

Luana Locks

ADSORÇÃO DE FLUORETO EM RESINA ANIÔNICA
MODIFICADA COM ZIRCÔNIO COMPLEXADO COM SULFATO

Dissertação submetida ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Humberto Gracher Riella

Coorientadores: Prof.^aDr.^a Cíntia Soares e Prof. Dr. Nivaldo Cabral Kuhnen

Florianópolis - SC
2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária
da UFSC.

Locks, Luana

Adsorção de Fluoreto em Resina Aniônica Modificada com Zircônio Complexado com Sulfato/ Luana Locks; orientador, Humberto GracherRiella ;coorientadora, Cintia Soares;coorientador, Nivaldo Cabral Kuhnen. Florianópolis, SC, 2017.

104 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, CentroTecnológico, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química.

Inclui referências.

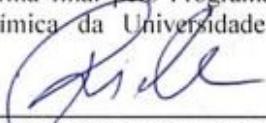
1. Engenharia Química. 2. Fluoreto. 3. Adsorção. 4. Resina aniônica. 5. Coluna de leito fixo. I.Riella, Humberto Gracher. II. Soares,Cintia. III. Kuhnen, Nivaldo Cabral. IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. V. Título.

Adsorção de Fluoreto em Resina Aniônica Modificada com Zircônio Complexado com Sulfato

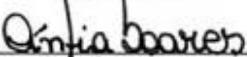
por

Luana Locks

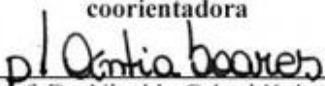
Dissertação julgada para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**, área de Concentração de **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.


Prof. Dr. Humberto Gracher Riella

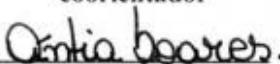
orientador


Prof.^a Dr.^a Cintia Soares

coorientadora

p/ 
Prof. Dr. Nivaldo Cabral Kuhnen

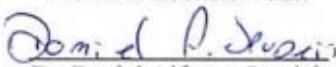
coorientador

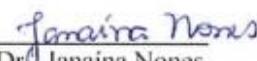

Prof.^a Dr.^a Cintia Soares

coordenadora

Banca Examinadora:


Prof. Dr. Luciano Vitali


Dr. Daniel Alfonso Spudeit


Dr.^a Janaina Nones

Florianópolis, 30 de maio de 2017.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus.

Ao meu orientador Professor Dr. Humberto Gracher Riellae aos meus coorientadores, Professor Dr. Nivaldo Cabral Kuhnene Professora Dra. Cíntia Soares, por todo conhecimento compartilhado na orientação desta dissertação.

Aos meus pais Antônio e Goretti e à minha irmã Luiza, que são meus pilares, meus exemplos e fontes inesgotáveis de amor.

Sou grata ao meu namorado Thiago, que com todo seu carinho e paciência foi fundamental para a concretização de mais essa etapa da minha vida.

Meus sinceros agradecimentos a todos os colegas do Laboratório de Materiais e Corrosão (LABMAC), em especial a Janaína Nones, que sempre se mostrou solícita em me auxiliar e com seu conhecimento contribuir para a realização desse trabalho.

Sou demasiadamente grata ao Professor Dr. Gustavo Micke, que prontamente abriu as portas do seu laboratório possibilitando a realização de toda a parte experimental deste trabalho.

Agradeço aos meus colegas do Laboratório de Eletroforese Capilar (LABEC), em especial a Samantha Gonçalves e Diogo Siebert, que foram tão receptivos e dispostos a colaborar para o cumprimento das análises realizadas.

A todos os docentes do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos pelos ensinamentos repassados.

Aos membros da banca pelo aceite e contribuições para o enriquecimento do presente trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) por conceder a bolsa de mestrado.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho ao longo desses anos de mestrado.

RESUMO

O fluoreto é um poluente hídrico que pode causar sérios problemas de saúde, haja vista que a exposição prolongada a águas com concentrações de fluoreto superiores a $1,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ pode provocar doenças como a fluorose dental e esquelética. Nos últimos anos, diversas tecnologias para a remoção de fluoreto em meio aquoso têm sido desenvolvidas e estudos apontam que a adsorção é um dos processos mais atraentes para este fim. No presente estudo avaliou-se a capacidade de adsorção da resina Amberlite IRA-400 na forma de zircônio complexado com sulfato para remoção de altas concentrações de fluoreto em amostras aquosas, utilizando o processo de adsorção em coluna de leito fixo. Um planejamento experimental composto central foi utilizado para estimar o efeito do pH e da vazão de alimentação sobre a capacidade máxima de adsorção do leito e com base nesses resultados determinou-se a condição ótima de operação do processo. Observou-se que no intervalo estudado; $0,35$ a $11,6 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ e pH $1,6$ a $4,4$; a vazão de alimentação exerce efeito significativo no desempenho da coluna, todavia o pH da solução é um fator ainda mais significativo. A maior capacidade de adsorção de fluoreto, $38,53 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, foi alcançada nas condições de maior vazão de alimentação ($11,6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) e pH 3. O modelo de Thomas foi utilizado para prever o comportamento da curva de ruptura completa e se mostrou adequado para representar o sistema. Entretanto, o modelo de Adams-Bohart não ofereceu concordância com os dados experimentais. Nos estudos de regeneração do adsorvente, o material apresentou bom potencial, podendo ser reutilizado por pelo menos cinco ciclos de adsorção-dessorção. Na presença de íons sulfato e cloreto na solução aquosa, a capacidade máxima de adsorção de fluoreto do leito não foi prejudicada de forma expressiva, passando a ser $33,40 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Os resultados obtidos sugerem que resina Amberlite IRA-400 na forma de zircônio complexo com sulfato se mostra um interessante material adsorvente de fluoreto em amostras aquosas utilizando o processo de adsorção em coluna de leito fixo.

Palavras-chave: Fluoreto. Adsorção. Resina aniônica. Coluna de leito fixo.

ABSTRACT

Fluoride is one of the main pollutants in water and it causes health problems, whereas prolonged exposure to water fluoride concentrations greater than 1.5 mg.L^{-1} can cause some diseases such as dental and skeletal fluorosis. Recently, many technologies to removal of fluoride from aqueous medium have been developed and studies have shown that adsorption is one of the most attractive processes for this purpose. Hence, the aim of this study, the adsorption capacity of Amberlite IRA-400 resin modified with zirconium-sulfate complex was evaluated to removal of high fluoride concentrations from aqueous samples, in fixed bed column. Through a central composite design it was possible estimate the effect of pH and flow rate on the adsorption capacity of the bed and based on these results the best operating conditions were determined. It was noticed by the experimental design that the variation of flow rate had significant effect on the performance of the column; however, the pH of the solution is a crucial factor. Highest fluoride adsorption capacity, $38,53 \text{ mg.g}^{-1}$, was achieved under the conditions of highest flow rate (11.6 mL.min^{-1}) and pH 3. Thomas model was used to predict the breakthrough curves, and reproduced adequately the system. However, Adams-Bohart model did not agree with the experimental data. Regeneration studies showed that the adsorbent presented high efficiency of removal of fluoride for, at least, five cycles of adsorption-desorption. Slight decreases of fluoride adsorption were observed in presence of coexisting ions in aqueous samples, in this case the fluoride adsorption capacity was $33,40 \text{ mg.g}^{-1}$. The results suggest that Amberlite IRA-400 resin modified with zirconium-sulphate complex is a potential adsorbent material, and can be used to removal of fluoride from aqueous samples in fixed bed column.

Keywords: Fluoride. Adsorption. Anionic resin. Fixed bed column.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Modelo de resina de troca iônica composta de poliestireno e divinilbenzeno.	26
Figura 2 – Molécula de resina Amberlite IRA-400.	27
Figura 3 – Mecanismo de adsorção por troca iônica entre íons presentes na solução e íons da fase sólida.	30
Fonte: desenvolvido pela autora (2017).	30
Figura 4 – Representação dos mecanismos de transferência de massa envolvidos nos processos de troca iônica.	31
Figura 5 – Etapas da curva de ruptura.	34
Figura 6 – Representação de um equipamento de eletroforese capilar (R1 e R2: reservatórios; e1 e e2: eletrodos; F: fonte de alta tensão; D: detector; C: computador; EOF: fluxo eletrosmótico).	39
Figura 7 – Representação do modo de operação da detecção indireta. .	40
Figura 8 – Resina Amberlite IRA-400.	43
Figura 9 – Diagrama esquemático dos passos metodológicos realizados.	45
Figura 10 – Sistema de adsorção em coluna de leito fixo utilizado.	49
Figura 11 – Eletroferograma da amostra antes do tratamento obtido sob as condições descritas no item 3.2.4.1.	56
Figura 12 – Comparação entre a quantidade de fluoreto presente na amostra que sai da coluna formada por resina <i>in natura</i> e condicionada com zircônio (Amostra com concentração inicial de fluoreto igual a 100 mg·L ⁻¹).	57
Figura 13 – Curvas de ruptura: (A) C_t/C_0 versus volume e (B) C_t/C_0 versus tempo. Condições: pH = 3 e Q = 11,6 mL·min ⁻¹	58
Figura 14 – Curvas de ruptura para avaliação do efeito da vazão de alimentação do leito em pH 3.	61
Figura 15 – Curvas de ruptura para avaliação do efeito do pH.	61

Figura 16 – Superfície de resposta para a capacidade máxima de adsorção. Q = vazão de alimentação e q = capacidade máxima de adsorção.	62
Figura 17 – Modelagem da curva de ruptura utilizando o modelo de Thomas. Condições: $\text{pH} = 3$ e $Q = 11,6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$	64
Figura 18 – Modelagem da curva de ruptura utilizando o modelo de Adams-Bohart. Condições: $\text{pH} = 3$ e $Q = 11,6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$	66
Figura 19 – Curvas de ruptura para avaliação da regeneração do adsorvente.	68
Figura 20 – Curva de ruptura C_t/C_0 versus volume.	70
Figura 21 – Diagrama esquemático dos principais resultados obtidos. .	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Padrão de potabilidade da água para substâncias químicas que representam risco à saúde.....	24
Tabela 2 – Padrões de lançamento de efluentes.	24
Tabela 3 – Grupos funcionais das resinas orgânicas sintéticas utilizadas para o tratamento de água.....	27
Tabela 4 – Capacidade de adsorção e outros parâmetros para a remoção de fluoreto por diferentes adsorventes.....	41
Tabela 5 – Características da resina Amberlite IRA-400.	44
Tabela 6 – Fatores e níveis do planejamento experimental.....	47
Tabela 7 - Delineamento do planejamento experimental.	48
Tabela 8 – Condições operacionais para estudo de dessorção e regeneração do adsorvente.	52
Tabela 9 – Caracterização da suspensão de zircônio utilizada para o condicionamento do leito de adsorção.	55
Tabela 10 – Parâmetros obtidos experimentalmente nos ensaios de adsorção de fluoreto.	59
Tabela 11 – Parâmetros obtidos a partir do ajuste do modelo de Thomas aos dados experimentais.....	64
Tabela 12 - Comparação entre os valores de q experimentais e os calculados a partir do Modelo de Thomas.....	65
Tabela 13 – Parâmetros obtidos a partir do ajuste do modelo de Adams-Bohart aos dados experimentais.....	67
Tabela 14 – Resultados obtidos nos ensaios de adsorção-dessorção.....	69
Tabela 15 – Parâmetros obtidos experimentalmente no processo de adsorção de fluoreto de uma amostra real.	70

LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- C_0 – Concentração de alimentação (mg.L^{-1})
 C_t – Concentração de saída do leito (mg.L^{-1})
 Cl^- – Cloreto
CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente
 F – Velocidade linear (cm.min^{-1})
 F^- – Fluoreto
 H – Altura do leito (cm)
 HCO_3^- – Bicarbonato
 H_2SO_4 –Ácido sulfúrico
ICP-MS – Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado
IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
 k_{AB} –Constante do modelo de Adams-Bohart ($\text{L.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$)
 k_{TH} –Constante do modelo de Thomas ($\text{mL.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$)
LABMAC – Laboratório de Materiais e Corrosão
LABEC – Laboratório de Eletroforese Capilar
LEMA – Laboratório de Espectrometria Atômica
 m –Massa de adsorvente (g)
MS –Ministério da Saúde
 N_0 – Capacidade de adsorção volumétrica do leito (mg.L^{-1})
 NO_3^- – Nitrato
OMS – Organização Mundial da Saúde
 pH –Potencial Hidrogeniônico;
PI – Padrão interno
 PO_4^{3-} – Fosfato
 Q – Vazão volumétrica (mL.min^{-1})
 q_0 – Capacidade de adsorção (mg.g^{-1})
 q_e –Quantidade adsorvida no equilíbrio (mg.g^{-1})
 SO_4^{2-} – Sulfato
 t – Tempo (min)
 t_r –Tempo de ruptura (min)
 t_s –Tempo de saturação (min)
UFSC –Universidade Federal de Santa Catarina
UV – Ultravioleta
UV-Vis –Espectroscopia ultravioleta visível
 v_r –Volume de ruptura (mL)
 v_{ef} –Volume de efluente enviado ao leito (L)
 v_s –Volume de saturação (mL)

x – Concentração de fluoreto (mg.L^{-1})

y – Razão da área F/Pi

Zr – Zircônio

ZTM – Zona de transferência de massa (cm)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	21
1.1 OBJETIVO GERAL.....	22
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	22
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	23
2.1 FLUORETO EM ÁGUAS.....	23
2.2 LEGISLAÇÃO.....	23
2.3 MÉTODOS DE TRATAMENTO PARA ÁGUAS E EFLUENTES COM ALTAS CONCENTRAÇÕES DE FLUORETOS	25
2.4 RESINAS ADSORVENTES.....	26
2.4.1. Resina Amberlite IRA-400	27
2.4.2 Aumento da seletividade da resina utilizando zircônio.....	28
2.5 PROCESSO DE ADSORÇÃO EM SÓLIDOS.....	28
2.5.1 Adsorção por troca iônica.....	29
2.5.1.1 Mecanismo de troca iônica.....	30
2.5.2 Métodos de operação para processos de adsorção	32
2.5.2.1 Adsorção em reator alimentado.....	32
2.5.2.2 Colunas de leito fixo	32
2.5.3 Modelagem da curva de ruptura	36
2.5.3.1 Modelo de Thomas.....	36
2.5.3.2 Modelo de Adams-Bohart	37
2.6 ELETROFORESE.....	37
2.6.1 Eletroforese capilar	38
2.6.1.2 Equipamento de eletroforese capilar	38
2.6.1.3 Detecção indireta.....	39
2.7 REVISÃO DA LITERATURA.....	40
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	43

3.1 MATERIAIS.....	43
3.1.1 Resina Amberlite IRA-400	43
3.1.2 Hidróxido de zircônio	44
3.1.3 Fluoreto de sódio	44
3.2 MÉTODOS.....	44
3.2.1 Preparo do leito de adsorção.....	46
3.2.2 Condicionamento do leito de adsorção.....	46
3.2.2.1 Ensaio de retenção de zircônio	46
3.2.3 Ensaio de adsorção de fluoreto.....	47
3.2.3.1 Comparação da capacidade de adsorção entre a resina <i>in natura</i> e a resina condicionada.....	47
3.2.3.2 Otimização das condições de operação.....	47
3.2.4 Eletroforese capilar.....	50
3.2.4.1 Condição experimental	50
3.2.5 Modelagem matemática.....	51
3.2.5.1 Modelo de Thomas.....	51
3.2.5.2 Modelo de Adams-Bohart.....	51
3.2.6 Eluição e recondicionamento do leito de adsorção	52
3.2.7 Avaliação da adsorção de fluoreto na presença de outras impurezas.....	52
4.1 CONDICIONAMENTO DO LEITO DE ADSORÇÃO.....	55
4.1.1 Ensaio de retenção de zircônio	55
4.2 ENSAIOS DE ADSORÇÃO DE FLUORETO.....	55
4.2.1 Comparação da capacidade de adsorção entre a resina <i>in natura</i> e a resina condicionada.....	57
4.2.2 Otimização das condições de operação da coluna condicionada	58
4.2.3 Modelagem matemática dos experimentos	63
4.2.3.1 Modelo de Thomas.....	63

4.2.3.2 Modelo de Adams-Bohart	66
4.3 ELUIÇÃO E RECONDICIONAMENTO DO LEITO DE ADSORÇÃO.....	68
4.4 AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO DE FLUORETO NA PRESENÇA DE OUTRAS IMPUREZAS.....	70
4.5 RESUMO GERAL DOS RESULTADOS	71
5 CONCLUSÃO	73
REFERÊNCIAS	75
APÊNDICE A – Curvas de ruptura obtidas para todas as condições operacionais estudadas conforme planejamento experimental.....	83
APÊNDICE B – Gráficos obtidos pelo ajuste do modelo de Thomas aos dados experimentais	93
APÊNDICE C – Gráficos obtidos pelo ajuste do modelo de Adams-Bohart aos dados experimentais	99

1 INTRODUÇÃO

O fluoreto está presente, mesmo que em modestas quantidades, em todas as águas naturais, tanto superficiais quanto subterrâneas. Em alguns casos, estes íons podem ser encontrados em altas concentrações, principalmente em efluentes industriais provindos da produção de aço, de acabamento de metais e da galvanoplastia, da fabricação de vidro e de semicondutores e da mineração de urânio. Sabe-se que a poluição causada pelo fluoreto vem crescendo e trazendo preocupações, pois, embora o flúor seja imprescindível para a saúde dental e óssea, quando consumido em altas concentrações pode causar uma série de doenças, tais como a fluorose dentária e esquelética, deformações nos ossos, danos neurológicos e problemas renais.

Visando minimizar estes efeitos maléficos e visando atingir valores abaixo dos níveis máximos de fluoreto nos efluentes e recursos hídricos recomendando pela legislação brasileira (CONAMA, 2011), faz-se necessário o desenvolvimento de processos para remoção do fluoreto em águas contaminadas. A literatura científica reporta vários estudos referentes à remoção de fluoreto de soluções aquosas. Neste sentido, destaca-se a adsorção, atuando como um dos métodos mais aplicados para este fim.

A escolha do material adsorvente está diretamente relacionada à eficiência do processo de adsorção, à disponibilidade do adsorvente e ao custo envolvido no processo. Para remover especificamente o fluoreto de soluções aquosas, diversos materiais têm sido estudados. Dentre estes pode-se citar a alumina, os adsorventes a base de cálcio e a base de ferro, os óxidos e hidróxidos de metais, os adsorventes orgânicos, os biossorventes e os nanosorventes (BHATNAGAR, KUMAR e SILLANPÄÄ, 2011). Além destes, o uso de resinas vem demonstrado uma alternativa interessante e promissora em termos de custos e viabilidade de processo para redução deste poluente industrial.

Nesse contexto e com base em estudos já realizados (CHARBEL, 1990), sabe-se que a resina Amberlite IRA-400, na forma de zircônio complexado com sulfato, apresenta bons resultados para remoção de fluoreto presente em soluções aquosas, além de possuir enorme potencial para aplicação industrial. Deste modo, esta pesquisa foi desenvolvida com o intuito de determinar a melhor condição operacional para esse processo de adsorção, prever o comportamento do sistema em colunas de leito fixo através de modelos matemáticos, testar a capacidade de

regeneração do adsorvente em questão, bem como avaliar a afinidade entre o adsorvato e o adsorvente.

1.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a capacidade de adsorção de uma resina aniônica (Amberlite IRA-400) na forma de zircônio complexado com sulfato em coluna de leito fixo para remoção de altas concentrações de fluoreto em amostras aquosas.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- investigar o volume necessário da suspensão de zircônio para o condicionamento do leito de adsorção;
- comparar o desempenho na adsorção de fluoreto da resina *in natura* e da resina condicionada com zircônio;
- avaliar os efeitos dos parâmetros pH e vazão de alimentação no processo de adsorção de fluoreto;
- descrever por meio de modelagem matemática a dinâmica de troca iônica em coluna de leito fixo;
- testar a capacidade de regeneração do adsorvente;
- avaliar o desempenho da resina adsorvente utilizada no processo de adsorção quando submetida a um efluente real contendo outros íons interferentes.

2FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1FLUORETO EM ÁGUAS

O flúor é um elemento de alta reatividade e, por esse motivo, está sempre associado a outras substâncias na forma de fluoretos, não sendo possível encontrá-lo em seu estado natural no meio ambiente. Por ser um elemento muito eletronegativo, quando em solução tem uma forte tendência a formar íons de carga negativa denominados fluoretos(MENDES e OLIVEIRA, 2004).

