificuldade em separar o grafeno da solução ao final do processo em batelada e aumento da queda de pressão pela possível compactação do material em leito fixo. Sendo assim, o suporte em um material de maior granulometria é uma alternativa interessante e favorece a utilização do material nos dois tipos de processo. As imagens obtidas pelo MET evidenciam a correta impregnação do  $ZrCl_4$  no grafeno reduzido e, também, o suporte do compósito grafeno/ $ZrCl_4$  no carvão ativado.

#### 4.1.2 Área específica e Porosidade (Métodos BET e BJH)

Os resultados referentes às características superficiais do G-ZrCl<sub>4</sub>/CAV estimadas pelo método de fisissorção de N<sub>2</sub> (77 K) mostraram que a área superficial específica ( $S_{BET}$ ) do material é igual a 86,02 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Sabe-se que, quanto maior a área superficial de um material, maior poderá ser a sua capacidade de sorção e mais favorecido será o processo (McCABE et al., 2001). O valor de  $S_{BET}$  obtido para o G-ZrCl<sub>4</sub>/CAV é, consideravelmente, pequeno quando comparado a outros tipos de carvões ativados, que possuem áreas específicas de até 2400 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (IOANNIDOU e ZABANIOTOU, 2007; GUPTA e SUHAS, 2009). Contudo, isso não inviabiliza a utilização do material como adsorvente, uma vez que, o sucesso da adsorção depende, também, de outros fatores, como seletividade e cinética de transferência de massa favoráveis e não, somente, da área superficial (GOMIDE, 1988).

As isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio são mostradas na Figura 4.3. De acordo com a classificação BDDT (Brunauer, Deming, Deming e Teller) tais curvas possuem comportamento característico de isotermas do tipo IV (BRUNAUER et al., 1938), nas quais a formação de um laço de histerese é observado. Tal comportamento é característico de materiais mesoporosos (2nm <diâmetros de poros <50 nm) e que podem conter microporos (GUERRA et al., 2007). A histerese significa que a curva de dessorção não coincide com a curva de adsorção e está relacionada com a condensação capilar, que ocorre, geralmente, nos mesoporos (IUPAC, 1976).

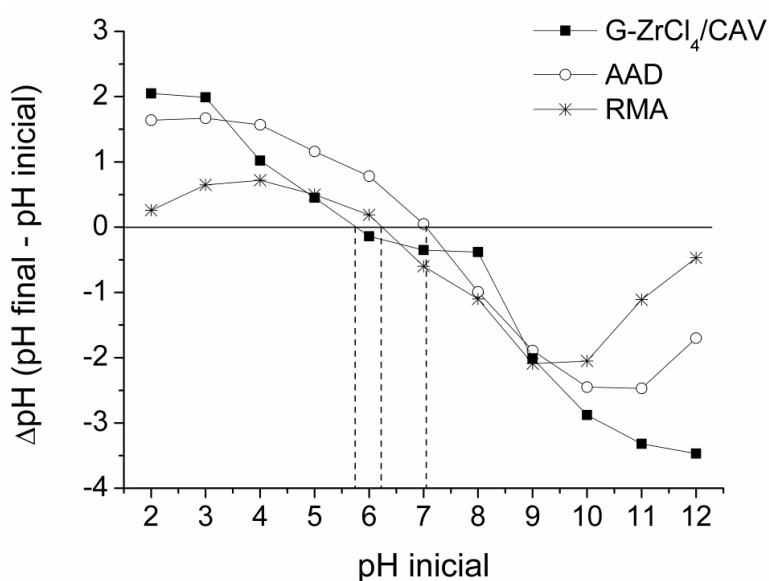
A distribuição do tamanho dos poros, obtida utilizando o método de Barrett-Joyner-Halenda – BJH (BARRETT et al., 1951), confirmou que o material é, predominantemente, mesoporoso (IUPAC, 1976), com diâmetro médio de mesoporos igual a 3,79 nm. No entanto, também se observou a presença de uma pequena quantidade de microporos, com um diâmetro médio de 1,41 nm. O volume total de poros, avaliado à pressão relativa aproximada de 0,99, é igual a 0,07 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>.



**Figura 4.3:** Isotermas de adsorção-desorção de nitrogênio para o compósito grafeno/ $ZrCl_4$  suportado em carvão ativado (G- $ZrCl_4$ /CAV).

#### 4.1.3 Ponto de Carga Zero ( $pH_{PCZ}$ )

Os valores de  $pH_{PCZ}$  para os três materiais avaliados foram obtidos a partir da construção de um gráfico da diferença entre os pHs final e inicial da solução ( $\Delta pH$ ) em função do pH inicial, como mostrado na Figura 4.4.



**Figura 4.4:** Variação entre os pHs final e inicial da solução em função do pH inicial para os três materiais avaliados: G- $ZrCl_4$ /CAV, AAD e RMA.

O estudo do ponto de carga zero permite prever a carga na superfície do adsorvente em função do pH e, desta forma, avaliar porque em alguns pHs a adsorção ocorre de maneira mais eficiente do que em outros. De acordo com a metodologia proposta por Noh e Schwarz (1989), o  $pH_{PCZ}$  corresponde ao ponto onde não se observa variação entre os pHs final e inicial ( $\Delta pH = 0$ ). Assim, pela Figura 4.4, tem-se que o  $pH_{PCZ}$  do G-ZrCl<sub>4</sub>/CAV é 5,74, da AAD é 7,04 e da RMA é 6,24.

Os resultados mostram que todos os materiais avaliados apresentam comportamento anfotérico. Isto significa que, quando o pH da solução for maior que o  $pH_{PCZ}$ , a superfície dos materiais é carregada negativamente, o que é benéfico para adsorver cátions. Da mesma forma, se o pH do meio for menor que o  $pH_{PCZ}$ , a carga elétrica superficial dos materiais é positiva e estes adsorverão, preferencialmente, ânions (LI et al., 2011). Este processo pode ser explicado pela atração eletrostática entre a carga gerada na superfície do material adsorvente e o caráter aniônico ou catiônico da solução (TAGLIAFERRO et al., 2011).

Baseado nisso, espera-se que a adsorção do ânion fluoreto pelo G-ZrCl<sub>4</sub>/CAV, pela AAD e pela RMA seja favorecida em pHs inferiores a 5,74, 7,04 e 6,24, respectivamente. Este fato poderá ser confirmado pelo resultado do estudo do pH, apresentado na seção 4.2.1 deste trabalho.

Na literatura, os valores de  $pH_{PCZ}$  já registrados para materiais à base de grafeno estão na faixa de 3,3 a 4,7 (ZUCCARO et al., 2015; LI et al., 2011), enquanto para o carvão ativado, os valores comumente encontrados variam entre 6,6 a 8,6 (BRUM et al., 2010; DAIFULLAH et al., 2007; RIVERA-UTRILLA et al., 2001). Para materiais funcionalizados com zircônio, foram encontrados valores na gama de pH de 2 a 5,6 (ZHU et al., 2015).

Para a alumina ativada, variam de 6,2 a 9,6 dependendo do tipo, tratamento e hidratação do adsorvente (VALDIVIESO et al., 2006). Já para a resina Dowex<sup>TM</sup> Marathon A não foram encontrados estudos que relatem a determinação do ponto de carga zero. Contudo, Lira (2008) realizou um estudo de adsorção de glicomacropéptido pela resina aniônica Streamline Q XL da Amersham Pharmacia Biotech®, que possui o mesmo grupo funcional (amina

quaternária) da Dowex<sup>TM</sup> Marathon A e obteve que o  $pH_{PCZ}$  do material é 7,4, resultado próximo ao obtido neste trabalho.

#### 4.1.4 Identificação Cristalográfica por Difração de Raios X (DRX)

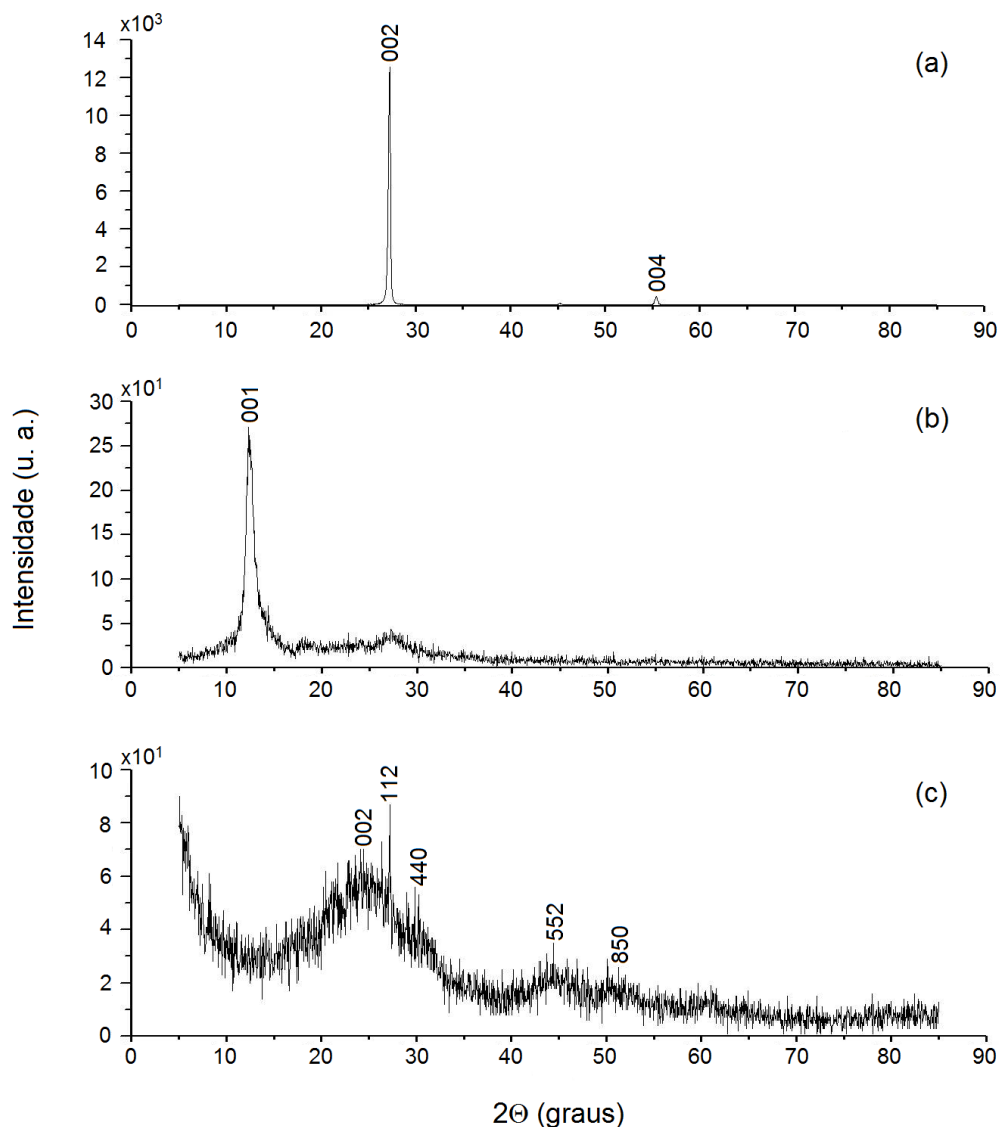
Com o intuito de observar as modificações na estrutura cristalina do material durante todo o processo de síntese, as análises de difração de raios X (DRX) foram realizadas em três etapas: (a) no grafite natural em pó, (b) no óxido de grafeno, obtido após a etapa de esfoliação do grafite e (c) no material final (G-ZrCl<sub>4</sub>/CAV). Os difratogramas de raios X foram obtidos no intervalo  $2\theta$  de 5° a 85° e são apresentados na Figura 4.5.

Na parte (a) da Figura 4.5, tem-se o difratograma do grafite comercial em pó, no qual se observa um pico bem definido em  $2\theta = 27,28^\circ$  (plano 002) e outro menor em  $2\theta = 55,40^\circ$  (plano 004). Ambos são picos característicos do grafite natural (SHALABY et al., 2015; ZHOU et al., 2014).

Após a esfoliação do grafite em pó (Figura 4.5 - b), nota-se que o pico inicial de grafite desaparece e um novo pico, típico do óxido de grafeno, é observado em  $2\theta = 12,28^\circ$  (plano 001), o que confirma a obtenção de grafeno nesta etapa do processo (FU et al., 2013; STOBINSKI et al., 2014).

Para o G-ZrCl<sub>4</sub>/CAV, o DRX apresentado na Figura 4.5 (c) mostra um pico (002) em  $2\theta = 22,12^\circ$ , que corresponde ao óxido de grafeno reduzido (SHALABY et al., 2015). A redução do óxido de grafeno ocorreu, provavelmente, devido ao fato de o material ter sido submetido à alta temperatura (300 °C) durante a etapa de suporte da solução G-ZrCl<sub>4</sub> no carvão ativado. Outros picos também foram observados em valores de  $2\theta$  iguais a 27,20°, 29,54°, 44,40° e 50,12°, que correspondem, respectivamente, aos planos cristalinos (112), (440), (552) e (850) do ZrCl<sub>4</sub>. O grande número de pequenos picos sobrepostos é devido à estrutura amorfa de carvão ativado (ZHANG et al., 2004).



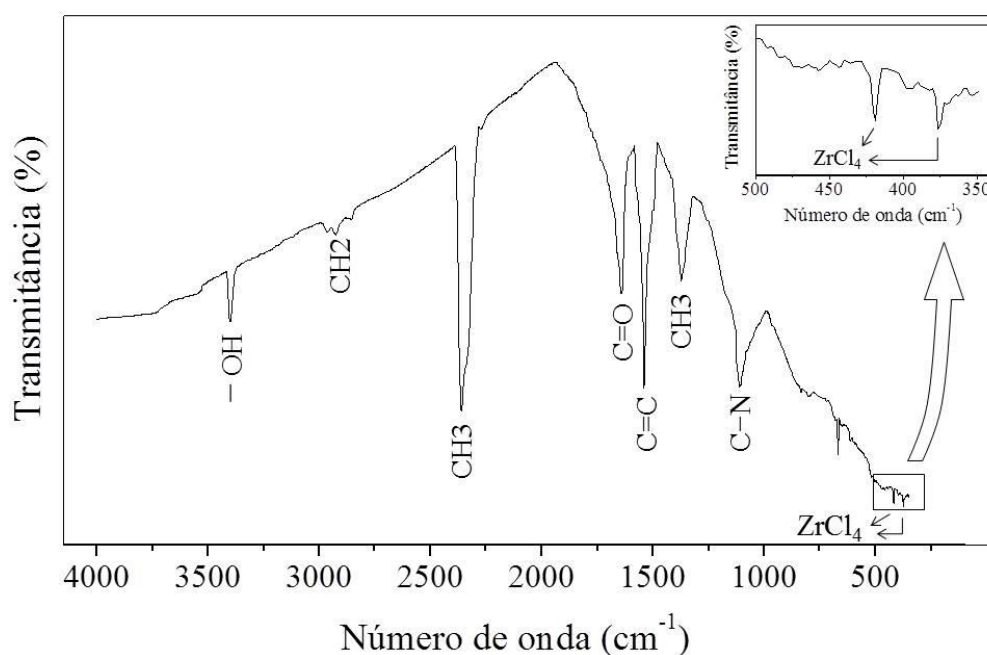


**Figura 4.5:** Difratoformas de raios X do (a) grafite comercial em pó, (b) óxido de grafeno e (c) compósito grafeno/ $ZrCl_4$  suportado em carvão ativado (G- $ZrCl_4$ /CAV).

A Lei de Bragg (Equação 2.7) foi aplicada para avaliar o espaçamento entre as camadas do grafite e do óxido de grafeno e os valores obtidos foram iguais a 0,33 nm e 0,40 nm, respectivamente. Este aumento na distância entre as camadas de óxido de grafeno é atribuído à funcionalização das folhas de grafite com grupos contendo oxigênio durante o processo de oxidação (XIONG et al., 2014; SHENG et al., 2013; SRINIVAS et al., 2010), comprovando, assim, a expansão da dimensão perpendicular às folhas de grafite, originando o óxido de grafeno.

#### 4.1.5 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR)

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR) foi realizada com o intuito de determinar os grupos funcionais presentes na superfície do G-ZrCl<sub>4</sub>/CAV. Os espectros FT-IR do material na faixa de infravermelho entre 4000 cm<sup>-1</sup> e 350 cm<sup>-1</sup> são apresentados na Figura 4.6. Os picos de ZrCl<sub>4</sub> foram destacadas para permitir a observação dos detalhes.



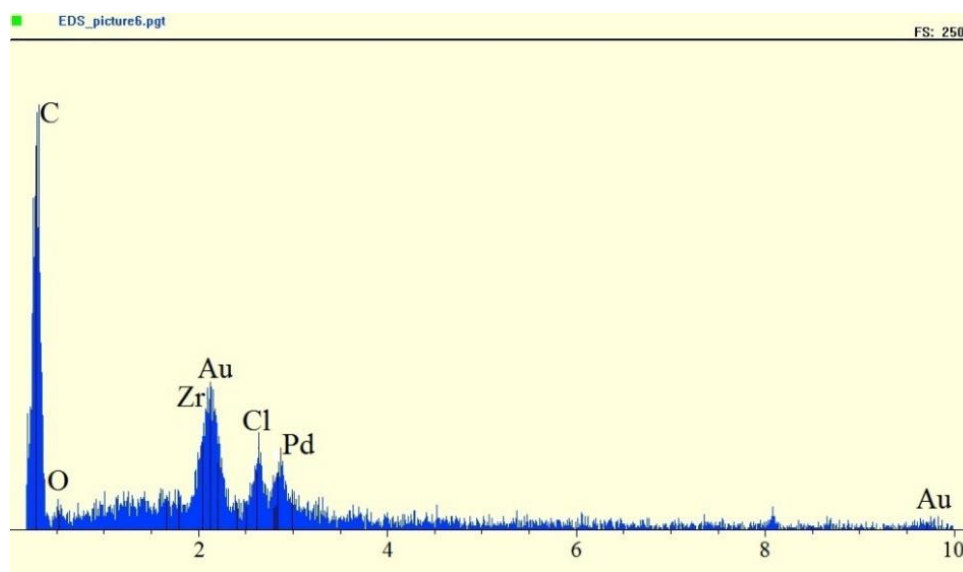
**Figura 4.6:** Espectro FT-IR do composto grafeno/ZrCl<sub>4</sub> em carvão ativado (G-ZrCl<sub>4</sub>/CAV).

No espectro FT-IR apresentado na Figura 4.6, a presença de vários grupos funcionais contendo oxigênio é mais um indicativo da oxidação do grafite. A banda em 3400 cm<sup>-1</sup> corresponde ao alongamento dos grupos hidroxila (-OH), derivados de moléculas de água entre as camadas de material (DJOMGOUE e NJOPWOUO, 2013). As bandas a 2922 cm<sup>-1</sup>, 2360 cm<sup>-1</sup> e 1373 cm<sup>-1</sup> podem ser atribuídas, respectivamente, ao alongamento dos grupos CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> e CH<sub>3</sub>, introduzidos pelo solvente orgânico 1-metil-2-pirrolidiona (NMP) utilizado durante o processo de síntese (LI et al., 2011). A banda em 1645 cm<sup>-1</sup> é um indicativo do aparecimento do alongamento da ligação C = O do tipo amida (JANA e BISWAS, 1997; FINAR, 1985) resultante do tratamento de

oxidação de grafite pelo ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio. Em  $1541\text{ cm}^{-1}$ , a dupla ligação entre os átomos de carbono ( $\text{C} = \text{C}$ ) indica a hibridação  $\text{sp}^2$  e, portanto, confirma a presença de grafeno no material (AHMAD et al., 2013). A banda em  $1110\text{ cm}^{-1}$  está relacionada com o aparecimento do grupo C–N, que provavelmente foi introduzido na superfície do grafeno pelo tratamento com NMP (LI et al., 2011). No destaque da Figura 4.6, a presença de  $\text{ZrCl}_4$  é confirmada pelos estiramentos degenerado e simétrico observados, respectivamente, em  $418\text{ cm}^{-1}$  e  $377\text{ cm}^{-1}$  (SHIMANOUCI, 1977).

#### 4.1.6 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDX)

A análise de espectroscopia de energia dispersiva do G- $\text{ZrCl}_4$ /CAV foi realizada com o intuito de avaliar qualitativamente os constituintes do material sintetizado e o espectro obtido é apresentado na Figura 4.7.



**Figura 4.7:** Espectro EDX do composto grafeno/ $\text{ZrCl}_4$  em carvão ativado (G- $\text{ZrCl}_4$ /CAV).

O espectro de EDX do G- $\text{ZrCl}_4$ /CAV detectou a presença significativa de carbono (C), oriundo do grafeno reduzido e do carvão ativado. A presença de zircônio (Zr) e cloro (Cl) são devidos à impregnação de  $\text{ZrCl}_4$ . O oxigênio (O) pode ser resultado da presença de grupos funcionais na superfície do grafeno.

A presença de oxigênio possibilita a funcionalização química do óxido de grafeno. No entanto, ele interrompe a rede  $sp^2$  de grafeno hexagonal (GANGULY et al., 2011). Assim, quando a razão O/C é alta, há a evidência de que a redução de óxido de grafeno foi incompleta porque alguns grupos contendo oxigênio permanecem na estrutura (CHANDA et al., 2015). Por outro lado, valores baixos para a razão O/C indicam que a redução do grafeno foi altamente eficiente e o material produzido é muito semelhante ao grafeno puro (YANG et al., 2009), sem introdução de contaminantes. Para o material sintetizado neste trabalho, a razão O/C é muito baixa, o que sugere que a metodologia utilizada não introduz uma grande oxidação do grafeno e o material obtido é de alta qualidade (GU et al., 2009).

A presença de ouro (Au) e paládio (Pd) é devida à necessidade de uma interação do feixe de elétrons com a amostra. Assim, antes da análise, estes dois elementos são depositados sobre a superfície do material, a fim de melhorar sua condutividade elétrica (GOLDSTEIN et al., 1992).

O espectro de EDX confirma, ainda, a ausência de outros elementos, o que reforça a afirmação de que o material sintetizado por este método é, de fato, grafeno (GU et al., 2009).

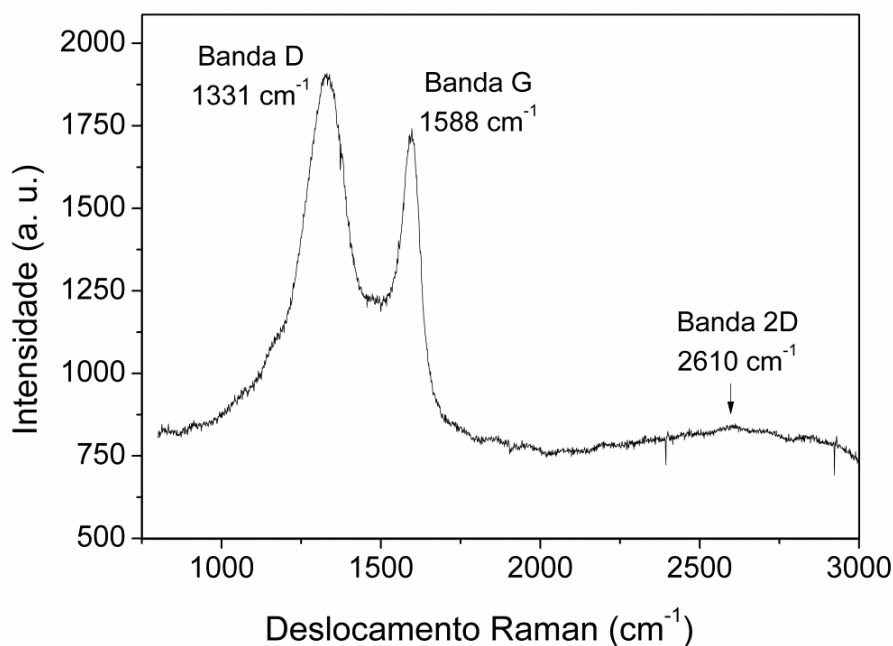
#### **4.1.7 Espectroscopia Raman**

A espectroscopia Raman foi aplicada ao G-ZrCl<sub>4</sub>/CAV para se obter informações a respeito das suas características estruturais e eletrônicas. O espectro Raman do material é apresentado na Figura 4.8.

O espectro Raman do G-ZrCl<sub>4</sub>/CAV mostra a existência de duas bandas bem definidas e distintas e uma terceira de menor intensidade.

A primeira banda, (banda D) ocorre em  $1331\text{ cm}^{-1}$  e está relacionada com os defeitos na amostra (NI et al., 2008). A elevada intensidade desta banda pode estar relacionada com o fato de o material usado neste trabalho ter sido suportado em carvão ativado. O carvão ativado é um material amorfo e, assim, é justificável a elevada quantidade de defeitos em sua estrutura

(FERRARI e ROBERTSON, 2000). Isto altera significativamente a vibração do espectro de Raman e aumenta a contribuição desta banda. Além disso, o processo de esfoliação do grafite introduz defeitos em sua estrutura cristalina devido à quebra da estrutura grafítica e a incorporação de grupos oxigenados pela oxidação de grafite.



**Figura 4.8:** Espectro Raman do composto grafeno/ $ZrCl_4$  em carvão ativado (G- $ZrCl_4$ /CAV).

A banda G ocorre em  $1588\text{ cm}^{-1}$  e possui elevada intensidade. Esta banda é a característica mais relevante de um espectro Raman de grafeno (MALARD et al., 2009), pois, corresponde à vibração no plano  $sp^2$  dos átomos de carbono, sendo, portanto, característica de todos os materiais carbonáceos com hibridação neste plano (FERRARI, 2007). Dessa forma, é correto afirmar que o material sintetizado possui átomos de carbono com hibridação  $sp^2$ .

