

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE – UNESC
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO,
INOVAÇÃO E EXTENSÃO – PROPIEX
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS – PPGCEM**

SILVIO CESAR DAL PONT

**ESTUDO DA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE FLÚOR EM
ÁGUAS SUBTERRÂNEAS PARA ABASTECIMENTO
UTILIZANDO ADSORVENTES DE BAIXO CUSTO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Michael Peterson

**CRICIÚMA
2017**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

D136e Dal Pont, Silvio Cesar.

Estudo da eficiência de remoção de flúor em águas subterrâneas para abastecimento utilizando adsorventes de baixo custo / Silvio Cesar Dal Pont. - 2017.

142 p. : il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, 2017.
Orientação: Michael Peterson.

1. Águas subterrâneas. 2. Fluoretos. 3. Água - Fluoretação. 4. Desfluoretação. 5. Adsorção. - I. Título.

CDD 23. ed. 628.1663

Bibliotecária Elisângela Just Steiner - CRB 14/1576
Biblioteca Central Prof. Eurico Back - UNESC


SÍLVIO CÉSAR DAL PONT

**ESTUDO DA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE FLÚOR EM
ÁGUAS SUBTERRÂNEAS PARA ABASTECIMENTO
UTILIZANDO ADSORVENTES DE BAIXO CUSTO**


Esta dissertação foi julgada e aprovada para a obtenção do Grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais na Área de Concentração Tecnologia de Materiais da Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC).

Criciúma, 26 de maio de 2017.


BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente
 **MICHAEL PETERSON**
Data: 08/12/2025 09:42:12-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


Prof. Dr. Michael Peterson - (UNESC) - Orientador

Documento assinado digitalmente
 **ADRIANO MICHAEL BERNARDIN**
Data: 02/12/2025 20:15:16-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin - (UNESC)

Documento assinado digitalmente
 **ELIDIO ANGIOLETTO**
Data: 08/12/2025 08:52:22-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Elídio Angioletto - (UNESC)

Documento assinado digitalmente
 **FABIANO RAUPP PEREIRA**
Data: 08/12/2025 09:29:55-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Fabiano Raupp Pereira - (UNESC)

Dedico esse trabalho aos meus pais
(*in memoriam*), a minha esposa e ao
meu filho.

AGRADECIMENTOS

Ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM) da UNESC, qual disponibilizou todo o apoio necessário a realização deste trabalho, proporcionando o alcance dos objetivos traçados na pesquisa.

Ao meu orientador Prof. Dr. Michael Peterson, pelo apoio, paciência e disponibilidade no desenvolvimento deste trabalho.

A Companhia de Abastecimento de Águas e Saneamento de Santa Catarina, pelo apoio.

Aos meus pais (*in memorian*), que não mediram esforços para que atingisse meus objetivos.

A minha esposa e meu filho, que sempre entenderem os momentos de ausência e pelo incentivo sempre que necessário.

Aos membros da banca examinadora que se dispuseram a avaliar o trabalho, e a todos que contribuíram neste processo.

“A diferença entre o remédio e o veneno é a dose.”

Paracelso (século XVI)

RESUMO

A crescente demanda de água potável, juntamente com a degradação dos corpos de águas superficiais, tem proporcionado um aumento no interesse na captação das águas subterrâneas para o abastecimento. Em muitas regiões, as captações subterrâneas podem apresentar concentrações de elementos químicos, que podem torná-las impróprias para o consumo. Dentre estes elementos a presença de fluoreto acima dos padrões estabelecidos pela Portaria nº 2.914/2011 do MS (1,5 mg F-/L) em águas subterrâneas tem sido cada vez mais frequente, impedindo que a mesma seja utilizada para abastecimento público sem antes passar por um processo de remoção de excesso de este elemento. Existem várias técnicas para remoção de fluoreto em águas, mas a técnica de adsorção é sem dúvida a mais versátil de todas devido a uma série de razões tais como simplicidade, custo e eficiência. Um grande número de materiais vem sendo testados com objetivo de remoção de fluoreto. O presente trabalho foi dividido em duas etapas, na qual a primeira se concentrou em investigar a cinética e capacidade de adsorção de materiais de baixo custo comparados com um adsorvente reconhecidamente eficiente (carvão de osso) e a segunda avaliar o material de melhor desempenho quanto a interferência do pH, concentração inicial de fluoreto e presença de íons comuns no processo de adsorção, além de avaliar a taxa da coluna de adsorção e capacidade de regeneração. Diferentes materiais foram utilizados e sua escolha foi baseada no custo, disponibilidade e na presença dos elementos químicos alumínio, cálcio, ferro ou manganês, que são metais potencialmente adsorventes de fluoretos. Os materiais selecionados foram: bauxita ativada, calcário de concha britado, além de resíduo de produção (R.P.) de telha vermelha, tijolo, revestimentos cerâmicos (monoporosa) e concreto celular. Os materiais foram caracterizados por técnicas de difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX) e superfície específica (BET). As cinéticas de adsorção dos materiais estudados seguiram o modelo de pseudosegunda ordem, sendo que a capacidade de adsorção seguiu a seguinte ordem: bauxita ativada > R.P.; de concreto celular > R.P.; carbonato de concha > R.P.; tijolo > R.P.; cerâmica > R.P. de telha. Dentre os materiais em estudo, a bauxita ativada obteve um bom desempenho como adsorvente, ligeiramente inferior ao carvão de osso (material referência), sendo considerado um bom adsorvente. A capacidade de adsorção de fluoreto pela bauxita é influenciada pelo pH e pela concentração inicial de fluoreto, onde o máximo de adsorção foi obtido na faixa de entre 5,5 e 6,5, já em pH acima de 7,5 a adsorção cai

significativamente, todavia, quanto maior a concentração inicial maior a capacidade. A presença de íons comuns (cloreto, sulfato, carbonato e bicarbonato) até as concentrações de 60mg/L não interferiu na adsorção. Testes realizados em escala piloto confirmaram a eficiência na remoção de fluoreto em águas, pois reduziram a concentração da solução de 6,0mg/L para valores abaixo de 1,0mg/L, numa taxa de 80m³/m²/dia durante períodos de mais de 24 horas. Também foi verificado que a taxa de adsorção (vazão/área do leito) influencia inversamente na capacidade de adsorção e que a regeneração não alterou a capacidade de adsorção.

Palavras-Chave: Fluoreto, desfluoretação, adsorção.

ABSTRACT

The growing demand for drinking water, along with the degradation of surface water bodies, has produced an increase in the interest in the extraction of groundwater for supply. In many regions, underground extractions may have concentrations of chemical elements, which may make them unfit for consumption. Among these elements, the presence of fluoride above the standards established by Ordinance No. 2.914/2011 by the Brazilian Ministry of Health (1.5 mg F-/L) in groundwater has been increasingly frequent, preventing it from being used for public supply without first passing through a process of removing the excess of this element. Among the various fluoride removal techniques in water, adsorption is undoubtedly the most versatile of all due to its simplicity, cost, and efficiency. A large number of materials have been tested for the purpose of fluoride removal. The present work was divided into two stages, the first one focused on investigating the kinetics and adsorption capacity of low-cost materials compared to adsorbent known as efficient (bone char) and the second part evaluated the best performance material for the interference of pH, initial fluoride concentration and presence of common ions in the adsorption process, besides evaluating the adsorption column rate and regeneration capacity. Different materials were used and their choice was based on the cost, availability, and presence of chemical elements: aluminum, calcium, iron or manganese, which are potentially adsorbent metals of fluorides. The selected materials were: activated bauxite, crushed shell limestone, as well as production residue (P.R.) of red tile, brick, ceramic tile (monoporous) and cellular concrete. The materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), and Specific Surface (BET) techniques. The adsorption kinetics of the studied materials followed the pseudosecond model, considering that the adsorption capacity followed the following order: activated bauxite > cellular concrete P.R. > shell carbonate P.R. > brick P.R. > ceramic P.R. > tile P.R. Among the materials under study, activated bauxite obtained a good performance as adsorbent, slightly inferior to the bone char (reference material), being considered a good adsorbent. The adsorption capacity of fluoride by bauxite is influenced by the pH and the initial fluoride concentration, where the maximum adsorption was obtained in the range of 5.5 and 6.5, by its turn, at pH above 7.5, the adsorption drops significantly, however, the higher the initial concentration the greater the capacity. The presence of common ions (chloride, sulfate, carbonate and bicarbonate) up to concentrations of

60mg/L did not interfere with adsorption. Tests carried out on a pilot scale confirmed the efficiency of fluoride removal in waters, since they

reduced the solution concentration from 6.0mg/L to below 1.0mg/L, at a rate of 80m³/m²/day for periods of more than 24 hours. It was also verified that adsorption rate (flow rate/bed area) inversely influences the adsorption capacity and that the regeneration did not alter the adsorption capacity.

Keywords: Fluoride. Defluorination. Adsorption.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Seletividade dos íons	37
Figura 2 – Termos básicos da adsorção	41
Figura 3 – Influência do pH na adsorção dos metais na zeólita natural... 48	48
Figura 4 – Modelo gráfico de isoterma de adsorção	49
Figura 5– Tipos de Isotermas de adsorção	51
Figura 6– Comportamento das isotérmicas em função de n.	53
Figura 7– Cinética de adsorção de pseudoprimera ordem de cobre (II) na turfa em várias concentrações iniciais	56
Figura 8– Fluxograma do processo produtivo de cerâmica vermelha	60
Figura 9 – Fluxograma do processo produtivo de uma indústria de revestimento cerâmico.....	62
Figura 10 – Classificação dos setores cerâmicos, matérias primas e processos de fabricação	63
Figura 11 – Classificação do concreto celular	64
Figura 12 – Fluxograma do beneficiamento do minério de bauxita	66
Figura 13– Fluxograma das atividades realizadas no estudo	68
Figura 14 – Unidade piloto de adsorção	73
Figura 15 – Difratograma do carvão de osso	76
Figura 16 – Difratograma da bauxita ativada	77
Figura 17 – Difratograma calcário de concha.....	77
Figura 18 – Difratograma do R.P. de concreto celular	78
Figura 19 – Difratograma do R.P. de tijolo	78
Figura 20 – Difratograma do R.P. de telha.....	79
Figura 21 – Difratograma R.P. de cerâmica de revestimento monoporosa... ..	79
Figura 22 – Capacidade de adsorção e % de remoção de fluoreto em função do tempo: carvão de osso	80
Figura 23 – Cinética de pseudoprimera e pseudosegunda ordem: carvão de osso	81
Figura 24 – Capacidade de adsorção e % de remoção de fluoreto em função do tempo – adsorvente: bauxita ativada.....	83
Figura 25 – Cinética de pseudoprimera e pseudosegunda ordem – adsorvente: bauxita ativada	84
Figura 26 – Capacidade de adsorção e % de remoção de fluoreto em função do tempo – adsorvente: calcário de concha	85
Figura 27 – Cinética de pseudoprimera e pseudosegunda ordem: calcário de concha.....	86
Figura 28 – Capacidade de adsorção e % de remoção de fluoreto em função do tempo – Adsorvente: R.P. concreto celular	88
Figura 29 – Cinética de pseudoprimera e pseudosegunda ordem: R.P. concreto celular	89

Figura 30 – Capacidade de adsorção e % de remoção de fluoreto em função do tempo – Adsorvente: R.P. telha.....	91
Figura 31- Cinética de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem: R.P. telha.	92
Figura 32 – Capacidade de adsorção e % de remoção de fluoreto em função do tempo – Adsorvente: R.P. tijolo	93
Figura 33 – Cinética de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem: R.P. tijolo	94
Figura 34 – Capacidade de adsorção e % de remoção de fluoreto em função do tempo – adsorvente: R.P. monoporosa	95
Figura 35 – Cinética de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem: revestimento monoporosa	96
Figura 36 – Percentagem de remoção de fluoretos em função do tempo: comparativos de cinéticas.....	98
Figura 37 – Capacidade de adsorção dos materiais: comparativos de cinéticas.....	99
Figura 38 – Isoterma do carvão de osso	101
Figura 39 – Isoterma do carvão de osso: Langmuir e Freundlich	102
Figura 40 – Isoterma do carvão osso comparando os modelos de Langmuir e Freundlich.....	103
Figura 41 – Isoterma da bauxita ativada.....	103
Figura 42 – Isoterma da bauxita ativada: Langmuir e Freundlich	104
Figura 43 – Isoterma da bauxita ativada comparando os modelos de Langmuir e Freundlich	105
Figura 44 – Isoterma do calcário de concha	106
Figura 45 – Isoterma do calcário de concha: Langmuir e Freundlich	106
Figura 46 - Isoterma do calcário de concha comparando os modelos de Langmuir e Freundlich	107
Figura 47 – Isoterma do concreto celular	108
Figura 48 – Isoterma do concreto celular: Langmuir e Freundlich	109
Figura 49 – Isoterma do R. P. concreto celular comparando os modelos de Langmuir e Freundlich	110
Figura 50 – Isoterma do tijolo	110
Figura 51 – Isoterma do tijolo: Langmuir e Freundlich	111
Figura 52 – Isoterma do tijolo comparando os modelos de Langmuir e Freundlich	112
Figura 53 – Isoterma da telha	113
Figura 54 – Isoterma da telha: Langmuir e Freundlich	113
Figura 55 – Isoterma da telha comparando os modelos de Langmuir e Freundlich	114
Figura 56 – Isoterma de R. P. para o revestimento cerâmico de monoporosa	115

Figura 57 – Isoterma do revestimento monoporosa: Langmuir e Freundlich	116
Figura 58 – Isoterma de revestimento de monoporosa comparando os modelos de Langmuir e Freundlich	117
Figura 59 – Gráfico do valor previsto X valor observado da capacidade de adsorção (mg/L)	120
Figura 60 – Gráfico de Pareto fatores da adsorção da bauxita ativada: Linear (L) e Quadrático (Q).....	121
Figura 61 – Superfícies de respostas da capacidade de adsorção: concentração inicial de F ⁻ (a) e concentração de íons comuns (b).....	122
Figura 62 – Superfícies de respostas da capacidade de adsorção: concentração inicial de F ⁻ e pH (a); concentração inicial de F ⁻ e concentração de íons comuns (b).....	123
Figura 63 – Concentração de fluoreto em função do tempo de operação	124
Figura 64 – Concentração de fluoreto no efluente da coluna de adsorção em função do tempo de operação com ciclos de regeneração	126
Figura 65 – Concentração de alumínio e ferro no efluente da coluna de adsorção em função do tempo de operação	127

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Concentração de flúor em fontes de águas minerais em SC	34
Tabela 2 – Características e evolução da fluorose dentária	35
Tabela 3 – Resumo de capacidade de adsorção de alumina ativada.....	43
Tabela 4 – Resumo de capacidade de adsorção de carvão de osso.....	44
Tabela 5 – Resumo de capacidade de adsorventes à base de cálcio	45
Tabela 6 – Resumo de capacidade de adsorventes alternativos.....	46
Tabela 7 – Minerologia da Bauxita	65
Tabela 8 – Valores para os níveis escolhidos: planejamento experimental	71
Tabela 9 – Matriz de dados do planejamento experimental fatorial.....	72
Tabela 10 – Caracterização de tamanho de partícula dos materiais em estudo mm	74
Tabela 11 – Análise química (FRX) dos materiais em estudo	75
Tabela 12 – A área superficial específica e a porosidade dos materiais em estudo	80
Tabela 13 – Parâmetros cinéticos de adsorção de fluoretos em carvão de osso	82
Tabela 14 – Parâmetros cinéticos de adsorção de fluoretos em bauxita ativada	85
Tabela 15 – Parâmetros cinéticos de adsorção de fluoretos em calcário de concha	87
Tabela 16 – Parâmetros cinéticos de adsorção de fluoretos em R.P. concreto celular.....	90
Tabela 17 – Parâmetros cinéticos de adsorção de fluoretos em telha.....	92
Tabela 18 – Parâmetros cinéticos de adsorção de fluoretos em tijolo	95
Tabela 19 – Parâmetros cinéticos de adsorção de fluoretos em revestimento monoporosa.....	97
Tabela 20 – Parâmetros de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem dos materiais em estudo	100
Tabela 21 – Isotermas de adsorção de fluoretos em carvão de osso.....	102
Tabela 22 – Isotermas de adsorção de fluoretos pela bauxita ativada	104
Tabela 23 – Isotermas de adsorção de fluoretos em calcário de concha ..	107
Tabela 24 – Isotermas de adsorção de fluoretos no R.P. concreto celular	109
Tabela 25 – Isotermas de adsorção de fluoretos no R.P. tijolo.....	111
Tabela 26 – Isotermas de adsorção de fluoretos na telha	114
Tabela 27 – Isotermas de adsorção de fluoretos em R.P. revestimento cerâmico (monoporosa).....	116
Tabela 28 – Parâmetros das isotermas de adsorção com os ajustes para os modelos de Langmuir e Freundlich dos materiais em estudo.....	118

Tabela 29 – Valores para os níveis escolhidos: planejamento	118
Tabela 30 – Resultados dos experimentos do planejamento experimental fatorial 2^3 com 1 réplica	119
Tabela 31 – Efeito estimado, erro, e grau de significância estatística (p), para cada fator no planejamento experimental fatorial 2^3 com 1 replica	120
Tabela 32 – Resumo dos resultados do estudo da influência da taxa de filtração na adsorção de fluoreto por bauxita ativada.....	124
Tabela 33 – Resumo dos resultados do estudo da regeneração do leito da coluna de adsorção da bauxita ativada	126

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA	Alumina Ativada
BET	<i>Brunauer-Emmett-Teller</i>
CAD	Concreto de Alto Desempenho
CASAN	Companhia Catarinense de Águas e Saneamento
CCA	Concreto Celular Autoclavado
CCE	Concreto Celular Espumoso
CLE	Concretos Leves Estruturais
CCP	Concreto Celular Polimérico
DRX	Difração de raios X
DTP	Distribuição de Tamanho de Partícula
F ⁻	Íons Fluoreto
FRX	Fluorescência de raios X
FTR	Espectrometria de infravermelho
IPC	Espectroscopia de Emissão Atômica por Plasma
Induzido	
IDT	Instituto de Engenharia
iPARQUE	Parque Científico e Tecnológico
MAH	Método de Análise Hierárquica
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MO	Moringa Oleifera Lam
NF	Nanofiltração
OMS	Organização Mundial da Saúde
OR	Osmose Reversa
PPM	Parte por milhão (1/100.000)
pH	Potencial Hidrogeniônico
pHPZC	Ponto de Carga Zero
UNESC	Universidade do Extremo Sul Catarinense
US-EPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
V	Volume
VPM	Valor Máximo Permitido

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	29
2 OBJETIVOS.....	31
2.1 OBJETIVO GERAL	31
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	31
3 REVISÃO DA LITERATURA	33
3.1 O FLÚOR NAS ÁGUAS.....	33
3.2.1 Toxicologia do flúor	34
3.2.2 Processos de remoção de fluoreto de águas	36
3.1.2.1 Troca iônica	37
3.1.2.2 Coagulação-precipitação.....	38
3.1.2.3 Separação por membranas	39
3.1.2.4 Adsorção	41
3.1.2.4.1 Principais adsorventes.....	43
3.1.2.4.2 Fatores que influenciam o processo de adsorção.....	46
3.1.2.4.3 Equilíbrio e cinética de adsorção	48
3.2 GERAÇÃO DOS RESÍDUOS EM ESTUDO	58
3.2.1 Processo de fabricação de produtos cerâmicos.....	58
3.2.2 Concreto celular	64
3.2.3 Bauxita	65
3.2.4 Calcário de concha.....	66
4 METODOLOGIA.....	68
4.1 MATERIAIS.....	68
4.1.1 Preparação do material adsorvente.....	69
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL.....	69
4.2.1 Caracterização de tamanho de partícula	69
4.2.2 Análise química por fluorescência de raios X (FRX).....	69
4.2.3 Difração de raios X (DRX)	69
4.2.4 BET- Brunauer-Emmett-Teller	70
4.3 CINÉTICA E EQUILÍBRIO.....	70
4.4 AVALIAÇÃO DE VARIÁVEIS NO PROCESSO DE ADSORÇÃO	70
4.5 ANÁLISE EM COLUNA DE ADSORÇÃO (ESCALA PILOTO).....	72
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	74
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	74
5.1.1 Caracterização de tamanho de partícula	74
5.1.2 Análise química por fluorescência de raios X (FRX).....	74
 Difração de raios X (DRX)	74
 BET- Brunauer-Emmett-Teller	74
5.2 CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	80
5.2.1 Carvão de Osso.....	80

5.2.1.1 Efeito do tempo de contato sobre a quantidade removida de fluoreto	80
5.2.1.2 Cinética do carvão de osso	81
5.2.2 Bauxita ativada	82
5.2.2.1 Efeito do tempo de contato sobre a quantidade removida de fluoreto	83
5.2.2.2 <i>Cinética da bauxita ativada</i>	83
5.2.3. Calcário de concha	85
5.2.3.1 Efeito do tempo de contato sobre a quantidade removida de fluoreto	85
5.2.3.2 Cinética do calcário de concha	86
5.2.4 Resíduo de processo do concreto celular	87
5.2.4.1 Efeito do tempo de contato sobre a quantidade removida de fluoreto	88
5.2.4.2 Cinética do R.P. concreto celular	88
5.2.5. Resíduo de processo de telha	90
5.2.5.1 Efeito do tempo de contato sobre a quantidade removida de fluoreto	90
5.2.5.2. Cinética do R.P. de telha	91
5.2.6 Resíduo de processo de tijolo.....	93
5.2.6.1 Efeito do tempo de contato sobre a quantidade removida de fluoreto	93
5.2.6.2 Cinética do R.P. tijolo	94
5.2.7. Resíduo de processo de revestimento cerâmico monoporosa	95
5.2.7.1 Efeito do tempo de contato sobre a quantidade removida de fluoreto	95
5.2.7.2 Cinética do revestimento monoporosa	96
5.2.8 Comparativos das cinéticas de adsorção dos materiais	97
5.2.8.1 Influência do tempo de contato	97
5.2.8.2 Capacidade de adsorção dos materiais	98
5.2.9 Cinética de adsorção dos materiais.....	99
5.3. EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO – ISOTERMAS	100
5.3.1. Isotermas de adsorção – Carvão de osso	101
5.3.2. Isoterma de adsorção – bauxita ativada.....	103
5.3.3. Isoterma de adsorção – calcário de concha.....	105
5.3.4. Isoterma de adsorção do R.P. concreto celular	107
5.3.5. Isoterma de adsorção R.P. tijolo	110
5.3.6 Isoterma de adsorção- R.P. de telha	112
5.3.7 Isoterma de adsorção R.P. para revestimento monoporosa .	114
5.3.8 Comparativos das isotermas de adsorção dos materiais.....	117

5.4 VARIÁVEIS NO PROCESSO DE ADSORÇÃO DO FLUORETO PELA BAUXITA ATIVADA	118
5.4.1 Estimativa da capacidade de adsorção.....	119
5.5 ENSAIO DE COLUNA DE ADSORÇÃO.....	124
5.5.1 Influência da taxa de filtração	124
5.5.2 Ensaio de Regeneração	125
6 CONCLUSÃO	127
REFERÊNCIAS.....	130

1 INTRODUÇÃO

A água é um recurso natural essencial para sobrevivência dos seres humanos e animais, mas também pode ser veículo na transmissão de doenças e elementos químicos nocivos à saúde. Por isso, para que a água esteja adequada ao consumo ela deve apresentar determinadas características com limites mínimos e máximos de substâncias e microrganismos que podem prejudicar a saúde. No Brasil, os parâmetros são definidos pelo Ministério da Saúde por meio da Portaria N° 2.914, de 12 de dezembro de 2011, que dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade (BRASIL, 2011).

O uso prolongado de flúor nos níveis recomendados é benéfico para a saúde humana principalmente na prevenção de cárie dentária. No entanto, existem limites seguros para além dos quais podem ocorrer efeitos nocivos. A ingestão prolongada de águas com concentrações de fluoreto acima de 2mg/L pode causar doenças como fluorose dental, em casos mais extremos, valores acima de 8,0mg/L pode causar fluorose esquelética, osteoporose, lesões no fígado e rim e alterações na tireóide (Dhar; Bhatnagar, 2009). Segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS), a concentração máxima permitida de flúor em águas para consumo humano deve ser de 1,5mg/L (BRASIL, 2012).

O flúor é um elemento comum que está amplamente distribuído na crosta terrestre e existe sob a forma de fluoretos em vários minerais, como fluorita, criolita e fluorapatita. Traços de fluoretos estão presentes em muitas águas, com concentrações mais altas frequentemente associadas com águas subterrâneas. Em algumas áreas ricas em minerais contendo flúor, a água dos poços pode conter até cerca de 10mg de fluoreto por litro, embora possam ser encontradas concentrações muito mais elevadas. Essa alta concentração de flúor pode ser encontrada em muitas partes do mundo, particularmente em algumas regiões da Índia, China, África Central e América do Sul, mas o índice alto de flúor pode ser encontrado localmente em quase todas as regiões do mundo (Frazão *et al.*, 2011).

No Brasil, ocorrências de fluorose foram registradas em São Paulo, Paraná, Santa Catarina, Rio de Janeiro, Tocantins e Minas Gerais (Santiago, 2010). Em Santa Catarina o caso mais emblemático se encontra na região sul, mais especificamente na cidade Cocal do Sul, onde no período de 1985 a 1988 foram distribuídas a população águas tratadas com valores entre 1,2 a 5,6mg/L de F⁻ (Capella, 1991).

O crescimento da população, da atividade industrial e agrícola, urbanização e a utilização inadequada dos recursos hídricos levaram à

redução e degradação da qualidade das águas superficiais disponíveis para abastecimento público. Sendo que em algumas comunidades a captação de água subterrânea está se tornando a única alternativa de abastecimento. Sabendo que o flúor pode ser um contaminante, e considerando os efeitos nocivos causados pela ingestão em excesso, diversas técnicas estão sendo avaliadas para reduzir as concentrações em níveis adequados ao consumo humano. Entre as técnicas de tratamento que têm potencial para reduzir a concentração de fluoreto de águas contaminadas estão: adsorção, precipitação química, troca iônica, osmose reversa e eletrodialise. Dessas, o método de adsorção é o de menor custo e fácil aplicação quando comparado com as outras técnicas (Onyango, Matsuda, 2006; Bhatnagar, Kumar, Silanpaa, 2011).

A região Sul de Santa Catarina se destaca na produção cerâmica tanto de revestimentos (pisos, paredes e pastilhas) como telhas e tijolos. Mesmos nas empresas que possuem sistemas de gestão da qualidade, que em muitas indústrias tem como objetivo, dentre outros, a minimização de perdas no processo de produção, sabe-se que esta perda nunca será zero, ou seja, sempre existirá um percentual de prejuízo na indústria. Esta perda é variável, e depende de fatores tais como: tipo de processo, matéria prima, tecnologia na fabricação e controle de qualidade adotados nas indústrias, dentre outros, e está entre 0,5 a 10%, podendo até ultrapassar o limite máximo de 10%, originando uma grande quantidade de resíduos inertes, que são muitas vezes utilizados como aterros (Mafra, 1999).

Desta forma, resíduos das indústrias de produtos de concreto celular e cerâmicas serão utilizados neste trabalho, além destes também a bauxita e carbonato de conchas, pois esses materiais apresentam características interessantes para aplicação em sistemas de colunas (chamadas comercialmente como filtros) para desfluoretação de águas de abastecimento, além da disponibilidade e do baixo custo.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar o processo de desfluoretação de água com concentrações de flúor acima do limite de potabilidade utilizando materiais alternativos de baixo custo.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar os resíduos quanto à sua composição química, mineralógica e sua morfologia;
- Investigar a cinética e o equilíbrio da remoção do fluoreto pelos resíduos;
- Avaliar variáveis no processo de adsorção (pH, concentração inicial de fluoreto, presença de íons comuns e taxa de filtração – tempo de contato);
- Avaliar a regeneração do produto desenvolvido.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 O FLÚOR NAS ÁGUAS

O flúor é um elemento comum que está amplamente distribuído na crosta terrestre e existe sob a forma de fluoretos em vários minerais, dos quais os mais comuns são fluorita (CaF_2), criolita (Na_3AlF_6) e fluorapatita ($\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$) (Buzalaf; Cardoso, 2008). Quimicamente muito reativo, o flúor quando em reação com a água forma o ácido fluorídrico (Sallun; Diniz, 2016). Traços de fluoretos estão presentes em muitas águas, com concentrações mais altas frequentemente associadas com águas subterrâneas. Em algumas áreas ricas em minerais contendo flúor, a água dos poços pode conter até cerca de 10 mg/L de fluoreto, embora possam ser encontradas concentrações muito mais elevadas (BRASIL, 2012).

A ocorrência de flúor nas rochas e minerais está relacionada comumente a processos ígneos ou magmáticos, sendo que nesse último, o flúor ocorre na fase volátil (Santiago; Silvério da Silva, 2009). O flúor pode ser dissolvido na forma do íon fluoreto livre (F^-) quando liberado das rochas para as águas por meio de um conjunto de processos (mecânicos, químicos e biológicos) chamado de intemperismo que fazem com que haja desintegração e a decomposição desse mineral. A concentração de fluoreto nas águas subterrâneas e superficiais é baixa, mas são potencialmente elevadas quando ocorre o intemperismo (Marinon, 2006).

No Brasil, uma pesquisa bibliográfica realizada em 2009 objetivou verificar as causas e efeitos das taxas de altas concentrações de flúor em alguns estados brasileiros (Paraná - PR, Rio Grande do Sul - RS, Santa Catarina - SC, São Paulo-SP, Minas Gerais - MG, Mato Grosso do Sul - MS, Mato Grosso - MT, Goiás - GO, Tocantins - TO e Rio de Janeiro - RJ). Os achados mostraram concentrações de fluoretos acima do 1,5 mg/L em diferentes aquíferos (Santiago; Silvério da Silva, 2009, p. 7).

- Sistema Aquífero Guarani/SAG (Poroso granular);
- Sistema Aquífero Serra Geral na Bacia Sedimentar do Paraná (cristalino fissural);
- Cristalino do Estado do Rio de Janeiro;
- Cristalino e Bacia Sedimentar em São Paulo;
- Cárstico-poroso do Grupo Bambuí;
- Rochas carbonáticas em Goiás;

- Em São Francisco no Estado de Minas Gerais.

Já um estudo recente investigou a existência de anomalia natural de bário, flúor e enxofre em rochas sedimentares da formação Tremembé, Bacia De Taubaté em São Paulo. Os resultados mostraram alta concentração de bário e flúor em águas subterrâneas, as quais eram utilizadas pela população através de poços tubulares (Sallun; Diniz, 2016).

Em Santa Catarina como demonstrado na Tabela 1, pode-se verificar a prevalência de concentração acima de 1,0mg/L F- na região sul de estado.

Tabela 1 – Concentração de flúor em fontes de águas minerais em SC.