O fluoreto está vastamente distribuído na crosta terrestre. Sua presença ocorre naturalmente no solo, nas plantas, nos animais e também nos seres humanos. É um componente indispensável para a saúde dental e óssea, mas quando ingerido em demasia, através de comida e bebida, pode causar doenças, como fluoroses esquelética e dentária, deformação dos ossos em crianças e adultos e danos neurológicos (CHARBEL, 1990; GHOSH et al., 2015;LIU et al., 2015). Alguns fatores, como o pH, a alcalinidade, a porosidade e a acidez dos solos e das rochas podem influenciar na concentração natural do fluoreto na água (MANDINIC et al., 2010).

Todas as águas naturais contêm resquícios de fluoreto, sendo que as águas superficiais apresentam, normalmente, teores de fluoretos menores que $0,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, mas podem alcançar valores mais elevados em determinadas regiões geológicas. Em águas subterrâneas, as concentrações de fluoreto dependem especialmente da natureza das rochas e da ocorrência de materiais que contenham fluoretos na área.Sendo assim, o fluoreto pode ocorrer em quantidades vestigiais ou apresentar concentrações superiores a $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (FAWELL et al., 2006).

Diversos efluentes industriais possuem altas concentrações de fluoreto, próximos a $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.Dentre esses efluentes, estão os gerados a partir da produção de aço, de acabamento de metais e da galvanoplastia, da fabricação de vidro e de semicondutores, da mineração de urânio e também na operação de fertilizantes (LIU et al., 2015).

2.2LEGISLAÇÃO

De acordo comGordon, Callan e Vickers (2008), o fluoreto é classificado como um contaminante de água para consumo humano que,em concentrações acima de $1,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pode causar uma série de

problemas à saúde. As emissões de efluentes líquidos e seus padrões de qualidade variam de país para país. A legislação para esse tipo de efluente em diferentes países, como Brasil, Estados Unidos e Espanha, tem alguns pontos em comum e outros distintos. No que diz respeito à concentração de fluoreto em efluentes industriais para despejo em corpos de água, o limite permitido é de $1,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ na Espanha, $1,8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ nos Estados Unidos e $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ no Brasil (FERREIRA, 2000).

No Brasil, a Portaria MS n.º 2914, de 12 de dezembro de 2011, (BRASIL, 2011) dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Esta portaria apresenta o padrão de potabilidade para substâncias químicas inorgânicas que representam risco à saúde humana (Tabela 1).

Tabela 1 - Padrão de potabilidade da água para substâncias químicas que representam risco à saúde.

Parâmetros Inorgânicos	Concentração máxima ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
Antimônio	0,005
Arsênio	0,010
Bário	0,700
Cádmio	0,005
Chumbo	0,010
Cianeto	0,070
Cobre	2,000
Cromo	0,050
Fluoreto	1,500
Mercúrio	0,001
Níquel	0,070
Nitrato (como N)	10,000
Nitrito (como N)	1,000
Selênio	0,010
Urânio	0,030

Fonte: adaptado de Ministério da Saúde (2011).

De forma complementar, a Resolução n.º 430, de 13 de maio de 2011 (CONAMA, 2011), dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes industriais quanto a presença de contaminantes

Tabela 2 - Padrões de Lançamento de Efluentes

Parâmetros Inorgânicos	Concentração máxima (mg·L⁻¹)
Arsênio total	0,50
Bário total	5,00
Boro total	5,00
Cádmio total	0,20
Chumbo total	0,50
Cianeto total	1,00
Cianeto livre	0,20
Cobre dissolvido	1,00
Cromo hexavalente	0,10
Cromo trivalente	1,00
Estanho total	4,00
Ferro dissolvido	15,00
Fluoreto total	10,00
Manganês dissolvido	1,00
Mercurio total	0,01
Níquel total	2,00
Nitrogênio amoniacal total	20,00
Prata total	0,10
Selênio total	0,30
Sulfeto	1,00
Zinco total	5,00

Fonte: adaptado de CONAMA (2011).

2.3 MÉTODOS DE TRATAMENTO PARA ÁGUAS E EFLUENTES COM ALTAS CONCENTRAÇÕES DE FLUORETOS

Várias tecnologias de tratamento têm sido propostas para remover elevadas concentrações de fluoreto da água. Dentre elas destacam-se a eletrólise, a precipitação, a coagulação, a filtração por membranas, a osmose reversa, a nanofiltração e a adsorção. No entanto, a maior parte desses métodos possui altos custos de manutenção e operação, geração de resíduos e/ou procedimentos sofisticados envolvidos no tratamento.

Entre os vários métodos utilizados para a remoção do flúor da água, o processo de adsorção é amplamente utilizado por oferecer resultados satisfatórios, simplicidade de operação e custos relativamente baixos, além da vasta gama de adsorventes que podem ser utilizados

para este fim (BHATNAGAR, KUMAR e SILLANPÄÄ., 2011;CHEN et al., 2016; DHILLON et al., 2015).

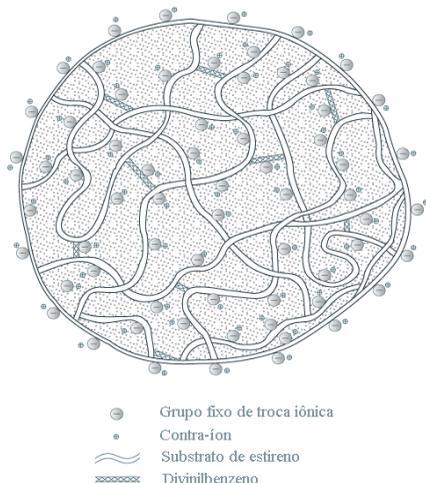
Vários adsorventes têm demonstrado um bom potencial para a remoção de fluoreto.Porém, ainda existe uma necessidade de avaliar a utilidade prática de tais adsorventes desenvolvidos em escala comercial(BHATNAGAR, KUMAR e SILLANPÄÄ, 2011).

2.4 RESINAS ADSORVENTES

As resinas têm sido muito utilizadas para adsorção pois apresentam vantagens,como a fácil modificação de suas superfícies para aumentar a seletividade e o simples processo de regeneração após o uso(SOUZA, SOUZA NETO e BRITO, 2010).

As resinas adsorventes permutadoras de íons são hidrocarbonetos altamente polimerizados, com ligações cruzadas, contendo grupos ionizados (Figura 1).Amatriz dessas resinas, geralmente, é o poliestirenoe odivinilbenzeno é oagente reticulante. O aumento da porcentagem de divinilbenzeno na constituição da resina diminui sua solubilidade, porosidade e inchamento.Por outro lado, aumenta sua rigidez(ABRÃO, 2014).

Figura 1 – Modelo de resina de troca iônica composta de poliestireno e divinilbenzeno.



Fonte: adaptado de Portal Laboratórios Virtuais de Processos Químicos (2017).

Grupos funcionais iônicos são fixados à matriz, dependendo do tipo desse grupofuncional, as resinas podem ser ácidas (catiônicas) ou básicas (aniônicas). Além disso, as resinas são classificadas como fortes ou fracas (MENDHAM, 2002), conforme mostrado na Tabela 3.

Tabela 3 – Grupos funcionais das resinas orgânicas sintéticas utilizadas para o tratamento de água.

Resinas catiônicas		Resinas aniônicas	
Forte	Fraca	Forte	Fraca
-SO ₃ H	-COOH	-NR ₁ R ₂ R ₃	-NHR
-CH ₂ - SO ₃ H	-OH		-NR ₁ R ₂
	-SH		-NH ₂
	-PO ₃ H ₂		

Fonte: ABRÃO (2014).

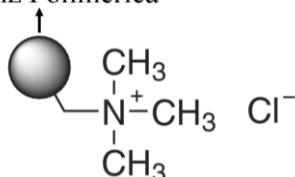
A operação de troca iônica ocorre entre os íons presentes na solução e os íons sólidos presentes na resina. As resinas de troca iônica podem ser monofuncionais, se tiverem apenas um tipo de radical, ou polifuncionais, se a molécula tiver vários tipos de radicais intercambiáveis (CHARBEL, 1990).

2.4.1. Resina Amberlite IRA-400

Amberlite IRA-400 é uma resina de troca iônica macroporosa com propriedades convenientes para determinação, separação e/ou pré-concentração de íons metálicos. Quimicamente é caracterizada por ser uma matriz polimérica de poliestireno e divinilbenzeno acoplada a grupos de amônio quaternário (Figura 2) (ABRÃO, 2014).

Figura 2 – Molécula de resina Amberlite IRA-400.

Matriz Polimérica



Fonte: adaptado de Sigma-Aldrich (2017).

Esta resina é comumente usada em meios de separação por cromatografia em camada fina e em papel (MUSTAFA et al., 2010). Além disso, é aplicada para a remoção de íons, desoxigenação e remoção de aminoácidos a pH elevado. É também amplamente utilizada para o tratamento de resíduos de galvanização e de águas livres de material orgânico (MUMTAZ, GAUTAM e GANAI, 2008).

2.4.2 Aumento da seletividade da resina utilizando zircônio

O zircônio possui alta carga, raio atômico pequeno e baixo potencial de ionização e, por este motivo, é considerado um bom formador de complexos. Além disso, os compostos de zircônio em solução aquosa caracterizam-se por seu alto grau de hidrólise e sua predisposição a formar polímeros (CHARBEL, 1990).

Na literatura científica é possível encontrar uma série de pesquisas que utilizam complexos de zircônio para remoção de flúor e fluoreto em meio aquoso. Como exemplo pode ser citado o trabalho de Dhillon et al. (2015), que estudaram a descontaminação de fluoreto em meio aquoso e a eficácia antibacteriana de um material híbrido de óxido de ferro e cálcio com zircônio (Fe-Ca-Zr). Em um estudo semelhante, Ghosh et al. (2015) também demonstraram a eficiência de nanopartículas de óxido misto de cério com zircônio aglomeradas embaladas em leito fixo na remoção de flúor. Da mesma forma, Liu et al. (2015) compararam o aumento no percentual de remoção dos íons fluoreto de uma solução aquosa quando membranas de quitosana reticulada foram modificadas com zircônio.

Resultados promissores também foram obtidos por Charbel (1990), que promoveu a saturação da resina Amberlite Ira-400 com ânions de sulfato de zircônio. Dessa forma, visto que o fluoreto forma complexos estáveis com o zircônio, houve a adsorção do íon F^- substituindo o ligante SO_4^{2-} e assim permanecendo retido na resina.

2.5 PROCESSO DE ADSORÇÃO EM SÓLIDOS

O processo de adsorção em sólidos é uma operação unitária na qual a corrente de um fluido interage com uma fase estacionária sólida. A diferença de concentração entre o fluido e a superfície do adsorvente é a força motriz para a migração dos componentes de uma fase para outra. Quando o adsorvente (fase sólida) é totalmente saturado com

asmoléculas do adsorvato (solução aquosa), o fluxo deste é interrompido e, então, o adsorvente pode ser regenerado(GEANKOPLIS, 2003).