O pico referente à banda 2D aparece em  $2610\text{ cm}^{-1}$  e é bastante alargado. Tal fato não é o desejado quando se analisa um espectro de grafeno, uma vez que, quando mais definido for o pico 2D, melhor é a análise do número de camadas de grafeno (FERRARI e ROBERTSON, 2000). No entanto, para o caso do G- $ZrCl_4$ /CAV, como o grafeno está suportado em uma superfície amorfa, é possível que a quantidade de carbono  $sp^2$  seja muito

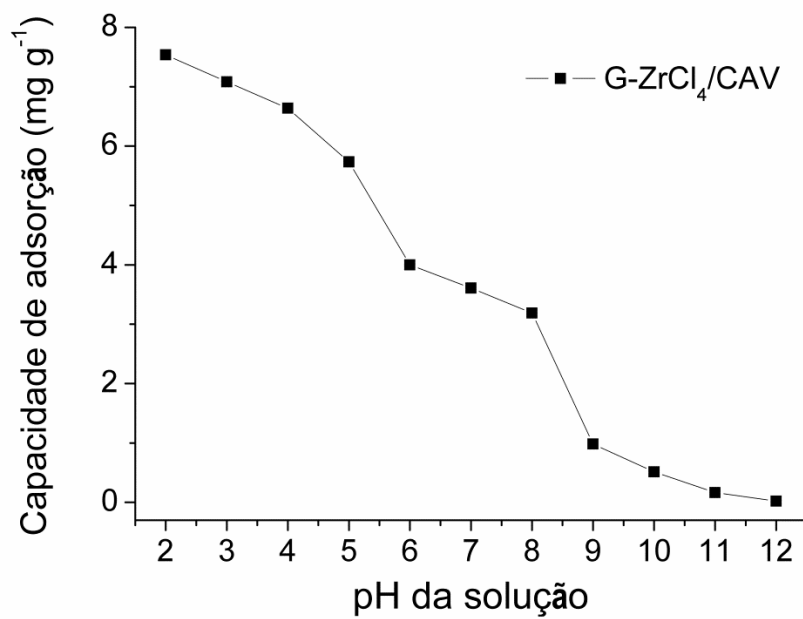
pequena em relação à quantidade de carbono  $sp^3$ , não ocorrendo a incidência significativa de um sinal.

## **4.2 Adsorção em sistema batelada**

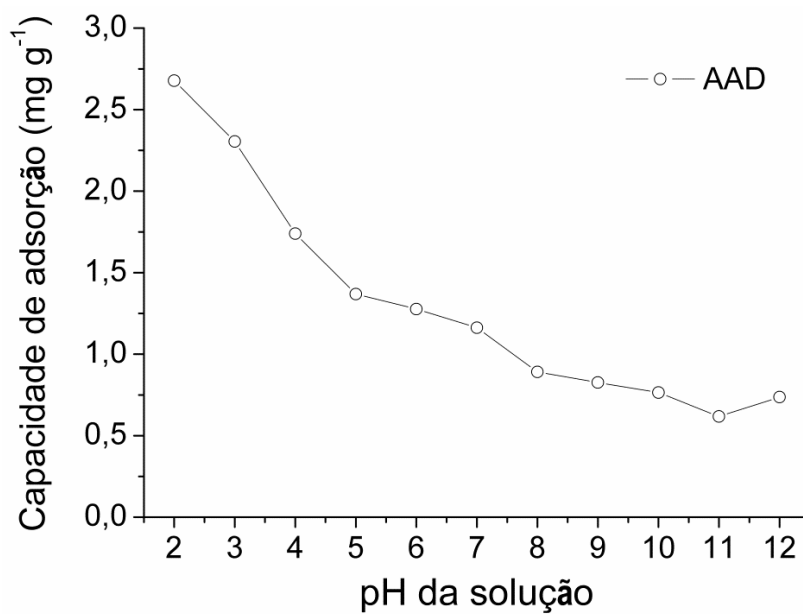
A remoção de flúor em sistema batelada foi avaliada para o composto grafeno/ $ZrCl_4$  suportado em carvão ativado (G- $ZrCl_4$ /CAV), para a alumina ativada defluorizadora (AAD) e para a resina Dowex<sup>TM</sup> Marathon A (RMA). Primeiramente, serão apresentados os resultados referentes às avaliações dos efeitos do pH da solução e da velocidade de agitação do sistema. Na sequência, estão expostos os resultados de cinética de adsorção, bem como o ajuste dos modelos cinéticos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordens aos dados experimentais. A avaliação do efeito da temperatura de operação é apresentada juntamente com os resultados do equilíbrio de adsorção, aos quais são ajustados os principais modelos de isothermas de adsorção. Por fim, é mostrado o estudo da termodinâmica do processo.

### **4.2.1 Avaliação do efeito do pH da solução**

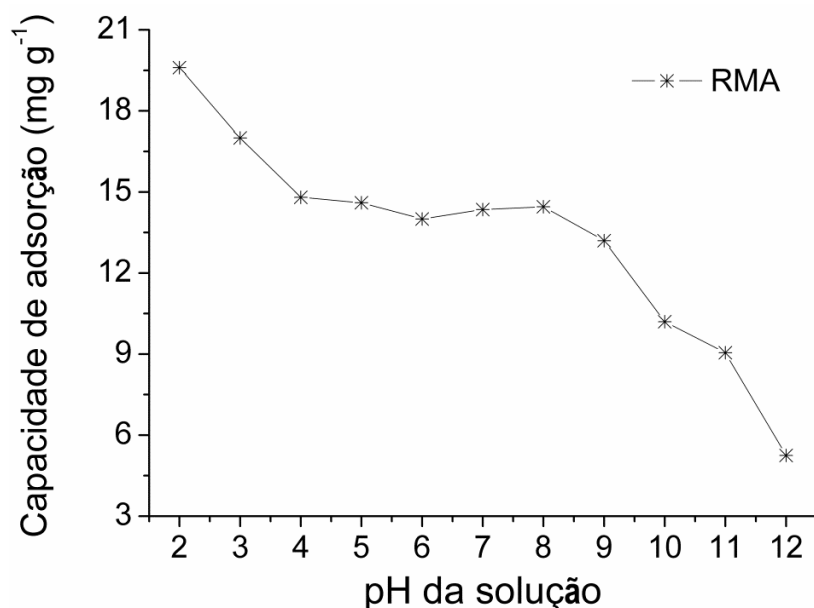
O efeito do pH da solução na adsorção de flúor em sistema batelada foi avaliado para o G- $ZrCl_4$ /CAV, a AAD e a RMA e as quantidades de flúor adsorvido por cada material foram calculadas por meio da Equação 2.1. Contudo, devido às diferenças nos valores das capacidades de adsorção alcançadas pelos 3 materiais e buscando uma melhor visualização, os resultados estão apresentados em gráficos separados nas Figuras 4.9, 4.10 e 4.11, respectivamente.



**Figura 4.9:** Capacidade de adsorção do flúor pelo G-ZrCl<sub>4</sub>/CAV em função do pH da solução ( $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $m = 0,1 \text{ g}$ ; Agitação = 130 rpm; T = 30 °C).



**Figura 4.10:** Capacidade de adsorção do flúor pela AAD em função do pH da solução ( $C_0 = 6 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $m = 0,2 \text{ g}$ ; Agitação = 130 rpm; T = 30 °C).



**Figura 4.11:** Capacidade de adsorção do flúor pela RMA em função do pH da solução ( $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $m = 0,05 \text{ g}$ ; Agitação = 130 rpm;  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

O conhecimento do efeito do pH da solução sobre a adsorção do flúor é de extrema importância, uma vez que, afeta o estado iônico e, conseqüentemente, a disponibilidade de ligação nos sítios ativos do adsorvente (SCHIEWER e VOLESKY, 1995), o que conduz a uma mudança na cinética da reação e nas características de equilíbrio do processo de adsorção (SRIVASTAVA et al., 2005). Além disso, o efeito do pH está diretamente relacionado com o ponto de carga zero do adsorvente (TOMAR et al., 2013).

O valor do pH nas águas, que são o foco deste trabalho, pode variar significativamente pela influência de diversos fatores, não sendo possível definir uma faixa comumente encontrada. Assim, é importante que a remoção do flúor pelos diferentes materiais seja avaliada em uma ampla faixa de pH.

Os resultados mostram que os materiais apresentaram comportamentos semelhantes em relação à influência do pH da solução na adsorção do flúor. Para todos os adsorventes, as maiores capacidades de adsorção foram alcançadas para as soluções com os menores pHs. O G-ZrCl<sub>4</sub>/CAV, a AAD e a RMA obtiveram máxima quantidade de flúor removido em pH 2, equivalentes a 7,54 mg g<sup>-1</sup>, 2,68 mg g<sup>-1</sup> e 19,6 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente.



Tal fato está de acordo com os resultados obtidos na análise do  $pH_{PCZ}$ , que mostram que a superfície dos adsorventes é carregada positivamente em pHs menores que 5,74, 7,04 e 6,24, para o G-ZrCl<sub>4</sub>/CAV, a AAD e a RMA, respectivamente. Assim, segundo Park e Regalbutto (1995), abaixo desses valores, existe uma alta atração eletrostática entre a superfície positivamente carregada dos adsorventes e o caráter aniônico do fluoreto. Além disso, de acordo com Paudyal et al. (2011), conforme este parâmetro é aumentado, é possível que ocorra uma competição pelos sítios de adsorção ativos entre íons fluoreto presentes na solução e os íons cloreto e hidroxila dos adsorventes.

Pelos resultados apresentados nas Figuras 4.9 a 4.11, em pH 2 é onde se obtém a maior eficiência de remoção. Dessa forma, se o pH das soluções de flúor em todos os testes fosse fixado neste valor, melhores resultados seriam alcançados. Contudo, um dos objetivos deste trabalho é avaliar a aplicabilidade dos materiais na remoção de flúor para obtenção de água potável, onde o controle do pH não é viável. Dessa forma, para o que se pretende neste estudo, deve-se analisar a capacidade de adsorção sem o ajuste deste parâmetro, o que resulta em soluções com pH variando entre 5 e 7. Sendo assim, os testes para avaliação do efeito dos demais parâmetros, como temperatura e agitação em sistema batelada, bem como, concentração e vazão de alimentação em sistema de leito fixo, serão realizados sem o ajuste do pH. Baseado nisso, para analisar agora os resultados somente na faixa de pH entre 5 e 7, construiu-se a Tabela 4.1. Nesta tabela, observa-se que a RMA ainda apresenta melhores resultados em comparação com os outros dois materiais, seguido do G-ZrCl<sub>4</sub>/CAV e, por fim, a AAD.

**Tabela 4.1:** Capacidade de adsorção de flúor por diferentes materiais avaliada nos pHs 5, 6 e 7 (T = 30 °C; Agitação = 130 rpm).

pH da solução	$q_{eq}$ (mg g <sup>-1</sup> )		
	G-ZrCl <sub>4</sub> /CAV	AAD	RMA
5	5,73	1,36	14,60
6	3,99	1,27	14,00
7	3,61	1,16	14,35

Os resultados condizem com o encontrado por outros autores que concluíram que a adsorção de flúor é fortemente dependente do pH da solução.

Kanrar et al., (2016) sintetizaram óxido de grafeno pelo método de Hummers Modificado (HUMMERS e OFFEMAN, 1958) e funcionalizaram o material com um composto misto de óxido de ferro e alumínio. O material foi avaliado na adsorção de flúor e o efeito do pH foi verificado na faixa de 3 a 10. Os autores observaram que em pH 3, a capacidade de adsorção ficou em torno de  $3 \text{ mg g}^{-1}$  e aumentou até atingir o máximo de  $15 \text{ mg g}^{-1}$  em pH 5. A partir deste pH, a remoção diminuiu, sendo mínima em pH 10 ( $2 \text{ mg g}^{-1}$ ).

Grafeno também foi sintetizado por Li et al. (2011) pela técnica de esfoliação da fase líquida e, posteriormente, aplicado na remoção de flúor. O efeito do pH foi avaliado na faixa de 3,6 a 10. Os autores concluíram que a adsorção de flúor pelo grafeno é sensível a variações de pH. Até pH 7, a capacidade de adsorção aumentou com o incremento do pH, atingindo o valor máximo de  $11,4 \text{ mg g}^{-1}$  em pH 7. Segundo os autores, a menor capacidade de adsorção verificada em pHs baixos pode ser atribuída a uma possível formação de ácido fluorídrico. A partir do pH 7, o aumento deste parâmetro apresentou uma tendência decrescente e a capacidade de adsorção tem uma diminuição súbita quando o pH inicial é superior a 7,5 e o menor valor é observado em pH 10 ( $q_{eq} = 2 \text{ mg g}^{-1}$ ). Os autores atribuem a diminuição da capacidade de adsorção em pH alcalino à possível repulsão entre a superfície negativamente carregada do grafeno e o íon fluoreto.

No estudo realizado por Zhu et al. (2015), o óxido binário de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  foi sintetizado e testado na remoção de flúor sob diferentes condições de pH. Os autores concluíram que a capacidade de adsorção diminuiu de  $46,38 \text{ mg g}^{-1}$  a  $19,8 \text{ mg g}^{-1}$  quando o pH foi aumentado de 2 para 9, respectivamente.

Dongre et al. (2012) sintetizaram um biocompósito de quitina dopado com oxiclreto de zircônio hexa-hidratado ( $\text{ZrOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) para aplicação na remoção de flúor. Os autores avaliaram a influência do pH da solução entre 4,5 e 9,5 e verificaram que a capacidade máxima de adsorção foi encontrada em pH de 6,5 a 7, com  $q_{eq} = 0,98 \text{ mg g}^{-1}$ . Em pH maior que 8, a capacidade de

desfluoretação do material reduziu em 40 a 50%. Os autores atribuíram esta diminuição à repulsão eletrostática de flúor para superfície carregada negativamente do compósito quitosana/ZrOCl<sub>2</sub>.

Para Joshi et al., (2012), o pH da solução tem um impacto significativo na captação de íons fluoreto. Os autores avaliaram a adsorção de flúor sobre carvão ativado preparado a partir da semente de Lapsi (*Choerospondias axillaries*), fruto popular no Nepal. O carvão ativado foi impregnado com oxicloreto de zircônio octa-hidratado (ZrOCl<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O) e o efeito do pH foi verificado entre 3 a 9. Em valores de pH mais elevados, os autores verificaram que a remoção de fluoreto diminuiu e em pH 3, observou-se a capacidade máxima de remoção do flúor, igual a 3,25 mg g<sup>-1</sup>. Os pesquisadores relacionaram este resultado à maior disponibilidade de íons H<sup>+</sup> na superfície do adsorvente em pHs baixos, levando a uma maior adsorção do flúor.

A remoção do flúor em alumina ativada foi estudada por Srimurali e Karthikeyan (2008) em uma faixa de pH de 3 a 9. Os autores observaram que a máxima adsorção ocorreu para a solução com o menor pH. Aumentando-se o pH de 3 até 7, a capacidade de adsorção sofreu leve redução, caindo de 94 para 92% de remoção. Em pHs acima de 7, a capacidade de adsorção caiu drasticamente, chegando a 35% em pH 9.

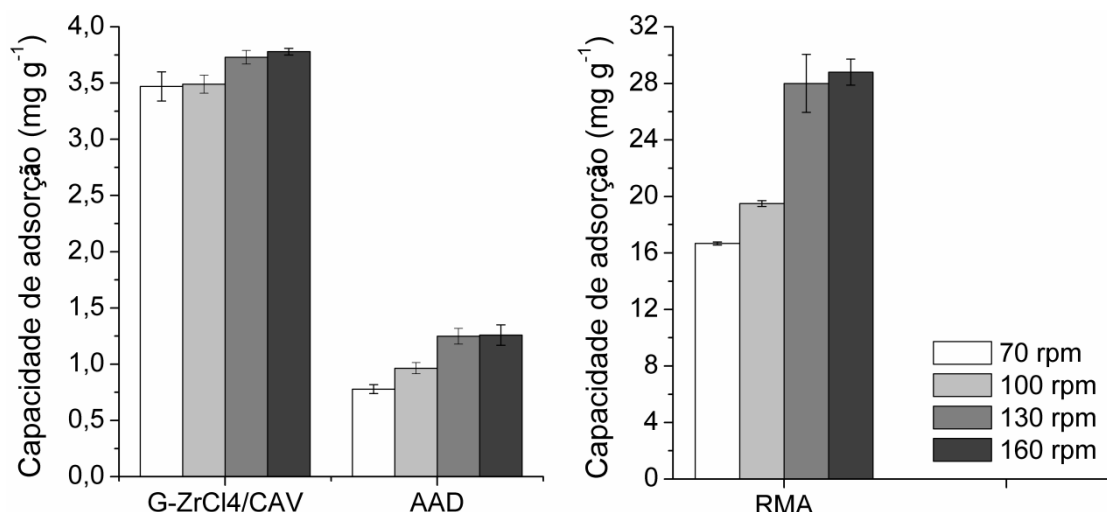
Daifullah et al. (2007) pesquisaram o efeito de diferentes parâmetros na adsorção de flúor sobre carvão ativado modificado com KMnO<sub>4</sub> derivado de pirólise palha de arroz e concluíram que o pH da solução foi o parâmetro que mais afetou o processo. Na faixa de pH estudada (2 a 11) a máxima capacidade de remoção foi em pH 2, com  $q_{eq} = 12,5 \text{ mg g}^{-1}$ . Com o aumento do pH, a eficiência do material diminuiu e observou-se  $q_{eq} = 2 \text{ mg g}^{-1}$  em pH 11.

Na avaliação da desfluoretação das águas por carvão ativado fabricado a partir de ossos bovinos pela APELSA (Guadalajara, México), Medellin-Castilho et al. (2007) obtiveram máxima capacidade de adsorção em pH 3, diminuindo cerca de 20 vezes na faixa de pH de 3 a 12. Esse comportamento também foi atribuído à repulsão eletrostática entre a superfície do carvão de osso e os íons de flúor em solução.

Viswanathan et al. (2013) produziram uma resina sintética com matriz polimérica de acrilonitrilo / divinilbenzeno / cloreto de vinilbenzilo funcionalizada com etilenodiamina (AN/DVB/VBC-ED) para a remoção de fluoreto. A capacidade de adsorção do material foi avaliada em diferentes valores de pH (3 a 11) e verificou-se que o melhor resultado foi obtido em pH 3, com  $q_{eq}$  próximo a  $3,80 \text{ mg g}^{-1}$ . A menor capacidade de adsorção ocorreu em pH 11, com  $q_{eq}$  aproximado de  $2,12 \text{ mg g}^{-1}$ . Os autores sugerem que este comportamento é devido ao fato de, em pH 3, haver maior concentração de  $\text{H}^+$ , tornando a superfície do material positiva e favorecendo, portanto, a adsorção de flúor. Já em pH alcalino, há um aumento na concentração de  $\text{OH}^-$ , o que irá causar uma competição pelos sítios ativos do material, diminuindo a remoção.

#### 4.2.2 Avaliação do efeito da agitação

O efeito da velocidade de agitação na adsorção dos íons fluoreto foi estudado para os três materiais em 70, 100, 130 e 160 rpm. As capacidades de adsorção de flúor por cada material foram calculadas por meio da Equação 2.1 e os resultados estão expostos na Figura 4.12.



**Figura 4.12:** Capacidade de adsorção do flúor por diferentes materiais em função da agitação do sistema (pH sem ajuste  $\approx 5,5$ ;  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t = 12\text{h}$ ).

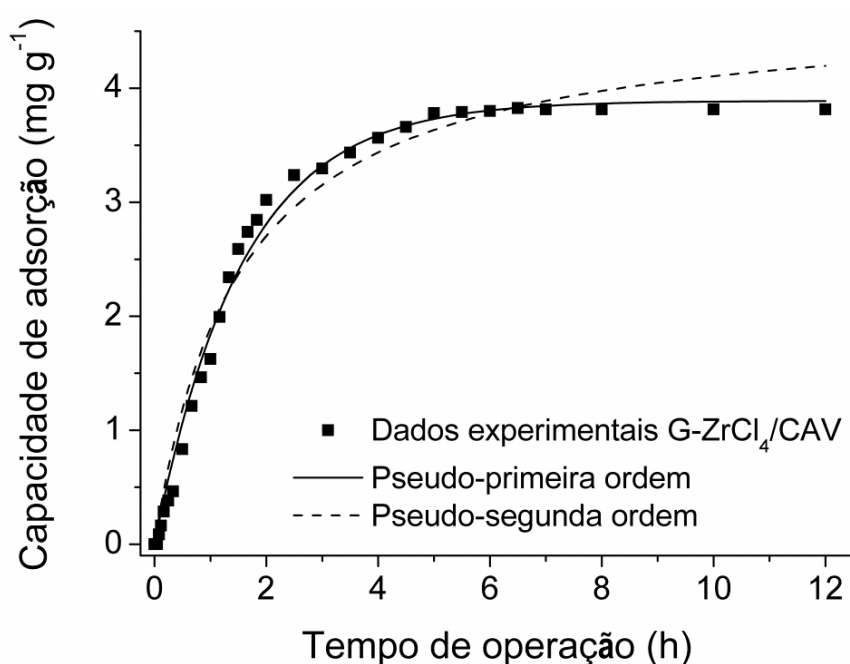
A análise da velocidade de agitação pode fornecer dados importantes sobre a etapa controladora do processo de adsorção. Se a capacidade de remoção aumentar com o acréscimo da agitação do sistema, supõe-se que a difusão no filme externo à partícula pode ser a etapa controladora do processo, uma vez que, quanto maior a velocidade de agitação, menor será o filme líquido estagnado ao redor da partícula do adsorvente. Do contrário, se a agitação não influenciar na capacidade de adsorção, pode-se supor que a difusão interna é quem controla o processo (FOGLER, 1999).

Dentre os materiais avaliados, a RMA foi o que sofreu maior influência da agitação, apresentando uma melhora de 43,6% na remoção de flúor quando a agitação do sistema foi aumentada de 100 para 130 rpm. Para o mesmo incremento na velocidade, a AAD teve a sua capacidade de adsorção aumentada em 29,4%. O G-ZrCl<sub>4</sub>/CAV não apresentou uma elevação tão expressiva nas capacidades de adsorção com o incremento da agitação, alcançando somente 6,9% de aumento. Contudo, o fato de a velocidade de agitação ter influenciado positivamente na capacidade de adsorção dos materiais, indica que ocorreu, possivelmente, uma diminuição da resistência à transferência de massa no filme externo pelo aumento da velocidade de agitação do fluido.

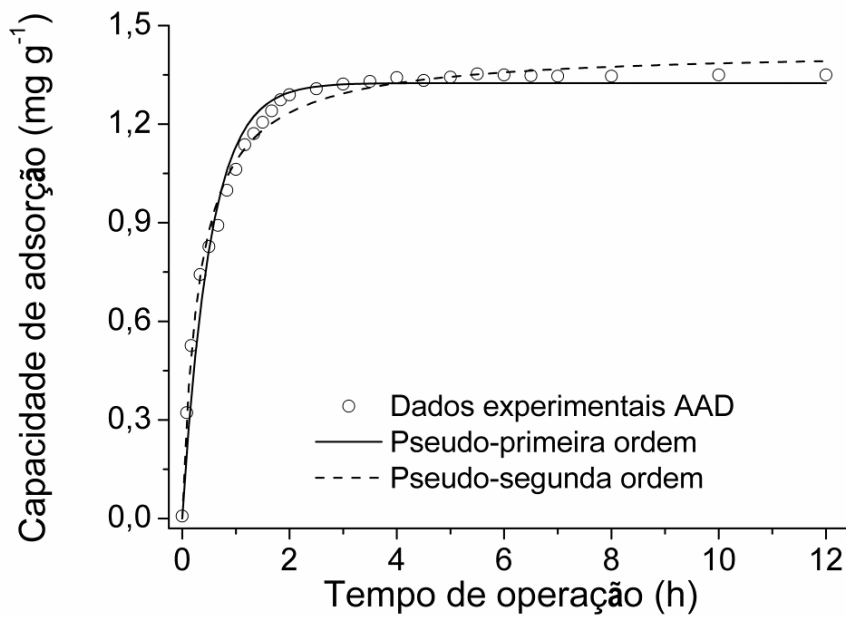
Verificou-se, ainda, que a agitação de 130 rpm é a ideal para os três materiais, uma vez que, quando agitação foi aumentada de 70 para 100 rpm e de 130 para 160 rpm, as diferenças entre as capacidades de adsorção obtidas pelos três materiais não foram significativas dentro da margem de erros. Um ponto importante a ser destacado é o fato de que o tempo de equilíbrio do processo foi obtido em um teste cinético realizado em 130 rpm. Sabendo que a velocidade influencia a cinética do processo adsorptivo, é coerente destacar que, embora os testes de agitação tenham sido realizados por um período de tempo maior que o tempo de equilíbrio obtido no teste cinético, há a possibilidade de que o equilíbrio de adsorção ainda não tenha sido atingido para as velocidades menores, sugerindo a existência de uma resistência à transferência de massa na camada externa. Desta forma, neste trabalho, os demais experimentos em sistema batelada foram realizados sob velocidade de agitação fixa de 130 rpm.

### 4.2.3 Cinética de adsorção

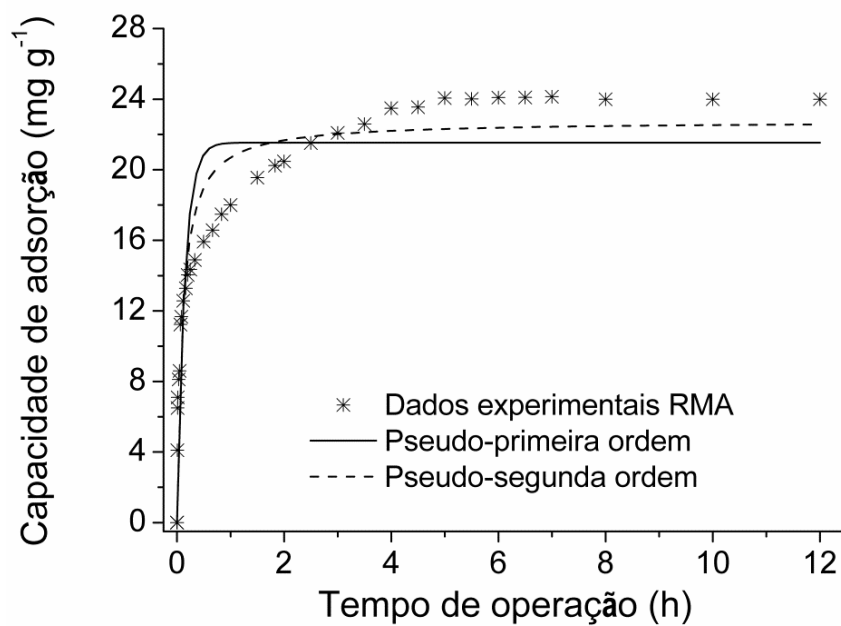
Após a determinação das melhores condições de pH e agitação, a cinética de adsorção do flúor para os três materiais foi avaliada por um período total de 12 horas. Aos dados experimentais, foram ajustados os modelos cinéticos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordens, representados pelas Equações 2.8 e 2.9, respectivamente, e os parâmetros obtidos pelo ajuste dos modelos estão expostos na Tabela 4.2. A seleção do modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais foi baseada na análise do coeficiente de determinação ( $r^2$ ). Devido às diferenças nos valores das capacidades de adsorção alcançadas pelos 3 materiais e buscando uma melhor visualização, as curvas cinéticas com os ajustes dos modelos para o G-ZrCl<sub>4</sub>/CAV, a AAD e a RMA são apresentadas em gráficos separados nas Figuras 4.13, 4.14 e 4.15, respectivamente.