Águas Minerais de Santa Catarina (Fonte: Coitinho, 2000)						
Fonte	Município	T °C	pH	Fluoreto	Provincia/Domínio	Aquífero
Chuá 1	Águas Mornas	40.00	6.60	1.10	Cristalina, Meridional	fraturado
Chuá 2	Águas Mornas	38.00	6.70	1.00	Cristalina, Meridional	fraturado
Crystal	Águas Mornas	40.10	6.00	1.17	Cristalina, Meridional	fraturado
Baden Baden	S.A. Imperatriz	31.50	6.30	1.53	Cristalina, Meridional	fraturado
Santa Catarina	Palhoça	37.00	6.50	1.03	Cristalina, Meridional	fraturado
Rio do Pouso	Tubarão	37.00	6.99	2.79	Cristalina, Meridional	fraturado
Nova Trento	Nova Trento	23.00	8.00	3.20	Cristalina, Central	fraturado
São João do Sul	S. João do Sul	40.10	7.80	8.59	Paleozóica	poroso/fraturado
Águas de Prata 1	São Carlos	35.00	8.60	1.35	Mesozóica	fraturado

Fonte: Adaptada de Coitinho (2000).

Em um levantamento epidemiológico realizado no município de Cocal do Sul, o teor de flúor na água de abastecimento variava de 1,2 a 5,6 ppm, (Capela *et al.*, 1989). Atualmente esses poços foram desativados por causa da alta concentração de flúor, sendo que a captação passou de subterrânea para superficial.





3.2.1 Toxicologia do flúor

Em dosagens adequadas, o flúor tem sua eficácia como elemento anticariogênico cientificamente comprovado. O benefício é tão relevante que se tornou obrigatória a suplementação de fluoreto no abastecimento público de água para a população. Entretanto, em doses acima do recomendado, o elemento se torna prejudicial podendo atingir níveis tóxicos (Chioca, 2007; Carvalho *et al.*, 2011).

A toxicidade do flúor pode se apresentar de forma aguda ou crônica. Na primeira quando ocorre grande ingestão de flúor de uma só vez, enquanto que a toxicidade crônica se dá quando há o constante consumo de água e outros produtos com fluoreto em concentração acima de 1,5 mg/L (Santos, 2015).

A literatura atual traz bem fundamentada que o fluoreto é altamente benéfico no combate a cárie da mesma forma que é extremamente prejudicial à saúde humana quando ingerido além da quantidade recomendada. A problemática está justamente em se estabelecer critérios de controle do limite desse elemento que pode ser administrado de forma sistêmica (ingestão de água fluoretada, alimentos preparados com água fluoretada) e de forma tópica (produtos para escovação dos dentes, bocejos, géis) (Carvalho *et al.*, 2011; Ribeiro, 2011; Santos, 2015). A fluorose pode se apresentar da seguinte forma:

Tabela 2 – Características e evolução da fluorose dentária.

Fluorose Dentária		
Nível		Características
Normal		Apresenta esmalte translúcido e cor que vai do amarelo ao branco acinzentado
Leve		Apresenta linhas brancas finas na transversal
Moderada		Apresenta cor branca e opaca na superfície do dente
Severa		Apresenta manchas no dente em tons que variam do amarelo, marrom ao preto

Fonte: Ribeiro (2011, p. 24); Oliveira *et al.*, (2012, p. 14); Oliveira *et al.*, (2014, p. 143); Frazão *et al.*, (2011, p. 968); Lima Junior (2012, p. 66).

A Lei Nº 6.050, de 24 de maio de 1974, dispõe sobre a fluoretação da água em sistemas de abastecimento quando existir estação de tratamento, tornou obrigatória a suplementação de fluoreto no abastecimento público de água. Foi nessa mesma época que se intensificaram os estudos sobre a fluorose dentária que é sem dúvida um

dos principais sintomas adversos do uso excessivo do flúor, água com concentrações de íons fluoreto acima de 1,5mg/L (Rigo *et al.*, 2015).

O combate à fluorose dentária é relevante, uma vez que interfere na vida dos indivíduos, e está diretamente relacionado à atenção de saúde bucal coletiva e controle efetivo dos níveis de concentração de fluoretos das águas tratadas disponíveis, principalmente nas áreas onde essa concentração é naturalmente mais elevada (Fujibayashi *et al.*, 2011).

Outro agravante à saúde humana com o uso excessivo de flúor, com concentrações acima de 6mg/L, é a fluorose esquelética, uma doença que altera a estrutura dos dentes, ossos e tendões e ligamentos, afetando tanto crianças quanto os adultos e seus sintomas são parecidos com os da artrite com limitações das articulações (Ribeiro, 2011; Conceição *et al.*, 2013).

3.2.2 Processos de remoção de fluoreto de águas

Encontrou-se na literatura diferentes termos para denominar o processo de remoção de fluoreto de água, como por exemplo: defluoretação, desfluoretação, desfluoretação e redução de fluoretos (Conceição *et al.*, 2013). Os dois últimos foram os utilizados nesse estudo para descrever os processos.

A poluição das águas superficiais é uma das principais razões de necessidade de se utilizar as reservas de águas subterrâneas para o consumo humano. Quanto maior a profundidade, maiores são os riscos de se ter altos níveis de concentração de íons fluoreto na água destinada ao consumo.

Para o processo de remoção do excesso de flúor da água, são empregadas algumas tecnologias dentre as quais as mais conhecidas são as baseadas no princípio de precipitação, eletrocoagulação/eletroflotação, de troca iônica, de membrana ou de processos de adsorção. Os destaques na desfluoretação de água, nos dias atuais, estão nos métodos de adsorção, eletrocoagulação, eletroflotação e os processos de separação por membranas (Gao *et al.*, 2009; Conceição, 2012, p 122).

Contudo, a melhor técnica de desfluoretação poderá variar de uma região para outra, pois a escolha do procedimento deverá levar em consideração as características geológicas e hidrogeológicas, bem como a presença de outros elementos na água como ferro, sulfato, entre outros (Martins Netto *et al.*, 2016). Além disso, há de se levar em conta os diferentes tipos de materiais e recursos para o processo de

desfluoretação que são diferentes de um lugar para outro (Conceição *et al.*, 2013).

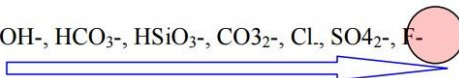
3.1.2.1 Troca iônica

A desfluoretação de água por troca iônica é um processo químico no qual polímeros insolúveis, também chamados de resina de troca iônica, realizam trocas entre si. Essas resinas podem ser chamadas de catiônicas (carregadas de hidrogênio (H⁺)) e as resinas aniônicas (carregadas de hidroxilas (OH⁻)). As catiônicas e as aniônicas possuem grupos funcionais capazes de realizar reações de troca iônica com os cátions ou ânions presentes na água (Stancari *et al.*, 2014). O câmbio acontece da seguinte forma: As resinas catiônicas oferecem seus hidrogênios em troca de cátions como o magnésio e o sódio. Por outro lado, as resinas aniônicas oferecem as hidroxilas em troca de ânions como os fluoretos e cloretos. Esse processo acontece até que ambas as resinas estejam saturadas de sais que retiraram da água, quando há a necessidade de serem regeneradas. A técnica resulta na água purificada, sendo que até 95% dos íons fluoreto podem ser removidos sem alterar o gosto e a cor da água (Mohapatra *et al.*, 2009; Silva *et al.*, 2009; Ribeiro, 2011; Stancari *et al.*, 2014).

Em resumo, a troca iônica é a transferência reversível de íons específicos de uma determinada solução aquosa (líquida) para outra mais concentrada (sólida), através de resina. “A troca iônica não ocorre somente por afinidade, mas também pela força mecânica exercida sobre os íons contidos na esfera da resina” (Martins Netto *et al.*, 2016, p. 17). A desfluoretação por troca iônica tem obtido resultados eficientes e satisfatória segurança no processo, entretanto, requer vasto conhecimento e rígido controle. Como é um processo químico, há uma ordem natural na remoção dos minerais, sendo o íon fluoreto o último a ser removido, conforme apresentado na figura 1.

Figura 1 – Seletividade dos íons.

Seletividade dos íons: OH⁻, HCO₃⁻, HSiO₃⁻, CO₃²⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, F⁻



Fonte: Martins Netto *et al.*, (2016, p. 17).

Por fim, algumas considerações importantes sobre essa técnica de desfluoretação: a) a eficiência é reduzida na presença de outros íons, como sulfatos, carbonatos e fosfatos; b) requer tratamento do resíduo altamente fluoretado na regeneração das resinas; c) alto custo quando comparado a outros métodos de desfluoretação (Mohapatra *et al.*, 2009); d) com o tempo, as resinas perdem a capacidade de desmineralizar a água. Por outro lado, alguns estudos mostraram que há bons resultados no processo de regeneração de resinas trocadoras de íons (Silva *et al.*, 2009).

3.1.2.2 Coagulação-precipitação

A coagulação-precipitação é outro método que pode ser utilizado para o processo de desfluoretação de água com a aplicação de coagulantes que podem ser químicos (sais de alumínio e ferro, como o sulfato de alumínio, cloreto férrico, sulfato ferroso, sulfato férrico, policloreto de alumínio, entre outros) ou naturais (moringa oleifera Lam, Quitosana, tanfloc SG, entre outros). Embora os sais de alumínio e ferro se destaquem entre os coagulantes mais utilizados, juntamente com alguns polímeros catiônicos, a escolha do melhor coagulante deve considerar outros fatores como os tipos de contaminantes da água, a região e fatores econômicos, dentre outros (Conceição, 2012; Trevisan, 2014).

Nesse tipo de processo ocorre uma reação química (hidrólise) e uma reação física (choque de partículas) em questão de segundos. Cargas positivas são geradas na hidrólise e cargas negativas do choque de partículas com as impurezas, levando a “neutralização das cargas e formação de partículas com maior volume e densidade” (Lima Junior, 2012, p. 55).

Um estudo laboratorial realizado na ETA de Cafezal (PR) comparou a eficiência do Tanfloc SG (polímero orgânico catiônico, de baixo peso molecular e que pode atuar como coagulante ou auxiliar de coagulação), comparado aos coagulantes químicos sulfato de alumínio e o cloreto férrico. Os resultados obtidos apontaram para boa eficiência do coagulante natural em relação aos coagulantes químicos, na remoção de sólidos em suspensão presentes na água bruta para o consumo nos padrões exigidos (Trevisan, 2014).

Já para o processo de desfluoretação de água, foi apresentado em 2013 um trabalho que avaliou o uso da semente de Moringa Oleífera Lam (MO) como coagulante natural para a redução de flúor pelo processo de coagulação/floculação. Apesar de ter ocorrido alteração na cor e turbidez da água, os agentes se mostraram muito eficientes na remoção em concentração inicial de flúor de 3 mg F/L e necessidade de tratamento adicional da água para concentrações iniciais maiores. De qualquer modo, o extrato se mostrou uma alternativa interessante por ser natural e ter produzido menor quantidade de lodo durante o processo (Conceição *et al.*, 2013).

Estudiosos haviam publicado em 2010 uma pesquisa que também empregou o extrato de Moringa Oleífera Lam para a remoção de fluoreto de águas. Porém nesse estudo foi aplicada a técnica de coagulação com o extrato supracitado e na sequência a separação por membranas. Na época, a combinação dos dois métodos teve resultados promissores com potabilidade da água próxima do padrão exigido (Bazanella *et al.*, 2010).

Enquanto que em 2014, outro trabalho combinou as mesmas técnicas (coagulação/floculação com ultrafiltração e microfiltração) em alguns testes com as seguintes variantes: 1) microfiltração com água bruta; 2) microfiltração após processo de coagulação da água com polpa da semente de Moringa oleífera Lam e; 3) microfiltração após processo de coagulação da água com solução extraída com sal (MSC). O MSC como coagulante foi o que apresentou menos entupimento no processo de microfiltração, enquanto que na microfiltração somente com água bruta ocorreram mais entupimentos das membranas. Ao final, ambos os coagulantes contribuíram para a obtenção de água potável de excelente qualidade (Madrona *et al.*, 2014).

3.1.1.2.3 Separação por membranas

A separação por membranas é mais um importante método de desfluoretação de água para o consumo humano que teve seus primeiros estudos na década de 70 e vem sendo aplicada no sistema de abastecimento público desde 1986 na França. Os meios de realização desta técnica, atualmente em destaque, são por osmose reversa, nanofiltração, diálise e eletro-diálise (Oliveira, 2010; Conceição *et al.*, 2013). São técnicas de menor gasto energético, mais ecológicas e economicamente viáveis em relação aos métodos de troca iônica ou destilação (Rovani, 2012). As membranas podem ser de origem natural ou artificial; com texturas densas ou porosas; com composição orgânica ou inorgânica; de estrutura homogênea ou assimétrica e na forma plana,

tubular e espiral. Classificação de filtração pode ser (Ferraro, 2008, p. 18):

- Filtração micrônica ou microfiltração: aquela que retém partículas de dimensão entre 0,1 e 1 μm ;
- Ultrafiltração ou ultrafiltração: retenção de partículas de 0,01 a 0,1 μm ;
- Nanofiltração ou nanofiltração: retenção de partículas de 0,001 a 0,1 μm ;
- Osmose reversa ou inversa: retenção de partículas de dimensão inferior a 0,01 μm .

Osmose Reversa: Também conhecido como osmose inversa, é o processo no qual um solvente é separado de um soluto quando passado por uma membrana semipermeável de textura não porosa, capaz de reter partículas de dimensão inferior a 0,01 μm , entre essas, a remoção de íons fluoretos de águas, sendo a mais seletiva dos processos de separação por membranas (Ferraro, 2008; Rovani, 2012).

Em um trabalho apresentado em 2005, no qual foi empregado o Método de Análise Hierárquica (MAH) para escolher entre osmose reversa, alumina ativada e o carvão de osso, os resultados apontaram a osmose reversa, com 43% de preferência como o melhor método para a desfluoretação de água subterrâneas, enquanto a alumina ativada ficou com 27% e o processo com o carvão de osso com 28% de preferência (Campos, 2005).

Uma pesquisa utilizou a técnica de osmose reversa para a desfluoretação de água com concentração de fluoreto de 12,52 mg/L, conseguindo redução desse valor superior a 92%, sendo no permeado abaixo do exigido para os padrões estabelecidos na legislação e no concentrado níveis mais elevados (Berenhauser *et al.*, 2000).

Nanofiltração: É um processo de separação por membrana com fluxo cruzado capaz de remover partículas com peso molecular entre de 0,001 a 0,1 μm . A membrana de nanofiltração demanda uma pressão de trabalho menor que a de osmose reversa (Oliveira, 2010).

Diálise e eletro-diálise: Diálise é o processo de separação por membranas permeáveis e a eletrodiálise é um processo de separação eletroquímica “no qual membranas com capacidade de troca de íons submetidos a uma diferença de potencial elétrico são utilizadas para promover a separação de espécies iônicas de uma solução aquosa e outros compostos neutros” (Borges, 2009, p. 8).

Todavia, as tecnologias descritas acima ainda requerem mais estudos a fim de aperfeiçoamento para torná-las economicamente

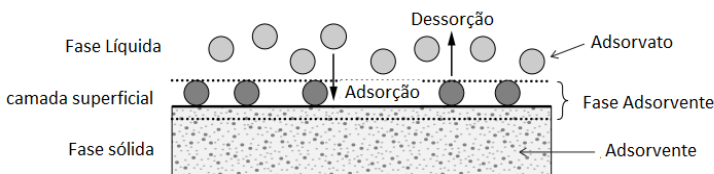
viáveis em escalas de abastecimento público e privado (Oliveira, 2010). Inclusive mais pesquisas sobre as combinações de técnicas, na qual envolva processos físico, químico e biológico, pois há resultados que afirmam que a utilização de coagulantes antes do processo de filtração por membranas favorece a redução de entupimento (Ferraro, 2008; Madrona *et al.*, 2014).

3.1.2.4 Adsorção

A adsorção é um processo de transferência de fase que é amplamente utilizado na prática para remover substâncias de fases fluidas (gases ou líquidos). A definição mais geral descreve a adsorção como um enriquecimento de espécies químicas de uma fase fluida na superfície de um líquido ou um sólido. Esse fenômeno acontece quando uma superfície é colocada em contato com uma solução (Moreira, 2010).

As moléculas ou íons são removidos da solução aquosa por adsorção sobre superfícies sólidas. As superfícies sólidas são caracterizadas por sítios ativos e com alta energia que são capazes de interagir com solutos na fase aquosa adjacente devido à suas propriedades eletrônicas e espaciais específicas. Tipicamente, os sítios ativos têm energias diferentes ou, em outras palavras, a superfície é energeticamente heterogênea. Segundo estudos publicados, o processo físico de sorção e adsorção é o mais adequado para a desfluoretação de água para o consumo humano (Worch, 2012; Lima Junior, 2012). A figura 2 detalha esse procedimento:

Figura 2 – Termos básicos da adsorção



Fonte: Worch (2012, p. 1)

O material sólido que proporciona a superfície para adsorção é definido como adsorvente; as espécies que serão adsorvidas são denominadas adsorvato. Alterando as propriedades da fase líquida (por exemplo, concentração, temperatura, e pH), as espécies adsorvidas podem ser libertadas da superfície e transferidas de volta para a fase líquida. Este processo reverso é denominado de dessorção. Uma vez que

a adsorção é um processo de superfície, a área de superfície é um parâmetro chave de qualidade dos adsorventes. Os adsorventes de engenharia são tipicamente materiais altamente porosos com áreas de superfície na gama entre 10^2 e 10^3 m²/g. A sua porosidade permite a realização de superfícies tão grandes como as superfícies internas constituídas pelas paredes dos poros (Worch, 2012).

A adsorção pode ser classificada em função da natureza e intensidade das forças envolvidas entre o adsorvato e a superfície do adsorvente em dois tipos: adsorção física e adsorção química. Na adsorção física a interação envolve ligação fraca, que podem ser atribuídas a forças de Van der Waals. Diferentemente da adsorção química que envolve a troca ou compartilhamento de elétrons entre o adsorvato e a superfície do adsorvente, resultando numa ligação química primária com alta energia de ligação (Worch, 2012).

Os conceitos de adsorção física e química são distintos, mas os mecanismos de adsorção não são completamente independentes, desta forma a classificação sobre a espécie ser adsorvida física ou quimicamente não é muito evidente (Adamson; Gast, 1997). Sobre o ponto de vista termodinâmico a entalpia na adsorção física, por serem interações fracas é em geral inferior a 50kJ/mol, já na adsorção química por se tratar de ligações primárias a entalpia de adsorção é superior a 50kJ/mol (Worch, 2012).

Nos últimos anos, o método de desfluoretação por adsorção foi o que mais se mostrou atraente pela simplicidade, eficiência e facilidade de manuseio (Gao *et al.*, 2009). “Através da utilização de diferentes materiais adsorventes (alumina ativada, bauxita, óxido de zircônio, hidróxido de titânio, cerâmica granulada, pérolas de quitosana, entre outros)” (Conceição *et al.*, 2013, p. 122).

Muitos estudos empregam a técnica de adsorção utilizando carvão vegetal ativado e carvão de ossos calcinados para a remoção de íons fluoreto das águas. Em 2015, um trabalho comparou a eficiência do carvão vegetal ativado e do carvão de ossos calcinados como adsorventes no processo de desfluoretação de soluções aquosas, em presença de nitrato e sulfato para consumo humano e industrial, submetendo a solução a variação de pH e de temperatura. Os achados mostraram superioridade na adsorção por carvão de ossos calcinados quando comparado ao carvão ativado vegetal (Cruz *et al.*, 2015).

Já em 2014 foram divulgados os resultados de uma pesquisa que teve como objetivo avaliar o processo de adsorção em batelada com carvão animal ativado na desfluoretação, além de fazer o estudo da cinética e equilíbrio de adsorção. Os resultados mostraram grande

potencial do carvão na redução de íons fluoreto e ambos os modelos cinéticos avaliados representaram satisfatoriamente os dados experimentais (Silveira *et al.*, 2014).

Enquanto que em 2016, foram apresentados os resultados de outro estudo que desenvolveu um protótipo de sistema para desfluoretação parcial de águas subterrâneas, utilizando carvão ativado de osso como meio filtrante potencializado com a adição de sais de cálcio e fósforo (precipitação por contato). Os resultados foram promissores e se mostraram melhores aos processos convencionais de desfluoretação de adsorção em carvão ativado de osso (Santos *et al.*, 2016). E eficiência da adsorção/precipitação já havia sido divulgada em 2014 no estudo semelhante, intitulado “desfluoretação parcial de águas subterrâneas por adsorção/precipitação pelo contato em microcolunas de filtração” (Alessio *et al.*, 2014, p. 53).

3.1.2.4.1 Principais adsorventes

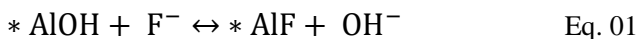
Alumina Ativada (AA): é uma substância bastante utilizada como adsorvente de fluoreto em águas de abastecimento, tanto para grandes como pequenas unidades de tratamento. A OMS e United States Environmental Protection Agency (US-EPA) (1985) classificam a adsorção de AA como uma das melhores tecnologias para a redução de fluoreto. Em função do bom desempenho vários pesquisadores estudaram o seu comportamento, como demonstrado na tabela 3.

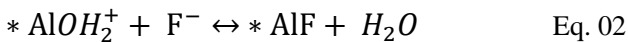
Tabela 3 – Resumo de capacidade de adsorção de alumina ativada

Fonte	Material	Capacidade (mg F / g)	Modo de operação coluna
Ghorai e Pant,2005	AA (Índia)	2,41	Lote
Coetzee et al,2003	Tipo 504C, Fluka	0,5	Lote
Li et al, 2010	γ -Al ₂ O ₃	3,7	Lote
Wasay et al,1996	AA	3,3	Lote
Wasay et al,1996	La (III) - AA pré-tratada	6,3	Lote
Wasay et al,1996	Y (III) - AA pré-tratada	6,1	Lote
Rubel, 1983	AA	0,62-2,62	Planta piloto

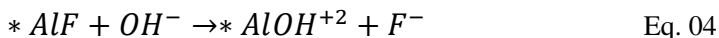
Fonte: Adaptada de Onyango; Matsuda (2006).

Abaixo está descrito o mecanismo de adsorção e dessorção da alumina ativada segundo Ghorai; Pant (2004), conforme as equações 01, 02 e 03:





Enquanto a equação 4 demonstra o mecanismo de dessorção, e a equação 05 a neutralização com ácido sulfúrico:



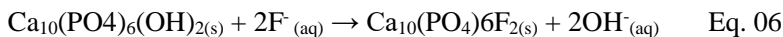
Carvão de Osso: é um adsorvente a base de carbono e fosfato de cálcio na forma de hidroxiapatita, produzido pela carbonização de osso. O carvão de osso é, portanto, um adsorvente bem estabelecido para a desfluorização da água. A OMS a partir de 1988 reconheceu o carvão de osso como material para remoção de flúor de água para abastecimento. A tabela 4 resume algumas das capacidades de carvão de osso relatadas na literatura:

Tabela 4 – Resumo de capacidade de adsorção de carvão de osso.

Fonte	Material	Capacidade (mg F / g)	Operação
USEPA,1985	Carvão de osso	2,2	Coluna em grande
Mwaniki,1992	Carvão de osso	11,4	Lote
Mwaniki,1992	Carvão de osso	2,4	Lote
Mwaniki,1992	Carvão de osso branco	0,3	Lote
Abe et al,2004	Carvão de osso	> 3	Lote
Mjengera e Mkongo,2003	Carvão de osso	7000 L / coluna de 4 kg	Coluna em pequena escala

Fonte: Adaptada de Onyango; Matsuda (2006).

O processo de remoção de flúor por carvão de osso, segundo descrito por Kaseva (2006) é por processo troca de iônica, formando Fluorapatita insolúvel, conforme descrito pela equação 06:



Adsorventes à base de cálcio: Vários sais de cálcio foram pesquisados para serem utilizados na remoção de fluoreto em águas, devido à afinidade do cálcio com o fluoreto. Segundo Turner (2005) o principal mecanismo de adsorção do fluoreto por compostos à base de cálcio é a precipitação, conforme descrito na equação 07 e o resumo de capacidade de adsorventes à base de cálcio estão especificados na tabela 5:

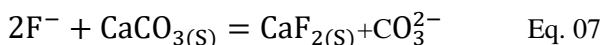
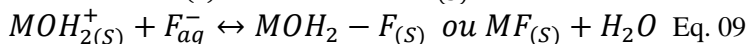


Tabela 5 – Resumo de capacidade de adsorventes à base de cálcio.

Fonte	Material	Capacidade (mg F / g)	Operação
Fan, Parker e Smith, 2003	Calcita	0,39	batelada
Zhang, Tanb e Zhong, 2011	Zeolita natural modificada com cloreto de cálcio	1,77	batelada

Fonte: Adaptada de Onyango; Matsuda (2006).

Adsorventes à base de metais: Várias pesquisas foram realizadas no desenvolvimento de adsorventes usando óxidos/hidróxidos de um ou mais metais (Al, Fe, Mn, Mg e Si) para a remoção de fluoreto. Mohopratá (2004) descreve que o grupo hidroxila do adsorvente desempenha papel importante na remoção, e segundo o autor na superfície do metal o número de oxigênios superficiais não são iguais ao número de coordenação dos íons metálicos, facilitando a adsorção de cátions e ânions. As equações 08 e 09 representam o mecanismo de remoção do fluoreto nestes materiais.



Em que M representa os íons metálicos (Al, Fe, Mg Mn e Si). Na equação 10 tem-se a representação da protonação dos hidróxidos, este mecanismo é favorável a $pH < 6,0$. Na equação 10 os íons protonados interagem com o fluoreto formando complexos. Contudo, a $pH > 6$, o íons fluoretos são adsorvidos predominantemente pelo mecanismo demonstrado na equação 10:



Na tabela 6 são demonstrados os valores de adsorção de vários materiais alternativos para adsorção de fluoreto:

Tabela 6 – Resumo de capacidade de adsorventes alternativos.

Fonte	Material	Capacidade (mg F / g)	Operação
Moges et al,1996	Argila Cozida	0,200	Batelada
Moges et al,1996	Argila Cozida	0,285	Coluna
Srimurali et al,1998	Bentonita	1,150	Batelada
Das et al, 2005	Bauxita Ativada com Ti	3,7-4,1	Batelada
Chen et al, 2010	Cerâmica adsorvente	0,490	Batelada
Sugita et al, 2005	Caulinita	0,667	Batelada
Yadav; et al., 2006	Pó de tijolo	2,500	Batelada
Oguz, 2007	Concreto Celular	5,150	Batelada

Fonte: Adaptada de Bhatnagar *et al.*, (2011).

3.1.2.4.2 Fatores que influenciam o processo de adsorção

Os fenômenos de adsorção são resultados de uma combinação entre os tipos de forças envolvidas na adsorção física e química. Os fatores que afetam o processo de adsorção são: (i) área superficial, (ii) natureza e concentração inicial de adsorvato, (iii) pH da solução, (iv) temperatura (v) interferência de substâncias, e (vi) natureza e dose de adsorvente.

Segundo Nascimento *et al.*, (2014), por se tratar de um fenômeno de superfície, a superfície específica interfere diretamente sobre a intensidade da adsorção. A superfície específica é inversamente proporcional ao tamanho de partícula e diretamente à porosidade aberta

do material adsorvente. Além da superfície específica a capacidade e taxa de adsorção dependem de outras características físico-químicas do adsorvente dentre elas: estrutura dos poros (número total e distribuição de tamanho) e dos tipos e número de sítios ativos presentes na superfície (Inglezakis; Pouloupoulos, 2006).

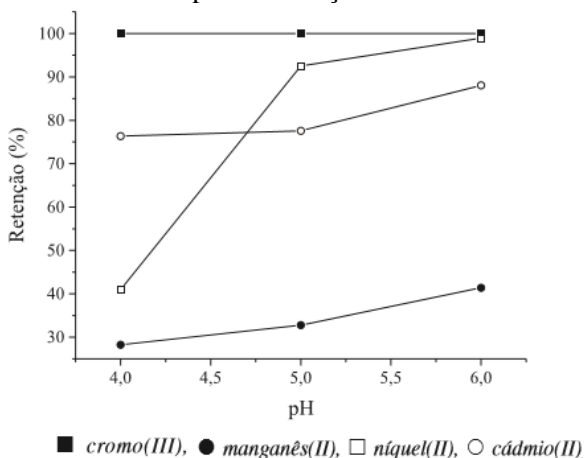
A temperatura interfere significativamente no processo de adsorção, pois um aumento na mesma provoca um aumento na energia cinética, na mobilidade do adsorvato, na solubilidade e potencial químico, que são fatores que influenciam positivamente a velocidade de adsorção (Jimenez *et al.*, 2004).

A natureza físico-química do adsorvente afeta drasticamente tanto a taxa como a capacidade de adsorção. A solubilidade do soluto influencia no equilíbrio, em geral a relação entre o grau de adsorção e a solubilidade no solvente onde ocorre a adsorção é inversamente proporcional. O tamanho da espécie é sempre importante, pois a taxa de adsorção é dependente do transporte intraparticular, neste caso a adsorção acontece mais rapidamente para partículas de adsorvato de dimensões menores (Weber, 1972).

Segundo Domingues (2005), a natureza físico-química do adsorvente é fator determinante, pois a capacidade e a taxa de adsorção dependem da área superficial específica, porosidade, volume específico de poros, distribuição do tamanho de poros, dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente e da natureza do material precursor.

O pH afeta a adsorção na medida em que determina o grau de distribuição das espécies químicas. A intensidade desse efeito pode ser maior ou menor conforme o adsorvente, uma vez que as cargas da superfície do adsorvente dependem da sua composição e das características da superfície. Um índice conveniente da tendência de uma superfície se tornar positiva ou negativamente carregada em função do pH, é o valor do mesmo requerido para que a carga líquida do adsorvente seja nula, o chamado ponto de carga zero (pHPZC). Para valores de pH inferiores ao pHPZC, a carga superficial é positiva e a adsorção de ânions é favorecida; e para valores de pH superiores ao pHPZC, a carga superficial é negativa e a adsorção de cátions é favorecida (Apeel; Ma; Rhuel, 2003). A figura 3 mostra a influência do pH na adsorção dos metais na zeólita natural.

Figura 3 – Influência do pH na adsorção dos metais na zeólita natural.



Fonte: Jimenez *et al.*, (2004).

3.1.2.4.3 Equilíbrio e cinética de adsorção

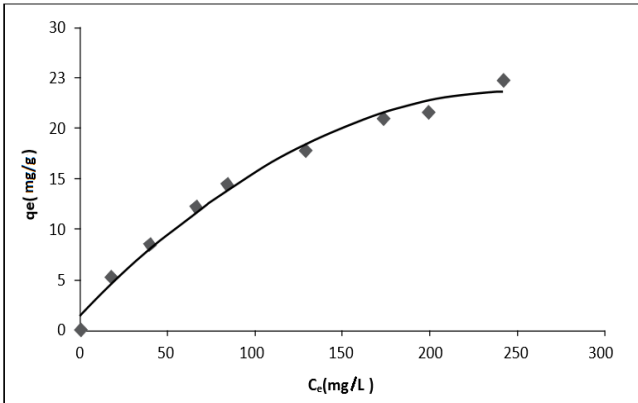
De acordo com a Adsorption Research Inc. (EUA), os estágios de desenvolvimento de uma unidade de adsorção seguem um protocolo e o primeiro passo é a investigação do material através do estudo da cinética e equilíbrio da adsorção (Onyango; Matsuda, 2006).