O adsorvente deve passar pelo processo de lavagem e recondicionamento para que possa ser reutilizado.Este é um fator decisivo para tornar o processo de adsorção economicamente viável(ALAGUMUTHU e RAJAN, 2010), uma vez que um adsorvente que possua alta capacidade de adsorção e demonstre também propriedades de dessorção favoráveis contribui para que o custo global do processo seja menor(MENG et al., 2013).

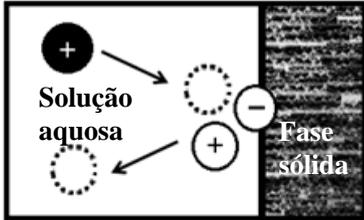
Existem basicamente dois tipos de adsorção: a adsorção física e a adsorção química. A primeira envolve forças relativamente fracas (interação do tipo van der Waals). Geralmente ocorre em multicamadas, não provoca nenhuma alteração na natureza das espécies envolvidas e é um processo reversível que atinge o equilíbrio rapidamente.A adsorção química,por sua vez, envolve a formação de ligações químicas, com interações específicas entre o adsorvato e o adsorvente.Ocorre em monocamada e, normalmente,é irreversível (LETTERMAN, 1999).

As propriedades adsorptivas dependem do tamanho e da distribuição dos poros e da natureza da superfície sólida. Um adsorvente com alta capacidade de adsorção deve possuir estrutura altamente porosa e com grande área superficial específica (GEANKOPLIS, 2003).

2.5.1 Adsorção por troca iônica

O processo de adsorção por troca iônica caracteriza-se pela ocorrência de reações entre íons presentes na solução e íons da fase sólida insolúvel (Figura 3).O mecanismo de troca iônica é conduzido, fundamentalmente, por interações eletrostáticas.Sendo assim, a forma iônica dos íons em solução é influenciada por parâmetros como concentração, pH, força iônica e ainda a presença de outras espécies. (COLLINS eBRAGA, 2006; GEANKOPLIS, 2003).

Figura 3 – Mecanismo de adsorção por troca iônica entre íons presentes na solução e íons da fase sólida.



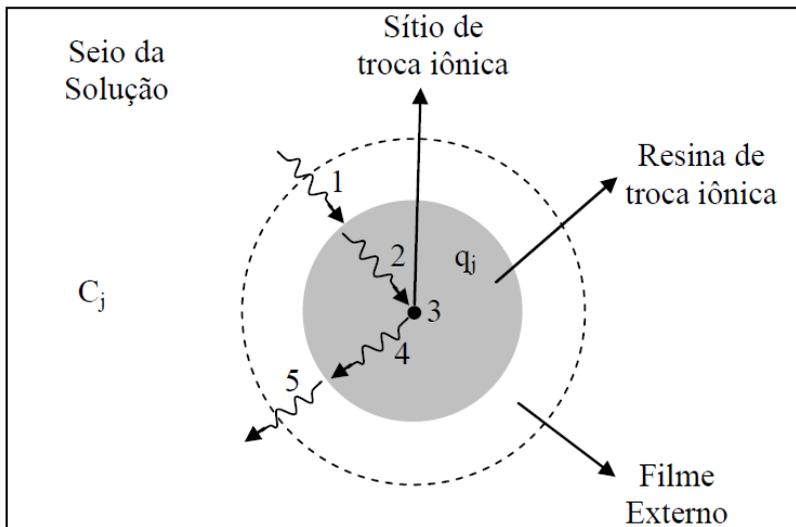
Fonte: desenvolvidopela autora (2017).

A troca iônica é um processo em que os íons difusíveis da resina são trocados por íons, de mesmo sinal, presentes originalmente na solução. Esta troca é reversível e estequiométrica, isto é, todo íon que é retirado da solução é substituído por uma quantidade eletricamente equivalente de outra espécie iônica. O processo de transferência de cátions ou ânions ocorre até que se estabeleça o equilíbrio (BORBA, 2009).

2.5.1.1 Mecanismo de troca iônica

Os mecanismos envolvidos no processo de troca iônica em um material poroso estão ilustrados na Figura 4.

Figura 4 – Representação dos mecanismos de transferência de massa envolvidos nos processos de troca iônica.



Fonte: BORBA, 2009.

Na Figura 4, as etapas 1 e 5, correspondem à difusão no filme externo. Esse efeito pode ser minimizado com uma eficiente agitação do sistema, no caso de reator alimentado, ou com o aumento da vazão de alimentação, no caso de um sistema de leito fixo. As etapas 2 e 4 correspondem à difusão na resina, em geral, o coeficiente de difusão na resina é menor que o coeficiente de difusão no filme, no entanto esta etapa também pode ser a etapa controladora do processo, e o aumento do tempo de residência implica no aumento do coeficiente de transferência de massa. Já a etapa 3 é a reação de troca iônica propriamente dita (BORBA, 2009).

Geralmente, o processo de troca iônica é controlado pela resistência à transferência de massa no filme externo (difusão externa) e/ou pela resistência à transferência de massa na fase sólida (difusão na resina). Nestes casos, considera-se equilíbrio instantâneo nos sítios de troca iônica, nos casos em que isso não ocorre, a reação de troca iônica contribui na resistência global à transferência de massa e então se faz indispensável uma taxa cinética que represente a contribuição desta etapa na transferência de massa (BORBA, 2009).

2.5.2 Métodos de operação para processos de adsorção

Os principais métodos de operação para processos de adsorção são os sistemas por reator alimentado e por colunas de leito fixo.

2.5.2.1 Adsorção em reator alimentado

Neste tipo de adsorção, o reator deve ser alimentado com a solução contendo a substância a ser adsorvida e com o material adsorvente. Essa alimentação pode ser em batelada ou contínua. Posteriormente, promove-se agitação no interior do sistema e, então, ocorre a adsorção do componente de interesse. Após o tempo necessário para que ocorra a adsorção, a solução de alimentação é retirada do reator e alimenta-se o sistema com a solução que promoverá a eluição do componente adsorvido formando uma solução concentrada do componente de interesse. Caso seja necessário, o adsorvente passa por um ciclo de regeneração e a operação pode ser reproduzida (BARBOZA, ALMEIDA e HOKKA, 2003).

Variáveis do processo, tais como quantidade de adsorvente iônico, concentração inicial do íon, tempo de contato, taxa de agitação, pH da solução e temperatura influenciam a cinética e o equilíbrio de troca iônica em sistema batelada. (BORBA, 2009)

É esperado que o aumento da massa de adsorvente no sistema gere maior eficiência do processo, haja vista que isto, conseqüentemente, ocasiona o aumento do número de sítios de troca iônica. Porém, um aumento exagerado desse adsorvente, pode gerar um estado de agregação entre as partículas, diminuindo a superfície de troca iônica e, portanto, atenuando a eficiência do processo (CRINI e BADOT, 2008).

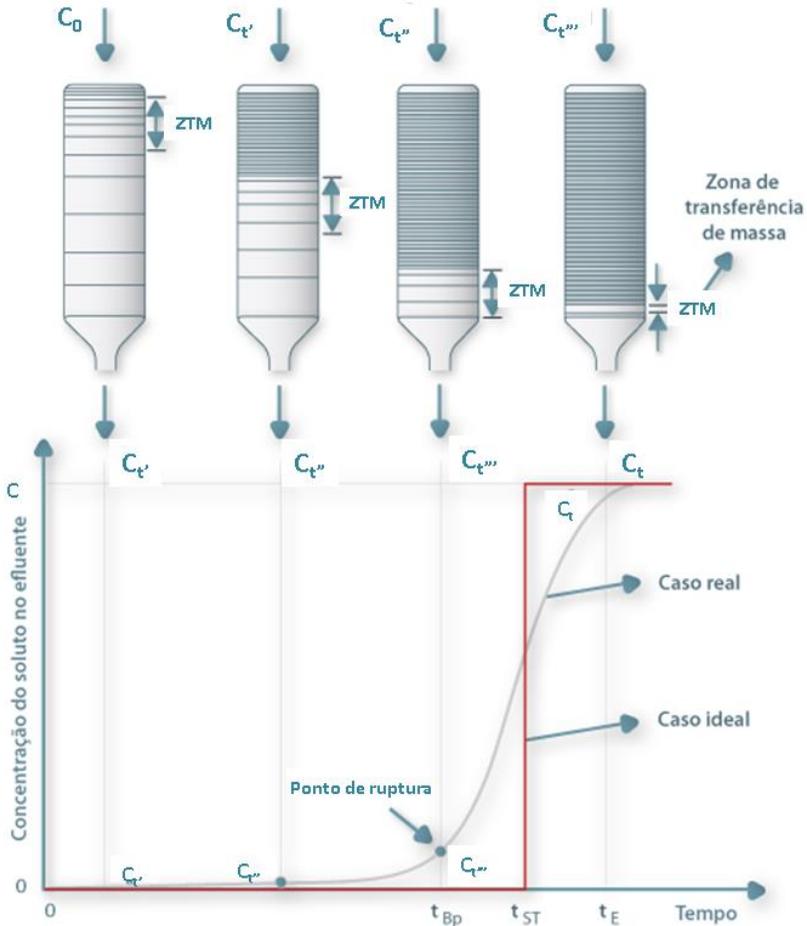
A concentração inicial da solução está diretamente ligada à quantidade de íon removida, isto acontece até a saturação do adsorvente. Nos sistemas em batelada, o íon liberado pelo trocador iônico permanece na solução, e pode vir a competir com a espécie originalmente presente, pelos sítios de troca iônica (BORBA, 2009)

O tempo de contato é uma variável importante. Comumente, a eficiência da remoção torna-se maior com o aumento do tempo de contato, no entanto, é necessário otimizá-lo, levando em conta a eficácia do processo como um todo (CRINI e BADOT, 2008).

2.5.2.2 - Colunas de Leito Fixo

Nas colunas de leito fixo, a fase móvel percorre a coluna com um fluxo constante e o processo é fortemente dependente da resistência à transferência de massa e de outros fatores dinâmicos do sistema. Conforme o tempo e a posição dentro da coluna, o perfil de concentração do soluto na solução de alimentação varia, diminuindo rapidamente à medida que a solução avança. As partículas do adsorvente próximas à entrada da coluna vão sendo saturadas pelo adsorvato e então, a adsorção inicia em um ponto posterior ao ponto de saturação. A força motriz do processo é a diferença de concentração durante o caminho. Na saída da coluna, a concentração do soluto é aproximadamente zero e permanece com esse valor até que, em um determinado espaço de tempo, a zona de transferência de massa atinja o fim da coluna. Chegado esse momento, a concentração do soluto na saída da coluna aumenta até atingir um ponto conhecido como ponto de ruptura e, posteriormente, a concentração aumenta até atingir um ponto onde o leito da coluna não promove a adsorção (GEANKOPLIS, 2003). (Figura 5).