**Figura 4.13:** Cinética de adsorção do flúor pelo composto grafeno/ZrCl<sub>4</sub> suportado em carvão ativado (G-ZrCl<sub>4</sub>/CAV): experimental e simulada pelos modelos cinéticos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordens ( $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $m = 0,1 \text{ g}$ ; Agitação = 130 rpm; pH sem ajuste  $\approx 5,5$ ;  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ).



**Figura 4.14:** Cinética de adsorção do flúor pela alumina ativada defluorizadora (AAD): experimental e simulada pelos modelos cinéticos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordens ( $C_0 = 6 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $m = 0,2 \text{ g}$ ; Agitação = 130 rpm; pH sem ajuste  $\approx 5,5$ ;  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ).



**Figura 4.15:** Cinética de adsorção do flúor pela resina Dowex™ Marathon A (RMA): experimental e simulada pelos modelos cinéticos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordens ( $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $m = 0,05 \text{ g}$ ; Agitação = 130 rpm; pH sem ajuste  $\approx 5,5$ ;  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

**Tabela 4.2:** Parâmetros estimados pelos modelos cinéticos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordens.

Modelo cinético	Parâmetros do modelo	G-ZrCl <sub>4</sub> /CAV	AAD	RMA
Pseudo-1 <sup>a</sup> ordem (Eq. 2.9)	$q_{eq,1}$ (mg g <sup>-1</sup> )	3,89	1,32	21,54
	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	0,64	1,92	6,91
	$r^2$	0,9922	0,9738	0,8462
Pseudo-2 <sup>a</sup> ordem (Eq. 2.10)	$q_{eq,2}$ (mg g <sup>-1</sup> )	4,72	1,43	22,75
	$k_2$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	0,14	2,23	0,44
	$r^2$	0,9784	0,9908	0,9262

Por meio das cinéticas de adsorção do flúor apresentadas nas Figuras 4.13, 4.14 e 4.15, observa-se que, para os três materiais avaliados, a remoção ocorre mais rapidamente nos estágios iniciais do processo, ao passo que é mais lenta próxima ao equilíbrio, alcançado em, aproximadamente, 5 horas para o G-ZrCl<sub>4</sub>/CAV e 4 horas para a AAD e a RMA. Este comportamento deve-se ao fato de que, no início do processo, há uma grande quantidade de sítios ativos disponíveis para a adsorção. Com o decorrer do tempo, o número de sítios vazios diminui e os íons fluoreto que já foram adsorvidos dificultam a entrada de um novo íon no sítio. No equilíbrio, a concentração de flúor na fase sólida alcançada experimentalmente pelo G-ZrCl<sub>4</sub>/CAV, pela AAD e pela RMA foi igual a 3,78, 1,35 e 23,5 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente.

Por meio dos parâmetros estimados e apresentados na Tabela 4.2, verifica-se que o modelo cinético de pseudoprimeira ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais do G-ZrCl<sub>4</sub>/CAV, com um coeficiente de determinação ( $r^2$ ) igual a 0,9922. Em contrapartida, para a AAD e a RMA, o modelo que melhor representou os dados experimentais foi o pseudossegunda ordem, com valores de  $r^2$  iguais a 0,9908 e 0,9262, respectivamente.

Para todos os materiais, as concentrações de flúor na fase sólida no equilíbrio estimadas por ambos os modelos estão próximas às obtidas



experimentalmente, validando, assim, sua aplicabilidade na descrição dos dados de cinética de adsorção do flúor.

#### 4.2.4 Equilíbrio de adsorção em sistema batelada - Efeito da Temperatura

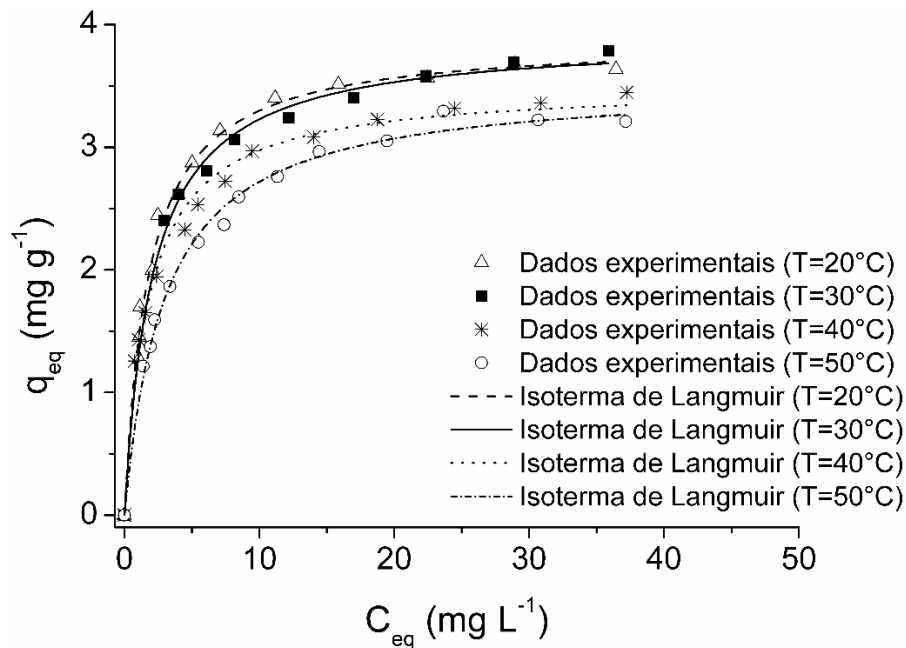
O estudo do equilíbrio de adsorção dos íons fluoreto em sistema batelada foi realizado simultaneamente à avaliação do efeito da temperatura no processo. A influência deste parâmetro foi avaliada em 20, 30, 40 e 50 °C para os três materiais. Aos dados experimentais de equilíbrio foram ajustadas as isotermas de Langmuir, Freundlich, Sips, Toth e Redlich-Peterson, descritas, respectivamente, pelas Equações de 2.10 a 2.14. Os parâmetros estimados por cada modelo de isoterma encontram-se na Tabela 4.3, na qual a capacidade máxima de adsorção ( $q_{m\acute{a}x}$ ) é expressa em  $\text{mg g}^{-1}$  e as constantes de afinidade ( $b_L$ ,  $b_F$ ,  $b_S$ ,  $b_T$  e  $b_{RP}$ ) em  $\text{L mg}^{-1}$ . A seleção do modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais foi baseada na análise do coeficiente de determinação ( $r^2$ ).

Analisando os valores dos parâmetros obtidos para cada modelo, pode-se observar que a descrição mais adequada dos dados experimentais de equilíbrio foi obtida pelo modelo de Langmuir, com  $r^2$  superior a 0,93 na maioria dos casos. O modelo de Freundlich também apresentou resultado satisfatório e o valor obtido para o parâmetro  $n_F$  foi próximo à zero para os três materiais, sugerindo a natureza heterogênea dos adsorventes. Dentre as condições experimentais utilizadas neste trabalho, os valores das constantes adimensionais dos modelos de isoterma de Sips, Toth e Redlich-Peterson são iguais a 1, reduzindo-os ao mesmo tipo de isoterma de Langmuir.

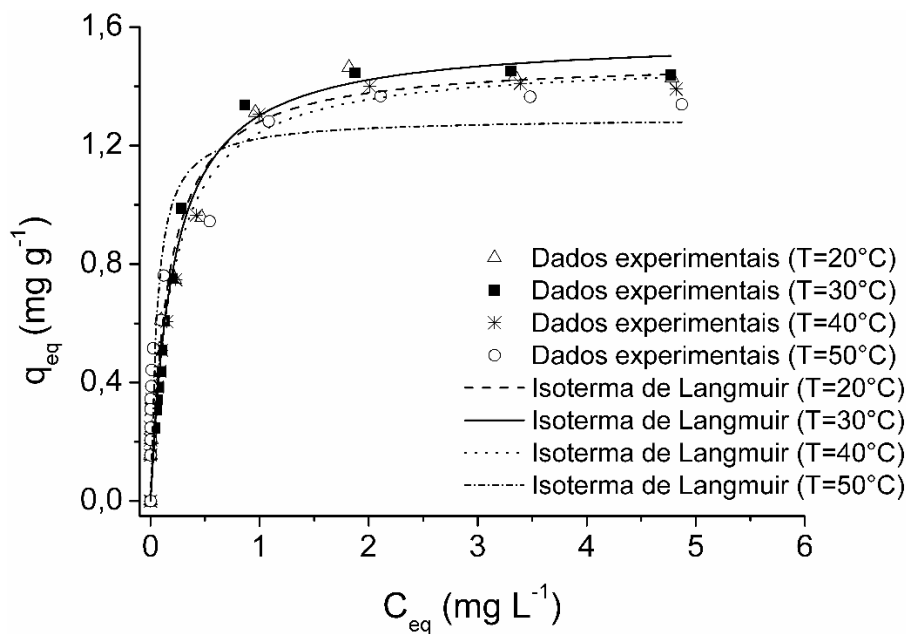
Os ajustes da isoterma de Langmuir aos dados de equilíbrio experimental para o G-ZrCl<sub>4</sub>/CAV, a AAD e a RMA nas quatro temperaturas são mostrados nas Figuras 4.16, 4.17 e 4.18, respectivamente.

**Tabela 4.3:** Parâmetros estimados por diferentes modelos de isoterma para a adsorção de flúor em batelada nas temperaturas de 20, 30, 40 e 50 °C.

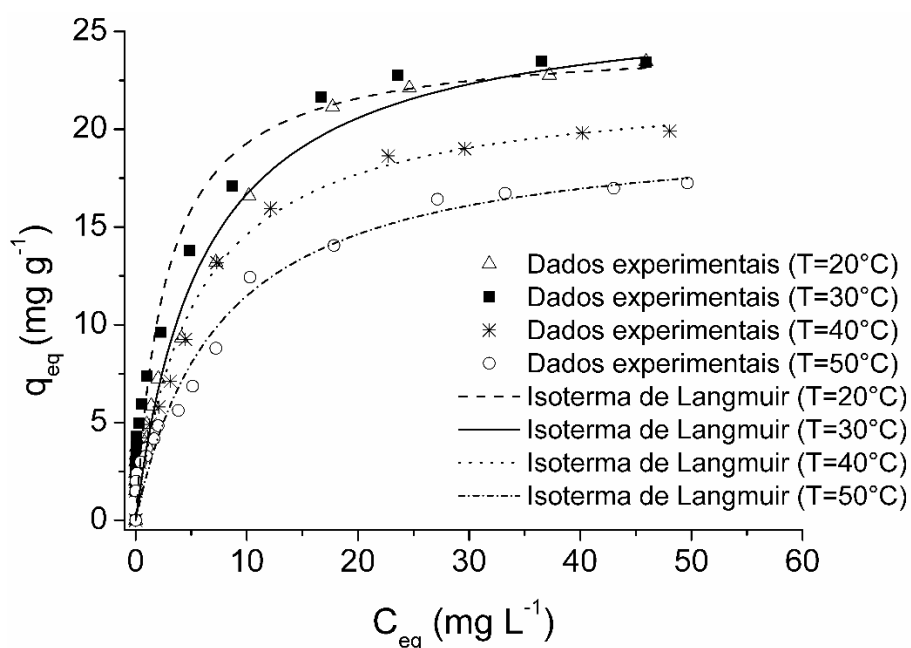
	$T$ (°C)	Langmuir	Freundlich	Sips	Toth	Redlich-Peterson
G-ZiCl <sub>4</sub> /CAV	20	$q_{m\acute{a}x} = 3,88$ $b_L = 0,569$ $r^2 = 0,9913$	$b_F = 1,780$ $n_F = 0,227$ $r^2 = 0,9266$	$q_{m\acute{a}x} = 3,88$ $b_S = 0,569$ $n_S = 1$ $r^2 = 0,9913$	$q_{m\acute{a}x} = 3,88$ $b_T = 0,569$ $n_T = 1$ $r^2 = 0,9913$	$q_{m\acute{a}x} = 3,88$ $b_{RP} = 0,569$ $n_{RP} = 1$ $r^2 = 0,9913$
	30	$q_{m\acute{a}x} = 3,90$ $b_L = 0,483$ $r^2 = 0,9945$	$b_F = 1,991$ $n_F = 0,183$ $r^2 = 0,9768$	$q_{m\acute{a}x} = 3,90$ $b_S = 0,483$ $n_S = 1$ $r^2 = 0,9945$	$q_{m\acute{a}x} = 3,90$ $b_T = 0,483$ $n_T = 1$ $r^2 = 0,9945$	$q_{m\acute{a}x} = 3,90$ $b_{RP} = 0,483$ $n_{RP} = 1$ $r^2 = 0,9945$
	40	$q_{m\acute{a}x} = 3,54$ $b_L = 0,565$ $r^2 = 0,9896$	$b_F = 1,662$ $n_F = 0,206$ $r^2 = 0,9618$	$q_{m\acute{a}x} = 3,54$ $b_S = 0,565$ $n_S = 1$ $r^2 = 0,9896$	$q_{m\acute{a}x} = 3,54$ $b_T = 0,565$ $n_T = 1$ $r^2 = 0,9896$	$q_{m\acute{a}x} = 3,54$ $b_{RP} = 0,565$ $n_{RP} = 1$ $r^2 = 0,9896$
	50	$q_{m\acute{a}x} = 3,49$ $b_L = 0,346$ $r^2 = 0,9942$	$b_F = 1,438$ $n_F = 0,232$ $r^2 = 0,9468$	$q_{m\acute{a}x} = 3,49$ $b_S = 0,346$ $n_S = 1$ $r^2 = 0,9942$	$q_{m\acute{a}x} = 3,49$ $b_T = 0,346$ $n_T = 1$ $r^2 = 0,9942$	$q_{m\acute{a}x} = 3,49$ $b_{RP} = 0,346$ $n_{RP} = 1$ $r^2 = 0,9942$
AAD	20	$q_{m\acute{a}x} = 1,56$ $b_L = 0,614$ $r^2 = 0,9623$	$b_F = 1,068$ $n_F = 0,277$ $r^2 = 0,9333$	$q_{m\acute{a}x} = 1,56$ $b_S = 0,614$ $n_S = 1$ $r^2 = 0,9623$	$q_{m\acute{a}x} = 1,56$ $b_T = 0,614$ $n_T = 1$ $r^2 = 0,9623$	$q_{m\acute{a}x} = 1,56$ $b_{RP} = 0,614$ $n_{RP} = 1$ $r^2 = 0,9623$
	30	$q_{m\acute{a}x} = 1,57$ $b_L = 0,490$ $r^2 = 0,9834$	$b_F = 1,057$ $n_F = 0,294$ $r^2 = 0,8992$	$q_{m\acute{a}x} = 1,57$ $b_S = 0,490$ $n_S = 1$ $r^2 = 0,9834$	$q_{m\acute{a}x} = 1,57$ $b_T = 0,490$ $n_T = 1$ $r^2 = 0,9834$	$q_{m\acute{a}x} = 1,57$ $b_{RP} = 0,490$ $n_{RP} = 1$ $r^2 = 0,9834$
	40	$q_{m\acute{a}x} = 1,48$ $b_L = 0,509$ $r^2 = 0,9354$	$b_F = 1,056$ $n_F = 0,253$ $r^2 = 0,9091$	$q_{m\acute{a}x} = 1,48$ $b_S = 0,509$ $n_S = 1$ $r^2 = 0,9354$	$q_{m\acute{a}x} = 1,48$ $b_T = 0,509$ $n_T = 1$ $r^2 = 0,9354$	$q_{m\acute{a}x} = 1,48$ $b_{RP} = 0,509$ $n_{RP} = 1$ $r^2 = 0,9354$
	50	$q_{m\acute{a}x} = 1,46$ $b_L = 0,517$ $r^2 = 0,8675$	$b_F = 1,093$ $n_F = 0,189$ $r^2 = 0,7902$	$q_{m\acute{a}x} = 1,46$ $b_S = 0,517$ $n_S = 1$ $r^2 = 0,8675$	$q_{m\acute{a}x} = 1,46$ $b_T = 0,517$ $n_T = 1$ $r^2 = 0,8675$	$q_{m\acute{a}x} = 1,46$ $b_{RP} = 0,517$ $n_{RP} = 1$ $r^2 = 0,8675$
RMA	20	$q_{m\acute{a}x} = 25,50$ $b_L = 0,370$ $r^2 = 0,9397$	$b_F = 8,352$ $n_F = 0,295$ $r^2 = 0,9218$	$q_{m\acute{a}x} = 25,50$ $b_S = 0,370$ $n_S = 1$ $r^2 = 0,9397$	$q_{m\acute{a}x} = 25,50$ $b_T = 0,370$ $n_T = 1$ $r^2 = 0,9397$	$q_{m\acute{a}x} = 25,50$ $b_{RP} = 0,370$ $n_{RP} = 1$ $r^2 = 0,9397$
	30	$q_{m\acute{a}x} = 26,83$ $b_L = 0,165$ $r^2 = 0,9590$	$b_F = 6,363$ $n_F = 0,363$ $r^2 = 0,9547$	$q_{m\acute{a}x} = 26,83$ $b_S = 0,165$ $n_S = 1$ $r^2 = 0,9590$	$q_{m\acute{a}x} = 26,83$ $b_T = 0,165$ $n_T = 1$ $r^2 = 0,9590$	$q_{m\acute{a}x} = 26,83$ $b_{RP} = 0,165$ $n_{RP} = 1$ $r^2 = 0,9590$
	40	$q_{m\acute{a}x} = 22,45$ $b_L = 0,186$ $r^2 = 0,9777$	$b_F = 5,233$ $n_F = 0,371$ $r^2 = 0,9599$	$q_{m\acute{a}x} = 22,45$ $b_S = 0,186$ $n_S = 1$ $r^2 = 0,9777$	$q_{m\acute{a}x} = 22,45$ $b_T = 0,186$ $n_T = 1$ $r^2 = 0,9777$	$q_{m\acute{a}x} = 22,45$ $b_{RP} = 0,186$ $n_{RP} = 1$ $r^2 = 0,9777$
	50	$q_{m\acute{a}x} = 20,16$ $b_L = 0,132$ $r^2 = 0,9655$	$b_F = 4,112$ $n_F = 0,390$ $r^2 = 0,9620$	$q_{m\acute{a}x} = 20,16$ $b_S = 0,132$ $n_S = 1$ $r^2 = 0,9655$	$q_{m\acute{a}x} = 20,16$ $b_T = 0,132$ $n_T = 1$ $r^2 = 0,9655$	$q_{m\acute{a}x} = 20,16$ $b_{RP} = 0,132$ $n_{RP} = 1$ $r^2 = 0,9655$



**Figura 4.16:** Isotherma de adsorção do flúor pelo compósito grafeno/ZrCl<sub>4</sub> suportado em carvão ativado (G-ZrCl<sub>4</sub>/CAV) em processo batelada: experimental e simulada pelo modelo de Langmuir ( $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $0,01 \text{ g} < m < 2 \text{ g}$ ; Agitação = 130 rpm; pH sem ajuste  $\approx 5,5$ ).



**Figura 4.17:** Isotherma de adsorção do flúor pela alumina ativada defluorizadora (AAD) em processo batelada: experimental e simulada pelo modelo de Langmuir ( $C_0 = 6 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $0,01 \text{ g} < m < 2 \text{ g}$ ; Agitação = 130 rpm; pH sem ajuste  $\approx 5,5$ ).



**Figura 4.18:** Isotherma de adsorção do flúor pela resina Dowex™ Marathon A (RMA) em processo batelada: experimental e simulada pelo modelo de Langmuir ( $C_0 = 60 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $0,01 \text{ g} < m < 2 \text{ g}$ ; Agitação = 130 rpm; pH sem ajuste  $\approx 5,5$ ).

Normalmente, em estudos de adsorção de flúor, os experimentos em laboratório são conduzidos à temperatura ambiente. No entanto, muitos casos de fluorose são encontrados em regiões áridas onde as temperaturas são bem acima de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  (STEWART, 2009). Além disso, a temperatura das águas sobe em média  $1 \text{ }^\circ\text{C}$  a cada 30 m de profundidade em relação à atmosférica. Assim, é importante compreender qual é o impacto que a variação da temperatura tem sobre o processo de adsorção.

Para cada material, as capacidades máximas de adsorção obtidas em 20 e  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  foram muito próximas. Entretanto, o aumento da temperatura de 30 a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  resultou numa redução da capacidade de adsorção. Dentre os materiais, a RMA foi o que exibiu a maior influência da temperatura, apresentando variação próxima de 25% nas capacidades máximas de adsorção obtidas entre as condições avaliadas. Para o G-ZrCl<sub>4</sub>/CAV esta diferença foi de, aproximadamente, 10% e para a AAD, obteve-se a menor variação, igual a 7%.

Na faixa de temperatura e condições estudadas, as maiores quantidades de flúor removidos da solução foram alcançadas quando se trabalhou com temperatura igual a 30 °C. Nesta temperatura, dentre os materiais avaliados, a RMA se destaca pela elevada capacidade de adsorção ( $q_{m\acute{a}x} = 26,83 \text{ mg g}^{-1}$ ), muito superior à obtida pelo G-ZrCl<sub>4</sub>/CAV ( $q_{m\acute{a}x} = 3,90 \text{ mg g}^{-1}$ ) e pela AAD ( $q_{m\acute{a}x} = 1,57 \text{ mg g}^{-1}$ ).

O fato de as capacidades de adsorção em 20 e 30 °C terem sido próximas e superior às alcançadas nas demais temperaturas, indica a possibilidade de trabalho sem o ajuste deste parâmetro, tornando o processo fácil de ser aplicado, podendo ser operado à temperatura ambiente e diminuindo, dessa forma, os custos com fornecimento de energia.

O parâmetro de equilíbrio  $b_L$  da isoterma de Langmuir pode ser relacionado com o fator  $R_L$  por meio da Equação 2.16 para se obter informações a respeito da afinidade do flúor pelos sítios dos materiais adsorventes. Para o G-ZrCl<sub>4</sub>/CAV, o valor de  $R_L$  variou entre 0,03 e 0,05. Para a AAD, ficou entre 0,21 e 0,25 e para a RMA, entre 0,04 e 0,11, o que indica forte afinidade do soluto pelos sítios dos materiais adsorventes, resultando em processos favoráveis à adsorção ( $0 < R_L < 1$ ).

Em seus estudos com diferentes materiais adsorventes, alguns pesquisadores concluíram que a temperatura não influencia no processo de adsorção de flúor e trabalharam, portanto, com temperatura ambiente (entre 20 e 30 °C), evidenciando que esta é uma opção plausível em certos casos (ZHU et al., 2015; NUR et al., 2014; TEUTLI-SEQUEIRA et al., 2014; DONGRE et al., 2012; HANUMANTHARAO et al., 2011; DOU et al., 2011; SOLANGI et al., 2009). Entretanto, não existe uma regra geral e o efeito da temperatura deve ser sempre analisado em cada situação, uma vez que, a variação deste parâmetro afeta a agitação das moléculas do sistema, podendo modificar as relações de equilíbrio e interferindo na velocidade de difusão do adsorvato no filme líquido externo ao adsorvente e, também, nos poros internos da partícula (ADAMSON e GAST, 1997), sendo, portanto, um dos parâmetros de maior importância em processos de adsorção.

Outros autores, verificaram a influência negativa da temperatura no processo de remoção de flúor. O adsorvente de óxido binário de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  sintetizado por ZHU et al. (2015) foi avaliado pelos autores na remoção de flúor em diferentes temperaturas. O material apresentou excelente capacidade de adsorção experimental, igual a  $107,64 \text{ mg g}^{-1}$  em  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Quando a temperatura foi aumentada para  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ , o valor da capacidade caiu para  $90,01 \text{ mg g}^{-1}$ . O estudo do equilíbrio de adsorção foi realizado por meio das isotermas lineares e não lineares de Langmuir e Freundlich. Os resultados mostraram que os dados de equilíbrio foram melhor descritos pelo modelo linear de Langmuir ( $r^2 = 0,9710$  e  $q_{\text{máx}} = 114,55 \text{ mg g}^{-1}$ ).

A resina com matriz polimérica de acrilonitrilo / divinilbenzeno / cloreto de vinilbenzilo funcionalizada com etilenodiamina (AN/DVB/VBC-ED) produzida por Viswanathan et al. (2013) também foi submetida à diferentes temperaturas de operação ( $30, 40$  e  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ) para verificação do efeito deste parâmetro na desfluoretação das águas. Em  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  a capacidade máxima de adsorção foi de  $30,30 \text{ mg g}^{-1}$ , diminuindo para  $14,50 \text{ mg g}^{-1}$  em  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . Dessa forma, os autores concluem que, como a eficiência da resina diminuiu com o aumento da temperatura, a captação de flúor por este material é um processo exotérmico e sugerem que o processo pode ocorrer facilmente à temperatura ambiente. No estudo do equilíbrio, a isoterma de Freundlich apresentou melhor ajuste aos dados experimentais de equilíbrio quando comparada à de Langmuir.

Stewart (2009) avaliou a remoção de flúor em alumina ativada nas temperaturas de  $25$  e  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  e observou que, à medida que a temperatura aumentava, a sorção mostrou-se menos favorecida. De acordo com o pesquisador, esta diminuição na capacidade de adsorção deve-se, provavelmente, a um aumento da desprotonação da superfície com o aumento da temperatura, causando mais cargas negativas na superfície do adsorvente.

Em seu estudo sobre a desfluoretação das águas em carvão ativado modificado com  $\text{KMnO}_4$  derivado de pirólise palha de arroz, Daifullah et al. (2007) observaram que, dentre as temperaturas avaliadas ( $25$  a  $55 \text{ }^\circ\text{C}$ ), a sorção de flúor foi favorecida na temperatura mais baixa. Os autores avaliaram três modelos de isotermas de adsorção: Langmuir, Freundlich e uma combinação de Langmuir-Freundlich. Esta última proporcionou o melhor ajuste

aos dados experimentais de equilíbrio, com  $r^2 = 0,9700$  e  $q_{m\acute{a}x} = 15,5 \text{ mg g}^{-1}$  em  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Os autores atribuíram estes resultados ao fato de que o aumento da temperatura pode afetar a solubilidade do flúor e, assim, o íon tenderia a escapar da fase sólida para a fase líquida.