Equilíbrio de Adsorção: é geralmente um requisito essencial para obtenção de informações relevantes sobre projeto e análise de um processo de separação por adsorção, onde através das isotermas de adsorção se determina a capacidade de adsorção. Quando uma determinada quantidade de um sólido (adsorvente) entra em contato com um dado volume de um líquido contendo um soluto adsorvível (adsorvato), a adsorção ocorre até que o equilíbrio seja alcançado. Isto é, quando o adsorvato é colocado em contato com o adsorvente, as moléculas ou íons tendem a fluir do meio aquoso para a superfície do adsorvente até que a concentração de soluto na fase líquida (C_e) permaneça constante. Nesse estágio o sistema atingiu o estado de equilíbrio e a capacidade de adsorção do adsorvente (q_e) é determinada.

Segundo Nascimento *et al.*, (2014) a obtenção de uma isoterma de adsorção é um processo simples em que uma massa de adsorvente é adicionada em um determinado volume (V) de uma série de soluções com concentrações iniciais (C_0) diferentes e conhecidas. Quando o equilíbrio de adsorção é atingido, tem-se a concentração final de soluto

na solução em equilíbrio (C_e , em g/L ou mg/L) e a capacidade de adsorção do adsorvente (q , em massa por unidade de massa de adsorvente-(mg/L)/g). Os resultados de q versus C_e , é apresentado na figura 4.

Figura 4 – Modelo gráfico de isoterma de adsorção.



Fonte: Nascimento *et al.*, (2014).

Para obter os valores de C_e , após o equilíbrio ser atingido, separa-se o adsorvente da solução utilizando um filtro de membrana, papel de filtro ou por centrifugação, e analisa-se a solução sobrenadante para determinar a concentração residual de adsorvato (C_{em}). Esta pode ser determinada por técnicas analíticas (dependendo do adsorvato utilizado) tais como cromatografia gasosa ou líquida, espectrometria no ultravioleta ou visível, espectrometria de absorção ou emissão ou outros meios adequados. Já para obter valores de q , deve-se fazer um balanço de massa, em que a quantidade de adsorvato no adsorvente deve ser igual à quantidade de adsorvato removido da solução, ou, em termos matemáticos (equação 11):

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad \text{Eq. 11}$$

Onde:

q_e : capacidade de adsorção;

C_0 : concentração inicial do adsorvato;

C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio;

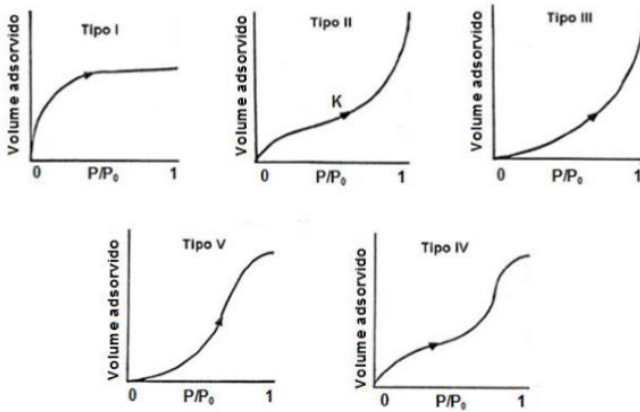
V : volume da solução;

m: massa do adsorvente.

A adsorção física pode ocorrer em monocamadas e multicamadas e, em caso de porosidade no sólido, o fenômeno de condensação capilar pode ocorrer. Com isso, uma isoterma obtida experimentalmente pode expressar vários fenômenos, tornando sua interpretação complexa. Nesse contexto, Brunauer expôs cinco tipos de isotermas, conforme figura 5 (Rabockai, 1979):

- Tipo I: isoterma caracterizada por ser em camada única. A adsorção inicial é rápida e tende a um valor limite. Pode ser predominantemente adsorção química e, em alguns casos, física. Esta é também conhecida como a isoterma de Langmuir.
- Tipo II: este tipo de isoterma é bastante comum. Inicialmente, ocorre a formação de monocamada e, partindo do ponto K, há a formação de multicamadas.
- Tipo III: não são comuns. A adsorção inicial é lenta e tende a aumentar devido à formação de multicamadas.
- Tipo IV: ocorre no caso de condensação capilar, com formação de camadas de forma limitada.
- Tipo V: a adsorção inicial também é lenta e verifica-se condensação capilar.

Figura 5– Tipos de Isotermas de adsorção.



Fonte: adaptado de Santilli; Pulcinelli (1993).

Muitas equações de isotermas foram propostas com dois ou mais parâmetros para ajustar os dados experimentais sobre os valores de q versus C_e . Dentre essas, pode-se citar as equações de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin e Dubinin-Radushkevich (Ali; Hulya, 2010; Mckay, 1996; Oliveira *et al.*, 2011; Sousa Neto, 2011). Os modelos de Langmuir e Freundlich são os mais usados para descrever isotermas para aplicações em tratamento de águas e efluentes (Perrich, 1981; Faust; Aly, 1987).

Isoterma de Langmuir: A equação modelo de Langmuir é uma das equações mais utilizadas para representação de processos de adsorção. Essa, por sua vez, apresenta os seguintes pressupostos:

- Existe um número definido de sítios.
- Os sítios têm energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras.
- A adsorção ocorre em uma monocamada.
- Cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida.

A equação 12 representa a isoterma de Langmuir (Langmuir I, 1916):

$$q_e = \frac{q_m K C_e}{1 + K C_e} \quad \text{Eq. 12}$$

Onde:

q_e : quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg/g)

q_m : capacidade máxima de adsorção (mg/g)

K : constante de interação adsorvato/adsorvente (L/mg);

C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L).

A equação (13) pode ser linearizada na forma da equação:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K \cdot q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad \text{Eq. 13}$$

Portanto, tomando como base a equação 13, a construção do gráfico $1/q$ versus $1/C_e$ irá produzir uma linha reta (a qual é geralmente obtida por um procedimento de ajuste linear por mínimos quadrados) com inclinação $1/(Kq_m)$ e interceptação $1/q_m$. Conhecendo os valores da inclinação e a interceptação, pode-se facilmente calcular valores para os dois parâmetros k e q_m .

Isoterma de Freundlich: O modelo proposto por Freundlich foi um dos primeiros a equacionar a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução em um modelo com características empíricas. A isoterma de Freundlich é capaz de descrever a adsorção de compostos orgânicos e inorgânicos sobre uma grande variedade de adsorventes incluindo biossorvente (Febrianto, 2009).

Este modelo empírico pode ser aplicado a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e adsorção em multicamada (Ciola, 1981; Mckay, 1996). O modelo considera o sólido heterogêneo, ao passo que aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias absorptivas (Freundlich, 1906 *apud* Febrianto, 2009).

A isoterma de Freundlich é uma equação empírica. Esta equação é uma das isotermas mais utilizadas para a descrição do equilíbrio de adsorção. A isoterma de Freundlich é capaz de descrever a adsorção de compostos orgânicos e inorgânicos sobre uma grande variedade de adsorventes incluindo biossorvente. Esta equação tem a seguinte forma:

A equação da isoterma de Freundlich assume a forma:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Eq. 14}$$

A equação 14 pode ser expressa na forma linearizada obtendo a equação 15:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{Eq. 15}$$

Onde:

q_e : quantidade de soluto adsorvido (mg/g);

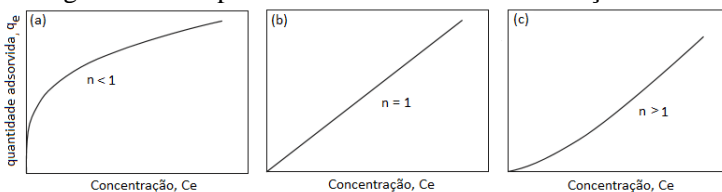
C_e : concentração de equilíbrio em solução (mg/L)

$1/n$: constante relacionada à heterogeneidade da superfície;

K_F : constante de capacidade de adsorção de Freundlich (mg/g).

Assim, para a determinação dos parâmetros K_F e $1/n$, a partir de regressão linear, um gráfico de q versus $\log C_e$ fornecerá uma inclinação de $1/n$ e um intercepto $\log K_F$ (Febrianto *et al.*, 2009). Em geral, uma adsorção favorável tende a ter um valor de n (constante de Freundlich) entre 1 e 10. Quanto maior o valor de n (menor valor de $1/n$), mais forte a interação entre o adsorvato e o adsorvente. Por outro lado, quando o valor $1/n$ for igual a 1, isso indica que a adsorção é linear, ou seja, as energias são idênticas para todos os sítios de adsorção. Quando o valor de $1/n$ for maior do que a unidade, o adsorvente tem maior afinidade pelo solvente, sugerindo que há uma forte atração intermolecular entre os dois (Febrianto, 2009). A figura 6 demonstra o comportamento das isotermas em função do valor de n .

Figura 6 – Comportamento das isotermas em função de n .



Fonte: Adaptado de Worch (2012, p. 56)

Cinética de adsorção: A cinética de adsorção representa o primeiro passo para investigar as possibilidades de uso de um adsorvente em um determinado processo de separação. A adsorção é um processo

dependente do tempo, por isto é necessário conhecer a taxa de adsorção para concepção e avaliação do adsorvente (Azizian, 2004). Os modelos cinéticos envolvem a relação da dependência da eficiência de adsorvato que está sendo adsorvido pelo adsorvente está em estado de equilíbrio dinâmico com a quantidade do que está desorvendo. Há relação do tempo de adsorção com o tempo de agitação. A concentração do adsorvato que permanece em solução decresce com o tempo e, em certo ponto, alcança um valor constante além do qual não ocorre mais a remoção do adsorvato da solução. Neste ponto, a quantidade requerida para atingir este estado é chamada de tempo de equilíbrio e a quantidade de poluente adsorvida neste tempo reflete a capacidade de adsorção máxima do poluente pelo adsorvente sob aquelas condições de operação particulares. O processo de adsorção de um fluido em um sólido poroso envolve as seguintes etapas:

- Transporte das moléculas do fluido do interior da fase fluida até a camada limite que circunda o sólido;
- Movimento das moléculas do fluido através da camada limite até a superfície externa do sólido e adsorção nos sítios superficiais externos;
- Difusão das moléculas do fluido no interior dos poros do sólido;
- Adsorção das moléculas do fluido nos sítios disponíveis na superfície interna do sólido.

A primeira etapa de adsorção pode ser afetada pela concentração do adsorvato e pela agitação. Portanto, um aumento da concentração deste pode acelerar a difusão das moléculas da solução para a superfície do sólido (Soares, 1998). A velocidade de adsorção de corantes pode ser afetada pela temperatura, pH, concentração de sais, concentração inicial, a agitação, o tamanho das partículas, distribuição do tamanho dos poros e da variabilidade do efluente (Sun; Xiangjing, 1997).

Modelo de pseudoprimeira ordem: A velocidade de adsorção pode ser determinada por uma expressão de velocidade de pseudoprimeira ordem, dada por Lagergren para a adsorção em sistema líquido/sólido baseada na capacidade do sólido (Lagergren, 1898). Ele assumiu que a velocidade de remoção do adsorvato com o tempo é diretamente proporcional à diferença na concentração de saturação e ao número de sítios ativos do sólido, conforme demonstrado na Equação 16.

Equação da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem

$$\frac{dq}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q) \quad \text{Eq. 16}$$

Integrando a Eq. (16) para as condições limite $t = 0$ a $t = t$ e $q = 0$ a $q = q$, obtêm-se a equação 18.

$$\ln \frac{(q_e - q)}{q_e} = -k_1 \cdot t \quad \text{Eq. 17}$$

Rearranjando a equação 17, tem-se:

$$\ln(q_e - q) = \ln q_e - k_1 \cdot t \quad \text{Eq. 18}$$

Onde:

q_e : quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg/g)

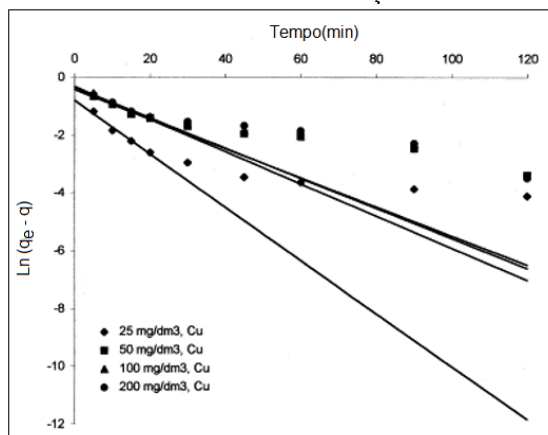
q : quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no tempo t . (mg/g)

k_1 : é a constante de velocidade da adsorção de pseudoprimeira ordem(1/min);

t : Tempo (min.).

O valor da constante de velocidade de adsorção de pseudoprimeira ordem (k_1) pode ser determinado a partir da inclinação da reta do gráfico de $\ln(q_e - q)$ versus tempo (t). A cinética de adsorção de pseudoprimeira ordem de cobre (II) na turfa em várias concentrações iniciais está demonstrada na figura 7:

Figura 7– Cinética de adsorção de pseudoprimeira ordem de cobre (II) na turfa em várias concentrações iniciais.



Fonte: Adaptada de Ho; Mckay (1999).

O ajuste da equação aos dados experimentais exige que a capacidade de adsorção no equilíbrio, q_e , seja conhecida. Em muitos casos, q_e é desconhecido e à medida que a adsorção tende a ficar imensuravelmente lenta, a quantidade adsorvida ainda é significativamente menor que a quantidade em equilíbrio. Além do mais, na maioria dos casos a equação de pseudoprimeira ordem de Lagergren não se ajusta bem à faixa inteira do tempo de contato e é geralmente aplicável nos 20-30 minutos iniciais do processo de adsorção, como se pode observar na cinética de adsorção de pseudoprimeira ordem de cobre na turfa (Ho; Mckay,1998).

Modelo de pseudosegunda ordem: Ho e colaboradores (1999) desenvolveram o modelo de cinéticas de pseudosegunda ordem, onde a capacidade de adsorção é proporcional ao número de sítios ativos, e muda com o tempo, onde a velocidade da adsorção é dependente da quantidade do soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio. Então a taxa da cinética de velocidade pode ser escrita conforme a equação 19.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad \text{Eq. 19}$$

Onde:

q_e : quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg/g)

q_t : quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no tempo t . (mg/g)

k_2 : é a constante de velocidade da sorção de pseudosegunda ordem (g/(mg.min));

t : Tempo (min.)

Separando as variáveis na Eq. 20 proporciona:

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

Eq. 20

Integrando na Eq. 21 tem-se:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + C_2 \quad \text{Eq. 21}$$

Calculando a constante C_2 para as condições limite controle $t=0$ a $t=t$ e $q_t=0$ a $q_t=q_t$ obtêm-se:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 \cdot t \quad \text{Eq. 22}$$

Rearranjando a equação 22 se obtêm:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad \text{Eq. 23}$$

A partir das retas do gráfico de t/q versus t , os valores das constantes K_2 (g/(mg.min)) e q_e (mg/g) podem ser calculados. Ao contrário do modelo cinético de pseudoprimeira ordem, não há

necessidade do conhecimento de algum parâmetro prévio e este modelo prevê o comportamento sobre o período completo. O estudo da cinética de adsorção pode ser adaptado do modelo de pseudoprimeira ordem ou seguindo o modelo de pseudo segunda ordem (Silveira *et al.*, 2014; Marin *et al.*, 2015).

3.2 GERAÇÃO DOS RESÍDUOS EM ESTUDO

Para realizar o trabalho foram utilizados resíduos de cerâmica vermelha e de revestimento que são obtidos da etapa de classificação, além deste também foram testados resíduos de blocos de concreto celular e bauxita. Neste item são descritos os processos de produção dos cerâmicos onde os resíduos ou materiais são gerados, além de algumas características destes.

3.2.1 Processo de fabricação de produtos cerâmicos

A argila, matéria-prima dos produtos cerâmicos é utilizada pelo homem desde 4.000 a.C. (Silva 2009 *apud* ANICER, 2002). O setor cerâmico pode ser classificado em até nove segmentos distintos: cerâmica vermelha; materiais de revestimento (placas cerâmicas); cerâmica branca; materiais refratários; isolantes térmicos; fritas e corantes; abrasivos; vidro, cimento e cal e; cerâmica de alta tecnologia (Silva, 2009).

O Brasil está entre os quatro maiores produtores de produtos cerâmicos do mundo. Esses produtores buscam na natureza a matéria prima para suas produções e proporcionam grande devastação no meio ambiente (Cavalcante, 2005). O processo para a fabricação de produtos cerâmicos possui duas etapas distintas: tratamento prévio das matérias primas e tratamento pela ação dos equipamentos de fábrica. Na primeira, são disponibilizados cuidados necessários com o material antes mesmo de esse chegar ao local de produção, Já a segunda parte envolve todo o processo restante, como por exemplo, a laminação, correção de umidade e estocagem, entre outros (Minerais do Paraná, 2007). O setor cerâmico no Brasil é composto por diferentes segmentos (cerâmica vermelha, branca, de revestimento, refratários, especiais, isolantes, cimento e vidro). Destes segmentos, o destaque vai para a produção e consumo de cerâmica vermelha e refratária (Dal Bó, *et al.*, 2007).

Preparação da Matéria-Prima: Para o preparo de produtos cerâmicos são utilizadas matérias primas naturais, beneficiadas e sintéticas. A natural é a maior parte utilizada e pode ser encontrada em

depósitos espalhados na crosta terrestre. A retirada desse material da natureza se dá por meio da mineração e beneficiamento do recurso, resultando em produtos que são classificados de acordo com a granulometria (Cavalcante, 2005). A cerâmica pode ser classificada quanto ao tipo: Silicática de base argilosa e outras (Bacelli Junior, 2010).

Cerâmica do tipo silicática de base argilosa ou tradicional: Estão classificados como Cerâmica do tipo silicática de base argilosa os segmentos de cerâmica vermelha, cerâmica branca e cerâmica de revestimento (Bacelli Junior, 2010, Motta *et al.*, 2001).

Grupo 1 - Cerâmica Vermelha: Esse segmento de cerâmica tem a argila como matéria prima proveniente de depósitos residuais, sedimentares e diagenéticas (SEBRAE, 2008). Apresenta coloração avermelhada, sendo muito usada pelas olarias e fábricas de louças de barro para a confecção de utensílios de uso doméstico e de decoração (Oliveira, 2006). É utilizada também na fabricação de blocos, lajes, telhas e agregados leves com matéria prima plástica (argila comum) com processo ou composição principal >20%, resultando nos seguintes produtos (Motta *et al.*, 2001, p. 29):

- Blocos e Lages: Fabricados de matéria prima plástica (argila comum), com processo de conformação por extrusão e temperatura de queima de 800/900°C.
- Telhas: Fabricadas de matéria prima plástica (argila comum) e não-plástica (filito), com processo de conformação por extrusão e prensagem, com a temperatura de queima de 900/1000°C.
- Agregados leves: Fabricadas de matéria não-plástica (outros), com processo de conformação por extrusão, com a temperatura de queima de 1100/1200°C.

A cerâmica vermelha se destaca como uma das principais linhas de produtos de uma categoria que vem fortemente ampliando sua participação no mercado mundial. “Atualmente, há no mercado forte demanda por produtos de cerâmica vermelha, com alto valor agregado e destinados a acabamento e revestimento [...]” (Silva, 2009, p. 10). O processo produtivo de cerâmica vermelha, aqui compreendida como telhas e tijolos, desde a extração da matéria prima até a expedição do produto finalizado, é apresentado a seguir por meio de fluxograma da figura 8:

Figura 8– Fluxograma do processo produtivo de cerâmica vermelha.

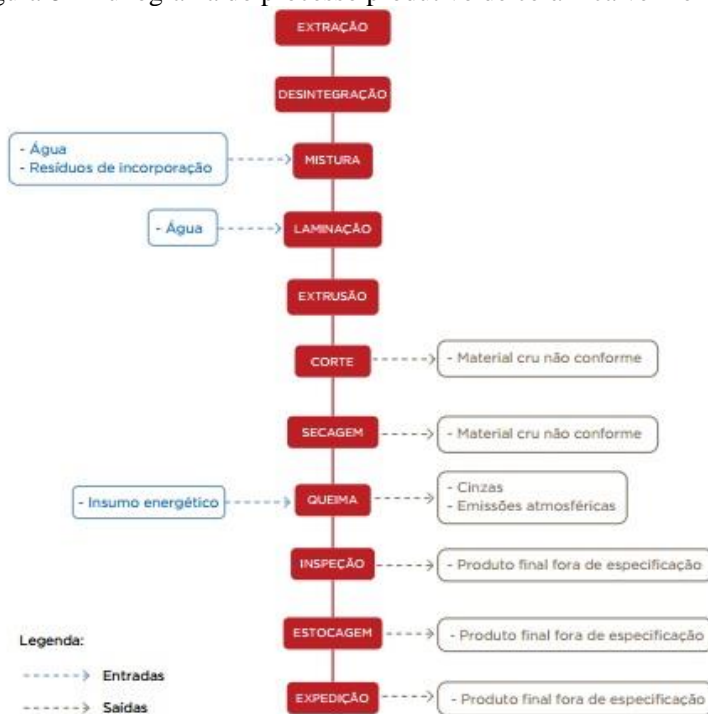


FIGURA 1: FLUXOGRAMA DO PROCESSO PRODUTIVO, ENTRADAS E SAÍDAS DE INSUMO.

FONTE: ADAPTADO DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA.

Fonte: FIEMG (2013, p. 12).

Grupo 2 - Cerâmica Branca: Os produtos derivados do segmento de cerâmica branca possuem coloração branca, “em geral recobertos por uma camada vítrea transparente e incolor, como por exemplo, louça de mesa” (Oliveira, 2006, p. 22). Esses produtos possuem diferentes capacidades de absorção de água: porcelana (quando a absorção geralmente é zero, podendo-se admitir até 0,5%); grés (são designados os materiais com baixíssima absorção, geralmente entre 0,5 e 3%) e Faiança (refere-se aos corpos mais porosos, geralmente com absorção superior a 3%) (Ruiz *et al.*, 2011, p. 29). Na sequência, são apresentados os processos de fabricação desses produtos (Motta *et al.*, 2001, p. 29):

- Grés sanitário: Fabricadas de matéria prima plástica (argila plástica e caulim) e não-plástica (feldspato, filito, talco, quartzo

e outros), com técnica de moagem via úmida, com processo de conformação por colagem, com a temperatura de queima de 1200/>1200°C.

- Porcelana de mesa: Fabricadas de matéria prima plástica (argila plástica e caulim) e não-plástica (feldspato e quartzo), com técnica de moagem via úmida, com processo de conformação por extrusão, tornearia e colagem, com a temperatura de queima >1200°C.
- Porcelana Elétrica: Fabricadas de matéria prima plástica (argila plástica e caulim) e não-plástica (feldspato e quartzo), com técnica de moagem via úmida, com processo de conformação por extrusão, tornearia e colagem, com a temperatura de queima >1200°C.
- Faiança (ou louça): Fabricadas de matéria prima plástica (argila plástica e caulim) e não-plástica (feldspato, filito, talco, calcário e quartzo), com técnica de moagem via úmida, com processo de conformação por colagem, com a temperatura de queima de 1200°C.

Grupo 3 - Revestimento: Segmento responsável pela produção de materiais na forma de placas, usados na construção civil para revestimento de paredes, pisos, bancado e piscinas de ambientes internos e externos (Oliveira, 2006). As cerâmicas de revestimentos são utilizadas na fabricação de pisos rústicos, pisos de via seca, azulejos, pisos gresificados e grés porcelânico (Motta *et al.*, 2001, p. 29):

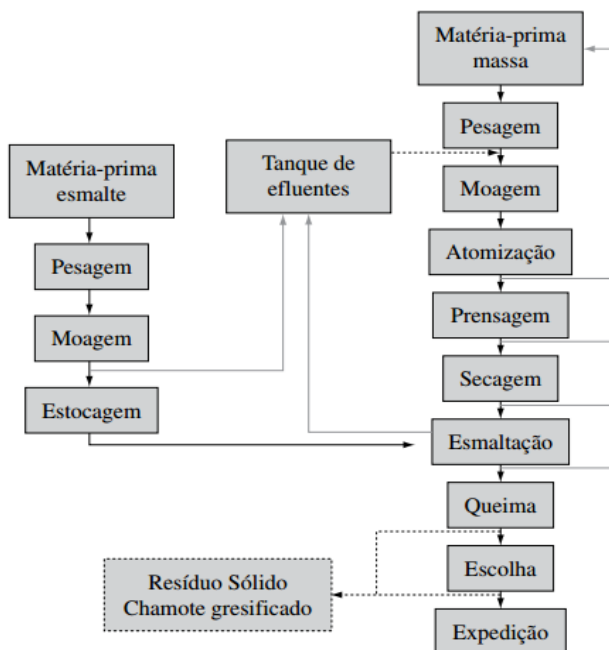
- Pisos rústicos: Fabricadas de matéria prima plástica (argila comum e argila plástica) e não-plástica (outros), com processo de conformação por extrusão, com a temperatura de queima de 1000/1100°C.
- Pisos de via seca: Fabricadas de matéria prima plástica (argila comum), com técnica de moagem via seca, com processo de conformação por prensagem, com a temperatura de queima de 1100°C.
- Azulejos: Fabricadas de matéria prima plástica (argila plástica e caulim) e não-plástica (feldspato, talco, calcário e quartzo), com técnica de moagem via úmida, com processo de conformação por prensagem, com a temperatura de queima de 1100/1200°C.
- Pisos gresificados: Fabricadas de matéria prima plástica (argila comum, argila plástica e caulim) e não-plástica (feldspato, filito, talco e quartzo), com técnica de moagem via úmida, com

processo de conformação por extrusão e colagem, com a temperatura de queima de 1200°C.

- Grés porcelânico: Fabricadas de matéria prima plástica (argila plástica e caulim) e não-plástica (feldspato, talco, quartzo e outros), com técnica de moagem via úmida, com processo de conformação por prensagem, com a temperatura de queima de 1200/>1200°C.

Para se compreender o processo produtivo da cerâmica de revestimento, apresenta-se o fluxograma de uma cerâmica industrial na figura 9:

Figura 9 – Fluxograma do processo produtivo de uma indústria de revestimento cerâmico.



Fonte: Casagrande, Cerâmica Industrial (2008).

Cerâmica de outros tipos: Estão classificados como sendo não tradicionais as cerâmicas dos segmentos de refratários, isolantes, especiais, cimento e vidro, conforme especificado abaixo (Motta *et al.*, 2001, p. 29):

Grupo 4 – Refratários: Fabricadas de matéria prima plástica (caulim) e não-plástica (feldspato, quartzo e outros), com a temperatura de queima de >1200°C.

Grupo 5 – Isolantes: Fabricadas de matéria prima não-plástica (feldspato, quartzo e outros), com a temperatura de queima de >1200°C.

Grupo 6 – Especiais: Fabricadas de matéria prima não-plástica (quartzo e outros), com a temperatura de queima de >1200°C.

Grupo 7 – Cimento: Fabricadas de matéria prima plástica (argila comum) e não-plástica (calcário, quartzo e outros), com técnica de moagem via seca, com a temperatura de queima de >1200°C.

Grupo 8 – Vidro: Fabricadas de matéria prima não-plástica (feldspato, calcário, quartzo e outros), com a temperatura de queima de >1200°C.

Para melhor entendimento, a figura 10 mostra a classificação dos produtos cerâmicos de acordo com produtos, setores, matéria prima e processos de fabricação.

Figura 10 – Classificação dos setores cerâmicos, matérias primas e processos de fabricação.

CLASSIFICAÇÃO		PRODUTO	Matéria-prima										Processo de conformação		Temperatura de Queima (°C)											
Tipo de cerâmica*	GRUPO**/ SETOR		Plástica	Não-plástica								Moagem via úmida	Moagem via seca	Extrusão	Tornearia	Pressagem	Colagem	800	900	1.000	1.100	1.200	>1.200			
		Argila comum	Argila plástica	Caulim	Feldspato (***)	Filito	Talco	Calcário	Quartzo	Outros																
Cerâmica de base argilosa	1	Cerâmica Vermelha	P												P											
		Telha	P			O										P	P									
		Agregado leve	P								O					P										
			Grés sanitário		P	S	P	O	S	O	P															
Cerâmica silicática de base argilosa (ou tradicional)	2	Cerâmica Branca		P	P				P	P	P	S	S	O												
		Porcelana Eletr.		P	P				P	P	P	S	S	O												
		Faiança		P	O	S	S	P	S	P	P						P									
			Pisos rústicos		P	O					O			P												
3	Revestimentos	Pisos via seca		P									P		P											
		Azelejo		P	P			O	S	S	P			P												
		Piso gresificado		O	P	S	S	P	O	S	P			P	O	P										
		Grés porcelânico		P	S	P		O	S	O	P				P											
Outras	4	Refratários			O				O	P																
	5	Isolantes			O				O	P																
	6	Especiais							O	P																
	7	Cimento	S					P	S	O	P															
8	Vidro			S			S	P	P																	
P	Processo ou composição principal (> 20%)		S	Processo ou composição secundária (< 10%)								O	Processo ou composição ocasional													

Obs.: * Classificação de Schuller & Henniche¹⁰, ** 21,26, *** O feldspato (ou concentrado de feldspato) é utilizado apenas nas porcelanas e, eventualmente, no grés porcelânico, enquanto que nos demais produtos são utilizadas rochas feldspáticas.

Fonte: Motta *et al.*, (2001, p. 29).

3.2.2 Concreto celular

O concreto, que resulta da mistura de cimento, água e agregados, é um material moldados em diferentes formas largamente utilizado na construção civil (Cortelassi; Toralles-Carbonari, 2008). As pesquisas que envolvem esse material possuem duas linhas de estudos: Concreto de Auto Desempenho (CAD) e Concretos Leves Estruturais (CLE). Concreto celular ou concreto leve é o concreto com estrutura porosa, obtidos mediante o emprego de agregados leves e incorporação de ar ao material tradicional (Melo, 2009). Dentre os principais atributos estão à leveza resistência ao fogo, isolamento térmico e acústico (Silva Junior, 2011). A classificação do concreto celular é apresentada na figura 11:

Figura 11 – Classificação do concreto celular.



Fonte: Melo (2009, p. 16).

O método de formação do concreto celular pode ser por incorporação química de ar (concreto gasoso) ou por espumação (concreto espumado), sendo que a porosidade do concreto pode chegar até 80% do material. O concreto Celular Espumoso (CCE) é feito com material de concreto aditivado com bolhas de ar uniformemente distribuídas tornando-o muito mais leve (Secco *et al.*, 2015).

Outro exemplo de concreto leve é o Concreto Celular Polimérico (CCP), feito de material de concreto aditivado com poliéster insaturado termofixo e espuma biodegradável incorporada de ar. Estudado recentemente, esse novo produto obteve qualificações que atendem às normas brasileiras, mostrou-se adequado à produção de elementos construtivos que apresentam vantagens na construção civil (Melo, 2009).