Figura 5 – Etapas da curva de ruptura.



Fonte: adaptado de Portal de Laboratórios Virtuais de Processos Químicos (2017).

Algumas condições de operação da coluna de leito fixo podem influenciar significativamente o desempenho de um processo de adsorção em leito fixo. Dentre eles destacam-se o pH da solução inicial, a temperatura, a vazão de alimentação, a concentração do soluto, o tamanho da partícula e a altura do leito (MENG et al., 2013). Analisar os parâmetros da curva de ruptura é indispensável para avaliar o

comportamento da adsorção em coluna de leito fixo, visto que a determinação experimental desses parâmetros depende das condições de operação da coluna (KAVIANINIA et al., 2012; NGUYEN et al., 2015).

A vazão de alimentação é um parâmetro importante em sistemas de leito fixo, pois nos casos em que a transferência de massa no filme externo é a etapa controladora, altas vazões volumétricas diminuem a resistência do filme líquido externo e por consequência aumentam o coeficiente de transferência de massa; já nos casos em que o processo de troca iônica é controlado pela resistência à transferência de massa no interior da partícula, baixas vazões volumétricas resultam em elevados tempos de residência, deixando que ocorra a transferência de massa (KO, PORTER e MCKAY, 2000).

O efeito da concentração inicial também é muito relevante no projeto de um sistema de troca iônica em leito fixo, pois determinada a massa de resina também fica definida a quantidade de íons que podem ser removida de uma solução com concentração conhecida (STEPHEN et al., 2005).

O tempo de ruptura (t_r) pode ser definido como sendo aquele quando a concentração de saída do leito (C_t) atinge 10% da concentração de entrada do soluto (C_0). Da mesma forma, o tempo de saturação (t_s) pode ser definido como o tempo quando a concentração de saída do leito (C_t) atinge 90% da concentração de entrada do soluto (C_0). Esses dados são utilizados para estimar a zona de transferência de massa (ZTM) do leito a partir da Equação (1), onde H é a altura do leito em centímetros (NGUYEN et al., 2015).

$$ZTM = H \frac{t_s - t_r}{t_s} \quad (1)$$

De acordo com McCabe (2001), pode-se dizer que se o comprimento da zona de transferência de massa for baixo comparado à altura total do leito, a curva de ruptura será mais inclinada e, então, a capacidade de adsorção do sólido será melhor aproveitada até o ponto de ruptura. No entanto, se a zona de transferência de massa atingir valor aproximado à altura do leito, a curva de ruptura será mais extensa, o que indica que apenas uma pequena parte da capacidade de adsorção do sólido será utilizada.

Ghosh et al. (2015) afirmam que a capacidade de adsorção de um leito fixo pode ser estimada calculando a área sob a curva de ruptura a partir da seguinte equação:

$$q_e = \int_0^{v_e} \frac{C_0 - C_t}{m} dv \quad (2)$$

onde:

q_e : quantidade adsorvida no equilíbrio ou capacidade máxima do leito ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);

v_e : volume em que o equilíbrio é atingido (L);

m : massa do adsorvente (mg);

C_0 : concentração de alimentação do leito ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$);

C_t : concentração do efluente ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

2.5.3 Modelagem da curva de ruptura

Com o objetivo de descrever e analisar os dados de colunas de adsorção em escala de laboratório para futuras aplicações industriais, alguns modelos matemáticos foram e ainda vêm sendo desenvolvidos (KAVIANINIA et al., 2012). Os modelos de Thomas e de Adams-Bohart estão sendo empregados por diferentes autores na modelagem do processo de adsorção em sistemas contínuos para diversos tipos de adsorventes.

2.5.3.1 Modelo de Thomas

O modelo de Thomas pode ser empregado para descrever a curva de ruptura completa (FOO, LEE e HAMEED, 2013). Foi desenvolvido por Henry C. Thomas em 1944 (THOMAS, 1944) e assume que a adsorção não é limitada por interações químicas e os dados experimentais seguem isotermas de Langmuir e cinética de segunda ordem. A Equação (3) expressa o modelo de Thomas em sua forma não linearizada (MENG et al., 2013):

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp[(k_{TH}/Q) - (q_0 m - C_0 Q t)]} \quad (3)$$

onde:

C_t : concentração do efluente ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$);

C_0 : concentração de alimentação ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$);

k_{TH} : coeficiente de transferência de massa ($\text{mL} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$);

Q : vazão de alimentação ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$);

m : massa de adsorvente (g);

q_0 : capacidade de adsorção ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$);
 t: Tempo (min).

2.5.3.2 Modelo de Adams-Bohart

Este modelo foi originalmente proposto por Bohart e Adams, em 1920 (BOHART; ADAMS, 1920), e é apropriado para analisar a parte inicial da curva de ruptura e não a curva de ruptura como um todo. É utilizado para um sistema de fluxo contínuo e considera que o equilíbrio não é instantâneo, admitindo que a taxa de adsorção seja proporcional à capacidade residual do sólido e à concentração das espécies sorvidas, vale ressaltar que esse modelo não considera a dispersão axial. Essa correlação matemática em sua forma não linearizada pode ser expressa pela Equação (4) (CALERO et al., 2009):

$$\frac{C_t}{C_0} = e^{k_{AB} C_0 t} - k_{AB} N_0 \frac{H}{F} \quad (4)$$

onde:

C_t : concentração do efluente ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$);

C_0 : concentração de alimentação ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$);

k_{AB} : constante cinética ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$);

t: tempo (min);

N_0 : capacidade de adsorção volumétrica do leito ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$);

H: altura do leito (cm);

F: velocidade linear ($\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$).

Por meio da razão entre a vazão volumétrica e a área da sessão da coluna é possível obter a velocidade linear (GONG et al., 2015).

Deve-se ressaltar também que o modelo de Adams-Bohart considera que a capacidade de remoção é constante (isoterma irreversível), isto é, não depende da concentração na fase fluida. Todavia, este conceito é muito restritivo, já que a maioria dos adsorventes não possui este comportamento (BORBA, 2006).

2.6 ELETROFORESE

O processo de adsorção de íons fluoreto pode ser determinado por diferentes técnicas, incluindo a eletroforese. A eletroforese é uma técnica de separação na qual, em solução eletrolítica, ocorre amigração

de compostos carregados eletricamente sob a influência de um campo elétrico, no qual a separação entre dois solutos ocorre de acordo com diferenças entre suas mobilidades eletroforéticas (SPUDEIT, DOLZAN e MICKE, 2012).

2.6.1 Eletroforese capilar

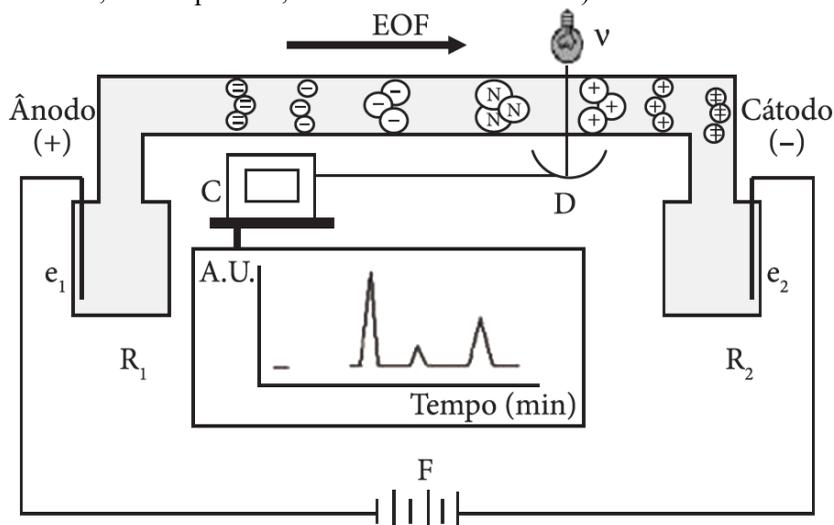
Em eletroforese capilar, a separação é conduzida em tubos de dimensões capilares, com 15 a 100 μm de diâmetro interno, e 30 a 150 cm de comprimento, preenchidos com um eletrólito condutor e submetidos à ação de um campo elétrico. O uso do capilar oferece muitas vantagens, visto que possibilita a dissipação eficiente do calor gerado pela passagem da corrente elétrica. Além disso, a alta resistência elétrica do capilar permite o estabelecimento de campos elétricos elevados (100 a 1000 V/cm), resultando em separações de alta eficiência, com tempos de análise apreciavelmente curtos e pequena demanda de amostra (com volumes da ordem de 1 a 10 nL) e a possibilidade de injeção e detecção em fluxo (ANTONIO et al., 2015; RAMIS-RAMOS e PIATNICKI, 2014).

2.6.1.2 Equipamento de eletroforese capilar

A instrumentação da eletroforese capilar é bastante simples. Na Figura 6 é representado um equipamento de eletroforese capilar, o qual consiste em uma fonte de alta tensão, capilares, eletrodos, um detector apropriado e um computador para o tratamento dos dados (TAVARES, 1996).

As amostras podem ser introduzidas no capilar por métodos electrocinéticos, onde a injeção é realizada pela aplicação de um determinado potencial no recipiente da amostra por um dado período de tempo, ou hidrodinâmicos, onde uma alíquota representativa da composição do soluto na amostra é introduzida no capilar. Na prática, é aplicada uma pressão determinada, por um breve período no recipiente da amostra, havendo uma transferência de volume para o interior do capilar. Em seguida, os recipientes do eletrólito são inseridos nas duas extremidades do capilar. Uma tensão é aplicada e a separação é então iniciada (SPUDEIT, DOLZAN e MICKE, 2012; TAVARES, 1996).

Figura 6 – Representação de um equipamento de eletroforese capilar (R1 e R2: reservatórios; e1 e e2: eletrodos; F: fonte de alta tensão; D: detector; C: computador; EOF: fluxo eletrosmótico).