Sarkar et al. (2007) estudaram o equilíbrio de adsorção do flúor em temperaturas de 20, 30 e 40 °C utilizando solo laterite como adsorvente e verificaram um valor da capacidade máxima de adsorção de  $0,86 \text{ mg g}^{-1}$ , que reduziu com o aumento da temperatura, concluindo se tratar de um processo exotérmico.

Dessa forma, pode-se afirmar que a melhor condição de temperatura e a influência, ou não, deste parâmetro no processo de adsorção de flúor depende do tipo de adsorvente empregado.

#### **4.2.5 Estudo da termodinâmica de adsorção**

O objetivo principal do estudo termodinâmico é determinar se o processo é espontâneo, endotérmico ou exotérmico. Para calcular os parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção do flúor, foram utilizadas as concentrações de equilíbrio das soluções de flúor, obtidas por meio dos resultados experimentais da avaliação do efeito da temperatura. Para os cálculos, foram utilizadas as Equações 2.16 a 2.18.

Os resultados estão expostos na Tabela 4.4, na qual observa-se que os valores obtidos da variação de energia de Gibbs variam com a temperatura e são negativos para todos os materiais. Isso indica que, dentre as temperaturas avaliadas, a remoção do flúor acontece de forma espontânea e o processo é termodinamicamente favorável, sugerindo a alta afinidade do flúor pelos três adsorventes avaliados. Para todos os materiais, os maiores valores absolutos de  $\Delta G^0$  foram obtidos em 303 K, confirmando que o processo é favorecido nesta temperatura, uma vez que, quanto mais elevado for o valor absoluto de  $\Delta G^0$  mais energeticamente favorecido será o processo (ATKINS e PAULA, 2004).

**Tabela 4.4:** Parâmetros termodinâmicos da adsorção de flúor pelos três materiais avaliados.

	Temperatura (K)	$K_a$	$\Delta G^0$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^0$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^0$ (kJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
G-ZrCl <sub>4</sub> /CAV	293	1,1653	- 372,717		
	303	1,2010	- 461,449		
	313	1,1147	- 282,548	- 566,01	- 0,596
	323	1,1660	- 412,468		
AAD	293	5,4553	- 4132,89		
	303	6,1867	- 4590,88	- 4774,12	- 1,526
	313	5,2601	- 4320,17		
	323	4,7288	- 4172,25		
RMA	293	1,2032	- 450,642		
	303	1,2633	- 588,786		
	313	1,0561	- 141,946	- 2640,93	- 7,33
	323	1,1415	- 355,351		

Os valores negativos obtidos da entalpia padrão ( $\Delta H^0$ ) indicam que a adsorção do flúor pelos três materiais é um processo exotérmico e, ainda, devido ao fato de ter apresentado um valor menor do que 42 kJ mol<sup>-1</sup>, o processo pode ser classificado como fisissorção (FOUST et al., 1982).

A variação de entropia padrão está relacionada às variações de ordem-desordem de um sistema, de modo que, quanto mais randômico for o sistema, maior a sua entropia. O valor negativo da variação de entropia padrão para todos os casos indica um aumento no grau de organização do sistema, associado à acomodação das moléculas de adsorvato em camadas mais ordenadas na superfície do adsorvente. Esse aumento do grau de organização do sistema é compensado pela liberação de energia representada pela variação de entalpia padrão, garantindo que o processo global é termodinamicamente coerente. A equação da energia livre de Gibbs padrão em termos de  $\Delta H^0$  e  $\Delta S^0$  evidencia isso, uma vez que  $\Delta G^0$  deve ser sempre



negativo para que um processo seja termodinamicamente favorável (McCABE et al., 2001).

### 4.3 Adsorção em colunas de leito fixo

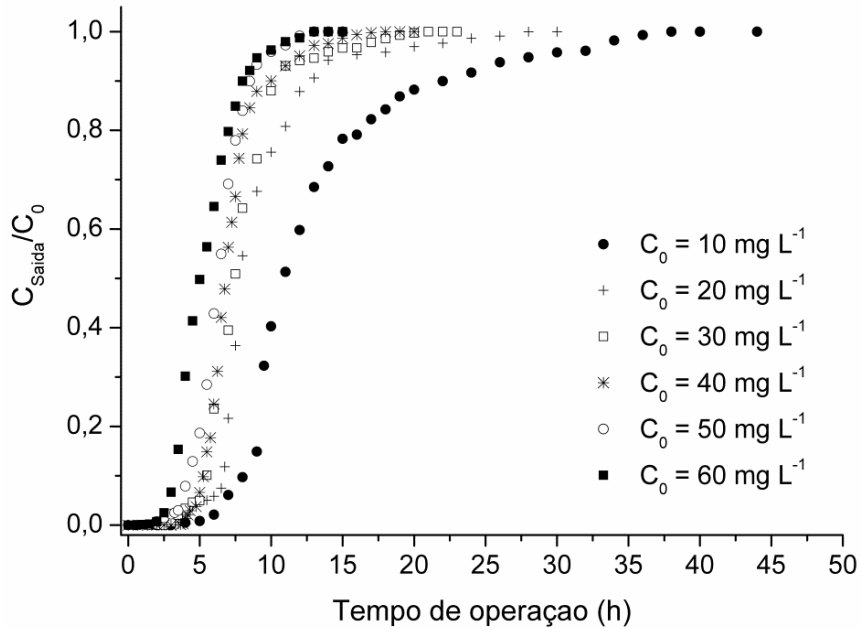
Em colunas de leito fixo foram avaliados os efeitos da concentração da solução e da vazão de alimentação na curva de ruptura para a remoção de flúor pelo compósito grafeno/ZrCl<sub>4</sub> suportado em carvão ativado (G-ZrCl<sub>4</sub>/CAV), pela alumina ativada defluorizadora (AAD) e pela resina Dowex<sup>TM</sup> Marathon A (RMA). As curvas de ruptura são apresentadas a seguir de duas formas: ciclo completo (até a saturação da coluna) e somente até o ponto de ruptura. Neste trabalho, o ponto de ruptura foi considerado como sendo onde a concentração da solução de flúor na saída da coluna atinge o valor máximo estabelecido pela legislação vigente (BRASIL, 2011) para que a água seja considerada potável ( $C_{saída} = 1,5 \text{ mg L}^{-1}$ ). Sendo assim, todos os dados de projeto da coluna de adsorção apresentados na sequência foram calculados com base nesta consideração. Avaliou-se, também, o equilíbrio de adsorção em coluna pelo ajuste das isothermas de Langmuir e Freundlich aos dados experimentais de equilíbrio.

#### 4.3.1 Efeito da concentração da solução na curva de ruptura

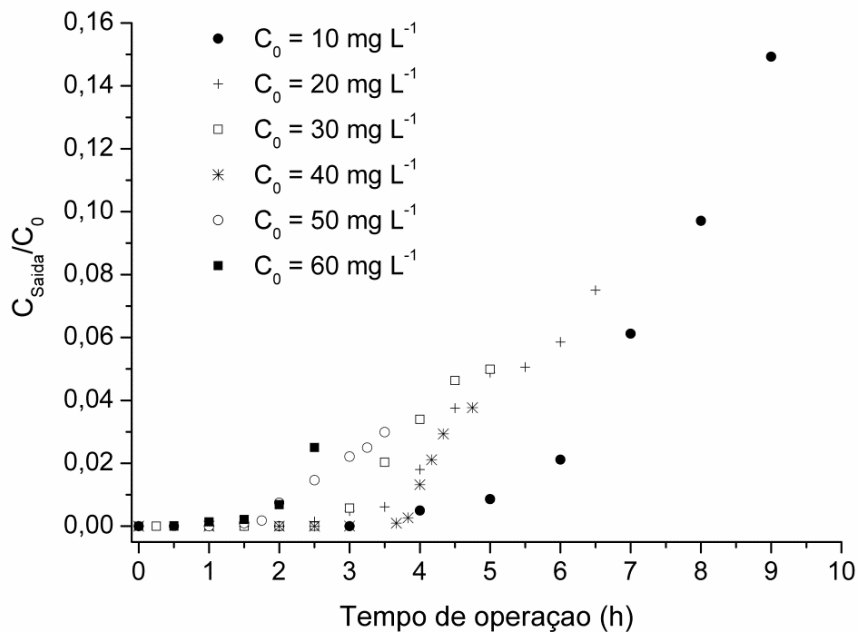
O efeito da concentração da solução foi avaliado obtendo-se seis curvas de ruptura para cada material, nas quais foram analisadas as seguintes concentrações:  $C_0 = 10, 20, 30, 40, 50$  e  $60 \text{ mg L}^{-1}$  para o G-ZrCl<sub>4</sub>/CAV e a RMA;  $C_0 = 5, 11, 15, 20, 25$  e  $30 \text{ mg L}^{-1}$  para a AAD. Os demais parâmetros como massa de adsorvente, vazão da solução de alimentação e altura do leito foram mantidos constantes de acordo com as características específicas de cada material, conforme apresentado no fluxograma da Figura 3.8.

As curvas de ruptura para a remoção de flúor pelo G-ZrCl<sub>4</sub>/CAV são apresentadas nas Figuras 4.19 e 4.20, sendo que, a primeira figura apresenta o ciclo completo da coluna e a segunda, somente até o ponto de ruptura (onde

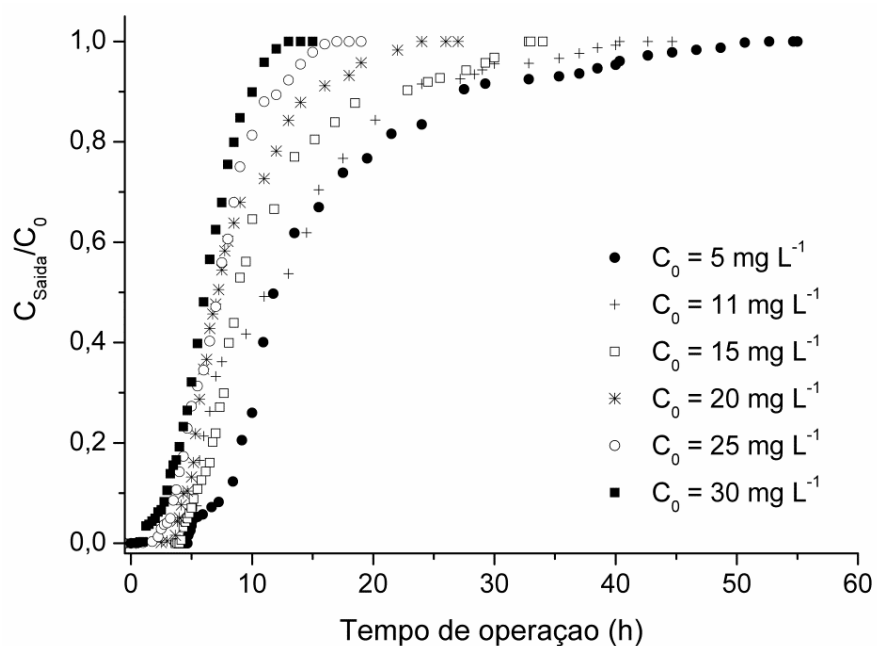
$C_{saída} = 1,5 \text{ mg L}^{-1}$ ). Da mesma forma, para a AAD são apresentadas as Figuras 4.21 (ciclo completo) e 4.22 (até o ponto de ruptura). Para a RMA, as Figuras 4.23 (ciclo completo) e 4.24 (até o ponto de ruptura).



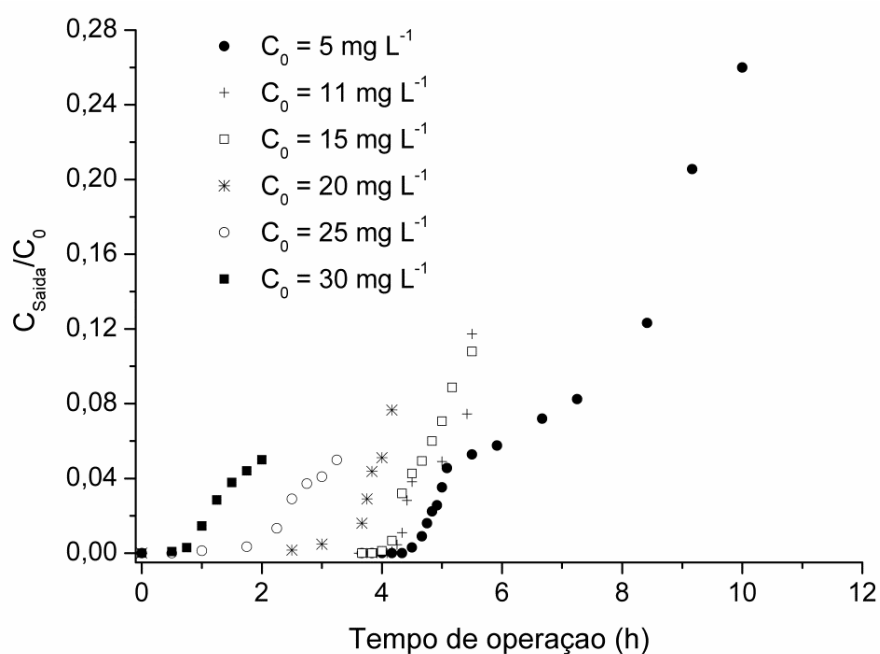
**Figura 4.19:** Influência da concentração de alimentação na adsorção de flúor em coluna de leito fixo pelo G-ZrCl<sub>4</sub>/CAV – ciclo completo ( $m = 5 \text{ g}$ ,  $Q = 8 \text{ mL min}^{-1}$  e  $H_T = 10 \text{ cm}$ ).



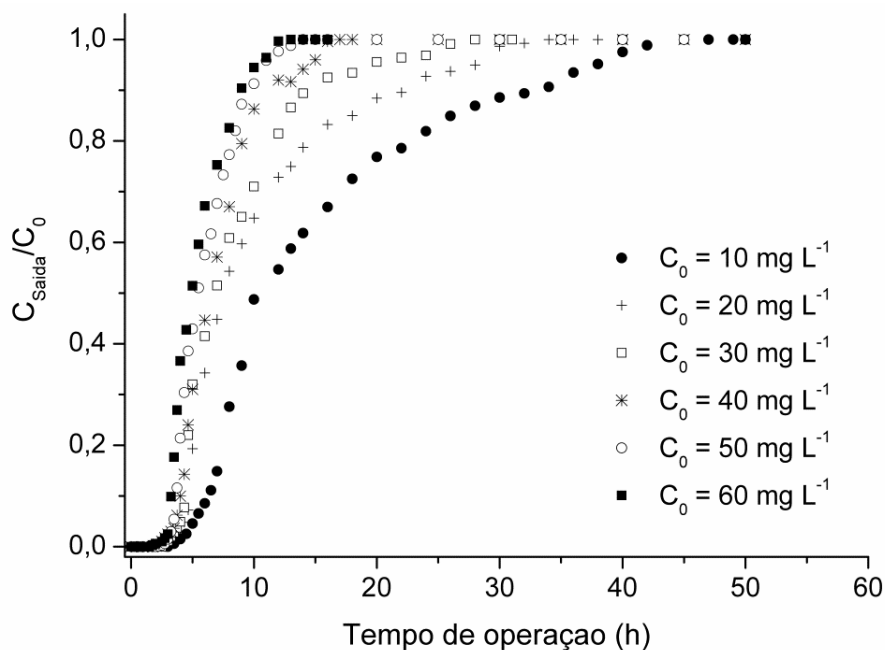
**Figura 4.20:** Influência da concentração de alimentação na adsorção de flúor em coluna de leito fixo pelo G-ZrCl<sub>4</sub>/CAV – até o ponto de ruptura ( $m = 5 \text{ g}$ ,  $Q = 8 \text{ mL min}^{-1}$  e  $H_T = 10 \text{ cm}$ ).



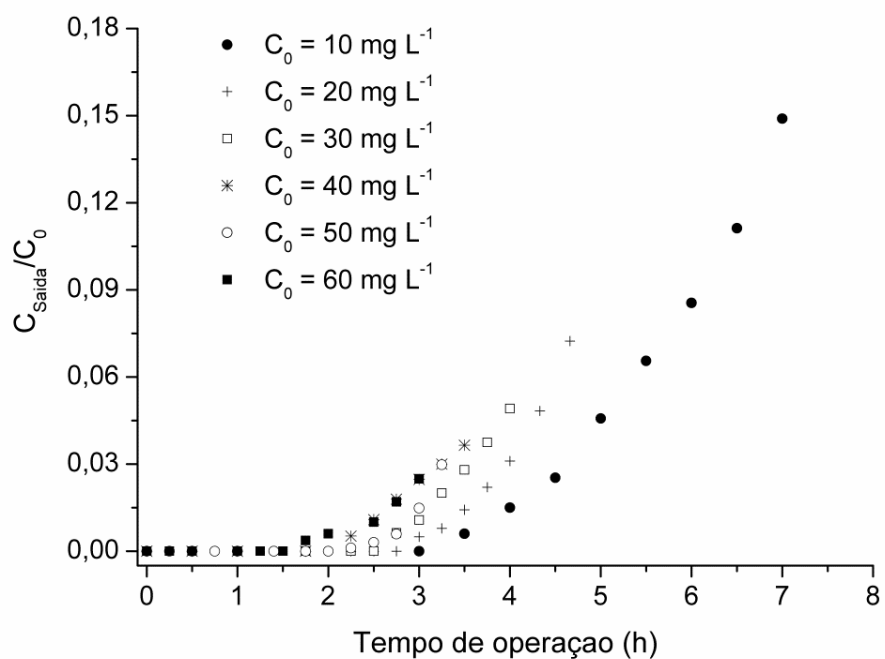
**Figura 4.21:** Influência da concentração de alimentação na adsorção de flúor em coluna de leito fixo pela AAD – ciclo completo ( $m = 5 \text{ g}$ ,  $Q = 8 \text{ mL min}^{-1}$  e  $H_T = 10 \text{ cm}$ ).



**Figura 4.22:** Influência da concentração de alimentação na adsorção de flúor em coluna de leito fixo pela AAD – até o ponto de ruptura ( $m = 5 \text{ g}$ ,  $Q = 8 \text{ mL min}^{-1}$  e  $H_T = 10 \text{ cm}$ ).



**Figura 4.23:** Influência da concentração de alimentação na adsorção de flúor em coluna de leito fixo pela RMA – ciclo completo ( $m = 3 \text{ g}$ ,  $Q = 8 \text{ mL min}^{-1}$  e  $H_T = 10 \text{ cm}$ ).



**Figura 4.24:** Influência da concentração de alimentação na adsorção de flúor em coluna de leito fixo pela RMA – até o ponto de ruptura ( $m = 3 \text{ g}$ ,  $Q = 8 \text{ mL min}^{-1}$  e  $H_T = 10 \text{ cm}$ ).

Na Tabela 4.5 são apresentados os valores dos tempos equivalentes às capacidades total ( $t_t$ ) e utilizável ( $t_u$ ) do leito, bem como as alturas útil ( $H_U$ ) e não utilizável ( $H_{UNB}$ ) do leito para todos os materiais avaliados. Além disso, é apresentada também a concentração de equilíbrio na fase sólida ( $q_A$ ) para cada ensaio.

**Tabela 4.5:** Dados de projeto da coluna e capacidade de adsorção do sistema para todos os materiais avaliados no teste da concentração de alimentação.

	$C_0$ (mg L <sup>-1</sup> )	$t_t$ (h)	$t_b$ (h)	$t_u$ (h)	$H_U$ (cm)	$H_{UNB}$ (cm)	$q_A$ (mg g <sup>-1</sup> )
G-ZrCl <sub>4</sub> /CAV	60	5,42	2,50	2,49	4,59	5,41	27,56
	50	6,41	3,50	3,47	5,42	4,58	27,70
	40	7,25	4,75	4,73	6,52	3,48	25,41
	30	7,87	5,00	4,95	6,27	3,73	20,85
	20	9,04	6,60	6,59	7,29	2,71	16,15
	10	13,08	9,00	8,73	6,67	3,33	11,95
AAD	30	6,27	2,00	1,96	3,13	6,87	16,25
	25	7,42	3,25	3,21	4,32	5,68	16,29
	20	8,73	4,17	4,13	4,74	5,26	15,54
	15	11,36	5,50	5,42	4,77	5,23	15,44
	11	13,14	5,66	5,58	4,25	5,75	13,21
	5	15,46	10,00	9,40	6,08	3,92	7,12
RMA	60	5,55	3,00	2,99	5,39	4,61	43,42
	50	6,13	3,25	3,24	5,29	4,71	40,76
	40	7,12	3,50	3,47	4,88	5,12	38,93
	30	8,48	4,00	3,96	4,67	5,33	35,74
	20	10,37	4,66	4,61	4,44	5,56	29,87
	10	14,91	7,00	6,72	4,51	5,49	22,20

O comportamento das curvas de ruptura foi semelhante para todos os materiais avaliados. Observou-se que, diminuindo a concentração da solução alimentada na coluna, a inclinação da curva de ruptura também diminui. Este comportamento implica em uma zona de transferência de massa maior, indicando que, quando se trabalha com concentrações maiores, uma maior altura útil é obtida e mais próximo da idealidade estará o sistema.

O aumento dos tempos total de operação e de ruptura indicam que, em baixas concentrações, a saturação dos sítios do adsorvente ocorre de forma mais lenta e gradual, quando comparada a concentrações mais elevadas. Além disso, para uma mesma massa de adsorvente, as soluções mais concentradas possuem maior quantidade de íons fluoreto disponíveis no início do processo. Assim, a tendência é que uma quantidade maior de soluto seja adsorvida.

As soluções mais concentradas apresentaram, também, as maiores capacidades de adsorção. Tal resultado deve-se ao fato de que quanto mais alta for a concentração inicial da solução, conseqüentemente, maior será o gradiente de concentração entre as fases sólida e líquida, aumentando, assim, a força motriz à transferência de massa. Além disso, em concentrações maiores, a resistência à transferência de massa na etapa de difusão intrapartícula diminui, favorecendo o processo.

Outros autores também avaliaram a influência da concentração da solução na adsorção de flúor em coluna de leito fixo e obtiveram os mesmos resultados observados no presente estudo.

Tovar-Gómez et al. (2013) avaliaram a desfluoretação das águas em coluna de leito fixo utilizando carvão ativado comercial. Na análise do efeito da concentração da solução, observaram que as colunas operadas com as soluções de flúor menos concentradas ( $C_0 = 9 \text{ mg L}^{-1}$ ) exibiram tempos totais de operação e de ruptura maiores do que os obtidos para as colunas que receberam soluções com concentrações de flúor de 20 ou 40  $\text{mg L}^{-1}$ . A capacidade da coluna também aumentou com o aumento da concentração de flúor, indicando que uma maior eficiência é alcançada para as soluções mais concentradas.

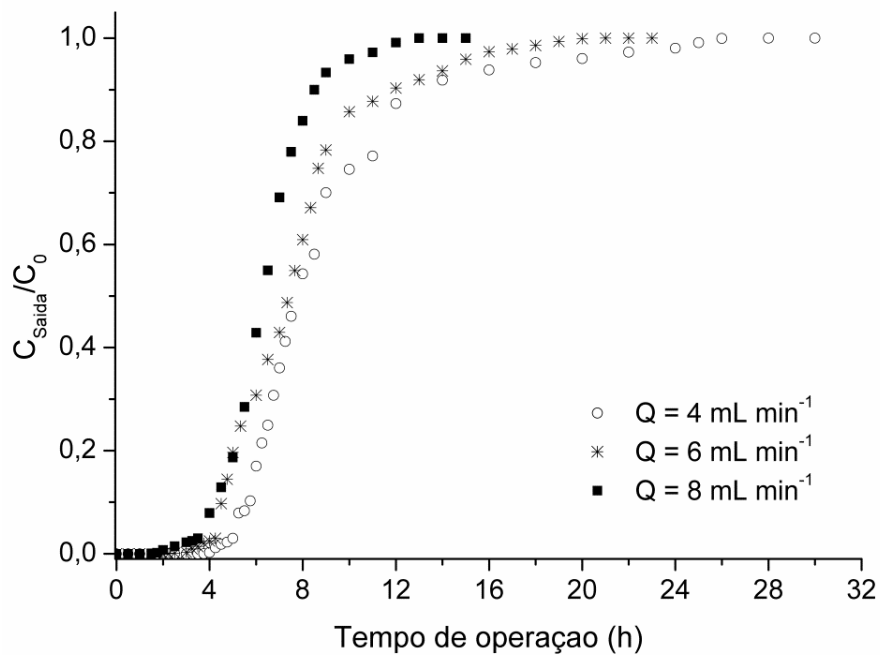
Em seus estudos sobre a adsorção do flúor pelo solo Laterite, Sarkar et al. (2007) verificaram o efeito da concentração de alimentação no processo em leito fixo. Foram avaliadas as seguintes concentrações da solução de alimentação da coluna: 0,02, 0,03 e 0,05 mg mL. Com o aumento da concentração de fluoreto na alimentação, a inclinação das curvas de ruptura aumentou e o tempo de ruptura diminuiu. A saturação do leito também ocorreu mais rapidamente com as soluções mais concentradas. A capacidade da coluna por unidade de peso de laterite não sofreu grande variação.

#### **4.3.2 Efeito da vazão da solução na curva de ruptura**

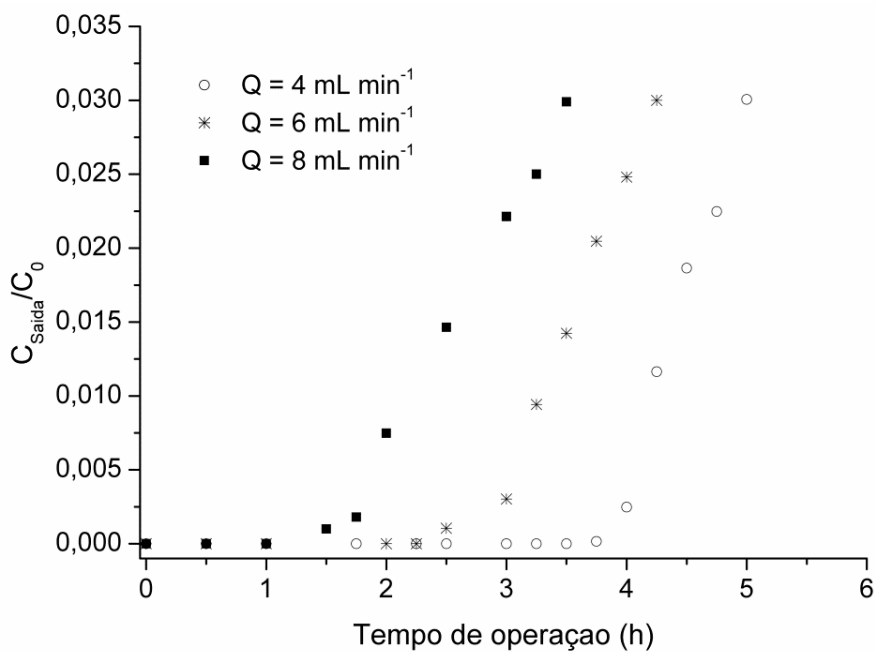
No efeito da vazão da solução de alimentação foram avaliadas as seguintes vazões: 4, 6 e 8 mL min<sup>-1</sup>. Os demais parâmetros como massa de adsorvente, concentração da solução de alimentação e altura do leito foram mantidos constantes de acordo com as características específicas de cada material, conforme apresentado no fluxograma da Figura 3.8.