Estudiosos avaliaram o comportamento mecânico dos concretos celulares espumosos de alto desempenho em relação aos concretos celulares convencionais. Os resultados obtidos mostraram que todas as

propriedades analisadas foram influenciadas pelo teor de espuma incorporado (Cortelassi, E. M.; Toralles-Carbonari, 2008).

3.2.3 Bauxita

Bauxita é a denominação dada ao sedimento descoberto em 1821 com aspecto terroso rico em alumina, composta por um ou mais tipos de hidróxido de alumínio [gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), diásporo ($\beta\text{-AlOOH}$) e boehmita ($\gamma\text{-AlOOH}$)], óxidos e hidróxidos de ferro, sílica, argilominerais, óxidos de titânio e traços de outros elementos (Sampaio *et al.*, 2005; Aquino *et al.*, 2006).

O Brasil é produtor de destaque de bauxita refratária (terceiro maior do mundo) com teor de óxido de ferro inferior a 2,5%, conforme especificações de mercado e, sabe-se que há grandes depósitos desse material no estado de Santa Catarina. Dependendo de sua composição, a bauxita poderá ser usada também na fabricação de produtos químicos, abrasivos, fabricação de aços e cimentos de alumina (Aquino *et al.*, 2006; Barbosa, 2014). A mineralogia da bauxita é apresentada na tabela 7 e o fluxograma do beneficiamento do minério de bauxita na figura 12:

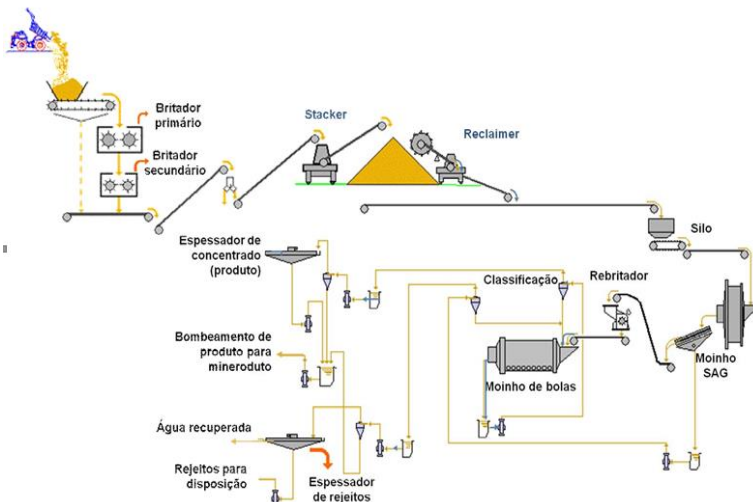
Tabela 7 – Mineralogia da Bauxita.

Tabela 1 :Descrição dos principais minerais de alumínio contidos nas bauxitas refratárias (Habashi, 1993).

Minerais de alumínio contidos nas bauxitas.			
Mineral	Gibbsita	Boehmita	Diásporo
Fórmula química	$\text{Al}(\text{OH})_3 - \gamma$	$\text{AlOOH} - \gamma$	$\text{AlOOH} - \alpha$
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1: 3	1: 1	1: 1
Sistema cristalino	Monoclínico	ortorrômbico	ortorrômbico
Dureza Moh	2,5-3,5	3,5-4,0	6,5-7,0
Densidade	2,42	3,01	3,44
Índice de refração	1,568	1,649	1,702
Temperatura (°C) de desidratação	150	350	450
Produto de desidratação	$\text{Al}_2\text{O}_3 - \chi$	$\text{Al}_2\text{O}_3 - \gamma$	$\text{Al}_2\text{O}_3 - \alpha$
Solubilidade (g $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{L}$) (*)	128	54	Insolúvel
(*) Em solução de Na_2O a 100 g/L, a 125°C.			
Bauxita não Metalúrgica		Bauxita Metalúrgica	
Constituintes	(%)	Constituintes	(%)
Fe_2O_3	2,5 (máx.)	Fe_2O_3	11 - 12
SiO_2	5 - 7	SiO_2	< 4,0
Al_2O_3	50	Al_2O_3	> 48
Densidade aparente > 3		Alumina aproveitável pelo processo Bayer	

Fonte: Sampaio *et al.*, (2005, p. 281).

Figura 12 – Fluxograma do beneficiamento do minério de bauxita.



Fonte: Valle (2000).

3.2.4 Calcário de concha

O carbonato de cálcio (CaCO_3) é o principal constituinte das conchas dos bivalves e matéria prima para diversos produtos (Chierighinia *et al.*, 2011, p. 1). Esse material tem se mostrado muito eficiente na correção de acidez de solos, através da prática da calagem, com destaque em relação à produtividade e lucratividade devido às diferenças físicas e químicas entre o calcário das conchas e das rochas (Santos Costa *et al.*, 2012). Os depósitos orgânicos provenientes de esqueletos de concha animais são chamados de calcários conquíferos (lumachelas) (Alves *et al.*, 2012). Além da perda de matéria prima, o não reaproveitamento de material pode acabar ocasionando o surgimento de enfermidades e degradação do meio ambiente, principalmente nas regiões aonde se tem a produção de moluscos bivalves. Os produtos que podem utilizar desta fonte de carbonato de cálcio como matéria prima são (Chierighinia *et al.*, 2011, p. 1):

- Cal virgem e cal hidratada, carga em polímeros;
- Bloco e pavimentos para construção civil;
- Construções de estradas;
- Pasta de papel;
- Mármore compacto;

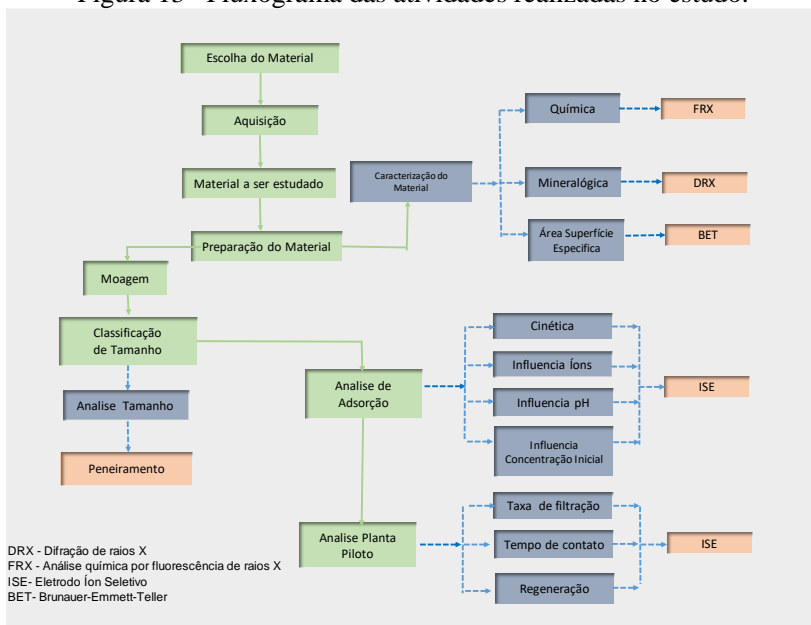
- Em adubos e pesticidas;
- Rações;
- Cerâmica;
- Indústria de tijolos, indústria de tintas;
- Espumas de polietileno;
- Produção de talco, produção de vidros;
- Indústria do cimento;
- Produção de vernizes e borrachas;
- Correção de solos e;
- Medicamentos.

O uso do carbonato de cálcio é conhecido no tratamento de água por possuir capacidade de reduzir a sua dureza, quando há a “presença de sais de metais alcalinos e alcalinoterrosos (cloro, cálcio, magnésio, sódio, potássio e outros)” (Sampaio; Almeida, 2009, p. 386).

4 METODOLOGIA

Os procedimentos experimentais deste trabalho foram realizados nos laboratórios do Parque Científico e Tecnológico (iParque) da Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC) e no laboratório de controle de qualidade da Companhia Catarinense de Águas e Saneamento (CASAN). A seguir serão apresentados os materiais e métodos que foram utilizados para estudo da capacidade de adsorção de F^- em águas para abastecimento seguindo as atividades propostas no fluxograma da figura 13.

Figura 13– Fluxograma das atividades realizadas no estudo.



Fonte: Do Autor (2016).

4.1 MATERIAIS

Cabe pontuar que o carvão de osso será utilizado como material de referência. Enquanto que para a realização dos testes de adsorção foram utilizados resíduos de materiais especificados abaixo:

- Carvão de osso: Carvão Bonechar – Maringá (PR);
- Bauxita ativada: Bauminas – Lages (SC);

- Calcário de concha britado: Cysy Mineração Ltda – Jaguaruna (SC);
- Resíduo de produção de telha vermelha: Cerâmica Silva – Morro Grande (SC);
- Resíduo de produção de revestimentos cerâmicos (monoporosa): Cerâmica Elizabeth – Criciúma (SC);
- Caco de Bloco de Concreto Celular: Celucon – Morro da Fumaça (SC);
- Resíduo de produção de Tijolo: Cerâmica Galato – Criciúma (SC).

4.1.1 Preparação do material adsorvente

Os materiais utilizados como adsorvente foram moídos em moinho martelo, sendo em seguida classificados em peneiras (40 mesh e 18mesh) obtendo-se um produto com tamanho mínimo de 0,4mm e máximo de 1mm. Após o material foi lavado de forma a eliminar os finos que ainda fiquem aderidos às partículas, em seguida lavados em solução de ácido clorídrico (0,1 mol/L) durante uma hora, sob agitação constante e depois lavada novamente com água destilada e seco em estufa a 70°C por 24h.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

4.2.1 Caracterização de tamanho de partícula

Para definir a distribuição de tamanho de partícula e determinar o tamanho efetivo do material adsorvente foi utilizada uma série de peneiras com as seguintes malhas de aberturas 1,2; 0,6; 0,42; 0,30mm.

4.2.2 Análise química por fluorescência de raios X (FRX)

A caracterização química foi realizada por FRX (Fluorescência de Raios-X) através da fusão com tetraborato de lítio utilizando-se um espectrômetro S2 Ranger Bruker.

4.2.3 Difração de raios X (DRX)

Para a caracterização mineralógica, ou seja, para determinar as fases cristalinas presentes nos resíduos e na bauxita se utilizou um difratômetro Shimadzu, modelo XRD 6000, com radiação incidente

CuK α ($\lambda= 1,5406 \text{ \AA}$), aceleração de 25 kV e 25 mA, varredura 2θ de (3 a 80)°, e velocidade 2°/min.

4.2.4 BET- Brunauer-Emmett-Teller

A área superficial específica e a porosidade dos materiais foram obtidas pela metodologia BET, na faixa de pressão de N₂ entre 0,05 e 0,30 p/p₀.

4.3 CINÉTICA E EQUILÍBRIO

Os ensaios de adsorção em batelada foram realizados com o emprego de equipamentos de *jar test*. Foram 6 testes utilizando becker de 500ml de vidro contendo inicialmente 400mL de solução de fluoreto com concentração de 10mg/L colocada em agitação no sistema a 120RPM, gerando um gradiente de 100s⁻¹ a temperatura ambiente de 25°C±0,5.

Para o ensaio de cinética de adsorção foram utilizadas concentrações de 6g/L de adsorvente. Com o sistema em agitação, são coletadas alíquotas nos seguintes tempos: 10, 20, 30, 60, 120, 180, 240, 300 minutos. Nestes tempos pré-determinados, pipetou-se 20mL de amostra, filtrou-se em papel faixa branca em béquer. Após, mediu-se a concentração de fluoreto utilizando o método 4500-F-C: *Standard Methods for examination of water and wastewater* (APHA, 2012), por eletrodo de íon específico *Thermo Scientific Orion 9609BNWP*.

No estudo do equilíbrio de adsorção através da construção das isotermas, foram utilizadas concentrações iniciais de 2,5, 10,15 e 20mg/L F⁻ para uma concentração de adsorvente de 6g/L. Após seis horas no sistema de agitação, foram coletadas alíquotas de 20ml e filtradas em papel filtro e após determinada a concentração de fluoreto.

4.4 AVALIAÇÃO DE VARIÁVEIS NO PROCESSO DE ADSORÇÃO

Com o intuito de determinar as interferências na adsorção, foi utilizado planejamento estatístico fatorial com três fatores (pH, concentração inicial de F⁻ e concentração de íons na água), resultando em um planejamento estatístico do tipo fatorial 2³. A fim de representar, de forma aproximada, o relacionamento entre as variáveis do experimento, utilizou-se a seguinte equação:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{33} x_3^2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3$$

Eq. 24

Onde:

y = resposta

β_n = coeficientes da regressão

x_1, x_2 e x_3 = variáveis independentes codificadas.

No presente trabalho foram utilizados três pH, a 5, 7 e 9, que são valores médios, valores mínimos e máximos encontrados em águas subterrâneas. Para avaliar a interferência de íons foram utilizadas soluções com concentrações de cada íons 0mg/L, 30mg/L e 60mg/L. Os íons introduzidos foram: cloretos, nitratos, sulfetos e bicarbonatos. Estes íons estão comumente presentes em águas subterrâneas da região. Após a adição dos íons comuns os pH foram ajustados.

As concentrações iniciais utilizadas foram de 3, 5 e 7mg/L F. As tabelas, 8 e 9, apresentam respectivamente os valores para os níveis escolhidos e a matriz do planejamento experimental.

Tabela 8 – Valores para os níveis escolhidos: planejamento experimental.

Variáveis	Níveis		
Independente codificadas	-1	0	1
pH	5	7	9
Concentração de íons (mg/L)	0	30	60
Concentração inicial de F ⁻ (mg/L)	3	5	7

Fonte: Do Autor (2017).

Tabela 9 – Matriz de dados do planejamento experimental fatorial.

Ensaio	Réplica	pH	Concentração inicial de F (mg/L)	Concentração de íons (mg/L)
1	1	5,0	3,0	0,0
2	1	5,0	5,0	60,0
3	1	5,0	7,0	30,0
4	1	7,0	3,0	60,0
5	1	7,0	5,0	30,0
6	1	7,0	7,0	0,0
7	1	9,0	3,0	30,0
8	1	9,0	5,0	0,0
9	1	9,0	7,0	60,0
10	2	5,0	3,0	0,0
11	2	5,0	5,0	60,0
12	2	5,0	7,0	30,0
13	2	7,0	3,0	60,0
14	2	7,0	5,0	30,0
15	2	7,0	7,0	0,0
16	2	9,0	3,0	30,0
17	2	9,0	5,0	0,0
18	2	9,0	7,0	60,0

Fonte: Do Autor (2017).

Todos os dados do planejamento estatístico foram analisados utilizando STATISTIC-STATSOFT 12.0-Dell -Tulsa USA.

4.5 ANÁLISE EM COLUNA DE ADSORÇÃO (ESCALA PILOTO)

Foi montada uma coluna de filtração de diâmetro de 40mm e com altura do leito de 400mm, com o objetivo de avaliar a influência da taxa de filtração na adsorção e a regeneração do adsorvente. A influência da taxa de filtração foi analisada adotando taxas de 20, 50 e 80m³/m²/dia. A coluna foi alimentada com concentração constante de 6mg/L de fluoreto, sendo que a cada 60 minutos se monitorou as concentrações de fluoreto. A unidade piloto de adsorção é apresentada na figura 21:

Figura 14 – Unidade piloto de adsorção.



Fonte: Do Autor (2017).

Para análise da regeneração foram realizados ciclos e ao final de cada um foi realizada a regeneração do adsorvente. A coluna foi alimentada a uma taxa de $80\text{m}^3/\text{m}^2/\text{hora}$, com concentração constante de 6mg/L de fluoreto. Durante o ensaio foram monitorados os parâmetros de concentração de flúor, alumínio, ferro, pH e turbidez. O ciclo de adsorção foi interrompido quando a concentração de fluoreto no efluente da coluna atingiu $1,5\text{mg/L}$. Após a interrupção de cada ciclo de sorção, é realizada a regeneração do leito com uma solução NaOH $0,5\text{M}$ com taxa de $10\text{m}^3/\text{m}^2/\text{h}$, pelo período de 1 hora, em seguida é neutralizado com solução de HCl $0,1\text{M}$ até atingir $\text{pH} = 6,0$.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

5.1.1 Caracterização de tamanho de partícula

A tabela 10 caracteriza os materiais em função do tamanho de partícula mínimo, máximo, médio e tamanho efetivo dos materiais estudados.

Tabela 10 – Caracterização de tamanho de partícula dos materiais em estudo mm.

Material	Tamanho médio (mm)	Tamanho efetivo	Tamanho máximo (mm)	Tamanho mínimo (mm)
Carvão de Osso	0,45	0,56	0,8	0,4
Bauxita Ativada	0,56	0,67	1	0,4
R.P. Concreto Celular	2,5	-	3	1,5
Calcário de concha	0,56	0,46	1	0,4
R. P. Tijolo	0,58	0,78	1	0,4
R.P. Revestimento Cer. Mon.	0,67	0,67	1	0,4
R. P. Telha	0,56	0,67	1	0,4

Fonte: Do Autor (2017).

5.1.2 Análise química por fluorescência de raios X (FRX)

A tabela 11 demonstra as análises químicas por espectroscopia de fluorescência de raios x dos materiais em estudados: carvão de osso, bauxita, calcário de concha, R.P. de concreto celular, R.P. de tijolo, R.P. de telha e R.P. de monoporosa.

Tabela 11 – Análise química (FRX) dos materiais em estudo.

Elemento	Teor (%)						
	Carvão de Osso	Bauxita ativada	Calcário de concha	R. P. Concreto Celular	R.P. Tijolo	R. P. Telha	R. P. Cerâmica Revest. Monop.
Al ₂ O ₃	0,1	74,6	<0,05	1,5	21,0	19,0	17,8
CaO	37,4	<0,05	54,9	25,2	0,1	0,3	4,3
Fe ₂ O ₃	0,1	10,8	<0,05	0,8	5,0	4,6	1,5
K ₂ O	0,1	0,3	<0,05	0,2	2,2	1,4	2,1
MgO	0,5	0,3	0,2	1,4	0,7	0,5	1,3
MnO	<0,05	0,9	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Na ₂ O	0,6	0,3	0,6	0,3	0,1	0,3	0,8
P ₂ O ₅	35,9	0,1	<0,05	<0,05	0,1	0,8	<0,05
SiO ₂	1,1	7,5	<0,05	57,7	69,3	72,8	69,9
TiO ₂	<0,05	1,1	<0,05	0,1	0,9	1,0	0,3
B ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-
Li ₂ O	-	-	-	-	-	-	-
BaO	<0,1	<0,1	-	<0,1	-	-	<0,1
Co ₂ O ₃	<0,1	<0,1	-	<0,1	-	-	<0,1
Cr ₂ O ₃	<0,1	<0,1	-	<0,1	-	-	<0,1
PbO	<0,1	<0,1	-	<0,1	-	-	<0,1
SrO	<0,1	0,1	-	0,1	-	-	0,1
ZnO	2,1	<0,1	-	<0,1	-	-	0,2
ZrO ₂ +HfO ₂	<0,1	1,0	-	<0,1	-	-	0,2
Perda ao fogo	19,1	3,0	44,2	12,5	0,6	0,5	1,3

Fonte: Do Autor (2017).

Com base nos dados acima é possível verificar:

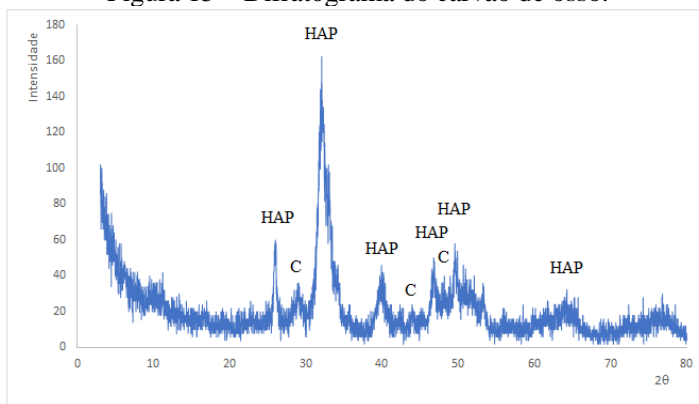
- Análise química do carvão de osso: as espécies químicas majoritárias foram à base de fósforo e cálcio;
- Análise química da bauxita ativada: as espécies químicas majoritárias são à base de alumínio, ferro e silício. O que evidencia que além de bauxita TSE tem óxido de ferro e sílica na forma de argilomineral ou quartzo;
- Análise química do calcário de concha: a espécie química majoritária é a base de cálcio, sem a presença de outros elementos. Evidenciando desta forma a grande pureza do calcário de concha;
- Análise química do concreto celular: a espécie química majoritária é à base de cálcio e silício, com a presença em menor quantidade de elementos como alumínio, magnésio e ferro;

- Análise química do tijolo: a espécie química majoritária é à base de silício, alumínio e ferro com a presença em menor quantidade de elementos como potássio e titânio;
- Análise química de telha: a espécie química majoritária é à base de silício, alumínio e ferro com a presença em menor quantidade de elementos como potássio e titânio;
- Análise química do revestimento cerâmico monoporosa: a espécie química majoritária é à base de silício, alumínio e cálcio com a presença em menor quantidade de elementos como potássio e ferro.

5.1.3 Difração de raios X (DRX)

As figuras de 15 a 20 demonstram as análises mineralógicas dos materiais em estudo.

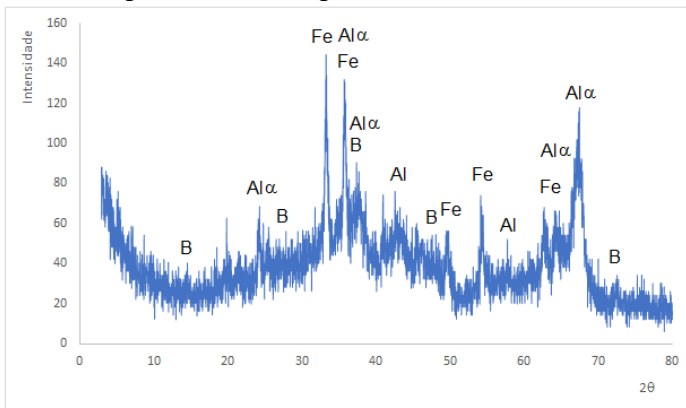
Figura 15 – Difratoograma do carvão de osso.



Legenda: HAP: Hidroxiapatita e C: Calcita
Fonte: Do autor (2017).

Na figura 15 se observam os picos da Hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, JCPDS 09-0432) e da calcita (CaCO_3 , JCPDS 47-1739). É possível perceber também um amorfismo acentuado, que é característico das áreas com irregularidade e sem presença de picos bem definidos. Os picos localizados em 25,9°; 31,7°; 40°; 46,7° e 49,5° foram também identificados em estudos realizados por Ribeiro (2016).

Figura 16 – Difratoograma da bauxita ativada.

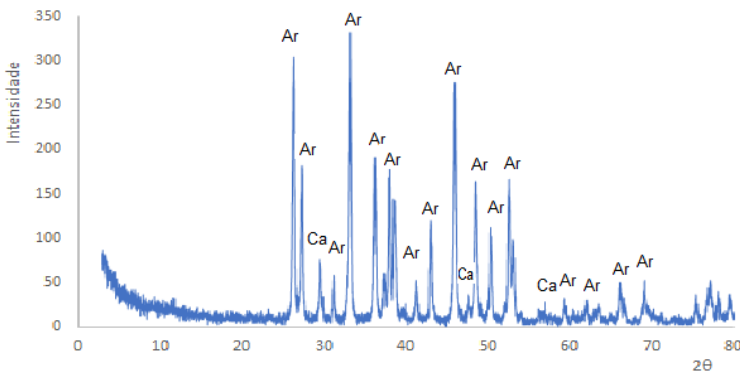


Legenda: Al α -Alumina alfa; Fe-Hematita; B-Boehmita

Fonte: Do Autor (2017).

No difratograma da bauxita ativada apresentado na figura 16, observam-se os picos referentes às fases boehmita (γ -AlO(OH), JCPDS 83-2384) e alfa-alumina (α -Al₂O₃, JCPDS 42-1468) e ao óxido de ferro (Fe₂O₃, JCPDS 85-0599).

Figura 17 – Difratoograma do calcário de concha

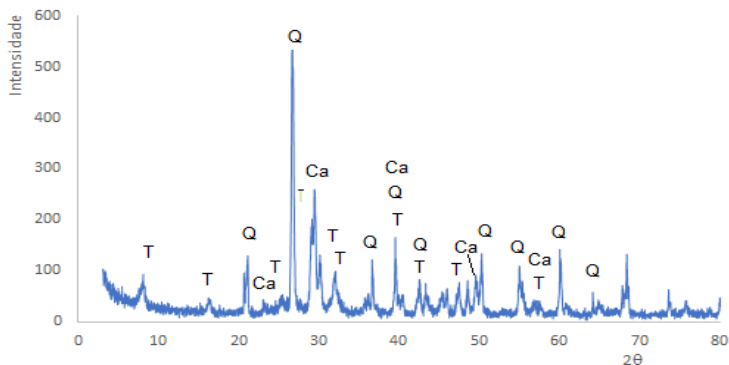


Legenda: Ar-Aragonita , Ca-Calcita

Fonte: Do Autor (2017).

O difratograma de raios X obtidos das amostras de calcário de concha apresentado na figura 17 tem como fase majoritária aragonita com pequenas presenças de calcita.

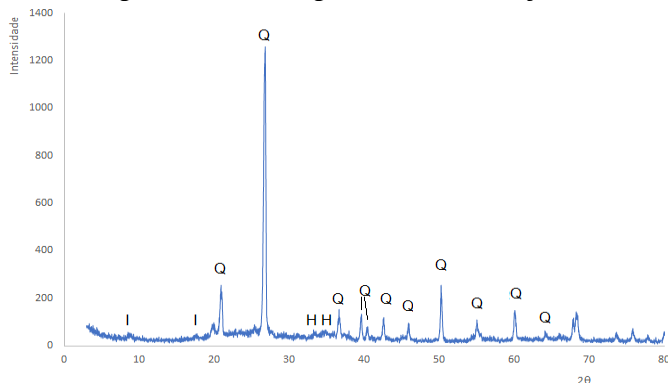
Figura 18 – Difratoograma do R.P. de concreto celular



Legenda: T-Tobermorita, Q-Quartzo, Ca-Calcita.
Fonte: Do Autor (2017).

No difratograma do R.C. concreto celular figura 18 se observam os picos referentes às fases Tobermorita ($\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), Quartzo (SiO_2) e Calcita (CaCO_3).

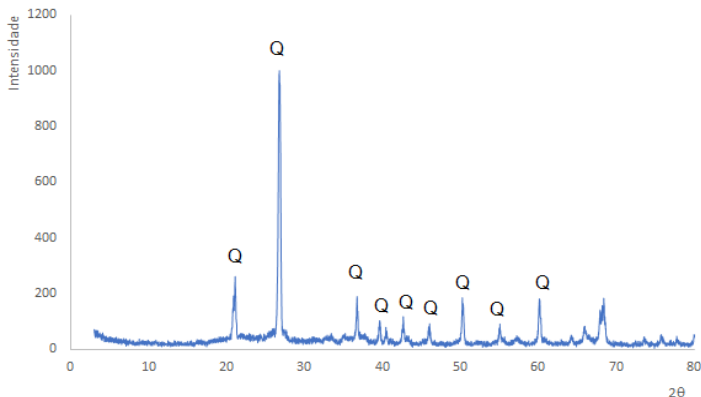
Figura 19 – Difratoograma do R.P. de tijolo.



Legenda: I-Ilita, H-Hematita e Q-Quartzo.
Fonte: Do Autor (2017).

No difratograma do R.P. do tijolo exposto na figura 19 se observam os picos referentes às fases Ilita, Quartzo (SiO_2) e Hematita (Fe_2O_3).

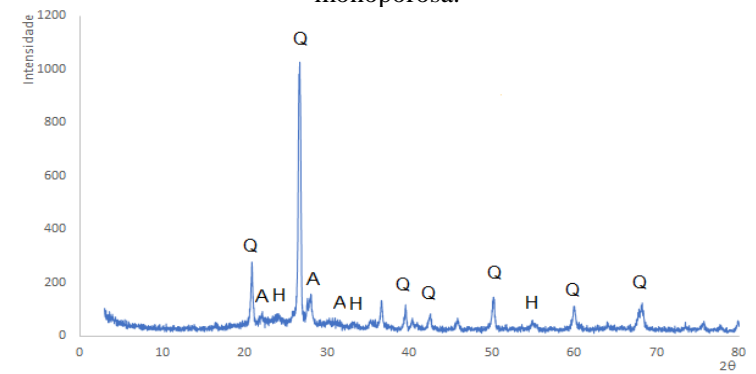
Figura 20 – Difratoograma do R.P. de telha.



Legenda: Q-Quartzo
Fonte: Do Autor (2017).

No difratograma do R.P. de telha, figura 20, apenas se identificou a fase de quartzo.

Figura 21 – Difratoograma R.P. de cerâmica de revestimento monoporosa.



Legenda: A-Anortita; H-Hematita e Q-Quartzo
Fonte: Do Autor (2017).

No difratograma do R.P. cerâmica revestimento monoporosa apresentada na figura 21 se observaram os picos referentes às fases Anortita ($2SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot CaO$), Quartzo (SiO_2) e Hematita (Fe_2O_3).

5.1.4 BET- Brunauer-Emmett-Teller

A tabela 12 demonstra a área superficial dos materiais em estudo: carvão de osso, bauxita ativada, resíduo de processo de concreto celular, calcário de concha, resíduo de processo de tijolo, resíduo de processo de revestimento cerâmico monoporosa e resíduo de processo de telha.

Tabela 12 – A área superficial específica e a porosidade dos materiais em estudo.

Material	Área superficial específica (m ² /g)
Carvão de Osso	120,381
Bauxita Ativada	103,603
R.P. Concreto Celular	
Calcário de concha	1,876
R. P. Tijolo	12,521
R.P. Revestimento Cer. Mon.	0,804
R. P. Telha	2,336

Fonte: Do Autor (2017).

5.2 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

5.2.1 Carvão de Osso

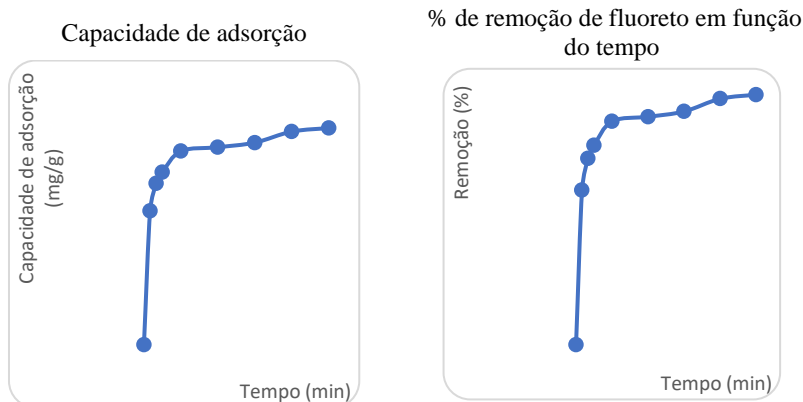
5.2.1.1 Efeito do tempo de contato sobre a quantidade removida de fluoreto

Os efeitos do tempo de contato sobre a quantidade removida de fluoreto estão descritos na figura 22. Nesse teste foi avaliada a capacidade de adsorção e % de remoção de fluoreto em função do tempo, sendo a substância adsorvente o carvão de osso, com concentração de flúor em 10 mg/L; dose de adsorvente: 6.0 g/L; temperatura: 25±0,5°C; volume: 400mL; pH (variação) = 6,8- 7,1.