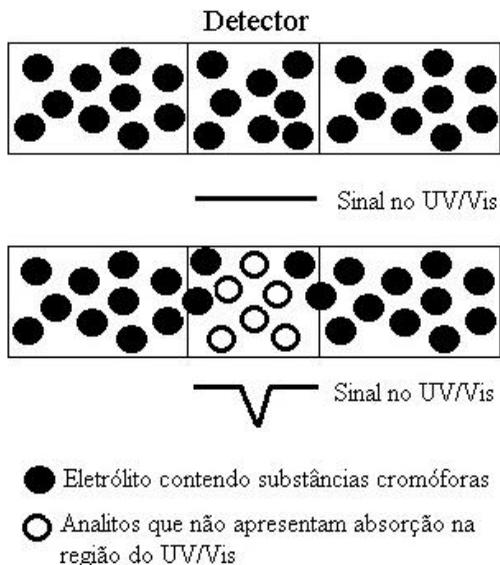
Fonte: Spudeit, Dolzan e Micke(2012).

2.6.1.3 Detecção indireta

Para analitos que não apresentam absorção na região do UV/Vis é aplicado o método de detecção indireta. Normalmente, os compostos analisados por esse tipo de detecção são os cátions e ânions inorgânicos, ácidos carboxílicos, aminoácidos e aminas de cadeia curta (TAVARES, 1996).

As separações são realizadas em soluções aquosas de eletrólito contendo substâncias cromóforas (substâncias capazes de absorver luz na região do UV/Vis). Desta forma, a detecção é realizada indiretamente pela diminuição do sinal do eletrólito, visto que, durante sua passagem pelo detector, o analito desloca o eletrólito, como ilustrado na Figura 7 (SPUDEIT, DOLZAN e MICKE, 2012).

Figura 7 – Representação do modo de operação da detecção indireta.



Fonte: desenvolvidopela autora (2017).

2.7 REVISÃO DA LITERATURA

Nos últimos anos muitos estudos têm sido realizados no que diz respeito à adsorção de fluoreto em soluções aquosas. Com o objetivo de discutir o potencial de vários adsorventes para a remoção de fluoretos de águas e efluentes, Bhatnagar, Kumar e Sillanpää (2011) compilaram uma extensa lista de adsorventes, já publicados na literatura, juntamente com as suas capacidades de adsorção em diferentes condições. Um breve resumo desses dados encontra-se na Tabela 4.

Tabela 4 – Capacidade de adsorção e outros parâmetros para a remoção de fluoreto por diferentes adsorventes.

Adsorvente	Capacidade de adsorção (mg·g⁻¹)	Faixa de concentração (mg·L⁻¹)	Tempo de contato (min)	pH	Temperatura (°C)
Óxido de cálcio modificado com alumina ativada	101,01	1–1000	2880	5,5	25
Pedra de cal e hidróxido de alumínio impregnado em pedra de cal	43,10 e 84,03	0–100	300	8,0	25
Minerais de argila	69,44 – 93,45	23,6 – 2360	4320	3	25
Nano-goethita	59,00	5–150	120	5,75	30
Al-Ce adsorvente híbrido	91,40	2–15	1440	6,0	25
Óxido de trimetal Fe-Al-Ce	178,00	2–110	1440	7,0 ± 0,1	25
hidróxido misto Fe-Al	91,00	10–90	120	4,0	30
Hidrotalcita	73,60	10–25	90–120	8,0	25
Mg-Al-CO ₃ calcinados	213,20	50	300	6,0	30
Lama residual original	163,30	10–100	30	2,0–8,0	25 ± 1
Lama precipitada	88,48	0–160	240	6,5	25
Titânio ativado rico em bauxita	267,82	5–200	90–120	7,0	30 ± 2

Fonte: adaptado de BHATNAGAR, KUMAR e SILLANPÄÄ (2011).

A literatura científica apresenta muitas pesquisas relacionadas à adsorção de fluoreto em meio aquoso. Boa parte dos adsorventes utilizados possui o zircônio em sua composição, devido a forte tendência, que este apresenta, a formar complexos com o íon fluoreto (DHILLON et al., 2015; DOU et al., 2012; GHOSH et al., 2015; HE et al., 2016; LIU et al., 2015; MOHAN et al., 2016;POURSABERI et al., 2012;PAUDYAL et al., 2013; PRABHU e MEENAKSHI, 2016; TOMAR, PRASAD e KUMAR, 2013;ZHU et al., 2015).

Quando o processo de adsorção é realizado em batelada, como é o caso dos estudos desenvolvidos por (ALI, ALOTHMAN e SANAGI, 2015;DENG et al., 2016;KUANG et al., 2017;SINGH, LATAYE e WASEWAR, 2016; ZHU et al., 2017), avalia-se o efeito que os parâmetros; tais como pH, tempo de contato, concentração inicial, temperatura e quantidade de adsorvente; exercem na remoção de fluoreto. Entretanto, outros trabalhos (DHANASEKARAN, SATYA SAI e GNANASEKAR, 2017; MOHAN et al., 2016; PAUDYAL et al., 2013) mostram que quando o sistema de adsorção é operado em leito fixo;pH, vazão de alimentação, concentração inicial e altura do leito são os parâmetros que podem influenciar a eficiência do processo.

Charbel(1990) mostrou que a resina Amberlite IRA-400 modificada com zircônio complexado com sulfatoapresenta bons resultados para remoção de fluoreto presente em soluções aquosas, além de possuir enorme potencial para aplicação industrial. Deste modo, esta pesquisa foi desenvolvida com o intuito de determinar a melhor condição operacional para esse processo de adsorção, prever o comportamento do sistema em colunas de leito fixo através de modelos matemáticos, testar a capacidade de regeneração do adsorvente em questão, bem como avaliar a afinidade entre o adsorvato e o adsorvente.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Materiais e Corrosão (LABMAC) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos e no Laboratório de Eletroforese Capilar (LABEC) do Departamento de Química (QMC), ambos da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

3.1 MATERIAIS

Este item apresenta a descrição e a procedência das matérias-primas utilizadas na confecção do leito de adsorção e no preparo das amostras sintéticas utilizadas.

3.1.1 Resina Amberlite IRA-400

A resina Amberlite IRA-400 foi adquirida em parceria com o Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN)(Figura 8).

Figura 8 – Resina Amberlite IRA-400.



Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

Um resumo das principais características físico-químicas da resina Amberlite IRA-400 podem ser observadas na Tabela 5.

Tabela 5 – Características da resina Amberlite IRA-400.

Parâmetros	Observações
Matriz polimérica	poliestireno e divinilbenzeno
Grupo funcional	$-N^+R_3$
Forma iônica	Cl^-
Tamanho efetivo	0,3 – 0,9 mm
Temperatura de operação	80°C (máximo)
Intervalo de pH	1 – 14

Fonte: adaptado de Mustafa et al. (2010).

3.1.2 Hidróxido de zircônio

O hidróxido de zircônio, $Zr(OH)_4$, utilizado no preparo das suspensões de zircônio para o condicionamento do leito de adsorção foi adquirido da empresa Sigma Aldrich.

3.1.3 Fluoreto de sódio

O fluoreto de sódio, NaF, utilizado no preparo das amostras sintéticas utilizadas no processo de adsorção foi adquirido em parceria com o Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). Todas as amostras foram preparadas com água destilada na concentração de 100 $mg \cdot L^{-1}$ de fluoreto, sendo o pH corrigido conforme necessário utilizando solução de ácido sulfúrico 2 M.

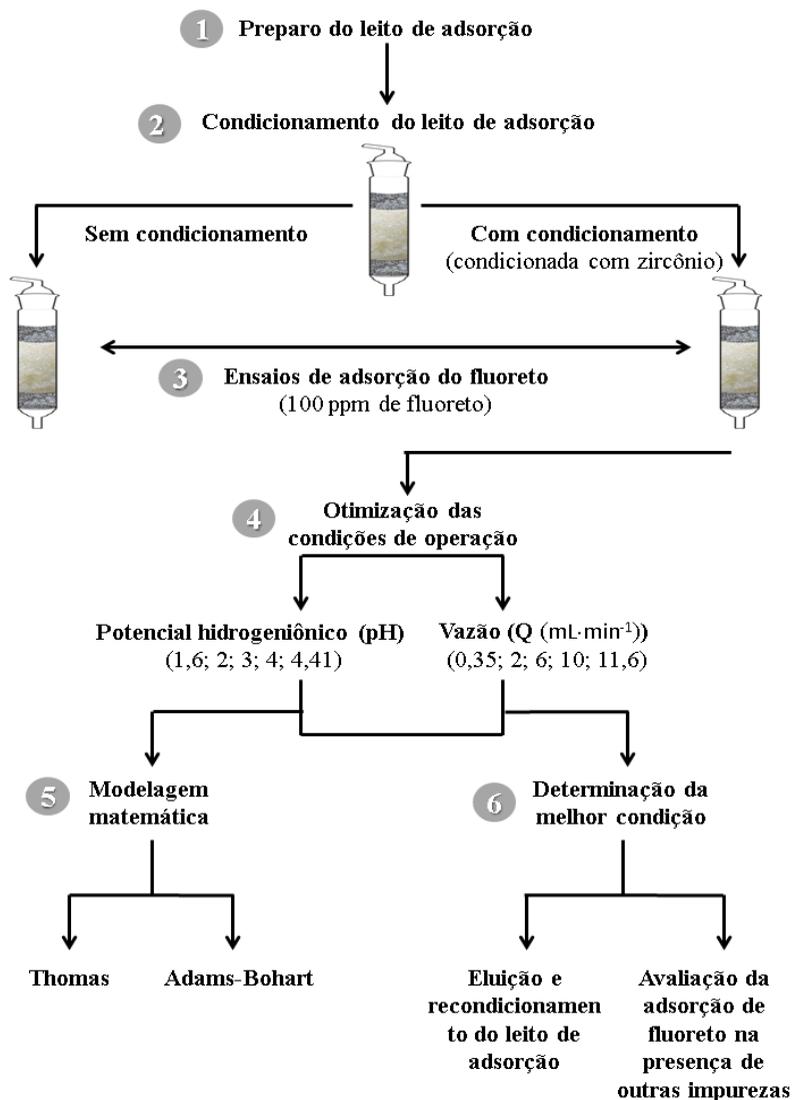
O padrão de fluoreto utilizado no preparo das soluções para construção da curva de calibração foi adquirido da Fluka – Sigma-Aldrich.

3.2 MÉTODOS

Toda a metodologia envolvida no estudo realizado está descrita nos subitens consecutivos. A Figura 9 apresenta um diagrama das principais etapas, tais como preparo do leito de adsorção, condicionamento do leito de adsorção, ensaios de adsorção, planejamento experimental, modelagem matemática dos experimentos,

eluição e recondicionamento do leito de adsorção e avaliação da adsorção de fluoreto na presença de outras impurezas.