As Figuras 4.25 e 4.26 referem-se às curvas de ruptura obtidas pelo G-ZrCl<sub>4</sub>/CAV, sendo que, a primeira apresenta o ciclo completo da coluna, no qual o processo é operado até a total saturação do leito, e a segunda, refere-se aos dados somente até o ponto de ruptura. Da mesma forma, para a AAD são apresentadas as Figuras 4.27 (ciclo completo) e 4.28 (até o ponto de ruptura). Para a RMA, as Figuras 4.29 (ciclo completo) e 4.30 (até o ponto de ruptura).

Na Tabela 4.6 são apresentados os valores dos tempos equivalentes às capacidades total ( $t_t$ ) e utilizável ( $t_u$ ) do leito, bem como as alturas útil ( $H_U$ ) e não utilizável ( $H_{UNB}$ ) do leito para todos os materiais avaliados. Além disso, é apresentada também a concentração de equilíbrio na fase sólida ( $q_A$ ) para cada ensaio.

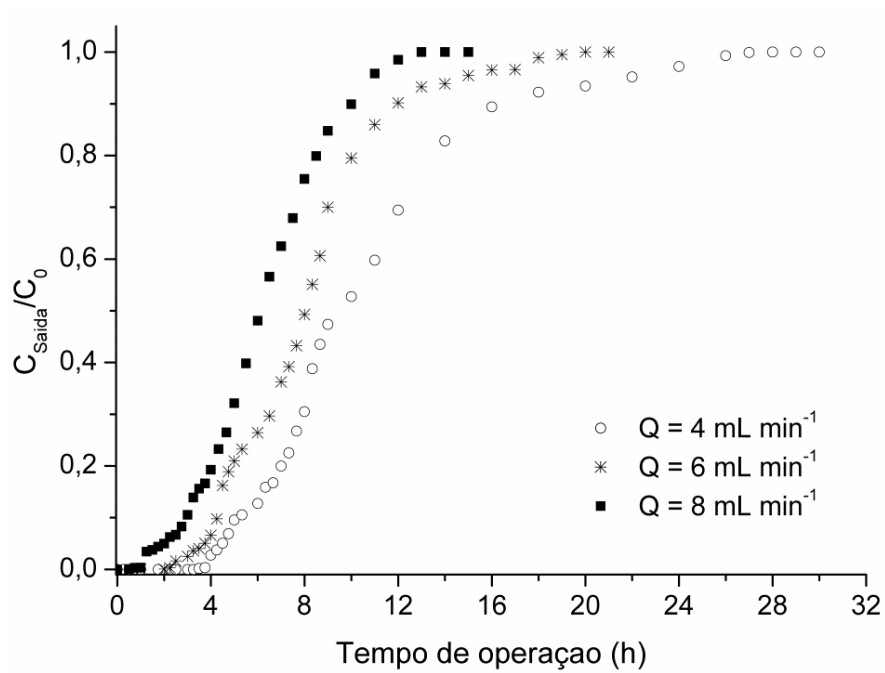


**Figura 4.25:** Influência da vazão da solução na adsorção de flúor em coluna de leito fixo pelo G-ZrCl<sub>4</sub>/CAV – ciclo completo ( $m = 5$  g,  $C_0 = 50$  mg L<sup>-1</sup> e  $H_T = 10$  cm).

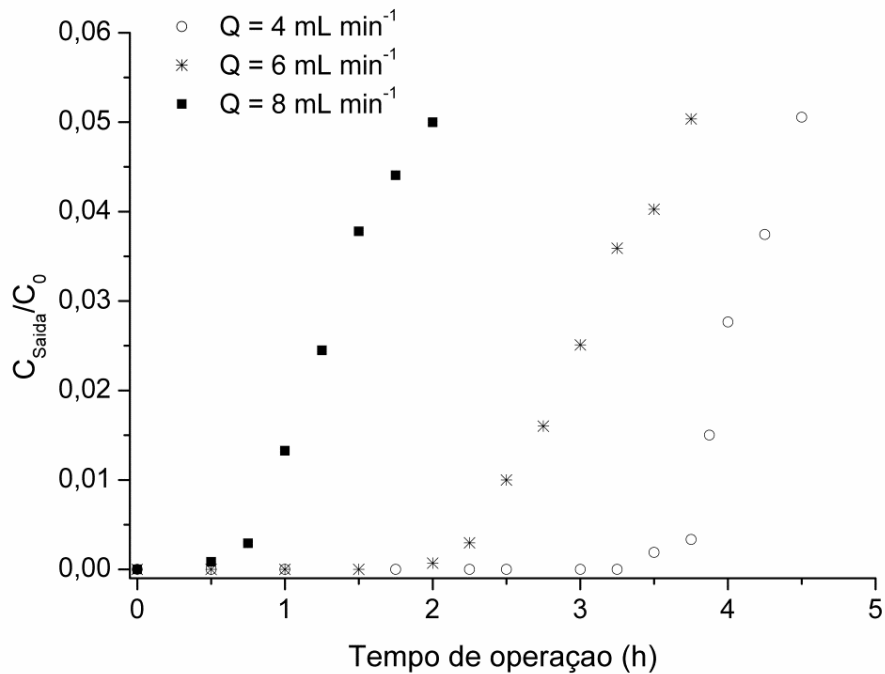


**Figura 4.26:** Influência da vazão da solução na adsorção de flúor em coluna de leito fixo pelo G-ZrCl<sub>4</sub>/CAV – até o ponto de ruptura ( $m = 5$  g,  $C_0 = 50$  mg L<sup>-1</sup> e  $H_T = 10$  cm).

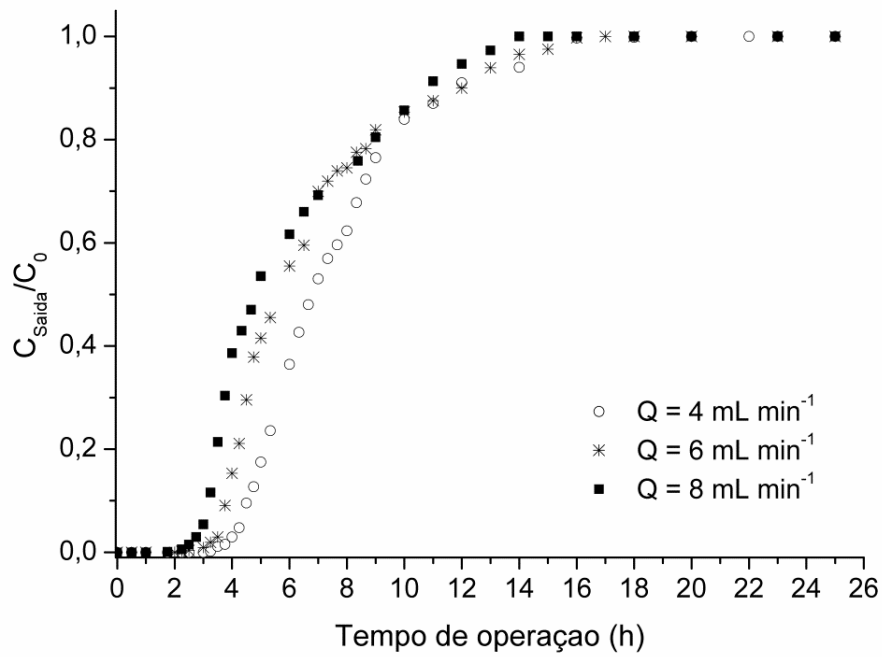




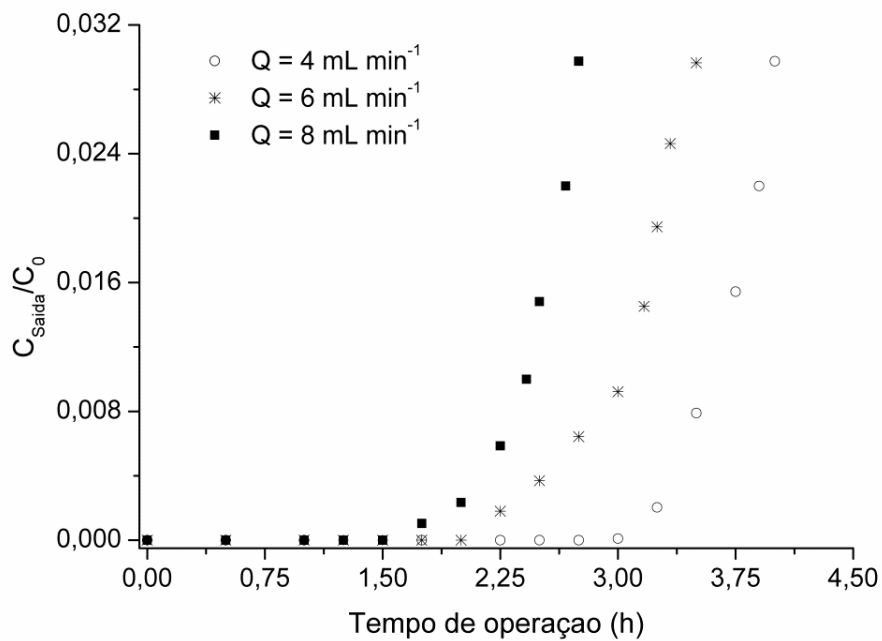
**Figura 4.27:** Influência da vazão da solução na adsorção de flúor em coluna de leito fixo pela AAD – até o ponto de ruptura ( $m = 5 \text{ g}$ ,  $C_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$  e  $H_T = 10 \text{ cm}$ ).



**Figura 4.28:** Influência da vazão da solução na adsorção de flúor em coluna de leito fixo pela AAD – ciclo completo ( $m = 5 \text{ g}$ ,  $C_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$  e  $H_T = 10 \text{ cm}$ ).



**Figura 4.29:** Influência da vazão da solução na adsorção de flúor em coluna de leito fixo pela RMA – ciclo completo ( $m = 3 \text{ g}$ ,  $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$  e  $H_T = 10 \text{ cm}$ ).



**Figura 4.30:** Influência da vazão da solução na adsorção de flúor em coluna de leito fixo pela RMA – até o ponto de ruptura ( $m = 3 \text{ g}$ ,  $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$  e  $H_T = 10 \text{ cm}$ ).

**Tabela 4.6:** Dados de projeto da coluna e capacidade de adsorção do sistema para todos os materiais avaliados no teste da vazão de alimentação.

	$C_0$ (mg L <sup>-1</sup> )	$t_t$ (h)	$t_b$ (h)	$t_u$ (h)	$H_U$ (cm)	$H_{UNB}$ (cm)	$q_A$ (mg g <sup>-1</sup> )
G-ZrCl <sub>4</sub> /CAV	8	6,41	3,50	3,47	5,42	4,58	27,70
	6	7,75	4,25	3,74	4,82	5,18	24,87
	4	8,95	5,00	4,50	5,02	4,98	18,44
AAD	8	6,27	2,00	1,96	3,13	6,87	16,25
	6	8,10	3,75	3,71	4,58	5,42	15,67
	4	10,61	4,50	4,48	4,22	5,78	13,45
RMA	8	6,13	3,25	3,24	5,29	4,71	40,76
	6	6,89	3,50	3,49	5,06	4,94	33,04
	4	8,32	4,00	3,99	4,79	5,21	25,01

A vazão volumétrica da solução de alimentação é um dos principais parâmetros de projeto de uma coluna de adsorção, uma vez que influencia no tempo de contato entre a solução e o adsorvente (McKAY e BINO, 1990). Analisando os resultados, observa-se que as vazões de 6 e 8 mL min<sup>-1</sup> apresentaram curvas de ruptura mais inclinadas se comparadas à vazão de 4 mL min<sup>-1</sup>, o que indica que, para as duas maiores vazões, a altura de leito não utilizável é menor. As vazões mais elevadas apresentaram, também, as maiores capacidades de adsorção, isso porque, com a elevação deste parâmetro, a resistência à transferência de massa no filme líquido externo diminui, ocorrendo um aumento no coeficiente de transferência de massa externo. Porém, baixas vazões volumétricas resultam em elevados tempos de residência permitindo que o tempo de contato seja maior e a adsorção seja favorecida. Estes dois efeitos são antagônicos, sendo assim, a vazão deve ser intermediária a estes dois extremos. Para os três materiais analisados, os tempos totais de operação diminuíram com o aumento da vazão, contribuindo para que o tempo de equilíbrio do sistema seja atingido mais rapidamente.

Comportamento semelhante também foi observado por Rao e Karthikeyan (2012) em sua pesquisa sobre a remoção de flúor por óxido de lantânio em coluna de leito fixo. Neste estudo, foram avaliadas as vazões de 20, 25 e 30 mL min<sup>-1</sup> e os resultados mostraram que à medida que a vazão é aumentada, a saturação da coluna ocorre mais rapidamente, bem como os tempos total de operação e de ruptura. Assim como no estudo anterior, a curva de ruptura apresenta comportamento sigmoidal e assimétrico. As maiores vazões apresentam curvas mais inclinadas e, conseqüentemente, zonas de transferência de massa menores.

A influência da vazão de alimentação também foi avaliada por Sarkar et al. (2007) em sua pesquisa sobre a desfluoretação das águas pelo solo Laterite. Os autores pesquisaram o efeito deste parâmetro variando a vazão entre 2 a 10 mL min<sup>-1</sup> e verificaram que a capacidade da coluna não sofreu alteração até a vazão de 6,5 mL min<sup>-1</sup>. No entanto, acima deste valor, a capacidade da coluna diminuiu gradualmente, bem como o tempo de ruptura e o tempo total de operação. Segundo os autores, a diminuição do desempenho com o aumento da vazão é devido ao menor tempo de residência do flúor na coluna.

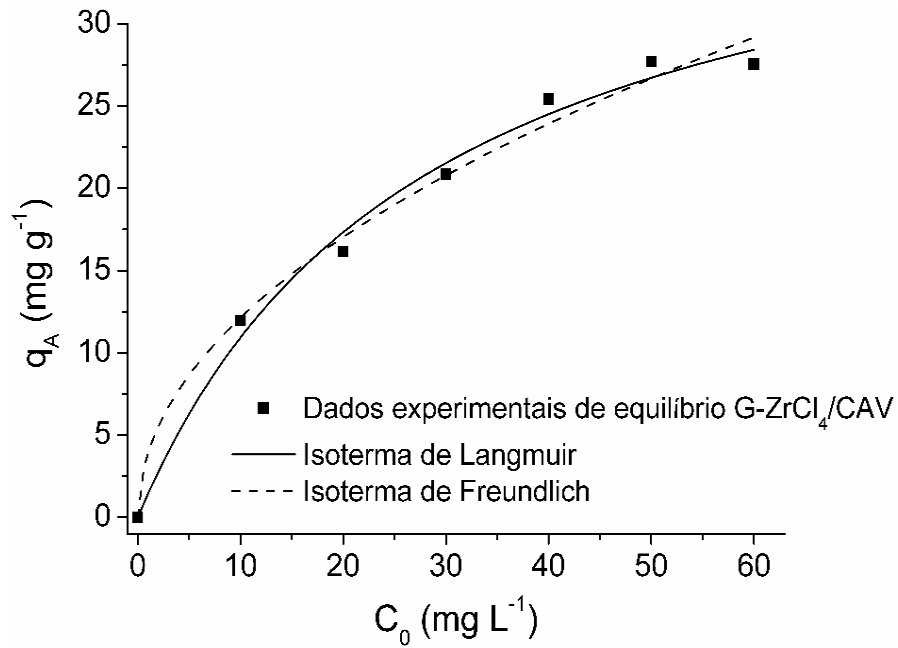
Diferente do presente estudo, Tovar-Gómez et al. (2013) constataram uma diminuição na capacidade da coluna quando a vazão foi aumentada de 3,3 para 6,6 mL min<sup>-1</sup>. Para os autores, a vazão de alimentação é um parâmetro crucial para a avaliação da utilização de determinado material em uma coluna de adsorção, pois impacta diretamente nos fenômenos de transferência de massa envolvidos no processo. Desta forma, atribuíram esta redução ao menor tempo de contato entre o adsorvente e o fluido. Além disso, sugeriram que o tempo de contato alcançado pela menor vazão não foi suficiente para atingir o equilíbrio de adsorção. Para todas as condições avaliadas, as curvas de ruptura apresentaram comportamento sigmoidal e assimétricas, bem como uma lenta saturação do leito. Segundo os autores, este comportamento é característico de processos de adsorção onde os fenômenos de difusão limitam a transferência de massa.

### 4.3.3 Tratamento dos dados de equilíbrio

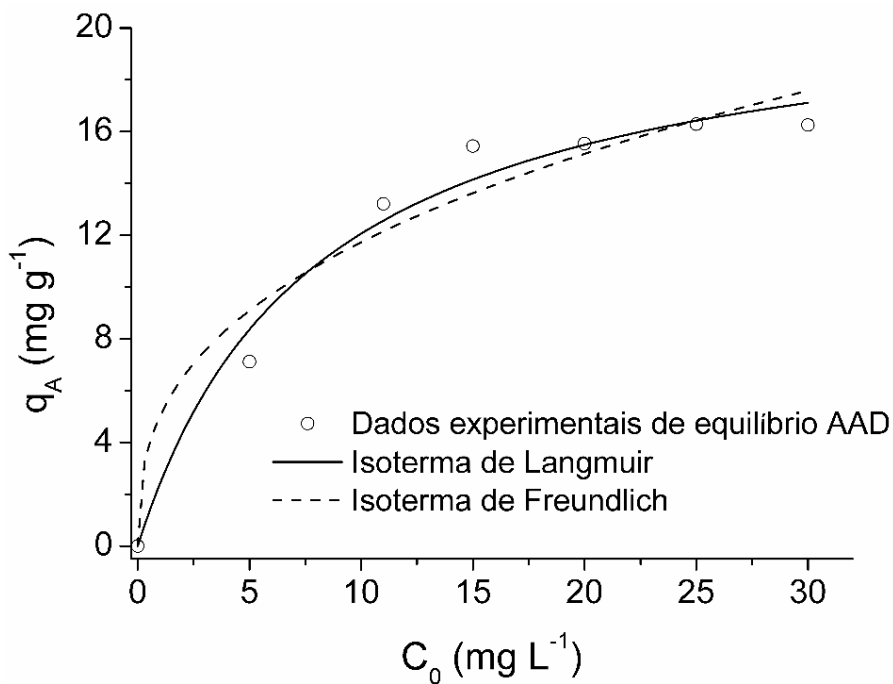
Os dados experimentais de equilíbrio de adsorção em coluna de leito fixo foram obtidos à temperatura de 30 °C e ajustados às isotermas de Langmuir e Freundlich, representadas pelas Equações 2.10 e 2.11, respectivamente. Os valores de concentração de equilíbrio na fase sólida ( $q_A$ ) foram obtidos por meio da Equação 2.3 e são apresentados na Tabela 4.7, juntamente com os dados utilizados de concentração de flúor na solução de alimentação da coluna ( $C_0$ ). Devido às diferenças nos valores das capacidades de adsorção alcançadas pelos 3 materiais e buscando uma melhor visualização, os dados experimentais de equilíbrio com os ajustes dos modelos de isoterma para o G-ZrCl<sub>4</sub>/CAV, a AAD e a RMA são apresentadas em gráficos separados nas Figuras 4.31, 4.32 e 4.33, respectivamente. Os parâmetros estimados para cada modelo de isoterma encontram-se na Tabela 4.8 e a seleção do modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais foi baseada na análise do coeficiente de determinação ( $r^2$ ).

**Tabela 4.7:** Dados experimentais utilizados para a construção das isotermas de adsorção do flúor pelos três materiais avaliados.

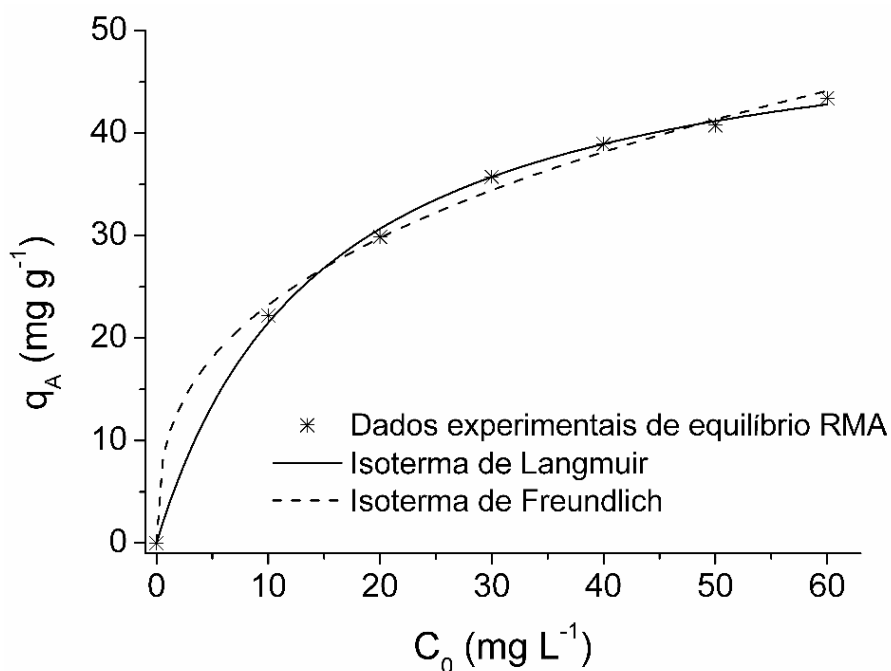
G-ZrCl <sub>4</sub> /CAV	$C_0$ (mg L <sup>-1</sup> )	10	20	30	40	50	60
	$q_A$ (mg g <sup>-1</sup> )	11,95	16,15	20,85	25,41	27,70	27,56
AAD	$C_0$ (mg L <sup>-1</sup> )	5	11	15	20	25	30
	$q_A$ (mg g <sup>-1</sup> )	7,12	13,21	15,44	15,54	16,29	16,25
RMA	$C_0$ (mg L <sup>-1</sup> )	10	20	30	40	50	60
	$q_A$ (mg g <sup>-1</sup> )	22,20	29,87	35,74	38,93	40,76	43,42



**Figura 4.31:** Isotermas de adsorção do flúor pelo compósito grafeno/ZrCl<sub>4</sub> suportado em carvão ativado (G-ZrCl<sub>4</sub>/CAV) em coluna de leito fixo: experimental e simuladas pelos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich.



**Figura 4.32:** Isoterma de adsorção do flúor pela alumina ativada defluorizadora (AAD) em coluna de leito fixo: experimental e simuladas pelos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich.



**Figura 4.33:** Isoterma de adsorção do flúor pela resina Dowex™ Marathon A (RMA) em coluna de leito fixo: experimental e simuladas pelos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich.

**Tabela 4.8:** Parâmetros estimados pelos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich no processo de adsorção de flúor pelos três materiais avaliados em coluna de leito fixo.

Modelo de isoterma	Parâmetros do modelo	G-ZrCl <sub>4</sub> /CAV	AAD	RMA
Langmuir (Equação 2.10)	$q_{máx}$ (mg g <sup>-1</sup> )	41,80	21,63	53,38
	$b_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	0,03	0,12	0,07
	$r^2$	0,9893	0,9772	0,9986
Freundlich (Equação 2.11)	$b_F$ (L mg <sup>-1</sup> )	3,93	5,03	10,18
	$n_F$	0,49	0,37	0,36
	$r^2$	0,9868	0,9465	0,9963

Verifica-se que ambas as isotermas representaram satisfatoriamente os dados experimentais de equilíbrio, com elevados coeficientes de determinação ( $r^2$ ). Ainda assim, para todos os materiais, o ajuste simulado pela isoterma de

Langmuir mostrou-se mais próximo dos dados obtidos experimentalmente. Este comportamento é o mesmo observado no estudo do equilíbrio em batelada, onde o modelo de isoterma de Langmuir também mostrou-se ser o mais adequado na descrição dos dados experimentais de equilíbrio. Assim, entende-se que as hipóteses nas quais este modelo é baseado podem ser aplicadas à adsorção de flúor pelos três materiais avaliados tanto em sistema batelada como em coluna de leito fixo. Sugere-se, portanto, que a adsorção do flúor pelos materiais avaliados ocorre em monocamada, as forças de interação entre as moléculas adsorvidas são desprezíveis, todas as moléculas são adsorvidas sobre um número fixo e definido de sítios idênticos (LANGMUIR, 1918).

Utilizando a Equação 2.15, obteve-se o valor do parâmetro  $R_L$ , que variou entre 0,21 e 0,40, o que indica forte afinidade do soluto pelos sítios dos materiais adsorventes, resultando em processos favoráveis à adsorção.

O estudo do equilíbrio da remoção de flúor em leito fixo também foi realizado por Tovar-Gómez et al. (2007), quando utilizaram carvão ativado comercial como adsorvente em uma coluna de adsorção. Os dados de equilíbrio experimentais foram simulados pelas isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips. Os autores verificaram que tanto o modelo de Langmuir como o de Sips apresentaram ajustes adequados ao processo. A capacidade máxima de adsorção do flúor pelo carvão ativado comercial na coluna foi igual a  $4,51 \text{ mg g}^{-1}$ .

Diante do exposto, observa-se que, em leito fixo, os três materiais apresentaram capacidades máximas de adsorção ( $q_{m\acute{a}x}$ ) consideravelmente superiores às obtidas no processo em batelada, confirmando que estes adsorventes possuem maior potencial para a remoção de flúor em processo contínuo do que descontínuo. Além disso, da mesma forma que o obtido no processo em batelada, as maiores capacidades de adsorção do flúor foram alcançados pela RMA, seguido do G-ZrCl<sub>4</sub>/CAV e, por último, a AAD.