Figura 22 – Capacidade de adsorção e % de remoção de fluoreto em função do tempo: carvão de osso.

(a)

(b)



Adsorvente: carvão de osso; concentração de flúor: 10 mg/L; dose de adsorvente: 6.0 g/L; temp: $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$; volume: 400mL; pH (variação) = 6,8- 7,1

Fonte: Do Autor (2017).

A figura 22 (a) demonstra que a taxa de adsorção é extremamente alta no início do processo e diminui exponencialmente com o tempo até atingir valores constantes, indicando equilíbrio, que no presente caso foi obtido aos 60 minutos, com uma capacidade de adsorção de 3,13mg/g.

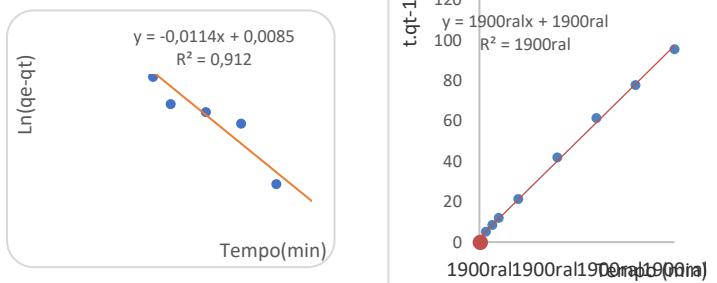
5.2.1.2 Cinética do carvão de osso

A figura 23 apresenta as curvas $\ln(q_e - q_t)/x t$ e $(t \cdot q_t^{-1} \text{ vs } t)$ que representa a curva linearizada da cinética de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem. Todos os parâmetros das curvas cinéticas de primeira e segunda ordem podem ser visualizados na tabela 13. A cinética do carvão de osso, apresentada na figura 23, sendo a cinética de pseudoprimeira ordem (a) e pseudosegunda ordem (b), considerou como adsorvente: carvão de osso; concentração de flúor: 10 mg/L; dose de adsorvente: 6.0 g/L; temperatura: 25°C ; volume: 400mL; pH (variação) = 6,8- 7,1.

Figura 23 – Cinética de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem: carvão de osso.

(a)
Pseudoprimeira ordem

(b)
Pseudosegunda ordem



Adsorvente: carvão de osso; concentração de flúor: 10 mg/L; dose de adsorvente: 6.0 g/L; temp: 25°C; volume: 400mL; pH (variação) = 6,8-7,1

Fonte: Do Autor (2017).

A figura 23 apresenta o modelo de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem, o modelo que melhor representa o fenômeno de adsorção de fluoreto em carvão de osso é o de pseudo segunda ordem, pois apresentou maior $R^2 = 0,9984$, enquanto o pseudo primeira ordem o valor de $R^2 = 0,912$. O valor da constante de taxa de adsorção (k_2) e capacidade de adsorção (q_e) foram calculados através do coeficiente angular e linear da equação linearizada, os resultados foram respectivamente $0,0465 \text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ e $3,16 \text{mg/g}$ para a pseudosegunda ordem. A tabela a seguir demonstra os parâmetros cinéticos de adsorção de fluoretos em carvão de osso:

Tabela 13 – Parâmetros cinéticos de adsorção de fluoretos em carvão de OSSO.

Pseudoprimeira ordem			Pseudosegunda ordem			
K_1 (min^{-1})	Equação	R^2	K_2 (mg/gmin)	Equação	q_e (mg/g)	q_{exp} (mg/g)
0,0114	$\ln(q_e - q_t) = -0,0114t - 0,2792$	0,9120	0,0465	$t \cdot q \cdot t^{-1} = 0,3169t + 2,1586$	3,16	3,13

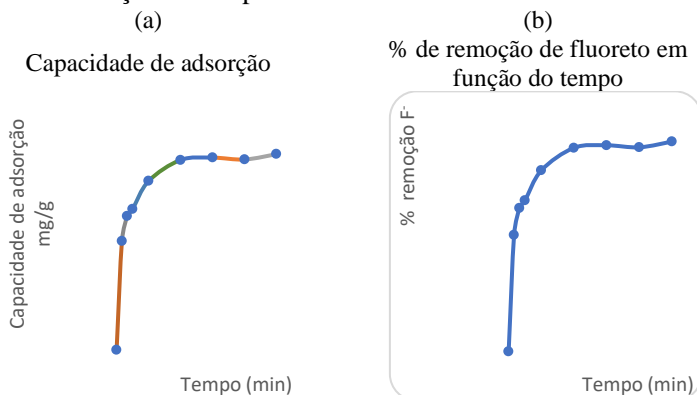
Fonte: Do Autor (2017).

5.2.2 Bauxita ativada

5.2.2.1 Efeito do tempo de contato sobre a quantidade removida de fluoreto

Os resultados do efeito do tempo de contato sobre a quantidade removida de fluoreto da bauxita ativada são apresentados na figura 24: (a) Capacidade de adsorção e (b) % de remoção de fluoreto em função do tempo, sendo o adsorvente: bauxita ativada; concentração de flúor: 10 mg/L; dose de adsorvente: 6.0 g/L; temperatura: 25°C; volume: 400mL; pH (variação) = 6,83- 7,30.

Figura 24 – Capacidade de adsorção e % de remoção de fluoreto em função do tempo – adsorvente: bauxita ativada.



Adsorvente: bauxita ativada; concentração de flúor: 10 mg/L; dose de adsorvente: 6.0 g/L; temp: 25°C; volume: 400mL; pH (variação) = 6,83-7,30

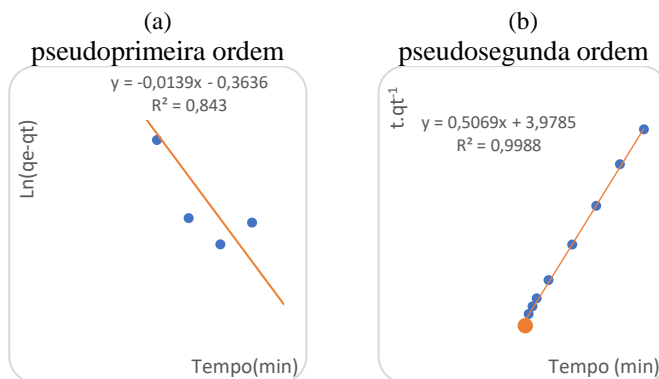
Fonte: Do Autor (2017).

A figura 24 demonstra que a taxa de adsorção é extremamente alta no início do processo e diminui exponencialmente com o tempo até atingir valores constantes, indicando equilíbrio, que no presente caso foi obtido aos 120 minutos, com uma capacidade de adsorção de 1,91mg/g.

5.2.2.2 Cinética da bauxita ativada

A figura 25 apresenta as curvas ($\ln(q_e - qt)$) e ($t \cdot qt^{-1}$ vs t) que representa a curva linearizada da cinética de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem. Todos os parâmetros das curvas cinéticas de primeira e segunda ordem podem ser visualizados na tabela 14. A cinética da bauxita ativada está apresentada na figura 25 como pseudoprimeira ordem (a) e pseudosegunda ordem (b), sendo o adsorvente: bauxita ativada; concentração de flúor: 10 mg/L; dose de adsorvente: 6.0 g/L; temperatura: 25°C; volume: 400mL; pH (variação) = 6,83 -7,34.

Figura 25 – Cinética de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem – adsorvente: bauxita ativada.



Adsorvente: bauxita ativada; concentração de flúor: 10 mg/L; dose de adsorvente: 6.0 g/L; temp: 25°C; volume: 400mL; pH (variação) = 6,83 -7,34

Fonte: Do Autor (2017).

A figura 25 apresenta os modelos de pseudoprimeira e segunda ordem, com destaque de modelo que melhor representa o fenômeno de adsorção fluoreto em bauxita ativada para o de segunda ordem, pois apresentou maior $R^2 = 0,9988$, enquanto na pseudoprimeira ordem o valor de $R^2 = 0,8430$. O valor da constante de taxa de adsorção (k_2) e capacidade de adsorção (q_e) foram calculados através do coeficiente angular e linear da equação linearizada, os resultados foram respectivamente $0,0646 \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ e $1,97 \text{ mg/g}$. Estudos realizados por Vandhan e Srimurali (2016) obtiveram resultados por meio do delineamento linear de pseudosegunda ordem valores de k_2 igual a $0,0224 \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ e q_e igual a $1,781 \text{ mg/g}$.

Tabela 14 – Parâmetros cinéticos de adsorção de fluoretos em bauxita ativada.

Pseudoprimeira ordem			Pseudosegunda ordem				
K_1 (min^{-1})	Equação	R^2	K_2 ($\text{mg/g} \cdot \text{min}$)	Equação	q_e (mg/g)	R^2	q_{exp} (mg/g)
0,0139	$\ln(q_e - q_t) = -0,0139t - 0,3636$	0,8430	0,0646	$t \cdot q_t^{-1} = 0,5069t + 3,9785$	1,97	0,998	1,91

Fonte: Do Autor (2017).

5.2.3. Calcário de concha

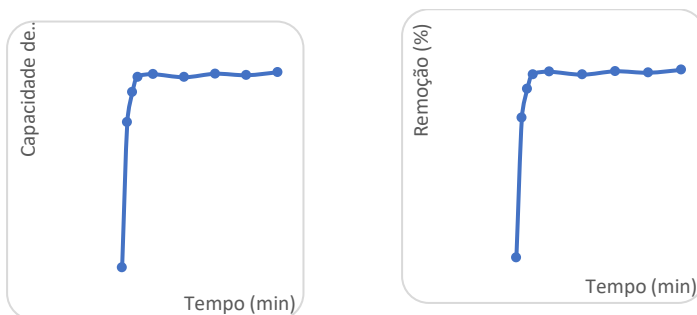
5.2.3.1 Efeito do tempo de contato sobre a quantidade removida de fluoreto

Os resultados do efeito do tempo de contato sobre a quantidade removida de fluoreto do calcário de concha são especificados na figura 26: capacidade de adsorção (a) e % de remoção de fluoreto em função do tempo (b), sendo o adsorvente: calcário de concha; concentração de flúor: 10 mg/L; dose de adsorvente: 6.0 g/L; temperatura: 25°C; volume: 400mL; pH (variação) = 7,20- 7,46.

Figura 26 – Capacidade de adsorção e % de remoção de fluoreto em função do tempo – adsorvente: calcário de concha.

(a) Capacidade de adsorção

(b) % de remoção de fluoreto em função do tempo



Adsorvente: calcário de concha; concentração de flúor: 10 mg/L;
 dose de adsorvente: 6.0 g/L; temp: 25°C; volume: 400mL; pH
 (variação) = 7,20- 7,46
 Fonte: Do Autor (2017).

A figura 26 (a) demonstra que a taxa de adsorção é extremamente alta no início do processo e diminui exponencialmente com o tempo até atingir valores constantes, indicando equilíbrio. Neste caso, o equilíbrio foi obtido aos 40 minutos, com uma capacidade de adsorção de 0,48mg/g. Estudos realizados por Fan *et al.*, (2003), com adsorção de fluoreto por calcita obteve a saturação em 60 minutos.

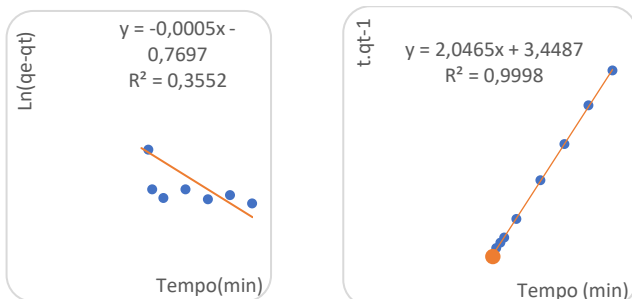
5.2.3.2 Cinética do calcário de concha

A figura 27 apresentam as curvas $(\ln(q_e - q_t))/t$ e $(t/q_t)^{-1}$ vs t que representa a curva linearizada da cinética de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem. Todos os parâmetros das curvas cinéticas de primeira e segunda ordem podem ser visualizados na tabela 15. Os resultados da cinética de pseudoprimeira ordem (a) e pseudosegunda ordem (b) do calcário de concha são expostos na figura 27, sendo o adsorvente: calcário de concha; concentração de flúor: 10 mg/L; dose de adsorvente: 6.0 g/L; temperatura: 25°C; volume: 400mL; pH (variação) = 7,20 -7,46.

Figura 27 – Cinética de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem:
 calcário de concha.

(a)
 Pseudoprimeira ordem

(b)
 Pseudosegunda ordem



Adsorvente: calcário de concha; concentração de flúor: 10 mg/L;
 dose de adsorvente: 6.0 g/L; temperatura: 25°C; volume: 400mL;
 pH (variação) = 7,20 -7,46
 Fonte: Do Autor (2017).

A figura 27 apresenta os modelos de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem, sendo o modelo que melhor representa o fenômeno de adsorção fluoreto em calcário de concha foi o de segunda ordem, pois apresentou maior $R^2 = 0,9998$, enquanto o pseudoprimeira ordem o valor de $R^2 = 0,3552$. O valor da constante de taxa de adsorção (k_2) e capacidade de adsorção (q_e) foram calculados através do coeficiente angular e linear da equação linearizada, os resultados foram respectivamente $1,2144 \text{ g.mg}^{-1}\text{min}^{-1}$ e $0,488\text{mg/g}$. Estudos realizados para adsorção de fluoreto por calcita mostraram que o melhor modelo é o de pseudosegunda ordem com $R^2 = 0,9996$, enquanto o modelo de primeira ordem $R = 0,297$ (Fan *et al.*, 2003).

Tabela 15 – Parâmetros cinéticos de adsorção de fluoretos em calcário de concha.

Pseudoprimeira ordem			Pseudosegunda ordem				
K_1 (min^{-1})	Equação	R^2	K_2 (mg/g.min)	Equação	q_e (mg/g)	R^2	q_{exp} (mg/g)
0,0005	$\text{Ln}(q_e - q_t) = -0,0005 - 0,71$	0,3552	1,2144	$t.q_t^{-1} = 2,0465t + 3,4487$	0,489	0,9995	0,488

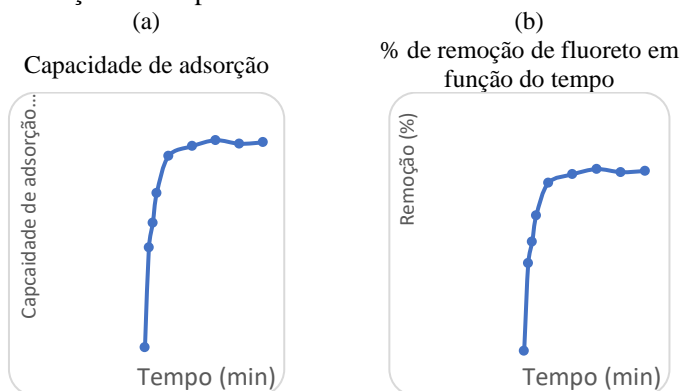
Fonte: Do Autor (2017).

5.2.4 Resíduo de processo do concreto celular

5.2.4.1 Efeito do tempo de contato sobre a quantidade removida de fluoreto

Os resultados do efeito do tempo de contato sobre a quantidade removida de fluoreto por resíduo de processo do concreto celular estão demonstrados na figura 28 com a capacidade de adsorção (a) e % de remoção de fluoreto em função do tempo (b), sendo o adsorvente: R.P. concreto celular; concentração de flúor: 10 mg/L; dose de adsorvente: 6.0 g/L; temperatura: 25°C; volume: 400mL; pH (variação) = 6,98- 7,30.

Figura 28 – Capacidade de adsorção e % de remoção de fluoreto em função do tempo – Adsorvente: R.P. concreto celular.



Adsorvente: R.P. concreto celular; concentração de flúor: 10 mg/L; dose de adsorvente: 6.0 g/L; temp: 25°C; volume: 400mL; pH (variação) = 6,98- 7,30

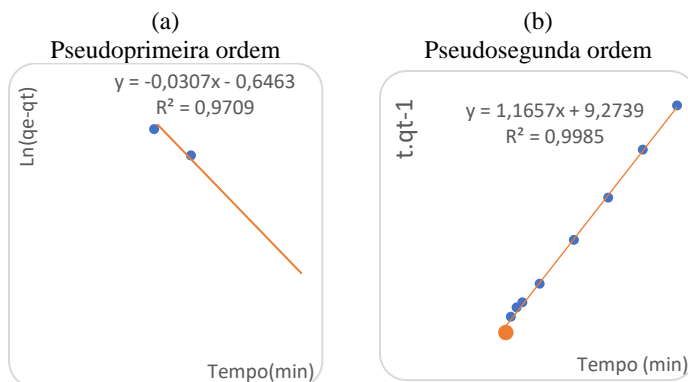
Fonte: Do Autor (2017).

A figura 28 (a) demonstra que a taxa de adsorção é extremamente alta no início do processo e diminui exponencialmente com o tempo até atingir valores constantes, indicando equilíbrio, que no presente caso foi obtido aos 120 minutos, com uma capacidade de adsorção de 0,82mg/g.

5.2.4.2 Cinética do R.P. concreto celular

A figura 29 representa as curvas $\ln(q_e - qt)$ e $(t \cdot qt^{-1})$ vs t que representa a curva linearizada da cinética de pseudoprimera e pseudosegunda ordem. Todos os parâmetros das curvas cinéticas podem ser visualizados na tabela 16. Os resultados do achados dos testes cinéticos de pseudoprimera ordem (a) e pseudosegunda ordem (b) com resíduo de processo de concreto celular são demonstrados na figura 29, sendo o adsorvente: R.P. concreto celular; concentração de flúor: 10 mg/L; dose de adsorvente: 6.0 g/L; temperatura: 25°C; volume: 400mL; pH (variação) = 6,83 -7,34.

Figura 29 – Cinética de pseudoprimera e pseudosegunda ordem: R.P. concreto celular.



Adsorvente: R.P. concreto celular; concentração de flúor: 10 mg/L;
 dose de adsorvente: 6.0 g/L; temp: 25°C; volume: 400mL; pH
 (variação) = 6,83 -7,34

Fonte: Do Autor (2017).

A figura 29 que apresenta os modelos de pseudoprimera e pseudosegunda ordem, mostra que o modelo que melhor representa o fenômeno de adsorção de fluoreto em R.P. de concreto celular foi o de pseudosegunda ordem, pois apresentou maior $R^2 = 0,9985$, enquanto que no pseudoprimera ordem o valor de $R^2 = 0,9709$. Os valores da constante de taxa de adsorção (k_2) e capacidade de adsorção (q_e) foram calculados através do coeficiente angular e linear da equação linearizada, os resultados foram respectivamente $0,1465 \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ e $0,83 \text{ mg/g}$. A cinética de sorção de F⁻ em concreto celular foi investigada por Oguz

(2007) onde o modelo de pseudosegunda ordem representou bem o fenômeno de adsorção, com um $R^2 = 0,99$, os valores calculados da constante de taxa de adsorção (k_2) e capacidade de adsorção (q_e) foram respectivamente $0,147 \text{ g.mg}^{-1}\text{min}^{-1}$ e $2,64 \text{ mg/g}$.

Tabela 16 – Parâmetros cinéticos de adsorção de fluoretos em R.P. concreto celular.

Pseudoprimeira ordem			Pseudosegunda ordem				
K_1 (min^{-1})	Equação	R^2	K_2 (mg/g.min)	Equação	q_e (mg/g)	R^2	q_{exp} (mg/g)
0,0307	$\ln(q_e - q_t) = -0,0307t - 0,6463$	0,9709	0,1465	$t.q_t^{-1} = 1,1657t + 9,2739$	0,86	0,9985	0,83

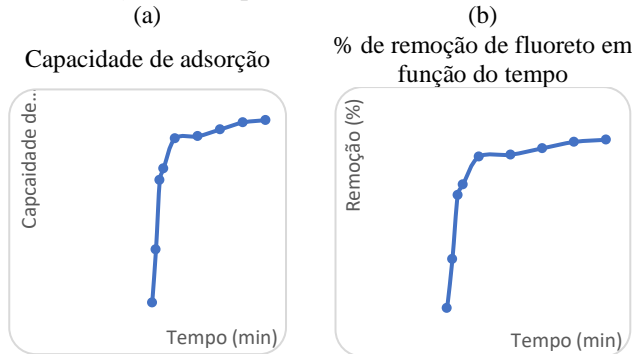
Fonte: Do Autor (2017).

5.2.5. Resíduo de processo de telha

5.2.5.1 Efeito do tempo de contato sobre a quantidade removida de fluoreto

Os resultados do efeito do tempo de contato sobre a quantidade removida de fluoreto dos resíduos de processo de telhas são apresentados na figura 30, com capacidade de adsorção (a) e % de remoção de fluoreto em função do tempo (b), sendo o adsorvente: R.P. telha; concentração de flúor: 10 mg/L ; dose de adsorvente: 6.0 g/L ; temperatura: 25°C ; volume: 400mL ; pH (variação) = $6,91 - 7,01$.

Figura 30 – Capacidade de adsorção e % de remoção de fluoreto em função do tempo – Adsorvente: R.P. telha.



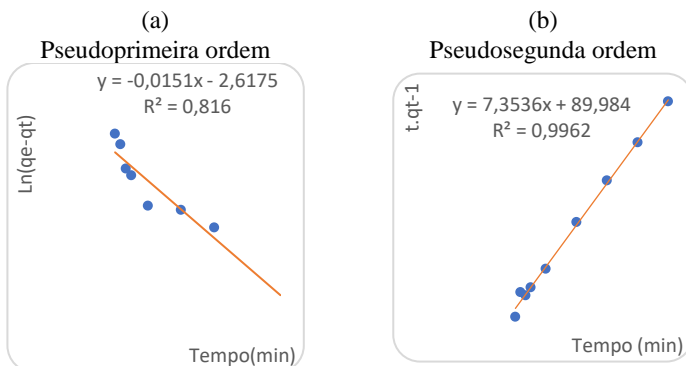
Adsorvente: R.P. telha ; concentração de flúor: 10 mg/L; dose de adsorvente: 6.0 g/L; temp: 25°C; volume: 400mL; pH (variação) = 6,91- 7,01
 Fonte: Do Autor (2017).

A figura 30 (a) demonstra que a taxa de adsorção é maior no início do processo e diminui exponencialmente com o tempo até atingir valores constantes, indicando equilíbrio, que no presente caso foi obtido aos 240 minutos, com uma capacidade de adsorção de 0,140mg/g.

5.2.5.2. Cinética do R.P. de telha

A figura 31 apresenta as curvas $(\ln(q_e - q_t)/x_t)$ e $(t \cdot q_t^{-1} \text{ vs } t)$ que representa a curva linearizada da cinética de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem. Todos os parâmetros das curvas cinéticas de primeira e segunda ordem podem ser visualizados na tabela 17. Os resultados dos testes cinéticos de pseudoprimeira ordem (a) e pseudosegunda ordem (b) por resíduo de processo de telha são apresentados na figura 31, considerando o adsorvente: R.P. telha; concentração de flúor: 10 mg/L; dose de adsorvente: 6.0 g/L; temperatura: 25°C; volume: 400mL; pH (variação) = 6,93- 7,06.

Figura 31- Cinética de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem: R.P. telha.



Adsorvente: R.P. telha; concentração de flúor: 10 mg/L; dose de adsorvente: 6.0 g/L; temp: 25°C; volume: 400mL; pH (variação) = 6,93-7,06

Fonte: Do Autor (2017).

A figura 32 apresenta os modelos de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem, na qual o modelo que melhor representa o fenômeno de adsorção de fluoreto em resíduo de telha foi o de segunda ordem, pois apresentou maior $R^2 = 0,9962$, enquanto o pseudoprimeira ordem o valor de $R^2 = 0,8160$. Os valores da constante de taxa de adsorção (k_2) e capacidade de adsorção (q_e) foram calculados através do coeficiente angular e linear da equação linearizada, os resultados foram respectivamente $0,601 \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ e $0,126 \text{ mg/g}$.

Tabela 17 – Parâmetros cinéticos de adsorção de fluoretos em telha.

Pseudoprimeira ordem			Pseudosegunda ordem				
K_1 (min^{-1})	Equação	R^2	K_2 ($\text{mg/g} \cdot \text{min}$)	Equação	q_e (mg/g)	R^2	q_{exp} (mg/g)
0,015	$\text{Ln}(q_e - q_t) = -0,0151t - 2,618$	0,8160	0,6009	$t \cdot q_t^{-1} = 7,3536t + 89,98$	0,126	0,9962	0,130

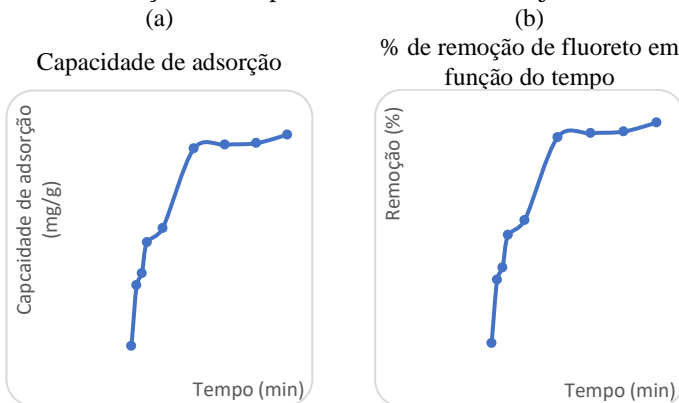
Fonte: Do Autor (2017).

5.2.6 Resíduo de processo de tijolo

5.2.6.1 Efeito do tempo de contato sobre a quantidade removida de fluoreto

Os resultados do efeito do tempo de contato sobre a quantidade removida de fluoreto por resíduo de processo de tijolo são apresentados na figura 32: (a) capacidade de adsorção e (b) % de remoção de fluoreto em função do tempo, sendo o adsorvente: R.P. tijolo; concentração de flúor: 10 mg/L; dose de adsorvente: 6.0 g/L; temp 25°C; volume: 400mL; pH (variação) = 6,93- 7,03.

Figura 32 – Capacidade de adsorção e % de remoção de fluoreto em função do tempo – Adsorvente: R.P. tijolo.



Adsorvente: R.P. tijolo; concentração de flúor: 10 mg/L; dose de adsorvente: 6.0 g/L; temp: 25°C; volume: 400mL; pH (variação) = 6,93- 7,03

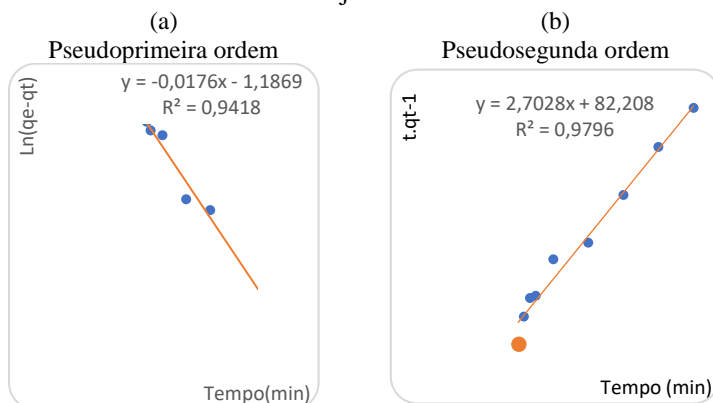
Fonte: Do Autor (2017).

A figura 32 (a) demonstra que a taxa de adsorção é maior no início do processo e diminui exponencialmente com o tempo até atingir valores constantes, indicando equilíbrio, que no presente caso foi obtido aos 120 minutos, com uma capacidade de adsorção de 0,340mg/g.

5.2.6.2 Cinética do R.P. tijolo

A figura 33 apresenta as curvas ($\ln(q_e - q_t)$ vs t) e ($t \cdot q_t^{-1}$ vs t) que representa a curva linearizada da cinética de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem. Todos os parâmetros das curvas cinéticas de primeira e segunda ordem podem ser visualizados na tabela 18. Os achados dos testes cinéticos de pseudoprimeira ordem (a) e pseudosegunda ordem (b) por resíduo de processo de tijolo estão apresentados na figura 33, considerando o adsorvente: R.P. tijolo; concentração de flúor: 10 mg/L; dose de adsorvente: 6.0 g/L; temp 25°C; volume: 400mL; pH (variação) = 6,98- 7,07.

Figura 33 – Cinética de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem: R.P. tijolo.



Adsorvente: R.P. tijolo; concentração de flúor: 10 mg/L; dose de adsorvente: 6.0 g/L; temp: 25°C; volume: 400mL; pH (variação) = 6,98- 7,07

Fonte: Do Autor (2017).

A figura 33 apresenta os modelos de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem, em que o modelo que melhor representou o fenômeno de adsorção de fluoreto em resíduo de tijolo foi o de segunda ordem, pois apresentou maior $R^2 = 0,9796$, enquanto o pseudoprimeira ordem o valor de $R^2 = 0,9418$. Os valores da constante de taxa de adsorção (k_2) e capacidade de adsorção (q_e) foram calculados através do coeficiente

angular e linear da equação linearizada, os resultados foram respectivamente $0,601\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ e $0,126\text{mg/g}$.

Tabela 18 – Parâmetros cinéticos de adsorção de fluoretos em tijolo.

Pseudoprimeira ordem			Pseudosegunda ordem				
K_1 (min^{-1})	Equação	R^2	K_2 ($\text{mg/g}\cdot\text{min}$)	Equação	q_e (mg/g)	R^2	q_{exp} (mg/g)
0,0176	$\ln(q_e - q) = -0,0176t - 1,1868$	0,9418	0,0889	$t \cdot q_t^{-1} = 2,7028t + 82,2080$	0,37	0,9796	0,335

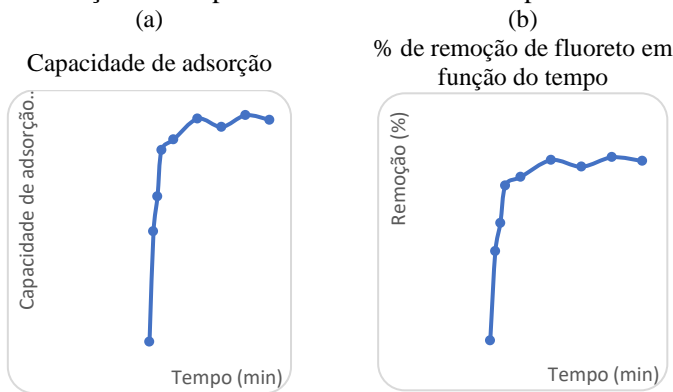
Fonte: Do Autor (2017).

5.2.7. Resíduo de processo de revestimento cerâmico monoporosa

5.2.7.1 Efeito do tempo de contato sobre a quantidade removida de fluoreto

Os resultados do efeito do tempo de contato sobre a quantidade removida de fluoreto por resíduo de processo de revestimento cerâmico monoporosa são especificados na figura 34: (a) capacidade de adsorção e (b) % de remoção de fluoreto em função do tempo, considerando o adsorvente: revestimento monoporosa; concentração de flúor: 10 mg/L; dose de adsorvente: 6.0 g/L; temp 25°C; volume: 400mL; pH (variação) = 6,93- 7,03.