Figura 9 – Diagrama esquemático dos passos metodológicos realizados.



Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

3.2.1 Preparo do leito de adsorção

Na montagem do leito para adsorção foi utilizada uma coluna de vidro de 20 cm de altura e 15 mm de diâmetro interno com placa porosa na extremidade inferior. Primeiramente, preencheu-se a coluna com uma camada de 1 cm de esferas de vidro de 1 mm de diâmetro e posteriormente adicionou-se 10 g de resina aniônica Amberlite IRA-400. A resina foi lavada com água destilada para eliminação do volume intersticial e, em seguida, mais uma camada de esferas de vidro foi adicionada com o objetivo de manter o leito fixo durante o ensaio. Este procedimento foi realizado para o ensaio conduzido com a resina *in natura*, assim como para os ensaios onde houve o condicionamento da resina.

3.2.2 Condicionamento do leito de adsorção

3.2.2.1 Ensaios de retenção de zircônio

Inicialmente preparou-se uma suspensão de zircônio (Zr^{4+}) em um balão volumétrico de 500 mL pela dissolução de 3g de hidróxido de zircônio em 8,33 mL de ácido sulfúrico concentrado, completando-se o volume com água destilada.

A suspensão de zircônio foi percolada pela coluna que continha 10 g de resina previamente tratada com uma solução de H_2SO_4 2M e água destilada. Aliquotas desta suspensão foram coletadas após passarem pela coluna de adsorção para quantificação de zircônio. A coleta foi realizada a cada 40 mL até atingir o volume necessário para que houvesse a saturação do leito de adsorção.

A concentração de zircônio foi determinada por Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS), com introdução da amostra por nebulizador pneumático realizado no Laboratório de Espectrometria Atômica e de Massa (LEMA) do Departamento de Química (QMC) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

Tendo determinado o volume necessário para saturação do leito com a suspensão de zircônio, foram percolados 100 mL de solução de H_2SO_4 na concentração de 2M e, posteriormente, foi adicionada a suspensão de zircônio. Em seguida, o leito foi lavado com água destilada até que a água saísse da coluna com o mesmo pH da amostra

que seria tratada, de modo a minimizar mudanças no pH durante o processo de adsorção de fluoreto.

3.2.3 Ensaios de adsorção de fluoreto

3.2.3.1 Comparação da capacidade de adsorção entre a resina *in natura* e a resina condicionada

Para verificar a pertinência da proposta de trabalho, realizou-se um ensaio de adsorção de fluoreto com a resina *in natura* e outro com a resina condicionada. Em ambos os ensaios, um volume de 1,5L de uma solução aquosa contendo $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de fluoreto em pH 3 foram alimentadas ao leito, em fluxo descendente, com o uso de uma bomba peristáltica (ISMATEC ©) com vazão de $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Amostras do efluente foram coletadas nos tempos de 10, 25, 50, 75, 100, 125 e 150 min e posteriormente analisadas por eletroforese capilar de zona para determinar a concentração de fluoreto. Obtidas essas informações, foram construídos gráficos de concentração de soluto no efluente versus tempo. Deste modo, foi possível avaliar o efeito do condicionamento da resina utilizada como adsorvente.

3.2.3.2 Otimização das condições de operação

Com base na literatura científica, optou-se por avaliar a influência da vazão de alimentação e do pH da solução inicial no processo de remoção de fluoreto utilizando resina aniônica na forma de zircônio complexado com sulfato. Para isso, foi desenvolvido no programa Statistica® um planejamento fatorial composto central. As variáveis e seus correspondentes níveis estão representados na Tabela 6.

Tabela 6 – Fatores e níveis do planejamento experimental.

Fatores	Níveis do planejamento				
	-1,68	-1	0	+1	+1,68
pH	1,60	2,00	3,00	4,00	4,40
Vazão de entrada ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	0,35	2,00	6,00	10,00	11,60

Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

A partir dos fatores e níveis mostrados, foi estabelecido planejamento fatorial composto central, gerando, assim, um planejamento fatorial completo 2^2 com ensaios realizados em duplicata (8 ensaios), 4 pontos axiais, com ensaios também realizados em duplicata (8 ensaios), e 4 repetições do ponto central, compondo um total de 20 ensaios (Tabela 7).

Tabela 7 - Delineamento do planejamento experimental.

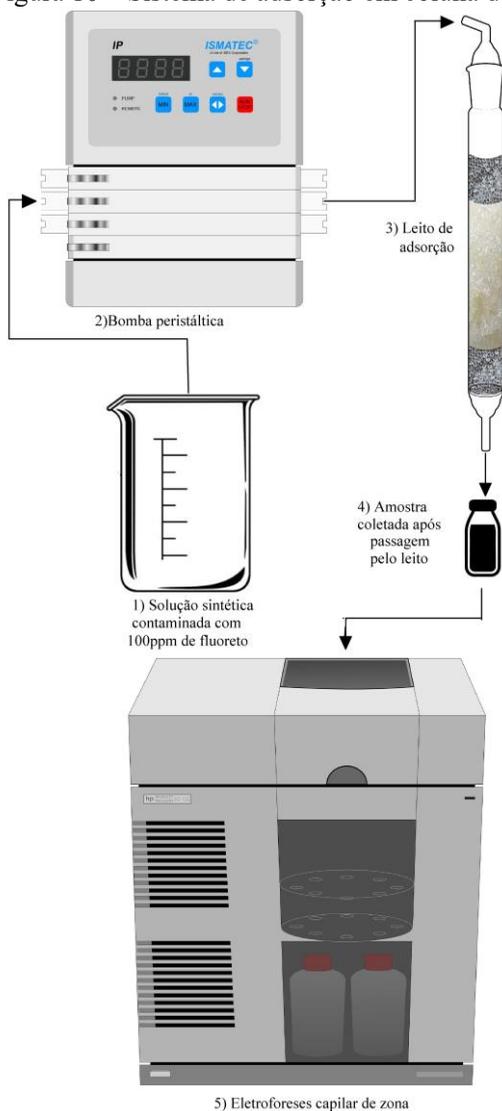
Ensaio	Variáveis		Valores reais	
	X	Y	pH	Vazão (mL·min ⁻¹)
1	-1	-1	2,00	2,00
2	-1	+1	2,00	10,00
3	+1	-1	4,00	2,00
4	+1	+1	4,00	10,00
5	-1,68	0	1,60	6,00
6	+1,68	0	4,40	6,00
7	0	-1,68	3,00	0,35
8	0	+1,68	3,00	11,60
9	0	0	3,00	6,00
10	0	0	3,00	6,00
11	-1	-1	2,00	2,00
12	-1	+1	2,00	10,00
13	+1	-1	4,00	2,00
14	+1	+1	4,00	10,00
15	-1,68	0	1,60	6,00
16	+1,68	0	4,40	6,00
17	0	-1,68	3,00	0,35
18	0	+1,68	3,00	11,60
19	0	0	3,00	6,00
20	0	0	3,00	6,00

Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

Seguindo o planejamento experimental elaborado para os ensaios de adsorção, uma solução sintética contaminada com 100mg·L⁻¹ de fluoreto foi preparada e corrigida para o pH de cada ensaio utilizando-se uma solução de H₂SO₄ 2M, o pH da amostra foi medido em phmetro Micronal B474 calibrado com solução tampão Digimed. Enquanto a vazão de alimentação foi controlada com o uso de uma bomba peristáltica (ISMATEC®). Desta forma, foram alimentados ao leito, de forma descendente, 5L da solução preparada, sendo coletadas

alíquotas a cada 300 mL durante todo esse processo visando quantificar a concentração do íon fluoreto através da técnica de eletroforese capilar. A Figura 10 representa o sistema de adsorção utilizado em laboratório.

Figura 10 – Sistema de adsorção em coluna de leito fixo utilizado.



Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

De acordo com os níveis e fatores apresentados no planejamento proposto, foram realizados 20 ensaios de adsorção, em nove diferentes condições de operação.

Para cada condição experimental foram construídas curvas de ruptura, C_t/C_0 versus tempo e C_t/C_0 versus volume. Dessa forma foi possível determinar alguns parâmetros do processo, tais como tempo de ruptura e saturação (t_r e t_s), volume de ruptura e saturação (v_r e v_s), zona de transferência de massa (ZTM) e capacidade máxima do leito (q_e). Com os resultados obtidos foi avaliado o efeito causado pelo pH e pela vazão de alimentação no processo de adsorção. A resposta para o planejamento foi gerada a partir da capacidade máxima de adsorção do leito (q_e), calculada pelo método de integração utilizando o software Origin Pro® versão 8.0.

3.2.4 Eletroforese capilar

Os procedimentos analíticos foram realizados em equipamentos de eletroforese capilar da marca Agilent Technologies modelo HP^{3D}CE (Palo Alto, CA, E.U.A), equipado com detector de arranjo de diodos (DAD, do inglês *diode array*) e sistema de refrigeração de capilar por circulação de ar. O *software* utilizado para o tratamento e aquisição de dados foi o HP ChemStation.

3.2.4.1 Condição experimental

Os capilares utilizados para a leitura das amostras foram de sílica fundida (Polymicro Technology, Phoenix, AZ, E.U.A.), revestidos externamente com poliimida, com 75 μm de diâmetro interno, 38,5 cm de comprimento total e 30 cm até o detector. As lavagens de condicionamento inicial do capilar, com pressão de aproximadamente 940 mBar, foram realizadas diariamente durante o período de análises com 10 min de hidróxido de sódio $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 10 min de água deionizada e 15 min de eletrólito de corrida. No intervalo entre as corridas, o capilar foi recondicionado com lavagens de 15 s com eletrólito de corrida e, no término das análises, 10 min de hidróxido de sódio e 10 min de água deionizada foram suficientes para a limpeza do capilar.

A injeção das soluções foi realizada pelo *inlet* (extremidade do capilar mais distante do detector) e injeção hidrodinâmica com pressão de 50 mBar por 5 s. O monitoramento dos sinais e do espectro no UV

foi efetuado em 210 nm. A aquisição e o tratamento dos eletroferogramas foram realizados pelo software HP Chemstation.

A constituição final do eletrólito de corrida foi de 45mM de ácido aminocapróico e 20mM de ácido benzenosulfônico com pH 4,6 e a separação dos analitos transcorreu com tensão aplicada de 30 kV, com polaridade negativa, temperatura de 25°C, em tempo inferior a 3 min.