Comparando, ainda, os três materiais avaliados neste trabalho com outros adsorventes apresentados na literatura, verifica-se que as capacidades de adsorção do G-ZrCl<sub>4</sub>/CAV, da RMA e da AAD na desfluoretação das águas tanto em leito fixo como em sistema batelada, é muito superior às dos



adsorventes listados nas Tabelas 2.4 e 2.5, que relacionam diferentes materiais avaliados na remoção de flúor nos dois tipos de sistema. Sendo assim, fica evidente o grande potencial de aplicação destes materiais no tratamento de águas contendo excesso de íons fluoreto.

## 5 CONCLUSÕES

Diante do exposto nesse trabalho, foi possível chegar a algumas conclusões de caráter geral e outras de caráter específico, apresentadas a seguir.

Um novo compósito de grafeno/ZrCl<sub>4</sub> foi sintetizado com sucesso utilizando-se o método de esfoliação do grafite em pó e bem suportado em carvão ativado de origem vegetal. Na etapa de caracterização do material sintetizado (G-ZrCl<sub>4</sub>/CAV), observou-se que as partículas de ZrCl<sub>4</sub> foram bem fixadas no grafeno e este, por sua vez, bem suportado na matriz carbonácea, mesmo após a preparação das amostras para análises, o que sugere uma forte interação e boa estabilidade mecânica entre eles. Por meio das técnicas avançadas de caracterização utilizadas neste trabalho, foi possível observar a estrutura do material, seus grupos funcionais e elementos químicos, o que levou a concluir que o material sintetizado é, de fato, grafeno e suas propriedades são favoráveis para utilização como adsorvente de íons fluoreto.

Os resultados dos testes de adsorção em batelada mostraram que, para todos os materiais avaliados, a adsorção de flúor é favorecida quando se trabalha com soluções em pH ácido e, dentre as condições de temperatura e velocidade de agitação avaliadas, os melhores resultados foram obtidos em 30 °C e 130 rpm, respectivamente.

Dentre os modelos ajustados na descrição da cinética de adsorção, o modelo de pseudoprimeira ordem foi considerado o mais indicado para o G-ZrCl<sub>4</sub>/CAV, enquanto o de segunda ordem representou melhor os dados experimentais da AAD e da RMA.

Em relação ao equilíbrio de adsorção em batelada, os dados experimentais do G-ZrCl<sub>4</sub>/CAV foram melhor representados pela isoterma de Langmuir. A capacidade máxima de adsorção obtida pela RMA em batelada foi muito superior aos outros dois materiais, com dos  $q_{m\acute{a}x}$  igual à 26,14 mg g<sup>-1</sup>, contra 3,90 mg g<sup>-1</sup> do G-ZrCl<sub>4</sub>/CAV e 1,57 mg g<sup>-1</sup> para a AAD.

Os parâmetros termodinâmicos indicaram que o processo de adsorção do flúor pelos três materiais estudados, acontece de forma espontânea, exotérmica e pode ser classificado como fisissorção.

No sistema de leito fixo, nas condições estudadas, as curvas de ruptura apresentaram comportamento sigmoidal. A maior altura útil e a maior capacidade de adsorção foram obtidas para as soluções com maiores concentrações de flúor, evidenciando que, quanto maior for o gradiente de concentração entre as fases sólida e líquida, maior será a força motriz à transferência de massa e, conseqüentemente, mais favorecido será o processo de adsorção. Para as duas maiores vazões, as curvas de ruptura mostraram-se mais inclinadas e conseqüentemente, apresentaram menor zona de transferência de massa. As vazões mais elevadas apresentaram, também, as maiores capacidades de adsorção.

Na adsorção em coluna, verificou-se que o ajuste simulado pela isoterma de Langmuir mostrou-se mais próximo dos dados obtidos experimentalmente para todos os materiais avaliados. A RMA, novamente, apresentou os melhores resultados de adsorção do flúor. Além disso, as capacidades máximas de adsorção alcançadas pelos três materiais em leito fixo foram consideravelmente superiores às obtidas no processo em batelada, confirmando que a adsorção do flúor por estes materiais é favorecida quando se trabalha em sistema contínuo.

De uma maneira geral, verificou-se que o compósito de grafeno funcionalizado com partículas de  $ZrCl_4$  e suportado em carvão ativado possui grande potencial de aplicação como adsorvente na desfluoretação das águas, podendo ser comparado a materiais encontrados comercialmente, como a resina Dowex<sup>TM</sup> Marathon A e, ainda, apresentando resultado superior a um material produzido originalmente para a remoção de flúor, como a alumina ativada defluorizadora. Desta forma, os três materiais avaliados podem ser utilizados com êxito na remoção seletiva de flúor em sistemas de tratamento de água, aumentando a qualidade da água fornecida à população.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABAS - Associação Brasileira de Águas Subterrâneas. (2013a). *Educação / Águas subterrâneas, o que são?* Disponível em <<http://www.abas.org/educacao.php>>. Acesso em 02 de janeiro de 2017.
- ABAS - Associação Brasileira de Águas Subterrâneas. (2013b). *A água que ninguém vê*. Disponível em <[http://www.abas.org/arquivos/unesciencia\\_052013.pdf](http://www.abas.org/arquivos/unesciencia_052013.pdf)>. Acesso em 16 de junho de 2013.
- ABDOLHOSSEINZADEH, S.; ASGHARZADEH H.; KIM, H. S. (2015). Fast and fully-scalable synthesis of reduced graphene oxide. *Scientific Reports*. 5: 10160.
- ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. (1997). *Physical Chemistry of Surfaces*. 6ª Ed. Wiley Interscience Publication, Nova Iorque, 784 p.
- AGRAWAL, R.; MARGANDAN, K.; SINGH, K.; ACHARYA, R.; SHARMA, S.; QANUNGO, K. (2013). Fabrication and testing of intermediate level Activated Alumina based defluoridation filters. *Tché Química*. 10(19): 65-80.
- AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A.C. (2002). Removal of heavy metals from wastewaters by aluminosilicate. *Química Nova*. 25(6B): 1145-1154.
- AHMAD, A. F.; MOIN, F. H. A.; MOHD, H. M. K.; RAHMAN, I. A.; MOHAMED, F.; HUA, C. C.; RAMLI, S.; RADIMAN, S. (2013). Graphene Colloidal Dispersion in Various Organic Solvents. *Malaysian Journal of Analytical Sciences*. 17(3): 475-480.
- AKSU, Z.; ISOGLU, I.A. (2005). Removal of copper (II) ions from aqueous solution by biosorption onto agricultural waste sugar beet pulp. *Process Biochemistry*. 40(9): 3031-3044.
- ALAGUMUTHU, G.; RAJAN, M. (2010). Kinetic and equilibrium studies on fluoride removal by zirconium (iv)-impregnated groundnut shell carbon. *Hemijaska Industrija*. 64(4): 295-304.

- ALLEN, M. J.; TUNG, V. C.; KANER, R. B. (2010). Honeycomb Carbon: A Review of Graphene. *Chemical Reviews*. 110(1): 132-145.
- ALVARINHO, S. B.; MARTINELLI, J. R. (2000). Utilização de alumina para a remoção de fluoretos em águas e efluentes. *Cerâmica*. 46(298): 104-117.
- AMOR, Z.; BARIOU, B.; MAMERI, N.; TAKY, M.; NICOLAS, S.; ELMIDAOU, A. (2001). Fluoride removal from brackish water by electro dialysis. *Desalination*. 133(3): 215-223.
- ANA - Agência Nacional De Águas (2007). *Panorama do enquadramento dos corpos dos corpos d'água. Panorama da qualidade das águas subterrâneas no Brasil*. Caderno de Recursos Hídricos. Superintendência de Planejamento de Recursos Hídricos. Vol. 5. Brasília/DF.
- ANA - Agência Nacional De Águas. (2010). *Atlas Brasil: abastecimento urbano de água: panorama nacional*. Superintendência de Planejamento de Recursos Hídricos. Vol. 1. Brasília/DF.
- ANSARI, M.; KAZEMIPOUR, M.; DEGHANI, M.; KAZEMIPOUR, M. (2011). The defluoridation for drinking water using multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Fluorine Chemistry*. 132(8): 516-520.
- APHA; AWWA; WEF. (2012). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association; American Water Works Association; Water Environment Federation. 22<sup>a</sup> Ed. Washington, DC.
- ARAHMAN, N.; MULYATI, S. LUBIS, M. R.; TAKAGI, R.; MATSUYAMA, H. (2016). Removal of fluoride from water based on applied current and membrane types in electro dialysis. *Journal of Fluorine Chemistry*. 191: 97-102
- ARAUJO, M. L. da S. de; FILHO, L. A. B. S. P.; LESCANO, L. S. de A. (2013). Águas subterrâneas à luz dos direitos fundamentais: limitação do consumo e preservação para o futuro das próximas gerações. *Revista Eletrônica do Curso de Direito – UFSM*. 8(1): 484-492.
- ARJI, S. (2001). *Hundreds of Children Poisoned by Tap Water*. Inter Press Service: News Agency. Disponível em <<http://www.ipsnews.net/2001/>

01/health-niger-hundreds-of-children-poisoned-by-tap-water/>. Acesso em 17 de julho de 2014.

- ATHAYDE, C. M.; ATHAYDE, G. B.; LICHT, O. A. B.; FILHO, E. F. da R. (2014). Índice Relativo de Risco, ferramenta de tomada de decisão em bacias hidrográficas destinadas ao abastecimento público. *Boletim Paranaense de Geociências*. 71(1): 21-36.
- ATKINS, P.; SHRIVER, D. (2010). *Inorganic Chemistry*. 5ª Ed. W. H. Freeman and Company. Nova Iorque.
- ATKINS, P., PAULA, J. (2004). *Físico-química*. 7ª Ed. Livros Técnicos e Científicos. Rio de Janeiro/RJ.
- AUROUX, A.; GERVASINI, A. (2003). Infrared spectroscopic study of the acidic character of modified alumina surfaces. *Adsorption Science & Technology*. 21(8): 721-737.
- AZBAR, N; TÜRKMAN, A. (2000). Defluoridation in drinking water. *Water Science and Technology*. 42(1-2): 403-407.
- BAI, Z.; LI, Y.; FAN, Z.; LI, X.; LI, P. (2014). Investigation and analysis of the development of intelligence levels and growth of children in areas suffering fluorine and arsenic toxicity from pollution from burning coal. *Chinese Journal of Endemiology*. 33(2): 160-163.
- BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. (1951). The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *Journal of the American Chemical Society*. Vol. 73(1): 373-380.
- BELL, F. G. (1998) *Environmental geology: principles and practice*. 544 p. Blackwell Science. Oxford.
- BELTRÁN-AGUILAR, E. D.; BARKER, L.; DYE, B. A. (2010). Prevalence and severity of dental fluorosis in the United States, 1999–2004. *National Center for Health Statistics Data Brief*. (53): 1-8.
- BESTEN, P. K. (1994). Dental fluorosis: its use as biomarker. *Advances in Dental Research*. 8(1): 105-110.

- BHATNAGAR, A.; KUMAR, E.; SILLANPÄÄ, M. (2011). Fluoride removal from water by adsorption - A review. *Chemical Engineering Journal*. 171(3), 811-840.
- BLACKWELL, J. A.; CARR, P. W. (1991). Study of the fluoride adsorption characteristics of porous microparticulate zirconium oxide. *Journal of Chromatography A*. 549: 43-57.
- BONACCORSO, A.; SCHÄFER, E.; CONDORELLI, G. G.; CANTATORE, G.; TRIPI, T. R. (2008). Chemical analysis of nickel-titanium rotary instruments with and without electropolishing after cleaning procedures with sodium hypochlorite. *Journal of Endodontics*. 34(11): 1391-1395.
- BRAGG, W. L. (1913). The structure of some crystals as indicated by their diffraction of X-rays. *Proceedings of the Royal Society A*. 89(610): 248-277.
- BRASIL. (1997). Ministério do Meio Ambiente. *Lei nº 9.433, de 8 de janeiro de 1997 - Política Nacional de Recursos Hídricos*. Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos. Brasília/DF.
- BRASIL. (2006). Ministério do Meio Ambiente. *Águas para o futuro: cenários para 2020 - Plano Nacional de Recursos Hídricos*. Secretaria de Recursos Hídricos. Vol. 2. Brasília/DF.
- BRASIL. (2007). Ministério do Meio Ambiente. *Águas Subterrâneas. Um recurso a ser conhecido e protegido*. Secretaria de Recursos Hídricos e Ambiente Urbano. Brasília/DF.
- BRASIL. (2009). Ministério do Meio Ambiente. *Programa Nacional de Águas Subterrâneas - Plano Nacional de Recursos Hídricos*. Secretaria de Recursos Hídricos e Ambiente Urbano. Brasília/DF.
- BRASIL. (2011). Ministério da Saúde. *Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011*. Biblioteca Virtual em Saúde. Disponível em <[http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914\\_12\\_12\\_2011.html](http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html)> Acesso em 15 de maio de 2015.
- BROWNE, D.; WHELTON, H.; O'MULLANE, D. (2005). Fluoride metabolism and fluorosis. *Journal of Dentistry*. 33(3): 177-186.

- BRUM, R. F.; MARINUCHI, R.; GOMES, J. M.; OSTROSKI, I. C.; ARROYO, P. A.; TAVARES, C. R. G.; BARROS, M. A. S. D. (2010). Equilibrium Studies of Mn(II), Pb(II) and Cr(III) in Bone Char. *Chemical Engineering Transactions*. 21: 721-726.
- BRUNAUER, S.; EMMET, P.H.; TELLER, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*. 60(2): 309-316.
- CALVET, R. (1989). Adsorption of organic chemicals in soils. *Environmental Health Perspectives*. 83: 145-177.
- CAMPOS, H. C. N. S. (1999). Modelación conceptual y matemática del Acuífero Guarani. *Acta Geológica Leopoldensia*. 4(23): 3-50.
- CANGUSSU, M. C. T.; NARVAI, P. C.; FERNANDEZ, R. C.; DJEHIZIAN, V. A. (2002). Dental fluorosis in Brazil: a critical review. *Cadernos de Saúde Pública*. 18(1) 7-15.
- CAO, W.; WANG, Z.; ZENG, Q.; SHEN, C. (2016). <sup>13</sup>C NMR and XPS characterization of anion adsorbent with quaternary ammonium groups prepared from rice straw, corn stalk and sugarcane bagasse. *Applied Surface Science*. 389: 404-410.
- CAPELLA, L. F.; CARCERERI, D. L.; PAIVA, S. M.; ROSSO, R. A.; PAIXÃO, R. F.; SALTORI, E. K. (1989). Ocorrência de fluorose dentária endêmica. *Revista Gaúcha de Odontologia*. 37(5): 371-375.
- CARNEIRO, C. D. R.; CAMPOS, H. C. N. S.; MENDONÇA; J. L. G. (2008). Rios Subterrâneos: mitos ou realidade? *Ciência Hoje*. 43(253), 8-25.
- CASTEL, C.; SCHWEIZER, M.; SIMONNOT, M. O.; SARDIN, M. (2000). Selective removal of fluoride ions by two-way ion exchange cyclic process. *Chemical Engineering Science*. 55(17): 3341-3352.
- CASTILHO, L. S.; FERREIRA, E. F.; VELÁSQUEZ, L. N.; FANTINEL, L. M.; PERINI, E. (2010). Beliefs and attitudes about endemic dental fluorosis among adolescents in rural Brazil. *Revista de Saúde Pública*. 44(2): 261-266.



- CASTRO NETO A. H.; GUINEA F.; PERES, N. M. R.; NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K. (2009). The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*. 81: 109.
- CATANI, D. B.; HUGO, F. N.; CYPRIANO, S.; SOUSA, M. L.; CURY, J. A. (2007). Relationship between fluoride levels in the public water supply and dental fluorosis. *Revista de Saúde Pública*. 41(5): 732-739.
- CDC- Centers for Disease Control and Prevention (2005). Surveillance for dental caries, dental sealants, tooth retention, edentulism, and enamel fluorosis - United States, 1988-1994 and 1999-2002. *Morbidity and Mortality Weekly Report*. 54(3): 1-43.
- CDC- Centers for Disease Control and Prevention (1999). Achievements in public health, 1900-1999: fluoridation of drinking water to prevent dental caries. *Morbidity and Mortality Weekly Report*. 48(41): 933-940.
- CELTA BRASIL LTDA. (2014). *Ficha Técnica: Alumina Ativada Defluorizadora JZ-F1*. Cotia/SP.
- CHAI, L.; WANG, Y.; ZHAO, N.; YANG, W.; YOU, X. (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 Research*. 47(12): 4040-4049.
- CHAKRABORTTY, S.; ROY, M.; PAL, P. (2013). Removal of fluoride from contaminated groundwater by cross flow nanofiltration: Transport modeling and economic evaluation. *Desalination*. 313: 115-124.
- CHANDA, D.; HNÁT, J.; DOBROTA, A. S.; PAŠTI, I. A.; PAIDAR, M.; BOUZEK, B. (2015). The effect of surface modification by reduced graphene oxide on the electrocatalytic activity of nickel towards the hydrogen evolution reaction. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 17(40): 26864-26874.
- CHANDRA, V.; PARK, J.; CHUN, Y.; LEE, J. W.; HWANG, I.-C.; KIM, K. S. (2010). Water-dispersible magnetite-reduced graphene oxide composites for arsenic removal. *ACS Nano*. 4(7), 3979-3986.
- CHAUHAN, V. S.; DWIVEDI, P. K.; IYENGAR, L. (2007). Investigations on activated alumina based domestic defluoridation units. *Journal of Hazardous Materials*. 139(1): 103-107.

- CHEN, Z. R. (2012). Hydrofluoric acid injury analysis on the health of workers. *World Health Digest Medical Periodical*. 9(37): 57-59.
- CHEN, N., ZHANG, Z.; FENG, C.; LI, M.; CHEN, R.; SUGIURA, N. (2011). Investigations on the batch and fixed-bed column performance of fluoride adsorption by Kanuma mud. *Desalination*. 268(1-3): 76-82.
- CHEN, J. P.; WU, S. (2004). Acid/Base-Treated Activated Carbons: Characterization of Functional Groups and Metal Adsorptive Properties. *Langmuir*. 20(6): 2233-2242.
- CHENG, K. K.; CHALMERS, I.; SHELDON, T. A. (2007). Adding fluoride to water supplies. *British Medical Journal*. 335(7622): 699-702.
- CLAR, C.; SCIAN, A. N.; AGLIETTI, E. F. (2003). Synthesis and characterization of aluminum carboxylate gels. *Thermochimica Acta*. 407(1-2): 33-40.
- COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. (2006). *Fundamentos de cromatografia*. Ed. Unicamp. Campinas, SP.
- CONCEIÇÃO, V. M. da; BASSETTI, F. de J.; BERGAMASCO, R. (2013a). Desfluoretação de águas subterrâneas a partir da coagulação/floculação com coagulante natural de semente de Moringa Oleifera Lam. *Revista Exacta*. 6(2): 121-129.
- CONCEIÇÃO, V.; FREIRE, F. B.; CARVALHO, K. Q. (2013b). Treatment of textile effluent containing indigo blue dye by a UASB reactor coupled with pottery clay adsorption. *Acta Scientiarum Technology*. 35(1): 53-58.
- CONNETT, M. (2012). *Tooth decay trends in fluoridated vs. unfluoridated countries*. Fluoride Action Network. Disponível em <<http://fluoridealert.org/studies/caries01/>>. Acesso em 01 de março de 2013.
- CORTES, D. F.; ELLWOOD, R. P.; O'MULLANE, D. M.; BASTOS, J. R. (1996). Drinking water fluoride levels, dental fluorosis and caries experience in Brazil. *Journal of Public Health Dentistry*. 56(4): 226-228.
- COSTA, A. B.; SOARES, J.; LOBO, E. A.; KIRST, A.; KUNRATH, I. G.; CORD, D. D. (2008). Avaliação da qualidade da água tratada por sistemas de

filtração utilizando carvão ativado de osso. *UNOPAR Científica Ciências Exatas e Tecnológicas*. 7(1): 5-12.

CUI, H.; QIAN, Y.; AN, H.; SUN, C.; ZHAI, J.; LI, Q. (2012). Electrochemical removal of fluoride from water by PAOA modified carbon felt electrodes in a continuous flow reactor. *Water Research*4: 3943-3950.

CUI, R.; DING, Z.; CUI, L.; YANGR, U.; XI, Y.; CHENG, X.; REN, L.; DUAN, L.; HOU, J.; BA, Y. (2013). Influences of fluoride exposure in drinking water on serum androgen binding protein and testosterone of adult males. *Journal of Zhengzhou University (Medical Sciences)*. 48(6): 750-753.

D'ALESSANDRO, W.; BELLOMO S.; PARELLO, F. (2012). Fluorine adsorption by volcanic soils at Mt. Etna, Italy. *Applied Geochemistry*. 27(6): 1179-1188.

DABROWSKI, A. (2001). Adsorption: from theory to practice. *Advances in colloid and interface science*. 93(1-3): 135-224.

DAIFULLAH, A. A. M.; YAKOUT, S. M.; ELREEFY, S. A. (2007). Adsorption of fluoride in aqueous solutions using KMnO<sub>4</sub>-modified activated carbon derived from steam pyrolysis of rice straw. *Journal of Hazardous Material*. 147(1): 633-643.

DARDENNE, M. A.; RONCHI, L. H.; BASTOSNETO, A. C.; TOURAY, J. C. (1997). Geologia da fluorita. Em: SCHOBENHAUS, C.; QUEIROZ, E. T. de; COELHO, C. E. S. *Principais Depósitos Minerais do Brasil*. Departamento Nacional da Produção Mineral; Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais. 4(B): 479-506.

DAVILA-RODRIGUEZ, J. L.; ESCOBAR-BARRIOS, V. A.; RANGEL-MENDEZ, J. R. (2012). Removal of fluoride from drinking water by a chitin-based biocomposite in fixed-bed columns. *Journal of Fluorine Chemistry*. 140: 99-103.

DEAN, H. T. (1942). *The investigation of physiological effects by the epidemiological method*. In: Fluorine and dental health. American Association for the Advancement of Science. 19: 23-31.

- DEAN, H. T. (1945). *On the epidemiology of fluorine and dental caries*. In: *Fluoride in dental public health*. New York Institute of Clinical Oral Pathology, p. 19-30.
- DEDAVID, B. A.; GOMES C. I.; MACHADO, G. (2007). *Microscopia eletrônica de varredura microscopia eletrônica de varredura: Aplicações e preparação de amostras. Aplicações e preparação de amostras Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores*. Centro de Microscopia e Microanálises do IDÉIAPUCRS. EdiPUCRS. Porto Alegre/RS.
- DENG, S.; LIU, H.; ZHOU, W.; HUANG, J.; YU, G. (2011). Mn–Ce oxide as a high-capacity adsorbent for fluoride removal from water. *Journal of Hazardous Materials*. 186(2-3): 1360-1366.
- DHANASEKARAN, P.; SATYA SAI, P. M.; ANANDBABU, C.; RAJAN, K. K. (2016). Defluoridation of water by chemical impregnated *Artocarpus hirsutus* sawdust. *Water Science and Technology: Water Supply*. 16(5): 1297-1312.
- DÍAZ-BARRIGA, F.; NAVARRO-QUEZADA, A.; GRIJALVA, M. I.; GRIMALDO, M.; LOYOLA-RODRIGUEZ, J. P.; ORTZ, M. D. (1997). Endemic fluorosis in Mexico. *Fluoride*. 30(4): 233–239.
- DJOMGOUE, P.; NJOPWOUO, D. (2013). FT-IR Spectroscopy Applied for Surface Clays Characterization. *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*. 3(4): 275-282.
- DONGRE, R.; GHUGAL, D. N.; MESHARAM, J. S.; RAMTEKE, D. S. (2012). Fluoride removal from water by zirconium (IV) doped chitosan bio-composite. *African Journal of Environmental Science and Technology*. 6(2): 130-141.
- DOU, X.; ZHANG, Y.; WANG, H.; WANG, T.; WANG, Y. (2011). Performance of granular zirconium-iron oxide in the removal of fluoride from drinking water. *Water Research*. 45(12): 3571-3578.
- DROSTE, R. L. (1987). *Fluoridation in Canada as of December 31, 1986*. Health and Welfare Canada. Ottawa, Ontario.

- DU, L.; WAN, C.; CAO, X.; LIU, J. (2008). The effect of fluorine on the developing human brain. *Fluoride*. 41(4): 327-330.
- DUAN, Q.; CHEN, X.; WANG, X.; JIAO, J.; HU, J.; GUAN, Z.; YU, Y.; RUAN, S.; MAO, H.; ZHAO, Y. (2012). Ossification of ligament and tendon attached around the elbow joint in diagnosis of skeletal fluorosis. *Journal of Practical Radiology*. 28(11): 1738-1740.
- DUBININ, M. M.; RADUSHKEVICH, L. W. (1947). *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, URSS*. Vol. 55, p. 327.
- DURMAZ, F.; KARA, H.; CENGELÖGLU, Y.; ERSOZ, M. (2005). Fluoride removal by Donnan dialysis with anion exchange membranes. *Desalination*. 177(1-3): 51-57.
- EDA, G.; FANCHINI, G.; CHHOWALLA, M. (2008). Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material. *Nature Nanotech*. 3: 270–274.
- EIGLER, S.; HIRSCH, A. (2014). Chemistry with graphene and graphene oxide— challenges for synthetic chemists. *Angewandte Chemie International Edition*. 53(30): 7720-7738.
- EL-GOHARY, F.; TAWFIK, A.; MAHMOUD, U. (2010). Comparative study between chemical coagulation/precipitation (C/P) versus coagulation/dissolved air flotation (D/DAF) for pre-treatment of personal care products (PCPs) wastewater. *Desalination*. 252: 106-112.
- EL-KADY, M. F.; STRONG, V.; DUBIN, S.; KANER, R. B. (2012). Laser Scribing of High-Performance and Flexible Graphene-Based Electrochemical Capacitors. *Science*. 335(6074): 1326-1330.
- EMAMJOMEH, M.; SIVAKUMAR, M. (2009). Fluoride removal by a continuous flow electrocoagulation reactor. *Journal of Environmental Management*. 90(2): 1204-1212.
- FAGIN, D. (2008). Second thoughts about Fluoride. New research indicates that a cavity-fighting treatment could be risky if overused. *Scientific American*. 298: 74-81.