Figura 34 – Capacidade de adsorção e % de remoção de fluoreto em função do tempo – adsorvente: R.P. monoporosa.



Revestimento monoporosa; concentração de flúor: 10 mg/L; dose de adsorvente: 6.0 g/L; temp: 25°C; volume: 400mL; pH (variação) = 6,93- 7,03

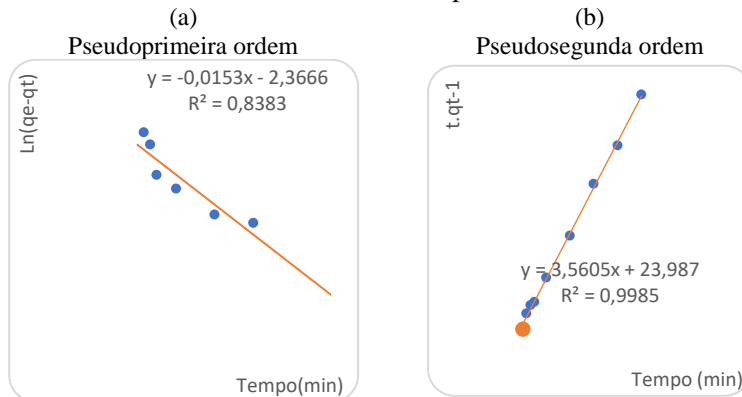
Fonte: Do Autor (2017).

A figura 34 (a) demonstra que a taxa de adsorção é maior no início do processo e diminui exponencialmente com o tempo até atingir valores constantes, indicando equilíbrio, que no presente caso foi obtido aos 120 minutos, com uma capacidade de adsorção de 0,273mg/g.

5.2.7.2 Cinética do revestimento monoporosa

A figura 35 apresenta as curvas $\ln(q_e - q_t)$ vs t e $(t \cdot q_t^{-1})$ vs t que representa a curva linearizada da cinética de pseudoprimeira e pseudo segunda ordem. Todos os parâmetros das curvas cinéticas de primeira e segunda ordem podem ser visualizados na tabela 19. Os resultados dos testes cinéticos de pseudoprimeira ordem (a) e pseudo segunda ordem (b) por revestimento monoporosa estão especificados na figura 35, considerando o adsorvente: revestimento monoporosa; concentração de flúor: 10 mg/L; dose de adsorvente: 6.0 g/L; temp 25°C; volume: 400mL; pH (variação) = 7,00- 7,05.

Figura 35 – Cinética de pseudoprimeira e pseudo segunda ordem: revestimento monoporosa.



Adsorvente: revestimento monoporosa; concentração de flúor: 10 mg/L; dose de adsorvente: 6.0 g/L; temp 25°C; volume: 400mL; pH (variação) = 7,00- 7,05

Fonte: Do Autor (2017).

A figura 35 apresenta os modelos de pseudoprimeira e pseudo segunda ordem, em que o modelo que melhor representou o fenômeno de adsorção de fluoreto em resíduo monoporosa foi o de segunda ordem, pois

apresentou maior $R^2 = 0,9985$, enquanto o pseudoprimeira ordem o valor de $R^2 = 0,8383$. Os valores da constante de taxa de adsorção (k_2) e capacidade de adsorção (q_e) foram calculados através do coeficiente angular e linear da equação linearizada, os resultados foram respectivamente $0,5285 \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ e $0,28 \text{ mg/g}$.

Tabela 19 – Parâmetros cinéticos de adsorção de fluoretos em revestimento monoporosa.

Pseudoprimeira ordem			Pseudosegunda ordem				
K_1 (min^{-1})	Equação	R^2	K_2 (mg/gmin)	Equação	q_e (mg/g)	R^2	q_{exp} (mg/g)
0,0153	$\ln(q_e - q_t) = -0,0153t - 2,366$	0,8383	0,5285	$t \cdot q_t^{-1} = 3,56t + 23,98$	0,28	0,998	0,25

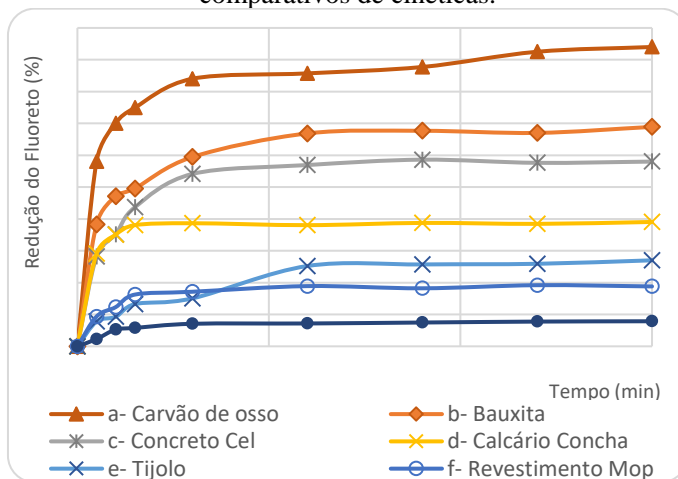
Fonte: Do Autor (2017)

5.2.8 Comparativos das cinéticas de adsorção dos materiais

5.2.8.1 Influência do tempo de contato

Foram realizados estudos comparativos das cinéticas de adsorção dos materiais utilizados em relação à influência do tempo de contato e os achados estão expostos na figura 36, que trata da porcentagem de remoção de fluoretos em função do tempo: comparativos de cinéticas, considerando os adsorventes: (a) carvão de osso, (b) bauxita ativada, (c) R.P. concreto celular, (d) calcário de concha, (e) R.P. tijolo, (f) R.P. revestimento monoporoso e (g) R.P. telha; concentração de flúor: 10 mg/L ; dose de adsorvente: 6.0 g/L ; temperatura: 25°C ; volume: 400 mL .

Figura 36 – Percentagem de remoção de fluoretos em função do tempo: comparativos de cinéticas.

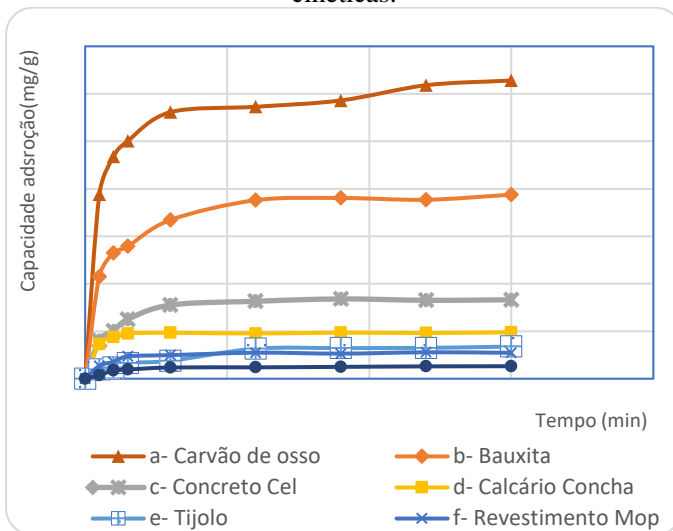


Fonte: Do Autor (2017).

5.2.8.2 Capacidade de adsorção dos materiais

A capacidade de adsorção (q) do material é uma função de diferentes parâmetros, tais como as propriedades estruturais do adsorvente, natureza e concentração de adsorvato, e interações entre ambos. Assim, foram realizados estudos comparativos das cinéticas de adsorção dos materiais utilizados em relação à capacidade de adsorção desses. Os resultados são apresentados na figura 37 – capacidade de adsorção dos materiais: comparativos de cinéticas, considerando os adsorventes: (a) carvão de osso, (b) bauxita ativada, (c) R.P. concreto celular, (d) calcário de concha, (e) R.P. tijolo, (f) R. P. revestimento monoporoso e (g) R.P. telha; concentração de flúor: 10 mg/L; dose de adsorvente: 6.0 g/L; temperatura: 25°C; volume: 400mL; pH (variação) = 7,20- 7,46.

Figura 37 – Capacidade de adsorção dos materiais: comparativos de cinéticas.



A figura 37 demonstra que a capacidade de adsorção dos materiais em estudo segue a seguinte sequência: carvão de osso > bauxita ativada > R.C. de concreto celular > calcário de concha > R.P. de tijolo > R.P. de cerâmica monoporosa > R.P. de telha.

5.2.9 Cinética de adsorção dos materiais

A cinética da adsorção é um parâmetro importante para a concepção do sistema de tratamento e necessária para a seleção de condições de operação. Além disso, são excelentes para o processo de lote em larga escala, e para escolha do adsorvente (Oliveira, 2005). Para entender a dinâmica do processo de adsorção foram utilizados métodos de regressão linear de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem, e os dados cinéticos de adsorção são demonstrados na tabela 20:

Tabela 20 – Parâmetros de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem dos materiais em estudo.

Material	Pseudoprimeira ordem		Pseudosegunda ordem			
	K_1 (min^{-1})	R^2	K_2 ($\text{mg/g}\cdot\text{min}$)	q_e (mg/g)	R^2	q_{exp} (mg/g)
Carvão de Osso	0,0114	0,9120	0,0465	3,16	0,9983	3,13
Bauxita Ativada	0,0139	0,8430	0,0646	1,97	0,9983	1,91
Concreto Celular	0,0307	0,9709	0,1465	0,86	0,9985	0,83
Calcário de concha	0,0005	0,3552	1,2144	0,49	0,9995	0,49
Tijolo	0,0176	0,9418	0,0889	0,37	0,9796	0,34
Revestimento Monoporosa	0,0153	0,8383	0,5285	0,28	0,9983	0,25
Telha	0,0151	0,816	0,6009	0,126	0,9962	0,13

Fonte: Do Autor (2017).

Todos os dados cinéticos dos materiais testados podem ser muito bem descritos pelas equações de velocidade de pseudosegunda ordem, como mostrado na tabela 20, onde os coeficientes de correlação são todos superiores 0,993. Além do coeficiente de correlação pode-se observar que as capacidades de adsorção (q_e) calculadas e experimentais são bem aproximadas, mostrando que o modelo se aproxima do experimental. As constantes de velocidades seguem a seguinte ordem crescente: carvão de osso < bauxita ativada < tijolo < concreto telha < revestimento monoporosa < calcário de concha.

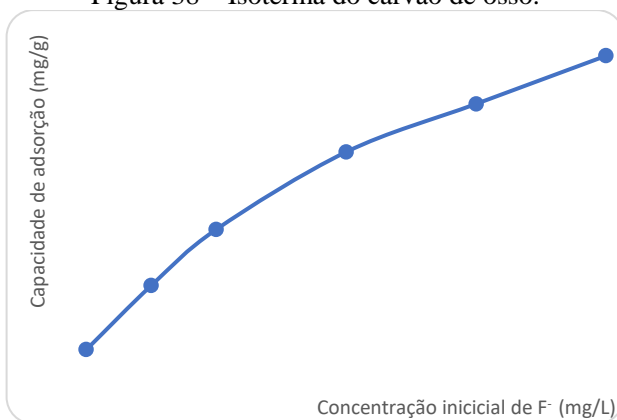
5.3. EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO – ISOTERMAS

O equilíbrio de adsorção é geralmente um requisito essencial para obtenção de informações relevantes sobre projeto e análise de um processo de separação por adsorção (Nascimento *et al.*, 2014). Muitas equações de isotermas foram propostas com dois ou mais parâmetros para ajustar os dados experimentais sobre os valores de q versus C_e . Dentre essas, podem-se citar as equações de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin e Dubinin–Radushkevich (Ali; Hulya, 2010; Mckay, 1996; Oliveira *et al.*, 2011; Sousa Neto, 2011). Entre as mais comumente utilizadas, encontram-se as equações de Langmuir e Freundlich. Suas maiores utilizações são devido ao fato de se prever a capacidade máxima de adsorção do material (modelo de Langmuir) e capacidade de descrever o comportamento dos dados experimentais.

5.3.1. Isotermas de adsorção – Carvão de osso

A figura 38 apresenta a isoterma do carvão de osso considerando os seguintes fatores: temperatura: 25°C; concentração de fluoreto: 10 mg/L; tempo de contato: 6 horas; concentração inicial de fluoreto: 2,5 a 20mg/L; volume: 400 mL; pH (variação) = 7,0 - 7,3.

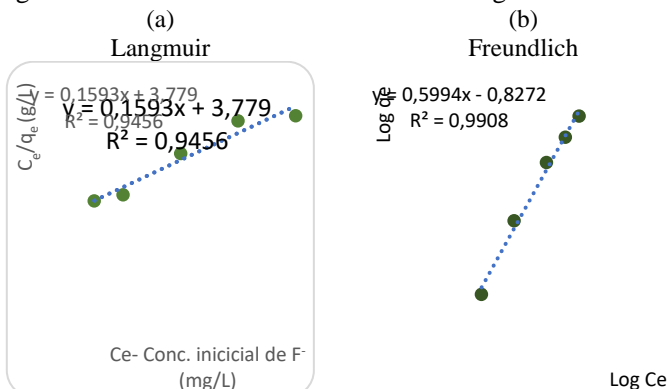
Figura 38 – Isoterma do carvão de osso.



Fonte: Do Autor (2017).

As isotermas do carvão de osso de Langmuir (a) e Freundlich (b) são apresentadas na figura 39 e consideram os seguintes fatores: temperatura: 25°C; concentração de fluoreto: 10 mg/L; tempo de contato: 6 horas; concentração inicial de fluoreto: 2,5 a 20mg/L; volume: 400 mL; pH (variação) = 7,0 - 7,3.

Figura 39 – Isoterma do carvão de osso: Langmuir e Freundlich.



Temp: 25°C; concentração de fluoreto: 10 mg/L; tempo de contato: 6 horas; concentração inicial de fluoreto: 2,5 a 20mg/L; volume: 400 mL; pH (variação) = 7,0 - 7,3

Fonte: Do Autor (2017).

Os parâmetros obtidos a partir da aplicação dos modelos de Freundlich e Langmuir estão demonstrados na tabela 21. O modelo de Freundlich adequou-se melhor à isoterma, R^2 superior a 0,99, o que indica a prevalência da formação de camadas heterogêneas na superfície. Como o valor de n está entre 01 e 10, indica condição favorável à adsorção. De acordo com resultados de Medelin-Castinho et al, (2007) e Nigri, (2016) o modelo que melhor se ajustou ao fenômeno de adsorção do carvão de osso foi o de Freundlich.

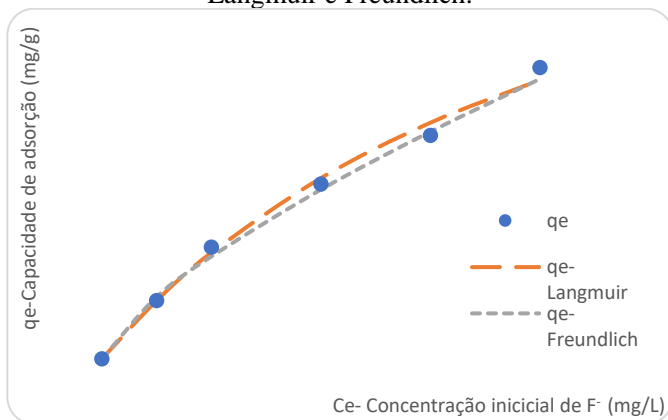
Tabela 21 – Isotermas de adsorção de fluoretos em carvão de osso.

Material	Langmuir			Freundlich		
	q_m (mg/g)	K_L	R^2	K_F (mg/g)	n	R^2
Carvão de Osso	6,2775	0,0422	0,9456	0,3280	1,38	0,9908

Fonte: Do Autor (2017).

A figura 40 apresenta a isoterma do carvão osso comparando os modelos de Langmuir e Freundlich, considerando a temperatura: 25°C; concentração de fluoreto: 10 mg/L; tempo de contato: 6 horas; concentração inicial de fluoreto: 2,5 a 20mg/L.

Figura 40 – Isoterma do carvão osso comparando os modelos de Langmuir e Freundlich.



5.3.2. Isoterma de adsorção – bauxita ativada

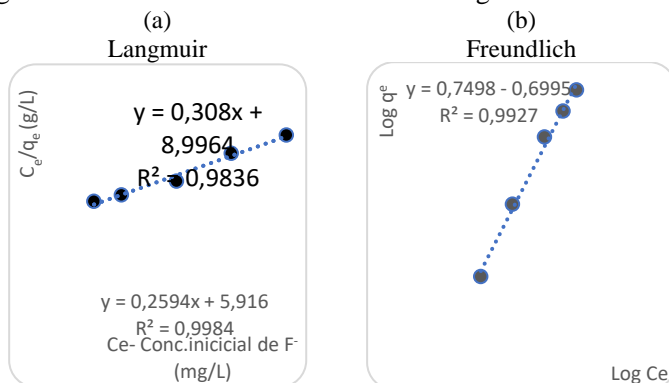
A figura 41 traz a isoterma da bauxita ativada, que considerou os seguintes fatores: temperatura: 25°C; concentração de fluoreto: 10 mg/L; tempo de contato: 6 horas; concentração inicial de fluoreto: 2,5 a 20mg/L; volume: 400 mL; pH (variação) = 7,0 - 7,3.

Figura 41 – Isoterma da bauxita ativada.



A figura 42 mostra a isoterma da bauxita ativada de Langmuir (a) e Freundlich (b), considerando os seguintes fatores: temperatura: 25°C; concentração de fluoreto: 10 mg/L; tempo de contato: 6 horas; concentração inicial de fluoreto: 2,5 a 20mg/L; volume: 400 mL; pH (variação) = 7,0 - 7,3.

Figura 42 – Isoterma da bauxita ativada: Langmuir e Freundlich.



Temp: 25°C; concentração de fluoreto: 10 mg/L; tempo de contato: 6 horas; concentração inicial de fluoreto: 2,5 a 20mg/L; volume: 400 mL; pH (variação) = 7,0 - 7,3

Fonte: Do Autor (2017).

Tabela 22 – Isotermas de adsorção de fluoretos pela bauxita ativada.

Material	Langmuir			Freundlich		
	q _m (mg/g)	K _L	R ²	K _F (mg/g)	n	R ²
Bauxita Ativada	3,8565	0,0438	0,9984	0,1997	1,31	0,9953

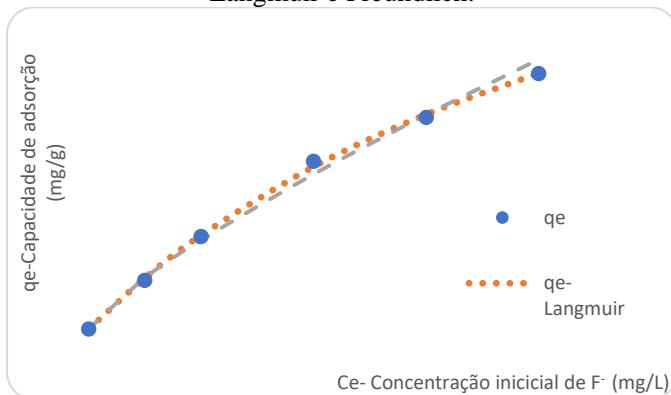
Fonte: Do Autor (2017).

Os parâmetros obtidos a partir da aplicação dos modelos de Freundlich e Langmuir estão demonstrados na tabela 22. Esses modelos representam bem o fenômeno de adsorção, sendo que R² dos modelos são superiores a 0,99, apontando ligeira superioridade para o modelo de Langmuir. O valor de n>1 indica que a adsorção química é favorável. Atasoy; et al., (2013), utilizando o modelo de Freundlich com R² = 0,99 obtiveram o valor de n = 1,218 e K_F = 0,098mg/g. A capacidade máxima estimada pelas isotermas de Langmuir foi de 3,85mg/g e K_L=0,0438.

Thole (2011) obteve como parâmetro de adsorção os valores de $q_{\max} = 5,09 \text{ mg/L}$ e $K_L = 0,04$.

A figura 43 apresenta a isoterma da bauxita ativada comparando os modelos de Langmuir e Freundlich, considerando a temperatura: 25°C ; concentração de fluoreto: 10 mg/L ; tempo de contato: 6 horas; concentração inicial de fluoreto: $2,5$ a 20 mg/L

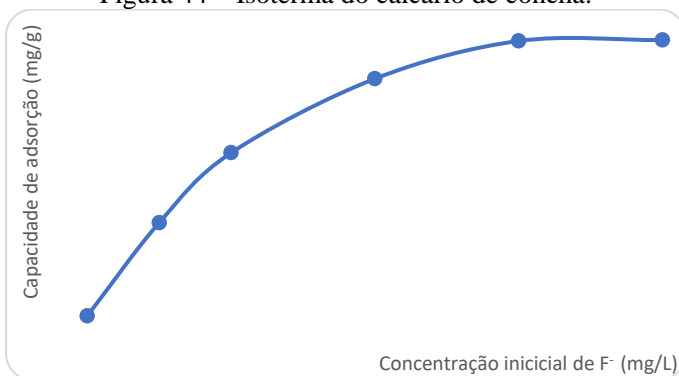
Figura 43 – Isotherma da bauxita ativada comparando os modelos de Langmuir e Freundlich.



5.3.3. Isotherma de adsorção – calcário de concha

A figura 44 apresenta a isoterma do calcário de concha, a qual considerou a temperatura: 25°C ; concentração de fluoreto: 10 mg/L ; tempo de contato: 6 horas; concentração inicial de fluoreto: $2,5$ a 20 mg/L ; volume: 400 mL ; pH (variação) = $7,0 - 7,3$.

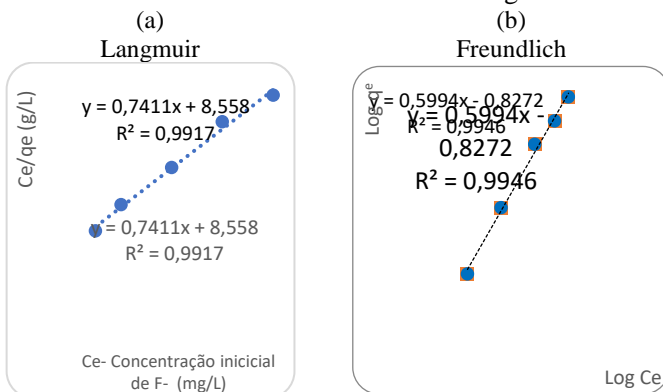
Figura 44 – Isoterma do calcário de concha.



Fonte: Do Autor (2017).

A figura 45 apresenta as isotermas do calcário de concha de Langmuir (a) e Freundlich (b), considerando a temperatura: 25°C; concentração de fluoreto: 10 mg/L; tempo de contato: 6 horas; concentração inicial de fluoreto: 2,5 a 20mg/L; volume: 400 mL; pH (variação) = 7,0 - 7,3

Figura 45 – Isoterma do calcário de concha: Langmuir e Freundlich.



Temp: 25°C; concentração de fluoreto: 10 mg/L; tempo de contato: 6 horas; concentração inicial de fluoreto: 2,5 a 20mg/L; volume: 400 mL; pH (variação) = 7,0 - 7,3

Fonte: Do Autor (2017).

Tabela 23 – Isotermas de adsorção de fluoretos em calcário de concha.

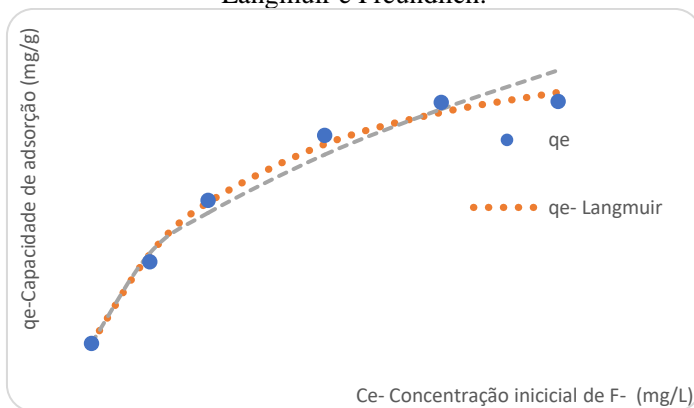
Material	Langmuir			Freundlich		
	q_m (mg/g)	K_L	R^2	K_F (mg/g)	n	R^2
Calcário de concha	1,3493	0,0866	0,9917	0,148868	1,67	0,9946

Fonte: Do Autor (2017).

Os parâmetros derivados das equações de Langmuir e Freundlich são apresentados na tabela 23. Desses dois, o modelo que melhor representa o fenômeno de adsorção é o de Freundlich, sendo que R^2 dos modelos é superior. Os parâmetros calculados foram $n=1,67$ e $K_F=0,1488\text{mg/g}$. O valor de $n>1$, indica que a adsorção química é favorável.

A figura 46 apresenta a isoterma do calcário de concha comparando os modelos de Langmuir e Freundlich, nos quais foi considerada a temperatura: 25°C; concentração de fluoreto: 10 mg/L; tempo de contato: 6 horas; concentração inicial de fluoreto: 2,5 a 20mg/L.

Figura 46 - Isotherma do calcário de concha comparando os modelos de Langmuir e Freundlich.



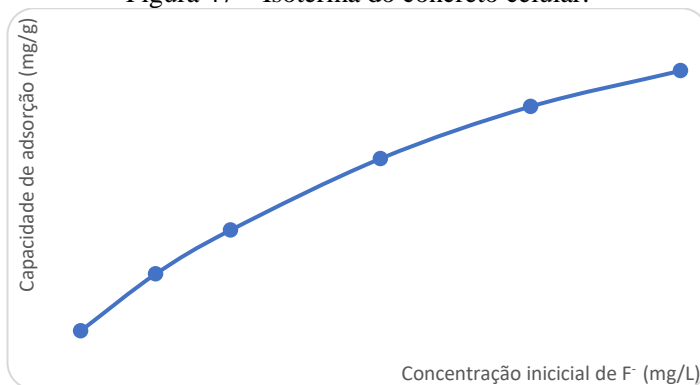
Fonte: Do Autor (2017).

5.3.4. Isotherma de adsorção do R.P. concreto celular

A figura 47 apresenta a isoterma do concreto celular que considerou a temperatura: 25°C; concentração de fluoreto: 10 mg/L;

tempo de contato: 6 horas; concentração inicial de fluoreto: 2,5 a 20mg/L; volume: 400 mL; pH (variação) = 7,0 - 7,3.

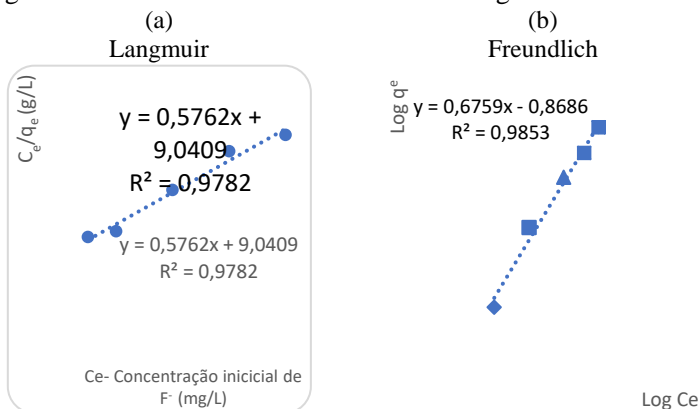
Figura 47 – Isoterma do concreto celular.



Fonte: Do Autor (2017).

As isotermas do concreto celular, Langmuir (a) e Freundlich (b), são apresentadas na figura 47, considerando os seguintes fatores: temperatura: 25°C; concentração de fluoreto: 10 mg/L; tempo de contato: 6 horas; concentração inicial de fluoreto: 2,5 a 20mg/L; volume: 400 mL; pH (variação) = 7,0 - 7,3.

Figura 48 – Isoterma do concreto celular: Langmuir e Freundlich.



Temp: 25°C; concentração de fluoreto: 10 mg/L; tempo de contato: 6 horas; concentração inicial de Fluoreto: 2,5 a 20mg/L; volume: 400 mL; pH (variação) = 7,0 - 7,3
Fonte: Do Autor (2017).

Tabela 24 – Isotermas de adsorção de fluoretos no R.P. concreto celular.

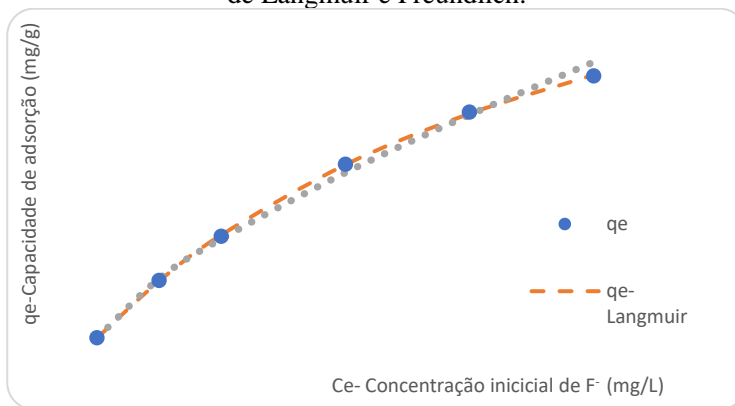
Material	Langmuir			Freundlich		
	q_m (mg/g)	K_L	R^2	K_F (mg/g)	n	R^2
R. P. concreto celular	1,7355	0,0637	0,9784	0,135332	1,46	0,9853

Fonte: Do Autor (2017).

Os parâmetros derivados das equações de Langmuir e Freundlich estão apresentados na tabela 24. Eles demonstram que o modelo Freundlich representa melhor o fenômeno de adsorção, sendo que R^2 do modelo é superior. Os parâmetros de adsorção para modelos com melhor ajuste são $K_F = 0,135$ e $n = 1,46$. O valor de $n > 1$ indica que a adsorção química é favorável. Estudos realizados por Ogus (2007) mostraram que as isotermas de Freundlich representaram melhor os fenômenos de adsorção com os seguintes parâmetros calculados, $n = 1,7$ e $K_F = 0,572\text{mg/g}$.

A figura 49 apresenta a isoterma do resíduo de processo do concreto celular comparando os modelos de Langmuir e Freundlich, considerando os seguintes dados: temperatura: 25°C; concentração de fluoreto: 10 mg/L; tempo de contato: 6 horas; concentração inicial de fluoreto: 2,5 a 20mg/L.

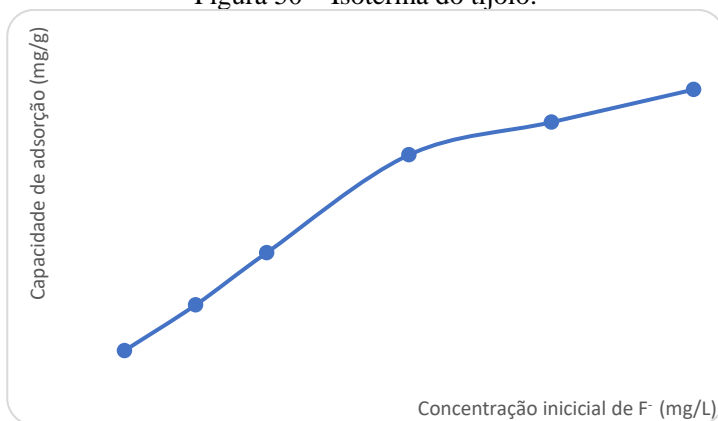
Figura 49 – Isoterma do R. P. concreto celular comparando os modelos de Langmuir e Freundlich.



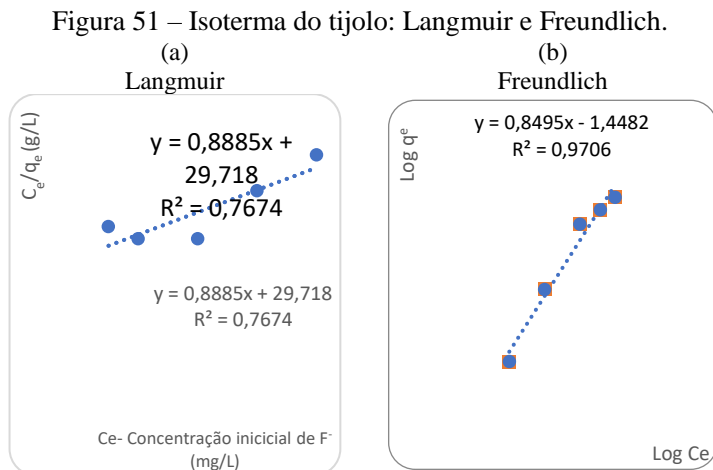
5.3.5. Isoterma de adsorção R.P. tijolo

A figura 50 mostra a isoterma do tijolo, considerando a temperatura: 25°C; concentração de fluoreto: 10 mg/L; tempo de contato: 6 horas; concentração inicial de fluoreto: 2,5 a 20mg/L; volume: 400 mL; pH (variação) = 6,8-7,10.

Figura 50 – Isoterma do tijolo.



Na sequência, as isotermas do tijolo de Langmuir (a) e Freundlich (b) são apresentadas na figura 51, levando em consideração a temperatura: 25°C; concentração de fluoreto: 10 mg/L; tempo de contato: 6 horas; concentração inicial de fluoreto: 2,5 a 20mg/L; volume: 400 mL; pH (variação) = 6,8-7,10.



Temperatura: 25°C; concentração de fluoreto: 10 mg/L; tempo de contato: 6 horas; concentração inicial de fluoreto: 2,5 a 20mg/L; volume: 400 mL; pH (variação) = 6,8-7,10

Fonte: Do Autor (2017)

Tabela 25 – Isotermas de adsorção de fluoretos no R.P. tijolo.

Material	Langmuir			Freundlich		
	q_m (mg/g)	K_L	R^2	K_F (mg/g)	n	R^2
R.P. Tijolo	1,1255	0,0299	0,7674	0,035629	1,18	0,9706

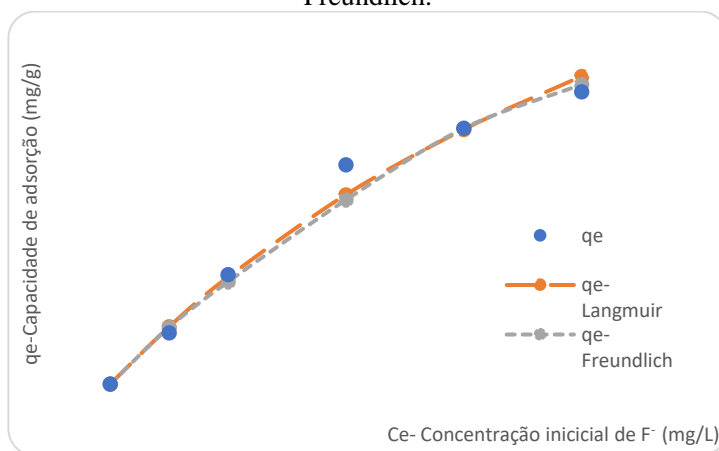
Fonte: Do Autor (2017).

Os parâmetros derivados das equações de Langmuir e Freundlich estão apresentados na tabela 25. Aqui o modelo Freundlich representa melhor o fenômeno de adsorção, sendo que R^2 do modelo é superior. Os parâmetros de adsorção para modelos com melhor ajuste são $K_F = 0,035$ e $n = 1,18$. O valor de $n > 1$ indica que a adsorção química é favorável. Estudos da utilização de pó de tijolo como meio adsorvente, através das isotermas de Freundlich obtiveram como parâmetros $k_f = 3,27$ e $n = 0,67$

(Yadav *et al.*, 2006). Valores diferentes podem ser explicados, pois neste estudo as isotermas foram realizadas utilizando os gráficos de dose de adsorvente por capacidade de adsorção.

A figura 52 apresenta a isoterma do tijolo comparando os modelos de Langmuir e Freundlich, no qual foram considerados: temperatura: 25°C; concentração de fluoreto: 10 mg/L; tempo de contato: 6 horas; concentração inicial de fluoreto: 2,5 a 20mg/L.

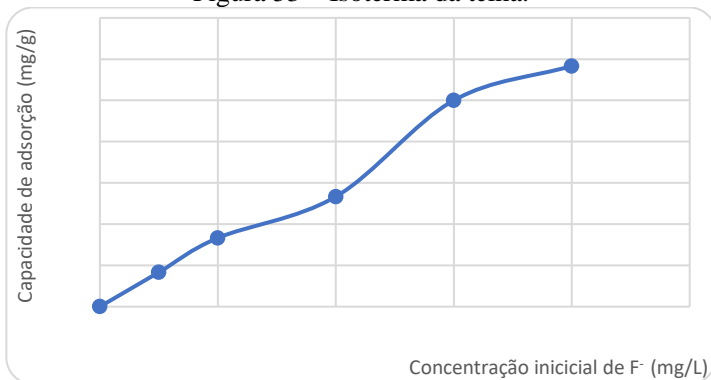
Figura 52 – Isoterma do tijolo comparando os modelos de Langmuir e Freundlich.



5.3.6 Isoterma de adsorção- R.P. de telha

A figura 53 mostra a isoterma da telha, na qual foi considerada a temperatura: 25°C; concentração de fluoreto: 10 mg/L; tempo de contato: 6 horas; concentração inicial de fluoreto: 2,5 a 20mg/L; volume: 400 mL; pH (variação) = 6,8-7,10.

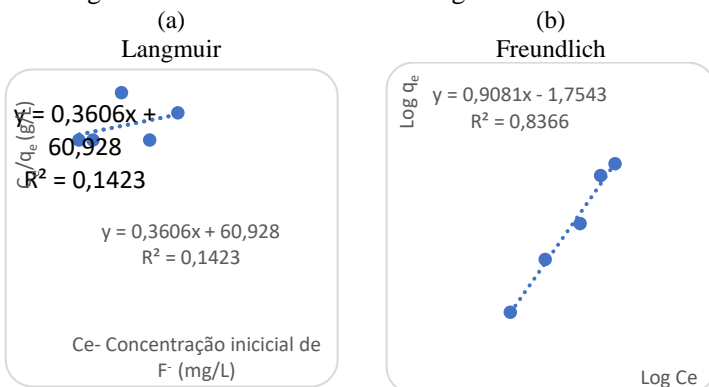
Figura 53 – Isoterma da telha.



Fonte: Do Autor (2017).

Os achados das isotermas da telha, Langmuir (a) e Freundlich (b), são apresentados na figura 54 e consideraram a temperatura: 25°C; concentração de fluoreto: 10 mg/L; tempo de contato: 6 horas; concentração inicial de fluoreto: 2,5 a 20mg/L; volume: 400 mL; pH (variação) = 6,8-7,10.

Figura 54 – Isoterma da telha: Langmuir e Freundlich.



Temperatura: 25°C; concentração de fluoreto: 10 mg/L; tempo de contato: 6 horas; concentração inicial de fluoreto: 2,5 a 20mg/L; volume: 400 mL; pH (variação) = 6,8-7,10

Fonte: Do Autor (2017).

Os parâmetros derivados das equações de Langmuir e Freundlich estão apresentados na tabela 26. Eles demonstram que o modelo Freundlich representa melhor o fenômeno de adsorção, sendo que R^2 do modelo é superior. Os parâmetros de adsorção para modelos com melhor ajuste são $K_F = 0,0175$ e $n = 1,06$.

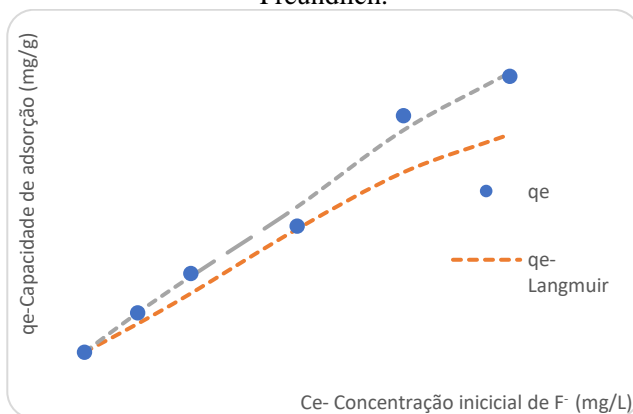
Tabela 26 – Isotermas de adsorção de fluoretos na telha.

Material	Langmuir			Freundlich		
	q_m (mg/g)	K_L	R^2	K_F (mg/g)	n	R^2
Telha	2,7732	0,0059	0,1423	0,017498	1,06	0,9908

Fonte: Do Autor (2017)

A figura 55 apresenta a isoterma da telha comparando os modelos de Langmuir e Freundlich, sendo considerada a temperatura: 25°C; concentração de fluoreto: 10 mg/L; tempo de contato: 6 horas; concentração inicial de fluoreto: 2,5 a 20mg/L.

Figura 55 – Isoterma da telha comparando os modelos de Langmuir e Freundlich.

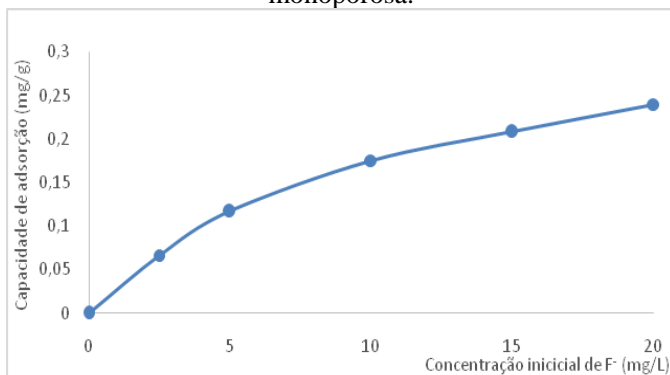


5.3.7 Isoterma de adsorção R.P. para o revestimento monoporosa

A figura 56 mostra a isoterma do resíduo de processo de revestimento cerâmico monoporosa. Aqui foram considerados os

seguintes dados: temperatura: 25°C; concentração de fluoreto: 10 mg/L; tempo de contato: 6 horas; concentração inicial de fluoreto: 2,5 a 20mg/L; volume: 400 mL; pH (variação) = 6,9-7,12.

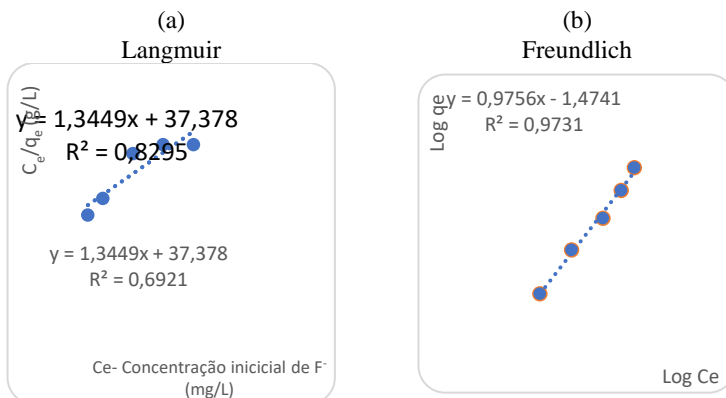
Figura 56 – Isoterma de R. P. para o revestimento cerâmico de monoporosa.



Fonte: Do Autor (2017).

As isotermas do revestimento monoporosa, Langmuir (a) e Freundlich (b), são especificados na figura 57, considerando a temperatura: 25°C; concentração de fluoreto: 10 mg/L; tempo de contato: 6 horas; concentração inicial de fluoreto: 2,5 a 20mg/L; volume: 400 mL; pH (variação) = 6,9-7,12.

Figura 57 – Isoterma do revestimento monoporosa: Langmuir e Freundlich.



Temperatura: 25°C; concentração de fluoreto: 10 mg/L; tempo de contato: 6 horas; concentração inicial de fluoreto: 2,5 a 20mg/L; volume: 400 mL; pH (variação) = 6,9-7,12

Fonte: Do Autor (2017).

Os parâmetros derivados das equações de Langmuir e Freundlich estão apresentados na tabela 27. Eles demonstram que o modelo Freundlich representa melhor o fenômeno de adsorção, sendo que R^2 do modelo é superior. Os parâmetros de adsorção para modelos com melhor ajuste são $K_F = 0,03356$ e $n = 1,03$

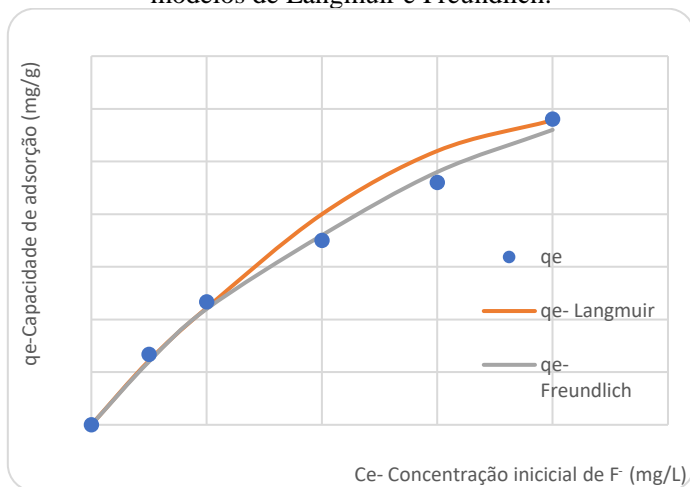
Tabela 27 – Isotermas de adsorção de fluoretos em R.P. revestimento cerâmico (monoporosa).

Material	Langmuir			Freundlich		
	q_m (mg/g)	K_L	R^2	K_F (mg/g)	n	R^2
Tijolo	0,6217	0,0435	0,6921	0,0336	1,0250	0,9731

Fonte: Do Autor (2017).

A figura 58 apresenta a isoterma de revestimento de monoporosa comparando os modelos de Langmuir e Freundlich, sendo considerada a temperatura: 25°C; concentração de fluoreto: 10 mg/L; tempo de contato: 6 horas; concentração inicial de fluoreto: 2,5 a 20mg/L.

Figura 58 – Isoterma de revestimento de monoporosa comparando os modelos de Langmuir e Freundlich.



5.3.8 Comparativos das isotermas de adsorção dos materiais

Os parâmetros obtidos a partir da aplicação dos modelos de Freundlich e Langmuir estão expostos na tabela 28. O modelo de Freundlich adequou-se melhor às isotermas dos materiais em estudo, fornecendo valor de coeficiente de correlação próximo a 0,99, o que indica a prevalência da formação de camadas heterogêneas na superfície. O valor de n está entre 01(um) e 10 (dez), o que indica uma condição favorável à adsorção. A constante de capacidade de adsorção (K_F) obtida pelos modelos de Freundlich segue a seguinte ordem: carvão de osso > bauxita ativa > calcário de concha > R.P. de concreto celular > R.P. de tijolo > R.P. de revestimento cerâmico monoporosa > telha.

A tabela 28 apresenta os parâmetros das isotermas de adsorção com os ajustes para os modelos de Langmuir e Freundlich dos materiais em estudo, considerando a temperatura: 25°C; concentração de fluoreto: 10 mg/L; tempo de contato: 6 horas; concentração inicial de fluoreto: 2,5 a 20mg/L.

Tabela 28 – Parâmetros das isotermas de adsorção com os ajustes para os modelos de Langmuir e Freundlich dos materiais em estudo.

Material	Langmuir			Freundlich		
	q_m (mg/g)	K_L	R^2	K_F (mg/g)	n	R^2
Carvão de Osso	6,277	0,042	0,946	0,328	1,379	0,991
Bauxita Ativada	3,857	0,044	0,998	0,200	1,310	0,995
R.P. Concreto Celular	1,736	0,064	0,978	0,135	1,462	0,985
Calcário de concha	1,349	0,087	0,992	0,149	1,668	0,995
R. P. Tijolo	1,125	0,030	0,767	0,036	1,177	0,971
R.P. Revestimento Cer. Mon.	0,622	0,043	0,692	0,034	1,025	0,973
R. P. Telha	2,773	0,006	0,142	0,017	1,060	0,991

Fonte: Do Autor (2017).

5.4 VARIÁVEIS NO PROCESSO DE ADSORÇÃO DO FLUORETO PELA BAUXITA ATIVADA

Com o intuito de determinar as interferências na adsorção, foi utilizado planejamento estatístico fatorial com três fatores (pH, concentração inicial de F^- e concentração de íons na água), resultando em um planejamento estatístico do tipo fatorial 2^3 . As Tabelas 29 e 30 apresentam respectivamente valores para os níveis escolhidos.

Tabela 29 – Valores para os níveis escolhidos: planejamento.

Variáveis	Níveis		
Independente codificadas	-1	0	1
pH	5	7	9
Concentração de íons (mg/L)	0	30	60
Concentração inicial de F^- (mg/L)	3	5	7

Fonte: Do Autor (2016).

Na tabela 30 são apresentados os resultados da capacidade de adsorção em função do pH da solução, concentração inicial de fluoreto e concentração de íons, obtidos experimentalmente.

Tabela 30 – Resultados dos experimentos do planejamento experimental fatorial 2^3 com 1 réplica.

Ensaio	Réplica	pH	Concentração	Concentração de	Capacidade de
			inicial de F (mg/L)	íons (mg/L)	adsorção (mg/g)
1	1	5,0	3,0	0,0	1,70
2	1	5,0	5,0	60,0	1,82
3	1	5,0	7,0	30,0	2,00
4	1	7,0	3,0	60,0	1,61
5	1	7,0	5,0	30,0	1,91
6	1	7,0	7,0	0,0	2,03
7	1	9,0	3,0	30,0	1,25
8	1	9,0	5,0	0,0	1,34
9	1	9,0	7,0	60,0	1,48
10	2	5,0	3,0	0,0	1,80
11	2	5,0	5,0	60,0	1,65
12	2	5,0	7,0	30,0	1,95
13	2	7,0	3,0	60,0	1,56
14	2	7,0	5,0	30,0	1,80
15	2	7,0	7,0	0,0	2,10
16	2	9,0	3,0	30,0	1,29
17	2	9,0	5,0	0,0	1,35
18	2	9,0	7,0	60,0	1,54

Fonte: Do Autor (2017).

5.4.1 Estimativa da capacidade de adsorção

Os valores da análise estatística dos dados experimentais para estimativa da capacidade de adsorção estão apresentados na tabela 31.

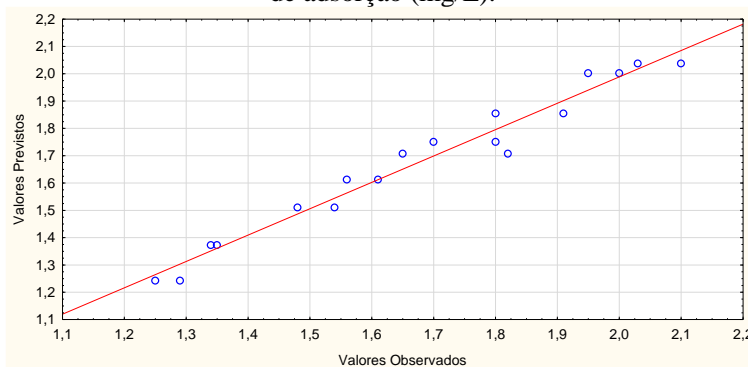
Tabela 31 – Efeito estimado, erro, e grau de significância estatística (p), para cada fator no planejamento experimental fatorial 2^3 com 1 réplica.

Fator	Efeito	Erro padrão	Valor-p	Coefficiente
Constante	1,676667	0,015	0,000000	1,677
PH(L)	-0,445000	0,037	0,005460	-0,223
PH(Q)	0,237500	0,032	0,007869	0,119
Conc. Inicial F(L)	0,315000	0,037	0,006544	0,158
Conc. Inicial F(Q)	-0,047500	0,032	0,174219	-0,024
Íons Comuns(L)	-0,110000	0,037	0,014944	-0,055
Íons Comuns(Q)	0,077500	0,046	0,028750	0,039
PH(L) x Conc. Inicial F(L)	0,085000	0,065	0,219862	0,042
Estatística da regressão				
R-Quadrado		0,965		
R-quadrado ajustado		0,941		
Erro padrão		0,042		

Em vermelho: fatores significativos a $p \leq 0,05$. (L) = Linear, (Q) = Quadrático
 Fonte: Do Autor (2017).

Conforme os dados da tabela 31 pode-se afirmar que o método de regressão representa bem a interferência dos fatores pH, concentração inicial de F e concentração de íons na água, pois segundo Barros *et al.*, (2015), o valor R-Quadrado maior que 0,95 indica que o modelo é preditivo. Observando também a figura 59, gráfico de valor previsto x valor observado verifica-se que a dispersão dos valores observados em função da regressão linear é pequena, demonstrando excelente concordância, inferindo que o modelo matemático obtido é preditivo.

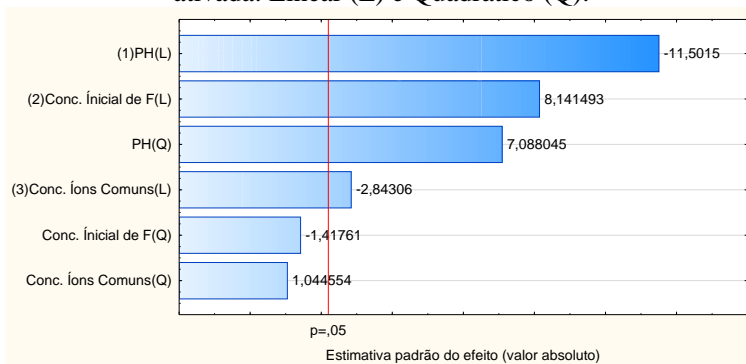
Figura 59 – Gráfico do valor previsto X valor observado da capacidade de adsorção (mg/L).



Fonte: Do Autor (2017)

A figura 60 mostra o gráfico de Pareto com a estimativa do efeito dos fatores pH, concentração inicial de F⁻ e concentração de íons na água, na capacidade de adsorção da bauxita ativada: Linear (L) e Quadrático (Q).

Figura 60 – Gráfico de Pareto dos fatores da adsorção da bauxita ativada: Linear (L) e Quadrático (Q).

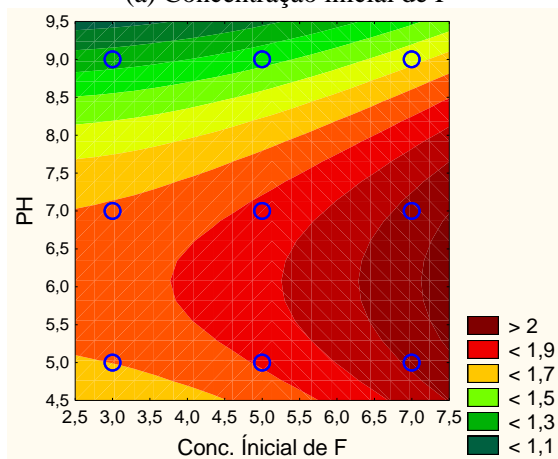


Fonte: Do Autor (2017).

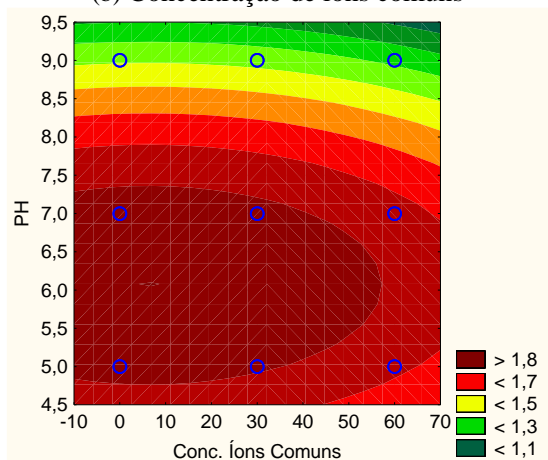
Conforme dados da figura 60, por meio da análise de gráfico de Pareto, verifica-se que os fatores determinantes para prever a capacidade de adsorção são: pH > concentração inicial de fluoreto > concentração inicial de íons comuns, sendo que este último pouco interfere. Estes valores também são confirmados pelos valores de $p < 0,05$, observados na tabela 31.

A figura 61 apresenta a superfície de resposta sobre o efeito do pH de concentração inicial de F (a) e do pH de concentração de íons comuns (b), sobre o efeito da capacidade de adsorção de fluoreto na bauxita ativada.

Figura 61 – Superfícies de respostas da capacidade de adsorção:
 concentração inicial de F (a) e concentração de íons comuns (b)
 (a) Concentração inicial de F



(b) Concentração de íons comuns



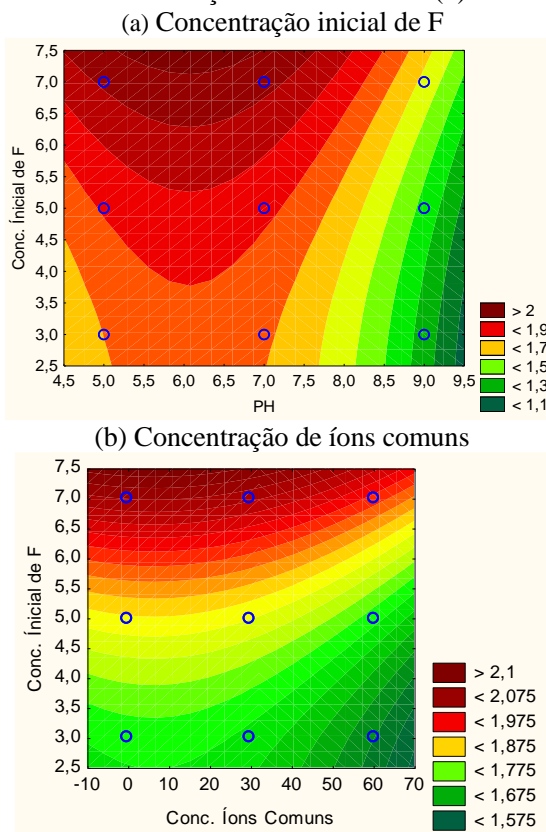
Fonte: Do Autor (2017).

A figura 61 apresenta as superfícies de respostas onde se pode observar que a capacidade de adsorção é significativamente dependente do pH, sendo que entre 5,5 a 6,5 foram obtidos os valores mais propícios para adsorção. Para valor de pH superior a 7,0 tem-se uma diminuição progressiva da capacidade de adsorção. A redução da capacidade em

função do aumento de pH deve-se principalmente a dois fatores: repulsão eletrostática do fluoreto na superfície carregada negativamente e competição das hidroxilas (OH^-) em excesso por sítios ativos. Estudos realizados por Das, Pattanaik e Das (2014) também obtiveram resultados semelhantes utilizando bauxita ativada com titânio.

Na sequência, a figura 62 apresenta a superfície de resposta sobre o efeito da concentração inicial de F^- e pH (a) e; concentração inicial de F^- e concentração de íons comuns sobre o efeito da capacidade de adsorção de fluoreto na bauxita ativada.

Figura 62 – Superfícies de respostas da capacidade de adsorção: concentração inicial de F^- e pH (a); concentração inicial de F^- e concentração de íons comuns (b)



Fonte: Do Autor (2017).

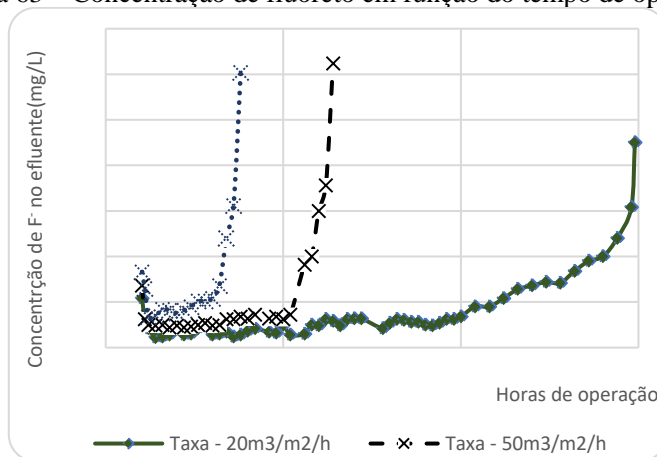
A figura 62 apresenta as superfícies de respostas nas quais se pode observar que a capacidade de adsorção depende da concentração inicial de fluoreto, e que quanto maior a quantidade inicial maior a capacidade.

5.5 ENSAIO DE COLUNA DE ADSORÇÃO

5.5.1 Influência da taxa de filtração

A figura 63 apresenta a concentração de fluoreto do efluente da coluna de adsorção em função do tempo, com taxas de 20, 50, 80m³/m²/dia. Aqui foi considerada a temperatura de: 25,3°C; concentração de fluoreto: 6mg/L. tipo de adsorvente: bauxita ativada; massa de adsorvente: 1000g. O tempo de exaustão do leito foi definido quando a concentração de fluoreto atingiu 1,5mg/L.

Figura 63 – Concentração de fluoreto em função do tempo de operação.



Fonte: Do Autor (2017).

Tabela 32 – Resumo dos resultados do estudo da influência da taxa de filtração na adsorção de fluoreto por bauxita ativada.

Taxa de filtração (m ³ /m ² /dia)	Vazão de operação (m ³ /h)	Tempo para transpasse 1,5mg/L	Volume processado (m ³)	Concentração média F Efluente	Quantidade flúor Adsorvida (mg)	Capacidade de adsorção (mg/g)
20	0,0016	138	0,226	0,263	1295	1,29
50	0,0041	52	0,213	0,303	1211	1,21
80	0,0065	26	0,170	0,452	944	0,94

Fonte: Do Autor (2017).

Conforme dados da tabela 32 e da figura 63, verifica-se que a taxa de filtração influencia de maneira negativa no tempo de transpasse e a capacidade de adsorção, sendo que para taxa de 20m³/m²/dia se tem um tempo de transpasse de 138 horas e uma capacidade de 1,29mg/g, enquanto para taxas de 80m³/m²/dia se tem uma capacidade de adsorção de 0,94mg/L e um tempo de 26 horas. A razão mais provável é que para taxas mais elevadas o tempo de contato diminui não sendo suficiente para atingir o equilíbrio de adsorção, reduzindo a eficiência da coluna.

5.5.2 Ensaio de Regeneração

A figura 64 mostra a concentração de fluoreto no efluente da coluna de adsorção em função do tempo de operação com ciclos de regeneração, com taxas de filtração: 80m³/m²/dia; temperatura: 25,0-25,4°C; concentração de fluoreto: 6mg/L; tipo de adsorvente: bauxita ativada; massa de adsorvente: 1000g.

Figura 64 – Concentração de fluoreto no efluente da coluna de adsorção em função do tempo de operação com ciclos de regeneração.