- FEJERSKOV, O.; BAELUM, V.; MANJI, F.; MOLLER, I. J. (1994). *Fluorose dentária: um manual para profissionais de saúde*. Santos. São Paulo/SP.
- FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. (2000). Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B*. 61(20): 14095.
- FERRARI, A. C. (2007). Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications*. 143(1-2): 47-57.
- FERRARI, A. C.; BASKO, D. M. (2013). Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature Nanotechnology*. 8: 235-246.
- FERREIRA, R.; BENEDET, H. D. (1999). Comparação de métodos para determinação de flúor. *Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos*. 17(1): 53-58.
- FGV - FUNDAÇÃO GETÚLIO VARGAS. (1998). *Plano Nacional de Recursos Hídricos*. Brasília/DF.
- FINAR, I. L. (1985). *Organic Chemistry: The Fundamental Principles*, 6ª Ed. England: ELBS/Longman.
- FOGLER, H. S. *Elements of Chemical Reaction Engineering*. 3ª Ed. Prentice Hall, 1999.
- FOUST, A. S.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B. (1982). *Princípios das Operações Unitárias*. 2ª Ed. Guanabara Dois. Rio de Janeiro/RJ.
- FRAZÃO, P.; PERES, M. A.; CURY, J. A. (2011). Drinking water quality and fluoride concentration. *Revista de Saúde Pública*. 45(5): 964-973.
- FREUNDLICH, H. (1909). The theory of adsorption. *Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide*. 3: 212-220.
- FU, C.; ZHAO, G.; ZHANG, H.; LI, S. (2013). Evaluation and Characterization of Reduced Graphene Oxide Nanosheets as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *International Journal of Electrochemical Science*. 8(5): 6269-6280.

- GANGULY, A.; SHARMA, S.; PAPAKONSTANTINO, P.; HAMILTON, J. (2011). Probing the Thermal Deoxygenation of Graphene Oxide Using High-Resolution In Situ X-ray-Based Spectroscopies. *The Journal of Physical Chemistry C*. 115(34): 17009-17019.
- GANVIR, V.; DAS, K. (2011). Removal of fluoride from drinking water using aluminum hydroxide coated ricehusk ash. *Journal of Hazardous Materials*. 185(2-3): 1287-1294.
- GAO, H.; HU, G. (2016). Graphene production via supercritical fluids. *RSC Advances*. 6(12): 10132-10143.
- GE, X.; JIANG, Y.; TANG, G.; ZHANG, M.; ZHAO, Y. (2006). Investigations on the occurrence of osteoarthritis in middle-aged and elderly persons in fluorosis-afflicted regions of Gaomi City with high fluoride concentration in drinking water. *Preventive Medicine Tribune*. 12(1): 57-58.
- GEANKOPLIS, C. J. (1993). *Transport process and unit operations*. Prentice Hall International, 3<sup>a</sup> Ed. Nova Jersey.
- GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. (2007). The rise of graphene. *Nature Materials*. 6: 183-191.
- GEIM, A. K. (2009). Graphene: status and prospects. *Science*. 324(5934): 1530-1534.
- GHORAI, S.; PANT, K. K. (2005). Equilibrium, kinetics and breakthrough studies for adsorption of fluoride on activated alumina. *Separation and Purification Technology*. 42(3): 265-271.
- GHOSH, A.; CHAKRABARTI, S.; BISWAS, K.; GHOSH, U. C. (2014). Agglomerated nanoparticles of hydrous Ce(IV) + Zr(IV) mixed oxide: Preparation, characterization and physicochemical aspects on fluoride adsorption. *Applied Surface Science*. 307: 665-676.
- GIRALDI, A. (2013). *A água que ninguém vê*. Unesp Ciência. 41<sup>o</sup> Ed, p. 18-25.
- GÖK, O.; ÖZCAN, A. S.; ÖZCAN, A. (2010). Adsorption behavior of a textile dye of Reactive Blue 19 from aqueous solutions onto modified bentonite. *Applied Surface Science*. 256(17): 5439-5443.

- GOLDSTEIN, J. I.; NEWBURY, D. E.; ECHLIN, P.; JOY, D. C.; LYMAN, C. E.; ROMIG, A. D.; FIORI, C. E.; LIFSHIN, E. (1992). *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. 3ª Ed.. Plenum, Nova Iorque.
- GOMIDE, R. (1988). *Operações Unitárias: operações de transferência de massa*. Vol. 4. Edição do autor. São Paulo/SP.
- GONG, L.; KINLOCH, I. A.; YOUNG, R. J.; RIAZ, I.; JALIL, R.; NOVOSELOV, K. S. (2010). Interfacial stress transfer in a graphene monolayer nanocomposite. *Advanced Materials*. 22(24): 2694-2697.
- GOVERNO DO PARANÁ (2001). *Projeto riquezas naturais. Avaliação do potencial mineral e consultoria técnica no município de Marechal Cândido Rondon*. Secretaria de Estado da Indústria, do Comércio e do Turismo Minerais do Paraná S. A. – Mineropar. Relatório final. Curitiba/PR.
- GRANDJEAN, P.; OLSEN, J. (2004). Extended follow-up of cancer incidence in fluoride-exposed workers. *Journal of the National Cancer Institute*. 96(1): 802-803.
- GRANDJEAN, P.; OLSEN, J. H.; JENSEN, O. M.; JUEL, K. (1992). Cancer incidence and mortality in workers exposed to fluoride. *Journal of the National Cancer Institute*. 84(24): 1903-1909.
- GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. (1984). *Chemistry of the Elements*. 2ª Ed. Editora Butterworth-Heinemann, Toronto.
- GU, W.; ZHANG, W.; LI, X.; ZHU, H.; WEI, J.; LI, Z.; SHU, Q.; WANG, C.; WANG, K.; SHEN, W.; KANG, F.; WU, D. (2009). Graphene sheets from worm-like exfoliated graphite. *Journal of Materials Chemistry*. 19: 3367-3369.
- GUERRA, D. L.; AIROLDI, C.; LEMOS, V. P.; ANGÉLICA, R. S.; VIANA, R. R. (2007). Application of al-pilc in the adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{CO}^{2+}$  using adsorption physico-chemical models. *Eclética Química*. 32(3): 51-60.
- GHOSH, D.; SINHA, M. K.; PURKAIT, M. K. (2013). A comparative analysis of low-cost ceramic membrane preparation for effective fluoride removal using hybrid technique. *Desalination*. 327, 2-13.



- GONG, W.-X.; QU, J.-H.; LIU, R.-P.; LAN, H.-C. (2012). Effect of aluminum fluoride complexation on fluoride removal by coagulation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 395: 88-93.
- GUO, Q.; TIAN, J. (2013). Removal of fluoride and arsenate from aqueous solution by hydrocalumite via precipitation and anion exchange. *Chemical Engineering Journal*. 231: 121–131.
- GUPTA, S. K.; DESHPANDE, R.D. (1998). *Depleting Groundwater levels and increasing fluoride concentration in villages of Mehsana District, Gujarat, India: cost to economy and health*. Disponível em: <<http://www.globenet.org/preceup/pages/ang/chapitre/capitali/cas/indmehs.htm>>. Acesso em 01 de março de 2014.
- GUPTA, S. C. (1999). *Occurrence and management of high fluoride ground waters in Rajasthan*. In: Proceedings of the National Seminar Fluoride Contamination, Fluorosis and Defluoridation Techniques, Udaipur. p. 6-9.
- GUPTA, V. K.; SUHAS. (2009). Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *Journal of Environmental Management*. 90(8): 2313-2342.
- GUZMÁN, A.; NAVA, J. L.; COREÑO, O.; RODRÍGUEZ, I.; GUTIÉRREZ, S. (2016). Arsenic and fluoride removal from groundwater by electrocoagulation using a continuous filter-press reactor. *Chemosphere*. 144: 2113-2120.
- HANUMANTHARAO, Y.; KISHORE, M.; RAVINDHRANATH, K. (2011). Preparation and development of adsorbent carbon from *Acacia farnesiana* for defluoridation. *International Journal of Plant, Animal and Environmental Sciences*. 1(10): 209-223.
- HAMILTON, C. E.; BARRON, A. R. *Graphene*. Disponível em: <[http://cnx.org/content/m29187/1.3/content\\_info](http://cnx.org/content/m29187/1.3/content_info)>. Acesso em 10 out. 2010.
- HARDISSON, A.; RODRIGUEZ, M. I.; BURGOS, A.; FLORES, L. D.; GUTIERREZ, R.; VARELA, H. (2001). Fluoride levels in publically supplied

- and bottled drinking waters in the island of Tenerife, Spain. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 67(2): 163-170.
- HE, H.; CHENG, Z.; LIU, W. (2008). Effects of fluorine on the human fetus. *Fluoride*. 41(4): 321-326.
- HERNANDEZ, Y.; NICOLOSI, V.; LOTYA, M.; BLIGHE, F. M.; SUN, Z.; DE, S.; MCGOVERN, I. T.; HOLLAND, B.; BYRNE, M.; GUN'KO, Y. K.; BOLAND, J. J.; NIRAJ, P.; DUESBERG, G.; KRISHNAMURTHY, S.; GOODHUE, R.; HUTCHISON, J.; SCARDACI, V.; FERRARI, A. C.; COLEMAN, J. N. (2008). High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nature Nanotechnology*. 3: 563-568.
- HO, Y. S.; MCKAY, G. (1998). A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Process Safety and Environmental Protection*. 76(4): 332-340.
- HUANG, C. (2013). X-ray changes in the forearm and crus of residents of areas in Jilin Province with varying drinking water fluoride concentrations. *Chinese Journal of Endemiology*. 32(2): 208-212.
- HUANG, H.; LIU, J.; ZHANG, P.; ZHANG, D.; GAO, F. (2017). Investigation on the simultaneous removal of fluoride, ammonia nitrogen and phosphate from semiconductor wastewater using chemical precipitation. *Chemical Engineering Journal*. 307: 696-706.
- HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. (1958). Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*. 80(6): 1339.
- HURTADO, R.; GARDEA-TORRESDEY, J. (2004). Environmental evaluation of fluoride in drinking water at "Los Altos de Jalisco", in the central Mexico region. *Journal of Toxicology and Environmental Health*. 67(20-22): 1741-1753.
- HUSSAIN, F.; HOJJATI, M.; OKAMOTO, M.; GORGA, R.E. (2006). Review article: polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: an overview. *Journal of Composite Materials*. 40(17): 1511-1575.
- IJIMA, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*. 354: 56-58.

- IOANNIDOU, O; ZABANIOTOU A. (2007). Agricultural residues as precursors for activated carbon production - A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 11(9): 1966-2005.
- IONESCU, A.; ALLOUCHE, A.; AYCARD, J.-P.; RAJZMANN, M.; HUTSCHKA, F. (2002). Study of  $\gamma$ -Alumina Surface Reactivity: Adsorption of Water and Hydrogen Sulfide on Octahedral Aluminum Sites. *Journal of Physical Chemistry B*. 106(36): 9359-9366.
- ISMAIL, A. I.; MESSER, J. G. (1996). The risk of fluorosis in students exposed to a higher than optimal concentration of fluoride in well water. *Journal of Public Health Dentistry*. 56(1): 22-27.
- IUPAC – International union of pure and applied chemistry. (1976). Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units – appendix II. *Pure and Applied Chemistry*. 46: 71-90.
- IUPAC – International union of pure and applied chemistry. (1994). Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds. *Pure and Applied Chemistry*. 66(9): 1893-1901.
- JADHAV, S. V.; MARATHE, K. V.; RATHOD, V. K. (2016). A pilot scale concurrent removal of fluoride, arsenic, sulfate and nitrate by using nanofiltration: Competing ion interaction and modelling approach. *Journal of Water Process Engineering*. 13: 153-167.
- JANA, S.; BISWAS, P. K. (1997). Chemical behaviour of zirconium oxychloride octahydrate and acetic acid in precursor solution for zirconia film formation on glass. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 9(3): 227-237.
- JENKINS, R; SNYDER, R. (2012). *Introduction to X-ray powder diffractometry*, John Wiley & Sons, Vol. 138.
- JI, F.; XU, H.; ZHANG, Y.; ZHANG, J.; LIU, W.; SHAO, H.; JIANG, P.; YAO, H.; XUE, Q.; LIU, K. (2004). Study on the Cardiovascular System Damage in Skeletal Fluorosis Patients. *Chinese Journal of Control of Endemic Diseases*. 19(6): 321-326.

- JOSHI, S.; ADHIKARI, M; PRADHANANGA, R. R. (2012). Adsorption of Fluoride Ion onto Zirconyl–Impregnated Activated Carbon Prepared from Lapsi Seed Stone. *Journal of Nepal Chemical Society*. 30: 13-23.
- KACZMARSKI, K.; MAZZOTTI M.; SLORTI G.; MORBIDELLI M. (1997). Modeling fixed – bed adsorption columns through orthogonal collocations on moving finite elements. *Computers Chemical Engineering*. 21(6): 641-660.
- KAGNE, S.; JAGTAP, S.; DHAWADE, P.; KAMBLE, S.P.; DEVOTTA, S.; RAYALU, S. S. (2008). Hydrated cement: a promising adsorbent for the removal of Fluoride from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*. 154(1-3): 88-95.
- KHATIBIKAMAL, V.; TORABIAN, A.; JANPOOR, F.; HOSHYARIPOUR, G. (2010). Fluoride removal from industrial wastewater using electrocoagulation and its adsorption kinetics. *Journal of Hazardous Materials*. 179: 276-280.
- KAMBLE, S. P.; DESHPANDE, G.; BARVE, P. P.; RAYALU, S.; LABHSETWAR, N. K.; MALYSHEW, A.; KULKARNI, B. D. (2010). Adsorption of fluoride from aqueous solution by alumina of alkoxide nature: Batch and continuous operation. *Desalination*. 264(1-2): 15-23.
- KANRAR, S.; DEBNATH, S.; DE, P.; PARASHAR, K.; PILLAY, K.; SASIKUMAR, P.; GHOSH, U. C. (2016). Preparation, characterization and evaluation of fluoride adsorption efficiency from water of iron-aluminium oxide-graphene oxide composite material. *Chemical Engineering Journal*. 306: 269-279.
- KATSNELSON M. I. (2007). Graphene: carbon in two dimensions. *Materials Today*. 10(1-2): 20-27.
- KATSNELSON, M. I.; NOVOSELOV, K. S. (2007). Graphene: New bridge between condensed matter physics and quantum electrodynamics. *Solid State Communications*. 143(1-2): 3-13.
- KESTENBACH, H.; BOTTA FILHO, W. J. (1989). *Microscopia Eletrônica: Transmissão e Varredura*. Associação Brasileira de Metais. São Paulo/SP.

- KIM, K. S.; ZHAO, Y.; JANG, H.; LEE, S. Y.; KIM, J. M.; KIM, K. S.; AHN, J. H.; KIM, P.; CHOI, J. Y.; HONG, B. H. (2009). Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature*. 457: 706-710.
- KIM, H.; ABDALA, A. A.; MACOSKO, C. W. (2010). Graphene/polymer nanocomposites. *Macromolecules*. 43(16) : 6515-6530.
- KING, P.; RAKESH, N.; BEENALAHARI, S.; KUMAR, Y. P.; PRASAD, V. S. R. K. (2007). Removal of lead from aqueous solution using *Syzygium cumini* L.: equilibrium and kinetic studies. *Journal of Hazardous Materials*, 142(1-2): 340-347.
- KROTO, H. W. ; HEATH, J. R. ; O'BRIEN, S. C. ; CURL, R. F. ; SMALLEY, R. E. (1985). C<sub>60</sub> - Buckminsterfullerene. *Nature*. 318: 162-163.
- KUMAR, E.; BHATNAGAR, A.; KUMAR, U.; SILLAN PÄÄ, M. (2010). Defluoridation from aqueous solutions by nanoalumina: Characterization and sorption studies. *Journal of Hazardous Materials*. 186(2-3): 1042-1049.
- KUMAR, A. S. K.; JIANG, S.-J.; TSENG, W.-L. (2016). Facile synthesis and characterization of thiol-functionalized graphene oxide as effective adsorbent for Hg(II). *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 4(2): 2052-2065.
- LAGERGREN, S. (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*. 24(4): 1-39.
- LANGMUIR, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*. 40(9): 1361-1402.
- LEE, J. D. (1999). *Química inorgânica não tão concisa*. 5ª Ed. Edgard Blücher Ltda. 544 p.
- LEI, L.; GENGHUI, L.; YONGFENG, L.; JINSEN, G.; CHUNMING, X. (2015). Preparation of graphene from graphite by supercritical CO<sub>2</sub> exfoliation assisted with fluid shear. *Chinese Science Bulletin*. 60(26) : 2561-2566.

- LI, Y.; ZHANG, P.; DU, Q.; PENG, X.; LIU, T.; WANG, Z.; XIA, Y.; ZHANG, W.; WANG, K.; ZHU, H.; WU, D. (2011). Adsorption of fluoride from aqueous solution by graphene. *Journal of Colloid and Interface Science*. 363(1): 348-54.
- LI, M.; WANG, J.; JIAO, C.; WANG, C.; WU, Q.; WANG, Z. (2016). Graphene oxide framework: an adsorbent for solid phase extraction of phenylurea herbicides from water and celery samples. *Journal of Chromatography A*. 1469: 17-24.
- LIAO, W.; GUAN, Z.; LIU, Y.; XU, S.; WU, C.; LI, Y.; XIAO, Y.; DENG, J.; OUYANG, K.; ZHOU, C.; XIE, M.; YU, Y.; SHAN, K. (2013). Observations on electrocardiograms in a population living in a region with coal-burning-borne endemic fluorosis after comprehensive controls. *Chinese Journal of Endemiology*. 32(4): 424-426.
- LICHT, O. A. B. (2002). A geoquímica multielementar na gestão ambiental. Identificação e caracterização de províncias geoquímicas naturais, alterações antrópicas da paisagem, áreas favoráveis à prospecção mineral e regiões de risco para a saúde no estado do Paraná, Brasil. *Boletim Paranaense de Geociências*. (51): 91-114.
- LICHT, O. A. B. (2005). *Geoquímica multielementar de superfície na delimitação de riscos e impactos ambientais, estado do Paraná, Brasil. Geoquímica Médica no Brasil: efeitos dos materiais e fatores geológicos na saúde humana, animal e meio ambiente*. I Workshop Internacional de Geologia Médica. Rio de Janeiro/RJ.
- LIRA, R. de A. (2008). *Equilíbrio de adsorção de Glicomacropéptido (gmp) em resina aniônica e análise termodinâmica*. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia.
- LIU, J.; FU, Z.; LI, W. R.; SHI, Y. L. (2003). Clinical and imaging study of fluoride-poisoning arthropathy. *Foreign Medical Sciences*. 24(2): 94-96.
- LOBO, E. A.; COSTA, A. B. (1998). Análise descritiva da concentração de íons fluoreto em poços artesianos da região do Vale do Rio Pardo e Rio Taquari, RS, Brasil. *Revista Tecnológica*. 2(2): 29-35.

- LU, A.-H.; SALABAS, E. L.; SCHÜTH, F. (2007). Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application. *Angewandte Chemie International Edition*. 46(8): 1222-1244.
- MacKENZIE, K. J. D.; TEMUJJIN, J.; SMITH, M. E.; ANGERER, P.; KAMESHIMA, Y. (2000). Effect of mechanochemical activation on the thermal reactions of boehmite ( $\gamma$ -AlOOH) and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Thermochimica Acta*. 359(1): 87-94.
- MALAISAMY, R.; TALLA-NWAFO, A.; JONES, K. L. (2011). Polyelectrolyte modification of nanofiltration membrane for selective removal of monovalent anions. *Separation and Purification Technology*. 77: 367-374.
- MALAKOOTIAN, M.; FATEHIZADEH, A.; YOUSEFI, N.; AHMADIAN, M.; MOOSAZADEH, M. (2011). Fluoride removal using Regenerated Spent Bleaching Earth (RSBE) from groundwater: Case study on Kuhbonan water. *Desalination*. 277(1-3): 244-249.
- MALARD, L. M.; PIMENTA, M. A.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. (2009). Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports*. 473(5-6): 51-87.
- MALESEVIC, A.; VITCHEV, R.; SCHOUTEDEN, K.; VOLODIN, A.; ZHANG, L.; TENDELOO, G. V.; VANHULSEL, A.; HAESSENDONCK, C. V. (2008). Synthesis of few-layer graphene via microwave plasma-enhanced chemical vapour deposition. *Nanotechnology*. 19(30): 305604.
- MALIYEKKAL, S. M.; SHARMA, A. K.; PHILIP L. (2006). Manganese-oxide-coated alumina: A promising sorbent for defluoridation of water. *Water Research*. 40(19): 3497-3506.
- MANGLA, B. (1991). India's dentists squeeze fluoride warnings off tubes. *New Scientist*. 131(1786): 16.
- MANGWANDI, C.; SUHAIMI, S. N. A.; LIU, J. T.; DHENGE, R. M.; ALBADARIN, A. B. (2016). Design, production and characterisation of granular adsorbent material for arsenic removal from contaminated wastewater. *Chemical Engineering Research and Design*. 110: 70-81.

- MARIAPPAN, R.; VAIRAMUTHU, R.; GANAPATHY, A. (2015). Use of chemically activated cotton nut shell carbon for the removal of fluoride contaminated drinking water: Kinetics evaluation. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 23(4): 710-721.
- MARIN, P. (2013). *Remoção do corante Azul Reativo 5G em coluna de leito fixo empacotada com adsorvente comercial Dowex™ Optipore™ SD-2*. Dissertação (mestrado). Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Toledo/PR.
- MASTALIR, A.; KIRÁLY, Z.; PATZKÓ, Á.; I. DÉKÁNY, P. L'ARGENTIERE. (2008). Synthesis and catalytic application of Pd nanoparticles in graphite oxide. *Carbon*. 46(13): 1631.
- McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. (2001). *Unit Operations of Chemical Engineering*. 6ª Ed. McGraw-Hill International. Nova Iorque.
- McCAFFREY, L. P. (1995). Distribution and origin of high fluoride groundwater in the Western Bushveld Areas. *Fluoride and Fluorosis: The Status of South African Research*. 2.
- McDONAGH, M. S.; WHITING, P. F.; WILSON, P. M.; SUTTON, A. J.; CHESTNUTT, I.; COOPER, J.; MISSO, K.; BRADLEY, M.; TREASURE, E.; KLEIJNEN, J. (2000). Systematic review of water fluoridation. *British Medical Journal*. 321(7265): 855-859.
- McKAY G.; BINO M. J., (1990). Fixed bed adsorption for the removal of pollutants from water. *Environmental Pollution*. 66(1): 33-53.
- MEDELLIN-CASTILLO, N. A.; LEVYA-RAMOS, R.; OCAMPO-PEREZ, R.; DE LA CRUZ, R. F. G.; ARAGON-PINA, A.; MARTINEZROSALES, J. M.; GUERRERO-CORONADO, R. M.; FUENTES-RUBIO, L. (2007). Adsorption of fluoride from water solution on bone char. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 46(26): 9205-9212.
- MEENAKSHI; GARG, V. K.; KAVITA; RENUKA; MALIK, A. (2004). Groundwater quality in some villages of Haryana, India: focus on fluoride and fluorosis. *Journal of Hazardous Materials*. 106(1): 55-60.



- MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M. J. K. (2002). *Vogel: Análise Química Quantitativa*. 6ª Ed. LTC. Rio de Janeiro/RJ, 462 p.
- MERCOLA, J. M. (2014). *Dentists Blame Bottled Water for Low Fluoride Levels*. Disponível em: <[http://articles.mercola.com/sites/articles/archive/2014/05/13/water-fluoridation-dental-health.aspx?e\\_cid=20140513Z1\\_DNL\\_art\\_2yutm\\_source=dnlyutm\\_medium=emailyutm\\_content=art2yutm\\_campaign=20140513Z1yet\\_cid=DM44678yet\\_rid=520118054A\\_edn6](http://articles.mercola.com/sites/articles/archive/2014/05/13/water-fluoridation-dental-health.aspx?e_cid=20140513Z1_DNL_art_2yutm_source=dnlyutm_medium=emailyutm_content=art2yutm_campaign=20140513Z1yet_cid=DM44678yet_rid=520118054A_edn6)>. Acesso em: 01/06/2014.
- MOGHADDAM, A. A.; FIJANI, E. (2008). Distribution of fluoride in Groudwater of Maku area, northwest of Iran. *Environmental Geology*. 56(2): 281-287.
- MOTTER, J.; MOYSES, S. T.; FRANÇA, B. H. S.; CARVALHO, M. L. DE; MOYSÉS, S. J. (2011). Análise da concentração de flúor na água em Curitiba, Brasil: comparação entre técnicas. *Revista Panamericana de Salud Pública*. 29(2): 120-125.
- MOURABET, M.; EL RHILASSI, A.; EL BOUJAADY H.; BENNANI-ZIATNI M.; EL HAMRI, R.; TAITAI, A. (2015). Removal of fluoride from aqueous solution by adsorption on hydroxyapatite (HAp) using response surface methodology. *Journal of Saudi Chemical Society*. 19(6): 603-615.
- MOWRY, J. B.; SPYKER, D. A.; CANTILENA, R. L.; BAILEY, J. E.; FORD, M. (2013). 2012 Annual Report of the American Association of Poison Control Centers' National Poison Data System (NPDS): 30th Annual Report. *Clinical Toxicology*. 51(10): 949-1229.
- NAGATANI, T.; SAITO, S.; SATO, M.; YAMADA, M. (1987). Development of an ultra-high resolution scanning electron microscope by means of a field emission source and in-lens system. *Scanning Microscopy*. 1(3): 901-909.
- NAIR, K. R.; MANJI, F.; GITONGA, J. N. (1984). The occurrence and distribution of fluoride in groundwaters in Kenya. *East African medical journal*. 61(7): 503-512.
- NAUSHAD, M.; AHAMAD, T.; SHARMA, G.; AL-MUHTASEB, A. H.; ALBADARIN, A. B.; ALAM, M. M.; ALOTHMAN, Z. A.; ALSHEHRI, S. M.;

- GHFAR, A. A. (2016). Synthesis and characterization of a new starch/SnO<sub>2</sub> nanocomposite for efficient adsorption of toxic Hg<sup>2+</sup> metal ion. *Chemical Engineering Journal*. 300: 306-316.
- NEKHAI, O.; LYAKHOV, A. (2013). Grafeno vem purificar água contaminada. *Voz da Rússia*. Disponível em <[http://portuguese.ruvr.ru/2013\\_01\\_11/Grafeno-vem-purificar-agua-contaminada/](http://portuguese.ruvr.ru/2013_01_11/Grafeno-vem-purificar-agua-contaminada/)>. Acesso em 01/10/2014.
- NI, Z.; WANG, Y.; YU, T.; SHEN, Z (2008). Raman spectroscopy and imaging of graphene. *Nano Research*. 1(4): 273-291.
- NOBELPRIZE.ORG. (2010). *The Nobel Prize in Physics 2010*. Disponível em <[http://nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/2010](http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010)>. Acesso em: 02/20/2014.
- NOH, J. S.; SCHWARZ, J. A. (1989). Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration. *Journal of Colloid and Interface Science*. 130(1): 157-164.
- NOVOSELOV, K. S. ; GEIM, A. K. ; MOROZOV, S. V. ; JIANG, D. ; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V. ; GRIGORIEVA, I. V. ; FIRSOV, A. A. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*. 306(5696): 666-669.
- NRC - Conselho Nacional de Pesquisa. (2006). *Flúor na água potável: uma revisão científica de Normas da EPA*. Academia Nacional de Ciências. Washington, DC.
- NUR, T.; LOGANATHAN, P.; NGUYEN, T. C.; VIGNESWARAN, S.; SINGH, G.; KANDASAMY, J. (2014). Batch and column adsorption and desorption of fluoride using hydrous ferric oxide: Solution chemistry and modeling. *Chemical Engineering Journal*. 247: 93-102.
- O'BRIEN, M.; NICHOLS, B. (2010). CVD synthesis and characterization of graphene thin films. *Army Research Laboratory*. 24 p.
- OLIVEIRA, B. H. de; MILBOURNE, P. (2001). Fluorose dentária em incisivos superiores permanentes em crianças de escola pública do Rio de Janeiro, RJ. *Revista de Saúde Pública*. 35(3): 276-282.
- OMS - Organização Mundial de Saúde. (2000). *Fluorides. Air Quality Guidelines*. 2ª Ed. Cap. 6.5, p. 1-9. Copenhagen, Denmark. Disponível

em<[http://www.euro.who.int/\\_\\_data/assets/pdf\\_file/0018/123075/AQG2nd Ed\\_6\\_5Fluorides.PDF?ua=1](http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0018/123075/AQG2nd_Ed_6_5Fluorides.PDF?ua=1)> Acesso em 15 de janeiro de 2017.