Fonte: Do Autor (2017).

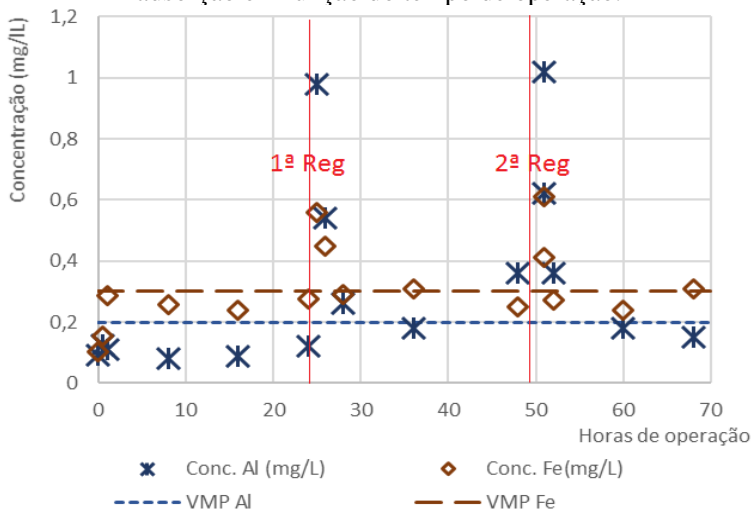
Observando os dados da tabela 33 e da figura 64, verifica-se que a capacidade de adsorção não diminuiu significativamente após 3 ciclos de regeneração, sendo que a redução foi apenas de 6%. Atasoy *et al.*, (2013) em estudos realizados com bauxita ativada com titânio, obtiveram na primeira regeneração uma recuperação de 98% do fluoreto adsorvido, sendo a regeneração realizada em batelada, com NaOH e $\text{pH} \approx 12$.

Tabela 33 – Resumo dos resultados do estudo da regeneração do leito da coluna de adsorção da bauxita ativada.

Regeneração	Tempo para transpasse (horas)	Volume processado (m^3)	Massa Adsorvida (mg)	Capacidade de adsorção (mg/g)	Concentração média do Fluoreto Efluente (mg/L)
-	24,5	0,157	871	0,87	0,462
1	24,3	0,153	862	0,86	0,439
2	24,0	0,140	834	0,83	0,534
3	23,8	0,138	823	0,82	0,562

Fonte: Do Autor (2017).

Figura 65 – Concentração de alumínio e ferro no efluente da coluna de adsorção em função do tempo de operação.



Fonte: Do Autor (2017).

A figura 65 apresenta a concentração de alumínio e ferro no efluente da coluna de adsorção em função do tempo de operação, com taxas de filtração: $80\text{m}^3/\text{m}^2/\text{dia}$; temperatura: $25,3^\circ\text{C}$; concentração de fluoreto: 6mg/L ; tipo de adsorvente: bauxita ativada; massa de adsorvente: 1000g .

Observando os dados da figura 65 verifica-se que após a regeneração e neutralização há um aumento significativo na concentração de alumínio e ferro, atingindo valores de $0,98\text{mg/L}$ de alumínio e $0,56\text{mg/L}$ de ferro, valores acima do VMP para água tratada. Após os níveis de concentração retornaram a valores abaixo do VMP do elemento. A solubilização do alumínio se deve ao ataque do NaOH , enquanto que o ferro é devido ao ataque do HCl na etapa da neutralização.

6 CONCLUSÃO

As cinéticas da adsorção dos materiais em estudo foram bem representadas pelo modelo de pseudosegunda ordem, sugerindo um mecanismo de adsorção química no qual as constantes de velocidades seguiram a seguinte ordem: calcário de concha > R.P. de telha > R.P. de cerâmica > R.P. de concreto celular > R.P. de tijolo > bauxita ativada > carvão de osso.

Por ser um fenômeno de superfície a adsorção tem relação com a superfície específica do material, como é demonstrado pelas sequências das capacidades de adsorção:

$$q_{\text{carvão}} > q_{\text{bauxita}} > q_{\text{ccelular}} > q_{\text{calcário}} > q_{\text{tijolo}} > q_{\text{telha}} > q_{\text{cerâmica}}$$

E a sequência das superfícies específicas:

$$S_{\text{carvão}} > S_{\text{bauxita}} > S_{\text{ccelular}} > S_{\text{tijolo}} > S_{\text{telha}} > S_{\text{calcário}} > S_{\text{cerâmica}}$$

A exceção a esta regra foi o calcário de concha, onde além da adsorção está envolvido o mecanismo de precipitação do CaF_2 .

Embora o pH, a dosagem inicial de flúor e a presença de íons comuns, interferirem na capacidade de adsorção do fluoreto na bauxita ativada, o pH foi fator determinante, onde a maior eficiência na adsorção esteve na faixa de 5,5 a 6,5, e para pH superiores a 7,0 estes valores reduziram significativamente.

As concentrações iniciais de flúor influenciaram diretamente na capacidade de adsorção. Já os íons comuns (cloretos, nitratos, sulfetos e bicarbonatos) até concentrações de 60mg/L não demonstraram interferências na capacidade de adsorção, indicando boa seletividade do material.

A coluna de adsorção com taxas de 80m³/m²/dia, foi eficiente na remoção de fluoreto e reduziu a concentração para valores abaixo de 0,5mg/L, atendendo ao VMP da Portaria 2914/2011 (1,5mg/L). A taxa de filtração da coluna de adsorção (tempo de retenção) interfere inversamente na capacidade de adsorção da bauxita ativada. Desse modo, para uma taxa de 20m³/m²/dia tem-se uma capacidade de 1,29g/mg, enquanto para uma taxa 80m³/m²/dia tem-se uma redução de 27,13%.

Os resultados demonstram que a regeneração com NaOH 0,5M da coluna de adsorção (bauxita ativada) saturada é eficaz, sendo que o material pode ser usado por vários ciclos, aumentando a vida útil do adsorvente.

Nas condições em estudo, a bauxita ativada apresentou boas perspectivas de uso como recheio de coluna de adsorção para águas

subterrâneas com presença de flúor. Pois além de apresentar alto poder de adsorção, mesmo com a presença de íons comuns, demonstrou elevada capacidade de regeneração.

Para concluir, sugere-se para trabalhos futuros:

- Estudar as etapas de regeneração por meio de solução de NaOH em várias concentrações, além de quantificar o número de ciclos que a superfície do carvão consegue manter a eficiência de remoção;
- Investigar, em laboratório, a eficiência de remoção do fluoreto com adsorventes criados a partir do lodo de estações de tratamento de água (fonte de alumínio).

REFERÊNCIAS

- ALESSIO, K. O.; BASTOS, L. F.; SOARES, M. F. M.; COSTA, A. B.; ALCAYAGA, E. A. L. Desfluoretação parcial de águas subterrâneas por adsorção/precipitação pelo contato em microcolunas de filtração. **Revista Jovens Pesquisadores**, Santa Cruz do Sul, v. 4, n. 3, p. 53-66, 2014.
- ALVES, F. L.; PILAR GARCIA, M.; ANDRADE, A. P. **O Calcário**. SETA – Águas e Rios, Ficha de Atividades 49, 2012.
- ANTUNES, M.; ADAMATTI, D. S.; PACHECO, M. A. R.; GIOVANELA, M. pH do Solo: Determinação com Indicadores Ácido-Base no Ensino Médio. **Química Nova na Escola**, Vol. 31, N° 4, novembro 2009.
- AQUINO, T. F.; FÁVERI, R. F.; RIELLA, H. G.; TOMAZZOLI, E. R.; URANO CARVALHO, E. F. **Caracterização físico-química e mineralógica da bauxita de santa catarina para a produção de refratários com baixo teor de óxido ferro**. In: 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 15 a 19 de Novembro de 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.
- ATASOY, A. D.; YESILNACAR, M. I.; SAHIN, M. O. Removal of fluoride from contaminated ground water using raw and modified bauxite. **Bull Environ Contam Toxicol**. 2013 Nov;91(5):595-9. Epub 2013 Sep 27.
- BACCELLI JUNIOR, G. **Avaliação do processo industrial da cerâmica vermelha na região do Seridó- RN**. Trabalho de Conclusão de Curso (Tese), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal (RN), 2010.
- BARBOSA, F. A. M. **Ensaio de concentração de bauxita de alto teor**. Trabalho de Conclusão de Curso (TCC), Curso de Engenharia de Minas, Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL), Poços de Caldas/MG 2014
- BARROS, W. R. R. C.; NASCIMENTO, L. S.; FONTES, R. B. C.; AGUIAR, N. L.; SILVA JUNIOR, I. F.; PAMPLONA, C. N.

Prevalência de cárie dentária na adolescência em Belém do Pará: uma perspectiva amazônica. **Adolesc. Saude**, Rio de Janeiro, v. 12, n. 2, p. 59-68, abr/jun 2015.

BAZANELLA; G. C. S.; MADRONA, G. S.; VIEIRA, A. M. S.; BERGAMASCO, R. **Desfluoretação de águas subterrâneas a partir do processo de coagulação seguido de separação por membranas**. In: XVI Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas e XVII Encontro Nacional de Perfuradores de Poços. São Luis (MA), 2010.

BERENHAUSER, A. H. T.; PIVELI, R. P.; FERREIRA FILHO, S. S. **Remoção de fluoreto de águas para abastecimento público pelo processo de osmose reversa**. In: 21º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, Anais. 1 CD-ROM. 2000.

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

BORBA, C. E.; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; BORBA, F. H.; ANDRÉ FERNANDES BASSI, A. F.; RIBEIRO, C. Estudo da cinética e do equilíbrio de adsorção dos corantes azul turquesa QG e amarelo reativo 3R em carvão ativado. **ENGEVISTA**, V. 14, n. 2. p. 135-142, agosto 2012.

BORGES, F. J. **Integração dos processos de eletrodialise e de degradação fotoquímica para o tratamento de efluentes salinos contendo fenol**. Trabalho de Conclusão de Curso (Tese), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2009.

BRANDÃO, P. C. **A avaliação do uso de cana como adsorvente para a remoção de contaminantes, derivados de petróleo, de efluentes**. Trabalho de Conclusão de Curso (Dissertação), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia (UFU). Uberlândia (MG), 2006.

BRASIL. Fundação Nacional de Saúde. **Manual de fluoretação da água para consumo humano** / Fundação Nacional de Saúde. – Brasília: Funasa, 2012. 72 p.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria MS n.º 2914/2011** / Ministério da Saúde, 2011. Disponível em: <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html>. Acesso em 07 abr 2017.

BUZALAF, M. A. e CARDOSO, V. E. S. **Destinos do fluoreto no organismo**. In: M. A. BUZALAF (Ed.). Fluoreto e Saúde Bucal. Bauru, 2008. Destinos do fluoreto no organismo.

CAPELLA, L. F. **Estudo Da Ocorrência De Fluorose Dentária Em Cocal: Dentição Decídua**. Trabalho de Conclusão de Curso (Dissertação). Curso De Pós-Graduação em Odontopediatria da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis – SC, 1991.

CAPELLA, L. F.; CARCERERI, D. L.; PAIVA, S. M.; ROSSO, R. A.; PAIXÃO, R. F.; SALTORI, E. K. Ocorrência de fluorose dentária endêmica. **Rev. Gaúcha Odontol.**, 37(5): 371-375, 1989.

CARVALHO, R. B.; MEDEIROS, U. V.; SANTOS, K. T.; PACHECO FILHOS, A. C. Influência de diferentes concentrações de flúor na água em indicadores epidemiológicos de saúde/doença bucal. **Ciênc. saúde coletiva**, vol.16 no.8 Rio de Janeiro Aug. 2011.

CAVALCANTE, W. F. V. **Aproveitamento de resíduos cerâmicos da indústria de louca sanitária para produção de massas para revestimento cerâmico**. Trabalho de Conclusão de Curso (Dissertação), CTG Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Recife (PE), 2005.

CHIERIGHINIA, D.; BRIDIB, R.; ROCHAC, A. A.; LAPAD. K. R. **Possibilidades do Uso das Conchas de Moluscos**. In: 3rd International Workshop | Advances in Cleaner Production: “Cleaner Production Initiatives and Challenges For a Sustainable World” São Paulo – Brazil – May 18th-20ndth - 2011

CHIOCA, L. R. **Ingestão Crônica de Flúor Induz Prejuízo nos Testes de Habituação e Esquiva Ativa em Ratos**. Trabalho de Conclusão de Curso (Dissertação), Curso de Pós-Graduação em Farmacologia, Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba (PR), 2011.

COITINHO, J. B. L. **Águas Minerais de Santa Catarina**. Trabalho de Conclusão de Curso (Dissertação). Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2000

CONCEIÇÃO, V. M. **Avaliação da desfluoretação de águas com coagulante de Moringa oleifera Lam e do processo de separação por membranas**. 2012. 133 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Dissertação), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2012.

CONCEIÇÃO; V. M.; BASSETTI, F. J.; BERGAMASCO, R. Desfluoretação de águas subterrâneas a partir da coagulação/floculação com coagulante natural de semente de Moringa Oleifera Lam. **e-xacta**, Belo Horizonte, v. 6, n. 2, p. 121-129. (2013). Editora UniBH.

CORTELASSI, E. M.; TORALLES-CARBONARI, B. M. **Avaliação da resistência mecânica de concretos celulares espumosos de alto desempenho**. In: XII Encontro Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído (ENTAC 2008), Fortaleza (CE).

CRUZ, R. R. A.; MEILI, L.; SOLETTI, J. I.; CARVALHO, S. H. V. **Tratamento de solução aquosa contaminada com íons fluoreto via adsorção**. In: XXXVII ENEMP, Universidade Federal de São Carlos (SP), 2015.

DAL BÓ, M.; BARBETTA, P. A.; HOTZA, D. **Utilização de resíduos da indústria de revestimentos cerâmicos na fabricação de refratários triaxiais**. Cerâmica Industrial, São Paulo, v. 12, n. 1-2, p. 42-46, 2007.

DAS, N.; PATTANAIK, P.; DAS, R. Defluoridation of drinking water using activated titanium rich bauxite. **Journal of Colloid and Interface Science**. V. 292, Issue 1, 1 December, pages 1-10, 2005.

DEBRASSI, A. LARGURA, M. C. T.; RODRIGUES, C. A. Adsorção do corante vermelho congo por derivados da o-carboximetilquitosana hidrofobicamente modificados. **Quim. Nova**, Vol. 34, No. 5, 764-770, 2011.

DHAR, B.; BHATNAGAR, M. Physiology and toxicity of fluoride. Review Article - **Indian Journal Of Dental Research**, v. 20:3, p. 350-355, 2009.

DOMINGUES, V. M. F. **Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em águas**. 2005. 224 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Tese) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto. 2005.

FAN, X.; PARKER, D. J.; SMITH, M. D. Adsorption kinetics of fluoride on low cost materials, **Water Res.** 37 (2003) 4929–4937.
FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DE MINAS GERAIS (FIEMG). **Guia Técnico Ambiental da Indústria de Cerâmica Vermelha**, Belo Horizonte – 2013, 59 p.

FERRARO. R. J. S. **Sistema de osmose reversa**. Trabalho de Conclusão de Curso (Monografia). Curso de Engenharia Mecânica, Universidade São Francisco (USF), Campinas (SP), 2008.

FRANCK, F. D. **Gerenciamento do Tempo do Projeto Aplicado a Arranjo Físico em uma Empresa de Usinagem de Médio Porte**. Trabalho de Conclusão de Curso (Monografia) Curso de Engenharia de Produção. Universidade Federal de Juiz de Fora (MG), 2007.

FRAZAO, P.; PERES, M. A.; CURY, J. A. Qualidade da água para consumo humano e concentração de fluoreto. **Rev. Saúde Pública**. 2011, vol.45, n.5, pp. 964-973. Epub July 22, 2011.

FUJIBAYASHI, S. Y.; ARCHETTI, F. B.; PIZZATTO, S.; LOSSO, E. M.; PIZZATTO, E. Severidade de fluorose dental em um grupo de escolares. **RSBO**. 2011 Apr-Jun;8(2):168-73.

FURLAN, F. R. **Avaliação da eficiência do processo de coagulação-floculação e adsorção no tratamento de efluentes têxteis**. Trabalho de Conclusão de Curso (Dissertação), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), 2008.

GAO, S.; CUI, J.; WEI, Z. Study on the fluoride adsorption of various apatite materials in aqueous solution. **Journal of Fluorine Chemistry**, v. 130, n. 11, p. 1035-1041, 2009.

GHORAI, S.; PANT, K. K. Investigations on the column performance of fluoride adsorption by activated alumina in a fixed-bed, **Chem. Eng. J.** 98 (2004) 165–173.

KASEVA, M. E. Optimization of regenerated bone char for fluoride removal in drinking water: A case study in Tanzania, **J. Water Health** 4 (2006) 139–147.

KAUARK, F. S.; FERNANDA CASTRO MANHÃES, F. C.; MEDEIROS, C. H. **Metodologia da Pesquisa: Um Guia Prático**. Itabuna / Bahia: Via Litterarum, 86p. 2010.

LIMA JUNIOR, J. F. **Avaliação de sistema de desfluoretação de águas para comunidades rurais do semi-árido**. Trabalho de Conclusão de Curso (Tese), Pós-Graduação em Biotecnologia, Universidade Federal da Paraíba (UFPB), João Pessoa (PB), 2012

MADRONA, G. S.; PIERETTI, G. G.; ANTIGO, J. L.; SCAPIM, M. R. S.; ALVERDE, K. C.; BERGAMASCO, R. **Aplicação de processo de coagulação/floculação/filtração com membranas para a produção de água para consumo humano**. In: XX Congresso Brasileiro de engenharia Química 2014 (COBEQ). Centrosul – Florianópolis (SC), 2014.

MAFRA, A. T. **Proposta de indicadores de desempenho para a indústria cerâmica vermelha**. Trabalho de Conclusão de Curso (Dissertação), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC (1999).

MAGDALENA, P. C. **Adsorção de corante reativo remazol vermelho RB de solução aquosa usando zeólita de carvão e avaliação da toxicidade aguda com *Daphnia Similis***. Trabalho de Conclusão de Curso (Dissertação), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Autarquia associada à Universidade de São Paulo, 2010.

MALL, I. D.; SRIVASTAVA, V. C.; AGARWAL, N. K. 2006. Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto

bagasse fly ash – kinetic study and equilibrium isotherm analyses. **Dyes and Pigments**. Vol 69, p. 210-223.

MARIN, P.; NOVAIS, I. G. V.; SAUSEN, M. G.; MÓDENES, A. N.; BERGAMASCO, R.; PARAISO, P. R. **Avaliação da capacidade de adsorção de flúor em carvão ativado de origem animal**. In: XXXVII ENEMP, Universidade Federal de São Carlos, 2015.

MARINON, M. P. C. **O Flúor Nas Águas Subterrâneas da Formação Santa Maria, Na Região de Santa Cruz do Sul e Venâncio Aires, RS, Brasil**. Trabalho de Conclusão de Curso (Tese). Curso de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal de do Rio Grande do Sul (UFRGS), 2006.

MARTINS NETTO, J. P. G.; BIANCHI NETO, C.; FRANCO FILHO, F. W. B.; RAMOS, C. S. B.; LIMA, N. P.; BRUNELLI, B. F. **Gênese, ocorrência e tecnologias de tratamento para o excesso de flúor na água subterrânea, com ênfase a região metropolitana de São Paulo**. In: XIX Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, Campinas (SP), 2016.

MARTINS, W. A.; OLIVEIRA, A. M. B.; MORAIS, C. E. P.; COELHO, L. F. O MEDEIROS, J. F. Reaproveitamento de resíduos agroindustriais de casca banana para tratamento de efluentes. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, v. 10, n. 1, p. 96–102, 2015.

MEDELLIN-CASTILLO, N. A. LEYVA-RAMOS, R.; OCAMPO-PEREZ, R.; DE LA CRUZ, R. F. G.; ARAGON-PIÑA, A.; MARTINEZ-ROSALES, J. M.; GUERRERO-CORONADO, R. M.; FUENTES-RUBIO, L. Adsorption of fluoride from water solution on bone char. **Ind Eng Chem**, v. 46, n. 26, 2007.

MELO, G. F. **Concreto celular polimérico: influencia na adição de resíduo de poliéster insaturado termofixo**. Trabalho de Conclusão de Curso (Tese), Programa de Pós-Graduação em Ciências de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal (RN), 2009.

MINERAIS DO PARANÁ. **A preparação de argilas para a produção de telhas e blocos cerâmicos**. Curitiba: MINEROPAR, 2007. p. 36

MOHAPATRA, M.; ANAND, S., MISHA, B.K., GILES, E.D., SINGH, P. Review of fluoride removal from drinking water. **Journal of Environmental Management**, 91, 67-77, 2009.

MONTEIRO, C.; CREPALDI, R. M. C.; AVELAR, A. F. M.; PETERLINI, M. A. S.; PEDREIRA, M. L. G. Potencial hidrogeniônico de soluções de antibióticos submetidas a condições ambientais: ensaio preliminar. **Rev Esc Enferm**, USP 2012; 46(2):311-9.

MOREIRA, D. R. **Desenvolvimento de adsorventes naturais para tratamento de efluentes de galvanoplastia**. Trabalho de Conclusão de Curso (Dissertação), Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA), Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRG), Porto Alegre (POA), 2010.

MOTTA, J. F. M.; ZANARDO, A.; CABRAL JUNIOR, M. As Matérias-Primas Cerâmicas. Parte I: O Perfil das Principais Indústrias Cerâmicas e Seus Produtos. **Cerâmica Industrial**, 6 (2) Março/Abril, 2001. Disponível em: <http://www.ceramicaindustrial.org.br/pdf/v06n02/v6n2_4.pdf>. Acesso em: 10 mar 2017.

NIGRI, E. M. **Caracterização e estudo do mecanismo de sorção de fluoretos em carvão de osso**. Trabalho de Conclusão de Curso (Tese), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte (BH), 2016.

OGUZ, E. Equilibrium isotherms and kinetics studies for the sorption of fluoride on light weight concrete material. **Colloids Surf A**. 295: 258-263, 2007.

OLIVEIRA, B. H.; SANTOS, A. P. P.; NADANOVSKY, P. Uso de dentifrícios fluoretados por pré-escolares: o que os pediatras precisam saber? **Residência Pediátrica**, 2012;2(2):12-9.

OLIVEIRA, L. M. X.; NOVAES-JUNIOR, J. B.; BARREIROS, I. D.; PAIVA, C. C. M.; MARTINS, C. C. Tratamento de fluorose dentária moderada com a técnica de microabrasão de esmalte com ácido clorídrico 6% e carbeto de silício: relato de caso clínico. **Arq. Odontol.** [online]. 2014, vol.50, n.3, pp. 142-148. ISSN 1516-0939.

OLIVEIRA, M. C. **Guia técnico ambiental da indústria de cerâmicas branca e de revestimentos.** São Paulo: CETESB, 2006. 90p. (1 CD) : il. ; 21 cm.

OLIVEIRA, T. F. **Tratamento de água de abastecimento público por sistema de separação por membrana de ultrafiltração: estudo de caso na ETA Alto da Boa Vista (São Paulo-SP)/** T. F. de Oliveira – Ed. Rev. Trabalho de Conclusão de Curso (Dissertação), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2010.

ONYANGO, M. S.; MATSUDA, H. Chapter 1 Fluoride Removal from Water Using Adsorption Technique. **Elsevier**, v. 2, 2006, p.1–48.

PETRONI, S. L. G. **Avaliação cinética e de equilíbrio do processo de adsorção dos íons dos metais cádmio, cobre e níquel em turfa.** Trabalho de Conclusão de Curso (Tese), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Autarquia associada à Universidade de São Paulo, 2004.

PINHEIRO, D. R. **Adsorção de Cu^{2+} em Alumina de Transição Obtida a Partir da Mistura de Gibbsita e Hidróxido de Alumínio Gel.** Trabalho de Conclusão de Curso (Dissertação), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Pará (UFPA), BELÉM – PA 2015

RIBEIRO, V. M. **Uso de Carvão de Osso Bovino na Defluoretação de Água para Uso em Abastecimento Público.** Trabalho de Conclusão de Curso (Dissertação). Curso de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte (MG), 2011.

RIGO, L.; LODI, L.; GARBIN, R. R. Diagnóstico diferencial de fluorose dentária por discentes de odontologia. **Einstein**. 2015; 13(4):547-54.

ROVANI, M. Z. **Estudo da osmose inversa na produção de água desmineralizada para caldeiras.** Trabalho de Conclusão de Curso (Dissertação), Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba, 2012.

RUIZ, M. S.; TANNOA, L. C.; CABRAL JUNIOR, M.; COELHO, J. M.; NIEDZIELSKIC, G. C. A Indústria de Louça e Porcelana de Mesa no Brasil. **Cerâmica Industrial**, 16 (2) Março/Abril, p. 29-34, 2011.

SALLUN, A. E. M.; DINIZ, H. N. Anomalia natural de bário, flúor e enxofre em rochas sedimentares da formação Tremembé, Bacia De Taubaté (SP, Brasil). São Paulo, UNESP, **Geociências**, v. 35, n. 1, p.31-46, 2016.

SAMPAIO, J. A.; ALMEIDA, S. L. M. **Calcário e Dolomito**. Editores: LUZ; A. B.; FREITAS LINS, F. In: Rochas e Minerais Industriais – CETEM/2008, A. 2ª Edição

SAMPAIO, J. A.; ANDRADE, M. C; DUTRA, A. J. B. **Bauxita. Minerais e Rochas Industriais**. CETEM/CNPq, p. 279-304. Rio de Janeiro, 2005.

SANTIAGO, M. R. **Análise das ocorrências anômalas de fluoreto em águas subterrâneas**. Trabalho de Conclusão de Curso (Dissertação) Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), 2010.

SANTIAGO, M. R.; SILVÉRIO DA SILVA, L. L. **Flúor em Águas Subterrâneas: Um Problema Social**. In: XVIII Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos, nov 2009, Campo Grande – MS. Disponível em: <http://jararaca.ufsm.br/websites/labhidro/download/ABRH_2009/Santiago.pdf>. Acesso em: 07 mar 2017.

SANTOS COSTA, A. R.; OLIVEIRA, B. M. C.; ARAÚJO, G. V. R.; SILVA, T. E. P.; EL-DEIR, S. G. **Viabilidade do uso de conchas de mariscos como corretivo de solos**. IBEAS – Instituto Brasileiro de Estudos Ambientais. In: III Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental Goiânia/GO – 19 a 22/11/2012.

SANTOS, R. B.; RODRIGUES, G. S.; MEURER, N. B. LOBO, E. A.; COSTA, A. B. **Desfluoretação de águas subterrâneas por adsorção e precipitação por contato em carvão ativado de osso**. In: XXII Seminário de Iniciação Científica – Criar e Ousar: A busca do conhecimento, UNISC, Santa Cruz do Sul (SUL), 2016.

SANTOS, J. V. R. F. **Flúor-da Prevenção à Doença**. Trabalho de Conclusão de Curso (Dissertação). Faculdade de Ciências da Saúde. Universidade Fernando Pessoa (UFP) Porto, 2015.

SANVICENTE, A. Z.; SANTOS, C. C. **Orçamento da Administração de Empresas**. 2. ed. São Paulo: Atlas, 2008.

SECCO, M. P.; SILVA, R. A.; TIECHER, C.; RIBEIRO, B. P.;

SANTOS, T. J. P.; MEIRA, C. Obtenção de bloco de concreto celular como tema gerador para ensino médio. **Revista de Engenharia Civil IMED**, 2(3): 35-43, 2015.

SERVIÇO BRASILEIRO DE APOIO ÀS MICRO E PEQUENAS EMPRESAS (SEBRAE). **Cerâmica Vermelha para Construção: Telhas, Tijolos e Tubos**. Estudos de Mercado Sebrae/ESPM, 2008.

SILVA JUNIOR, D. F. **Efeito da composição química sobre as características mecânicas e térmicas do concreto celular autoclavado**. Trabalho de Conclusão de Curso (Dissertação), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis (SC), 2011.

SILVA, J. I. S.; FRANÇA, K. B.; MELO, E. J.; SILVA, E. E. P.; SILVA, L. P. G. **Regeneração de resinas trocadoras de íons utilizando ácido sulfúrico e hidróxido de sódio**. In: 2º Encontro Nacional de Tecnologia Química, Salvador (BA), 2009.

SILVEIRA, C.; MARIN, P.; SHIMABUKU, Q. L.; ARAKAWA, F. S.; BORTOLOZZO, F. G.; CRUZ, N. R.; SANTOS, T. R. T.; BAZANA, S. L.; VIEIRA, A. M. S.; BERGAMASCO, R. **Remoção de íons fluoreto de águas para consumo humano pelo processo de adsorção utilizando carvão ativado**. In: XX Congresso Brasileiro de engenharia Química 2014 (COBEQ). Centrosul – Florianópolis (SC), 2014.

SOUSA NETO, V. O.; MELO, D. Q.; NASCIMENTO, R. F. **Modelagem de Adsorção**. In: Nascimento, Ronaldo Ferreira do Uso de bioadsorventes lignocelulósicos na remoção de poluentes de efluentes aquosos. Fortaleza: Imprensa Universitária, 274 p. (p.91-125) 2014.

STANCARI, R. C. A.; DIAS JUNIOR, F. L.; FREDDI, F. G. Avaliação do processo de fluoretação da água de abastecimento público nos

municípios pertencentes ao Grupo de Vigilância Sanitária XV-Bauru, no período de 2002 a 2011*. **Epidemiol. Serv. Saúde**, Brasília, 23(2):239-248, abr-jun 2014.

THOLE, B. Defluoridation kinetics of 200 C calcined bauxite, gypsum, and magnesite and breakthrough characteristics of their composite filter. **Journal of Fluorine Chemistry** 132 (8), 529-535, 2011.

TURNER, B. D.; BINNING, P.; STIPP, L. S. L. Fluoride removal by calcite: evidence for fluorite precipitation and surface adsorption, **Environ. Sci. Technol.** 39 (2005) 9561–9568.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (US-EPA), **Technologies and costs for the removal of fluoride from potable water supplies**, Science and Technology Branch Criteria and Standards Division, Office of Drinking water, Washington, DC, 1985, 29–32.

VIDAL, C. B.; LIMA, A. C. A.; RAULINO, G. S. C.; MELO, D. Q.; NASCIMENTO, R. N. **Princípios Básicos**. In: Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais / Ronaldo Ferreira do Nascimento [et al.]. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p. : il. ; 21 cm. (Estudos da Pós - Graduação).

VIVEK VARDHAN, C. M.; SRIMURALI, M. Removal of fluoride from water using a novel sorbent lanthanum-impregnated bauxite. **Springerplus**. 2016 Aug 26;5(1):1426. doi: 10.1186/s40064-016-3112-6, 2016.

WORCH, E. **Adsorption Technology in Water Treatment Fundamentals, Processes, and Modeling**. DE GRUYTE. Dresden University of Technology Institute of Water Chemistry 01062 Dresden Germany, 2012.

YADAV, A. K.; KAUSHIK, C. P.; HARITASH, A. K.; KANSAL, A. RANI, N. Defluoridation of groundwater using brick powder as an adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**. V. 128, Issues 2-3, 6 February, pages 289-293, 2006.