OMS - Organização Mundial de Saúde. (2006). *Fluoride in Drinking water*. Elaborado por Fawell, J.; Bailey, K.; Chilton, J.; Dahi, E.; Fewtrell, L.; Magara, Y. Editora IWA. London, UK.

OMS - Organização Mundial de Saúde (2011). *Guidelines for drinking-water quality*, 4ª Ed. Geneva.

OMS - Organização Mundial de Saúde. (2012). *Centro de Colaboração para a Educação, Formação e Pesquisa em Saúde Bucal*. Universidade de Malmö. Suécia. Disponível em: <<http://www.mah.se/CAPP/Country-Oral-Health-Profiles/>>. Acesso em 01/02/2014.

PADILHA, A. F., AMBROZIO FILHO, F. (1985). *Técnicas de análise microestrutural*. Hemus Editora Ltda, São Paulo/SP, 190 p.

PAIVA, S. M.; BARROS FILHO, M. A. (1993) Contribuição ao estudo da fluorose dentária na dentição permanente, numa comunidade com fluorose endêmica (Cocal - Urussanga - Santa Catarina). *Revista de Odontopediatria: atualização e clínica*. 2(1): 5-15.

PANAGOULIAS, T. I.; SILVA-FILHO, E. V. (2003). *Distribuição espacial das concentrações de flúor em águas subterrâneas das Bacias dos Rios Casseribú, Macacú e São João, Estado do Rio de Janeiro*. Rio de Janeiro: Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química.

PAOLONI, J. D.; FIORENTINO, C. E.; SEQUEIRA, M. E. (2003). Fluoride contamination of aquifers in the southeast subhumid pampa, Argentina. *Environmental Toxicology*. 18(5): 317-320.

PARK, J.; REGALBUTO, J. R. (1995). A simple, accurate determination of oxide PCZ and the strong buffering effect of oxide surfaces at incipient wetness. *Journal of Colloid and Interface Science*. 175: 239-252.

PARK, S.; RUOFF, R. S. (2009). Chemical methods for the production of graphenes. *Nature Nanotechnology*. 4: 217-224.

PAUDYAL H.; PANGENI B.; INOUE K.; KAWAKITA H.; OHTO K.; HARADA H.; ALAM S. (2011). Adsorptive removal of fluoride from aqueous solution

using orange waste loaded with multi-valent metal ions. *Journal of Hazardous Materials*. 192(2): 676-682.

PAUDYAL, H.; PANGENI, B.; GHIMIRE, K. N.; INOUE, K.; OHTO, K.; KAWAKITA, H.; ALAM, S. (2012). Adsorption behavior of orange waste gel for some rare earth ions and its application to the removal of fluoride from water. *Chemical Engineering Journal*. 195-196: 289-296.

PAUDYAL, H.; PANGENI, B.; INOUE, K.; KAWAKITA, H.; OHTO, K.; ALAM, S. (2013). Adsorptive removal of fluoride from aqueous medium using a fixed bed column packed with Zr(IV) loaded dried orange juice residue. *Bioresource Technology*. 146: 713-720.

PAUDYAL, H.; PANGENI, B.; INOUE, K.; KAWAKITA, H.; OHTO, K.; GHIMIRE, K.N.; ALAM, S. (2013). Preparation of novel alginate based anion exchanger from *Ulva japonica* and its application for the removal of trace concentrations of fluoride from water. *Bioresource Technology*. 148: 221–227.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W. (2008). *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. 8ª Ed. McGraw-Hill Professional, Nova Iorque.

PERRY, D. (2012). Graphene supercapacitors can charge up to 1000x faster than today's batteries. Disponível em <<http://www.tomshardware.com/news/science-research-graphene-electrodes-battery,15042.html>>. Acesso em: 02/10/2014.

PFARMA - PORTAL FARMACÊUTICO (2015). Cromatografia Líquida de Alta Eficiência. Disponível em <<http://pfarma.com.br/farmacutico-industrial/130-cromatografia-liquida-de-alta-eficiencia.html>>. Acesso em 19 de julho de 2015.

PHS - Public Health Service (1962). *Public Health Service drinking water standards*. Department of Health, Education and Welfare. PHS publication nº 956, Washington DC, US.

PIDDENAVAR, R. (2013). Review on defloridation techniques of water. *International Journal of Engineering Science*. 2: 86-94.

- PIETROBELLI, J. M. T. A.; MÓDENES, A. N.; FAGUNDES-KLEN, M. R.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. E. (2009). Cadmium, Copper and Zinc Biosorption Study by Non-Living *Egeria densa* Biomass. *Water, Air, and Soil Pollution*. 202(1): 385-392.
- PIZZO, G.; PISCOPO, M. R.; PIZZO, I.; GIULIANA, G. (2007). Community water fluoridation and caries prevention: a critical review. *Clinical Oral Investigations*. 11(3): 189-193.
- PLAZINSKI, W.; RUDZINSKI, W.; PLAZINSKA, A. (2009). Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*. 152(1-2): 2-13.
- PLVPQ - Portal de Laboratórios Virtuais de Processos Químicos (2015). *Adsorção e permuta iônica*. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. Departamento de Engenharia Química. Portugal. Disponível em <[http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?Itemid=450&id=188&option=com\\_content&task=view](http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?Itemid=450&id=188&option=com_content&task=view)>. Acesso em 02 de novembro de 2015.
- POTTS, J. R.; DREYER, D. R.; BIELAWSKI, C. W.; RUOFF, R. S. (2011). Graphene-based polymer nanocomposites. *Polymer*. 52(1): 5-25.
- POURSABERI, T.; HASSANISADI, M.; TORKESTANI, K.; ZARE, M. (2012). Development of zirconium (IV)-metalloporphyrin grafted Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for efficient fluoride removal. *Chemical Engineering Journal*. 189-190: 117-125.
- PRADHAN, J. K.; BHATTACHARYA, I. N.; DAS, S. C.; DAS, R. P.; PANDA, R. K. (2000). Characterisation of fine polycrystals of metastable alumina obtained through a wet chemical precursor synthesis. *Materials Science & Engineering B*. 77(2): 185-192.
- RAMASWAMY, S.; HUANG, H-J.; RAMARAO, B. V. (2013). *Separation and Purification Technologies in Biorefineries*. 1ª Ed. John Wiley Sons Ltda. Nova Iorque.
- RAO, C. R. N.; KARTHIKEYAN, J. (2012). Removal of Fluoride from Water by Adsorption onto Lanthanum Oxide. *Water, Air, and Soil Pollution*. 223(3): 1101-1114.

- REINA, A.; JIA, X.; HO, J.; NEZICH, D.; SON, H.; BULOVIC, V.; DRESSELHAUS, M. S.; KONG, J. (2009). Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition. *Nano Letters*. 9(1): 30-35.
- RIVERA-UTRILLA, J.; BAUTISTA-TOLEDO, I.; FERRO-GARCÍA M. A.; MORENO-CASTILLA, C. (2001). Activated carbon surface modifications by adsorption of bacteria and their effect on aqueous lead adsorption. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 76(12): 1209-1215.
- ROJAS-MAYORGA, C. K.; BONILLA-PETRICIOLET, A.; SÁNCHEZ-RUIZ, F. J.; MORENO-PÉREZ, J.; REYNEL-ÁVILA, H. E.; AGUAYO-VILLARREAL, I. A.; MENDOZA-CASTILLO, D. I. (2015). Breakthrough curve modeling of liquid-phase adsorption of fluoride ions on aluminum-doped bone char using micro-columns: Effectiveness of data fitting approaches. *Journal of Molecular Liquids*. 208: 114-121.
- RUTHVEN, D. M. (1984). *Principles of adsorption and adsorption process*. John Wiley y Sons, Nova Iorque.
- SAITO, R.; FURUKAWA, M.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. (2010). Raman spectra of graphene ribbons. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 22(33): 334203.
- SALAZAR, H.; NUNES-PEREIRA, J.; CORREIA, D. M.; CARDOSO, V. F.; GONÇALVES, R.; MARTINS, P. M.; FERDOV, S.; MARTINS, M. D.; BOTELHO, G.; LANCEROS-MÉNDEZ, S. (2016). Poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene)/bayerite composite membranes for efficient arsenic removal from water. *Materials Chemistry and Physics*. 183: 430-438.
- SALIFU, A.; PETRUSEVSKI, B.; GHEBREMICHAEL, K.; MODESTUS, L.; BUAMAH, R.; AUBRY, C.; AMY, G.L. (2013). Aluminum (hydr)oxide coated pumice for fluoride removal from drinking water: Synthesis, equilibrium, kinetics and mechanism. *Chemical Engineering Journal*. 228: 63-74.
- SARKAR, M.; BANERJEE, A.; PRAMANICK, P. P.; SARKAR, A. R. (2007). Design and operation of fixed bed laterite column for the removal of fluoride from water. *Chemical Engineering Journal*. 131(1-3): 329-335.

- SCHIEWER, S.; VOLESKY, B. (1995). Modeling of proton-metal ion Exchange in biosorption. *Environmental Science y Technology*. 29(12): 3049-3058.
- SEHN, P. (2008). Fluoride removal with extra low energy reverse osmosis membranes: three years of large scale field experience in Finland. *Desalination*, 223(1): 73-84.
- SHALABY, A.; NIHTIANOVA, D.; MARKOV, P.; STANEVA, A. D.; IORDANOVA, R. S.; DIMITRIEV, Y. B. (2015). Structural analysis of reduced graphene oxide by transmission electron microscopy, *Bulgarian Chemical Communications*. 47(1): 291-295.
- SHAN, Y.; GUO, H. (2013). Fluoride adsorption on modified natural siderite: Optimization and performance. *Chemical Engineering Journal*. 223: 183-191.
- SHEN, J.; HU, Y.; SHI, M.; LU, X.; QIN, C.; LI, C.; YE, M. (2009). Fast and Facile Preparation of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide Nanoplatelets. *Chemistry of Materials*. 21(15): 3514-3520.
- SHEN, J.; MKONGO, G.; ABBT-BRAUN, G.; CEPPI, S. L.; RICHARDS, B. S.; SCHÄFER, A. I. (2015). Renewable energy powered membrane technology: Fluoride removal in a rural community in northern Tanzania. *Separation and Purification Technology*. 149: 349-361.
- SHEN, J.; RICHARDS, B. S.; SCHÄFER, A. I. (2016). Renewable energy powered membrane technology: case study of St. Dorcas borehole in Tanzania demonstrating fluoride removal via nanofiltration / reverse osmosis. *Separation and Purification Technology*. 170: 445-452.
- SHENG, Y.; TANG, X.; PENG, E.; XUE, J. (2013). Graphene oxide based fluorescent nanocomposites for cellular imaging. *Journal of Materials Chemistry B*. 1(4): 512-521.
- SHIMANOUCI, T. (1977). Tables of Molecular Vibrational Frequencies. Consolidated Volume II. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 6(3): 993-1102

- SHULMAN, J. D.; WELLS, L. M. (1997). Acute fluoride toxicity from ingesting home-use dental products in children, birth to 6 years of age. *Journal of Public Health Dentistry*. 57(3): 150-158.
- SILVA, S. (2001). *Poço afeta dentes de crianças. Laudo comprova excesso de flúor no lençol freático*. Porto Alegre: Zero Hora. p. 35, 15/11/2001.
- SILVA, E. A.; COSSICH, E. S.; TAVARES, C. R. G.; CARDOZO, L.; GUIRARDELLO, R. (2002). Modeling of copper (II) biosorption by marine alga *Sargassum* sp. in fixed bed, *Process Biochemistry*. 38(5): 791-799
- SILVA, M. F. A. (2003). *Flúor: metabolismo, toxicologia, fluorose e cárie dental*. ABOPREV: Promoção de Saúde Bucal. 3ª Ed. Cap. 9, p. 153-179. Artes Médicas. São Paulo/SP.
- SILVA, F. M.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B; SILVA, H. A. S. (2010). Adsorção do Corante Têxtil Azul de Remazol R por *Pseudocaulis* da Bananeira (*Musa* sp). *Cadernos de Pesquisa*. 17(3): 71-77.
- SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R (2009). *Princípios de Análise Instrumental*. 6ª Ed. Bookman, Porto Alegre/RS.
- SOLANGI, I. B.; MEMON, S.; BHANGER, M. I. (2009). Removal of fluoride from aqueous environment by modified Amberlite resin. *Journal of Hazardous Materials*. 171(1-3): 815-819.
- SOLANGI, I. B.; BHATTI, A. A.; KAMBOH, M. A.; MEMON, S.; BHANGER, M. I. (2011). Comparative fluoride sorption study of new calix [4 ]arene-based resins. *Desalination*. 272(1-3): 98-106.
- SRIMURALI, M.; KARTHIKEYAN, J. (2008). *Activated alumina: defluoridation of water and household application – a study*. 12º International Water Technology Conference. Alexandria/Egito.
- SRINIVAS, G.; ZHU, Y.; PINER, R.; SKIPPER, N.; ELLERBY, M.; RUOFF, R. (2010). Synthesis of graphene-like nanosheets and their hydrogen adsorption capacity. *Carbon*. 48(3): 630-635.
- SRIVASTAVA, V. C.; SWAMY, M. M.; MALL, I. D.; PRASAD, B.; MISHRA, I. M. (2005). Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated



carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 272(1-2): 89-104.

SRIVASTAVA, A. K.; SINGH, A.; YADAV, S.; MATHUR, A. (2011). Endemic dental and skeletal fluorosis: effects of high ground water fluoride in some North Indian Villages. *International Journal of Oral y Maxillofacial Pathology*. 2(2): 7-12.

STANKOVICH, S.; PINER, R. D.; NGUYEN, S. T.; RUOFF, R. S. (2006). Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets. *Carbon*. 44(15): 3342–3347.

STEWART, T. (2009). Removal of Fluoride from Drinking Water: Analysis of Alumina Based Sorption. *Institute of Biogeochemistry and Pollutant Dynamics Department Environmental Sciences*. 1-24.

STOBINSKIA, L.; LESIAK, B.; MALOLEPSZY, A.; MAZURKIEWICZ, M.; MIERZWA, B.; ZEMEK, J.; JIRICEK, P.; BIELOSHAPKA, I. (2014). Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 195: 145-154.

STRUCKMEIER, W.; RUBIN, Y.; JONES, J. A. A. (2005). *Água subterrânea - reservatório para um planeta com sede?* Planet earth - Earth Sciences for Society Foundation. Leiden, Holanda.

SVAROVSKY, Y. L. (1987). *Powder testing guide methods of measuring the physicals properties of bulk powders*. Elsevier Applied Science. Nova Iorque, 146 p.

SWAIN, S.K.; PATNAIK, T.; SINGHA, V.K.; JHA, U.; PATEL, R.K.; DEY, R.K. (2011). Kinetics, equilibrium and thermodynamic aspects of removal of fluoride from drinking water using meso-structured zirconium phosphate. *Chemical Engineering Journal*. 171: 1218-1226.

SWAIN, S. K.; MISHRA, S.; PATNAIK, T.; PATEL, R. K.; JHA, U.; DEY, R. K. (2012). Fluoride removal performance of a new hybrid sorbent of Zr(IV)–ethylenediamine. *Chemical Engineering Journal*. 184: 72-81.

- SWAIN, S.K.; PATNAIK, T.; PATNAIK, P.C.; JHA, U.; DEY, R.K. (2013). Development of new alginate entrapped Fe(III)–Zr(IV) binary mixed oxide for removal of fluoride from water bodies. *Chemical Engineering Journal*. 215-216: 763-771.
- TAGLIAFERRO, G. V; PEREDIRA, P. H. F.; RODRIGUES, L. A.; SILVA, M. L. C. P. (2011). Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (V) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea. *Química Nova*. 34(1): 101-105.
- TANG, Q.; ZHOU, Z; CHEN, Z. (2013). Graphene-related nanomaterials: tuning properties by functionalization. *Nanoscale*. 5(11): 4541-4583.
- TCHOMGUI-KAMGA, E.; NGAMENI, E.; DARCHEN, A. (2010). Evaluation of removal efficiency of fluoride from aqueous solution using new charcoals that contain calcium compounds. *Journal of Colloid and Interface Science*. 346(2): 494-499.
- TEIXEIRA, V. G., COUTINHO, F. M. B., GOMES, A. S. (2001). Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. *Revista Química Nova*. 24(6): 808-818.
- TEUTLI-SEQUEIRA, A.; SOLACHE-RÍOS, M.; MARTÍNEZ-MIRANDA, V.; LINARES-HERNÁNDEZ, I. (2014). Comparison of aluminum modified natural materials in the removal of fluoride ions. *Journal of Colloid and Interface Science*. 418: 254–260.
- TEZCAN, U. U.; SAVAS, KOPARAL. A.; OGUTVEREN, U. B. (2013). Fluoride removal from water and wastewater with a batch cylindrical electrode using electrocoagulation. *Chemical Engineering Journal*. 223: 110-115.
- THAKUR, L. S.; MONDAL, P. (2017). Simultaneous arsenic and fluoride removal from synthetic and real groundwater by electrocoagulation process: Parametric and cost evaluation. *Journal of Environmental Management*. 190: 102-112.
- THE DOW CHEMICAL COMPANY. (2014). *Product information: Dowex™ Marathon A - Ion Exchange Resin*. São Paulo/SP.

- TOMAR V.; PRASAD, S.; KUMAR D (2013). Adsorptive removal of fluoride from water samples using Zr–Mn composite material. *Microchemical Journal*. 111: 116-124.
- TOMAR V.; PRASAD, S.; KUMAR D (2014). Adsorptive removal of fluoride from aqueous media using *Citrus Limonum* (lemon) leaf. *Microchemical Journal*. 112: 97-103.
- TOR, A.; DANAOGU, N.; ARSLAN, G.; CENGELU, Y. (2009). Removal of fluoride from water by using granular red mud: Batch and column studies. *Journal of Hazardous Materials*. 164(1): 271-278.
- TOVAR-GÓMEZ, R.; MORENO-VIRGEN, M. R.; DENA-AGUILAR, J. A.; HERNANDEZ-MONTOYA, V. BONILLA-PETRICIOLET, A., MONTES-MORAN, M. A. (2013). Modeling of fixed-bed adsorption of fluoride on bone char using a hybrid neural network approach. *Chemical Engineering Journal*. 228: 1098-1109.
- TREYBAL, R. E. (1980). *Mass-Transfer Operations*. 3ª Ed. McGraw-Hill. Nova Iorque.
- ONU - Organização das Nações Unidas (2012). *Los recursos de agua subterránea del mundo están sufriendo los efectos de una gobernanza insuficiente, dicen los expertos*. Natural Sciences Sector. Disponível em <[http://www.unesco.org/new/es/media-services/single-view/news/los\\_recursos\\_de\\_agua\\_subterranea\\_del\\_mundo\\_estan\\_sufriendo/](http://www.unesco.org/new/es/media-services/single-view/news/los_recursos_de_agua_subterranea_del_mundo_estan_sufriendo/)>. Acesso em 30 de agosto de 2013.
- UNICEF - United Nations Children's Fund. (1999). *Fluoride in water: an overview*. Em *Waterfront: a Unicef publication on water, environment, sanitation and hygiene*. 13ª Ed., p. 11-13.
- VALDIVIESO, A. L.; BAHENAA, J. L. R.; SONG, S.; URBINA, R. H. (2006). Temperature effect on the zeta potential and fluoride adsorption at the  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/aqueous solution interface. *Journal of Colloid and Interface Science*. 298(1): 1-5.
- VELÁSQUEZ, L. N.M.; FANTINEL, L.M.; FERREIRA, E.F.; CASTILLO, L.S.; UHLEIN, A.; VARGAS, A.M.D.; ARANHA, P.R.A. (2006). *Fluorose*

*dentária e anomalias de flúor na água subterrânea no município de São Francisco – Minas Gerais, Brasil. 2005 Workshop Internacional de Geologia Médica. CPRM - Serviço Geológico do Brasil, 220 p.*

- VISWANATHAN, N.; PRABHU, S. M.; MEENAKSHI, S. (2013). Development of amine functionalized co-polymeric resins for selective fluoride sorption. *Journal of Fluorine Chemistry*. 153: 143-150.
- WANG, S.; BOYJOO, Y.; CHOUEIB, A.; ZHU, Z.H. (2005). Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud. *Water Research*. 39(1): 129-138.
- WANG, G.; YANG, D.; JIA F.; WANG, H. (2008). A study of the IQ levels of four- to seven-year-old children in high fluoride areas. *Fluoride*. 41(4): 340-343.
- WEBER, W. J. (1972). *Physicochemical processes for water quality control*. Wiley-Interscience. Nova Iorque.
- XIE, Y.; GE, X.; JIANG, Y.; FENG, M.; FAN, Y.; WANG, F.; WEI, Z.; ZHAO, G.; QIN, A. (2000). Clinical study of effect of high fluoride on the function of the pancreatic islet B cells. *Chinese Journal of Endemiology*. 19(2): 84-86.
- XIONG, P.; HU, C.; FAN, Y.; ZHANG, W.; ZHU, J.; WANG, X. (2014). Ternary manganese ferrite / graphene / polyaniline nanostructure with enhanced electrochemical capacitance performance. *Journal of Power Sources*. 266: 384-392.
- XU, C.; WANG, X.; ZHU, J. (2008). Graphene-Metal Particle Nanocomposites. *Journal of Physical Chemistry C*. 112(50): 19841–19845.
- YADAV, A. K.; ABBASSI, R.; GUPTA, A.; DADASHZADEH, M. (2013). Removal of fluoride from aqueous solution and groundwater by wheat straw, sawdust and activated bagasse carbon of sugarcane. *Ecological Engineering*. 52: 211-218.
- YAMAGUCHI, N. U.; BERGAMASCO, R.; HAMOUDI, S. (2016). Magnetic MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-graphene hybrid composite for efficient removal of glyphosate from water. *Chemical Engineering Journal*. 291: 391-402.

- YANG, D.; VELAMAKANNI, A.; BOZOKLU, G.; PARK, S.; STOLLER, M.; PINER, R. D.; STANKOVICH, S.; JUNG, I.; FIELD, D. A.; VENTRICE JR, C. A.; RUOFF, R. S. (2009). Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy. *Carbon*. 47(1), 145-152.
- YI, M.; SHEN, Z. (2015). A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene. *Journal of Materials Chemistry A*. 3(22): 11700-11715.
- YOUSSEF, A. M.; RADWAN, N. R. E.; ABDEL-GAWAD, I.; SINGER, G. A. A. (2005). Textural properties of activated carbons from apricot stones. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 252 (2-3): 143-151.
- ZHANG, B.; HONG, M.; ZHAO, Y.; LIN, X.; ZHANG, X.; DONG, J. (2003). Distribution and risk assessment of fluoride in drinking water in the West Plain region of Jilin Province, China. *Environmental Geochemistry and Health*. 25(4): 421-431.
- ZHANG, S.; FU, R.; WU, D.; XU, W.; YE, Q.; CHEN, Z. (2004). Preparation and characterization of antibacterial silver-dispersed activated carbon aerogels. *Carbon*. 42(15): 3209-3216.
- ZHANG, L. Y.; ZHANG, W.; ZHOU, Z.; LI, C. M. (2016).  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocrystals-anchored macro/meso-porous graphene as a highly efficient adsorbent toward removal of methylene blue. *Journal of Colloid and Interface Science*. 476: 200-205.
- ZHOU, M.; TIAN, T.; LI, X.; SUN, X.; ZHANG, J.; CUI, P.; TANG, J.; QIN, L. C. (2014). Production of Graphene by Liquid-Phase Exfoliation of Intercalated Graphite. *International Journal of Electrochemical Science*. 9(2): 810-820.
- ZHU, J.; LIN, X.; WU, P.; ZHOU, Q.; LUO, X. (2015). Fluoride removal from aqueous solution by Al(III)–Zr(IV) binary oxide adsorbent. *Applied Surface Science*. 357(A): 91-100.
- ZHU, J.; WEI, S.; GU, H.; RAPOLE, S. B.; WANG, Q.; LUO, Z.; HALDOLAARACHCHIGE, N.; YOUNG, D. P.; GUO, Z. (2012). One-pot

synthesis of magnetic graphene nanocomposites decorated with core@double-shell nanoparticles for fast chromium removal. *Environmental Science & Technology*. 46(2): 977-985.

ZUCCARO, L.; KRIEG, J.; DESIDERI, A.; KERN, K.; BALASUBRAMANIAN, K. (2015). Tuning the isoelectric point of graphene by electrochemical functionalization. *Scientific Reports*. 5: 11794.