O padrão interno escolhido, utilizado para minimizar os possíveis erros de injeção da amostra, foi o ácido fosfórico H_3PO_4 , com concentração de 20 $mg \cdot L^{-1}$. Este foi selecionado por não estar presente nas amostras a serem analisadas e por possuir propriedades eletroforéticas semelhantes às do fluoreto F^- .

3.2.5 Modelagem matemática

Para descrever o comportamento da coluna de leito fixo foram utilizados o modelo de Thomas e o modelo de Adams-Bohart. Os modelos escolhidos foram ajustados aos dados experimentais obtidos neste estudo utilizando o software Origin Pro® versão 8.0.

3.2.5.1 Modelo de Thomas

Para o ajuste dos dados foi utilizada a Equação3:

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp[(k_{TH}/Q) - (q_0 m - C_0 Q t)]} \quad (3)$$

onde que C_t representa a concentração do efluente ($mg \cdot L^{-1}$), C_0 é a concentração de alimentação ($mg \cdot L^{-1}$), k_{TH} é o coeficiente de transferência de massa ($L \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$), Q é a vazão de alimentação ($L \cdot min^{-1}$), m é a massa de adsorvente (mg), q_0 é a capacidade de adsorção ($mg \cdot g^{-1}$) e t é o tempo (min).

3.2.5.2 Modelo de Adams-Bohart

Para o ajuste dos dados foi utilizada a equação4:

$$\frac{C_t}{C_0} = e^{k_{AB} C_0 t - k_{AB} N_0 \frac{H}{F}} \quad (4)$$

onde C_t é a concentração do efluente ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), C_0 é a concentração de alimentação ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), k_{AB} é a constante cinética ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$), H é a altura do leito (cm), N_0 é a capacidade de adsorção volumétrica ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), t é o tempo (min) e F é a velocidade linear ($\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$).

3.2.6 Eluição e recondicionamento do leito de adsorção

Inicialmente, uma solução sintética com $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de fluoreto foi alimentada ao leito, em fluxo descendente, a uma vazão de alimentação constante ($11,6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) para simular um efluente contaminado. Amostras foram coletadas em volumes pré-determinados (a cada 300 mL) e analisadas por eletroforese capilar para determinação da concentração de fluoreto na saída do leito. Quando ocorreu a saturação do adsorvente, a alimentação foi interrompida e fez-se a eluição do adsorvato utilizando-se 200 mL de solução de $\text{H}_2\text{SO}_4 2\text{M}$.

Após o processo de eluição, a resina foi novamente condicionada, conforme descrito no item 3.1.2. Posteriormente, retornou-se a alimentação da coluna com uma solução sintética contaminada com fluoreto para realização de um novo ciclo de adsorção e, assim, sucessivamente, até que os cinco ciclos de adsorção-dessorção fossem realizados.

A coluna foi operada conforme as condições de operação otimizadas através do planejamento experimental apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8 – Condições operacionais para estudo de dessorção e regeneração do adsorvente.

Parâmetros	Valores
Massa de adsorvente (g)	10
Concentração de alimentação ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	100
Vazão de alimentação ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	11,6
pH	3

Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

3.2.7 Avaliação da adsorção de fluoreto na presença de outras impurezas

Toda água, exceto a água deionizada com a qual foram preparadas as soluções de fluoreto para os ensaios de adsorção, contém

ânions e esses ânions podem competir por sítios de adsorção e, dessa forma, interferir no desempenho do processo. Devido a isso, depois de se determinar as melhores condições de operação para o processo de adsorção, foi realizado um novo experimento usando um efluente real, cedido pelo IPEN, que continha outros íons interferentes, tais como sulfato e cloreto. A essa amostra foram adicionados $100\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ do íon fluoreto e, então, iniciou-se o processo de adsorção.

Em uma coluna de vidro de 20 cm de altura e 15 mm de diâmetro interno, com placa porosa nas extremidades, adicionou-se uma camada de 1 cm de esferas de vidro de 1 mm de diâmetro. Posteriormente, adicionou-se 2 g de resina aniônica Amberlite IRA-400, a qual foi lavada com água destilada para eliminação do volume intersticial e, em seguida, mais uma camada de esferas de vidro, com o objetivo de manter o leito fixo durante o ensaio. A quantidade de resina foi reduzida quando comparada aos demais ensaios devido ao menor volume de amostra. Caso fosse utilizada a mesma quantidade de resina, provavelmente o ponto de ruptura e de saturação do leito não seria alcançado.

Em seguida, 20 mL de uma solução de H_2SO_4 2M foram percolados pelo leito de adsorção e, posteriormente, 35 mL da suspensão de zircônio. Então, o leito foi lavado com água destilada até atingir o pH da amostra.

Utilizando-se os valores otimizados de pH e vazão de alimentação, iniciou-se o processo de adsorção, onde 1 L da amostra foi alimentado ao leito de forma descendente com o uso de uma bomba peristáltica (ISMATEC[®]), sendo coletadas amostras a cada 100 mL. As alíquotas coletadas foram submetidas à técnica de eletroforese capilar a fim de se determinar a concentração de fluoreto presente em cada uma delas.

A partir deste ensaio, foi construída uma curva de ruptura, possibilitando a determinação de $t_{r,e t_s}$ (min), v_r, v_s (L) e ZTM (cm). Através do cálculo da área abaixo da curva, pelo método de integração utilizando o software Origin Pro[®] versão 8.0, determinou-se a capacidade de adsorção do leito quando submetido a uma amostra de efluente real. Verificou-se também se a adsorção foi prejudicada pela presença de outras impurezas e se o método é eficiente para o propósito para o qual foi planejado.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos no desenvolvimento desse trabalho serão apresentados e discutidos neste capítulo.

4.1 CONDICIONAMENTO DO LEITO DE ADSORÇÃO

4.1.1 Ensaios de retenção de zircônio

Pelo método de espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) foram determinadas as concentrações de zircônio nas alíquotas coletadas. Os valores obtidos estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9– Caracterização da suspensão de zircônio utilizada para o condicionamento do leito de adsorção.

Amostras	Volume (mL)	Concentração Zr (mg·L ⁻¹)
1	0*	3250 ± 54
2	40	803 ± 10
3	80	742 ± 2
4	120	1550 ± 14
5	160	3248 ± 20

*Amostra inicial, antes de percolar o leito de adsorção.

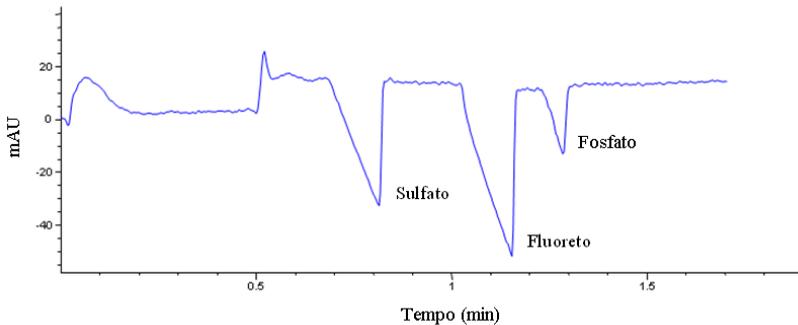
Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

Com base nos resultados, pode-se verificar que 160 mL da suspensão de zircônio são suficientes para modificar a superfície do leito de adsorção e aumentar a seletividade do mesmo.

4.2 ENSAIOS DE ADSORÇÃO DE FLUORETO

Após determinação dos parâmetros de leitura foi possível identificar os íons fluoreto nos eletroferogramas obtidos (Figura 11).

Figura 11– Eletroferograma da amostra antes do tratamento obtido sob as condições descritas no item 3.2.4.1.



Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

A concentração de íonsfluoreto é diretamente proporcional à área do pico gerada no eletroferograma. Portanto, utilizou-se amostras contendo 5, 10, 30, 50, 70 e 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de fluoreto, preparadas com solução padrão da Fluka para construir uma curva de calibração.

A curva de calibração apresentou um bom ajuste, com R^2 igual a 0,99857. A equação obtida foi:

$$y = 0,0784 x - 0,3048 \quad (5)$$

onde:

x : concentração de fluoreto ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$);

y :razão da área $\text{F}^-/\text{PO}_4^{3-}$.

Com o uso da equação da reta foi possível quantificar a concentração do íon fluoreto em cada uma das amostras coletadas durante todos os ensaios de adsorção realizados.

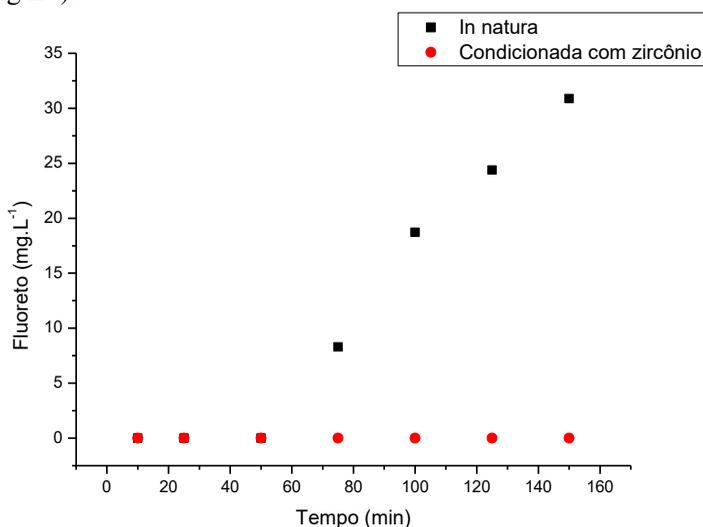
Os limites de detecção e quantificação foram determinados pela razão sinal/ruído, uma técnica bastante comum em eletroforese capilar. Os valores obtidos foram 2,23 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para detecção e 7,44 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para quantificação.

Para a construção de todos os gráficos e curvas de ruptura, considerou-se igual a zero todos os pontos onde a quantidade de fluoreto na amostra não foi detectável pela técnica utilizada.

4.2.1 Comparação da capacidade de adsorção entre a resina *in natura* e resina condicionada

Os ensaios de adsorção de fluoreto foram realizados conforme metodologia descrita no Item 3.3.1. Deste modo, foi possível avaliar o efeito do condicionamento da resina utilizada como adsorvente. Os dados obtidos estão apresentados na Figura 12.

Figura 12 – Comparação entre a quantidade de fluoreto presente na amostra que sai da coluna formada por resina *in natura* e condicionada com zircônio (Amostra com concentração inicial de fluoreto igual a $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).



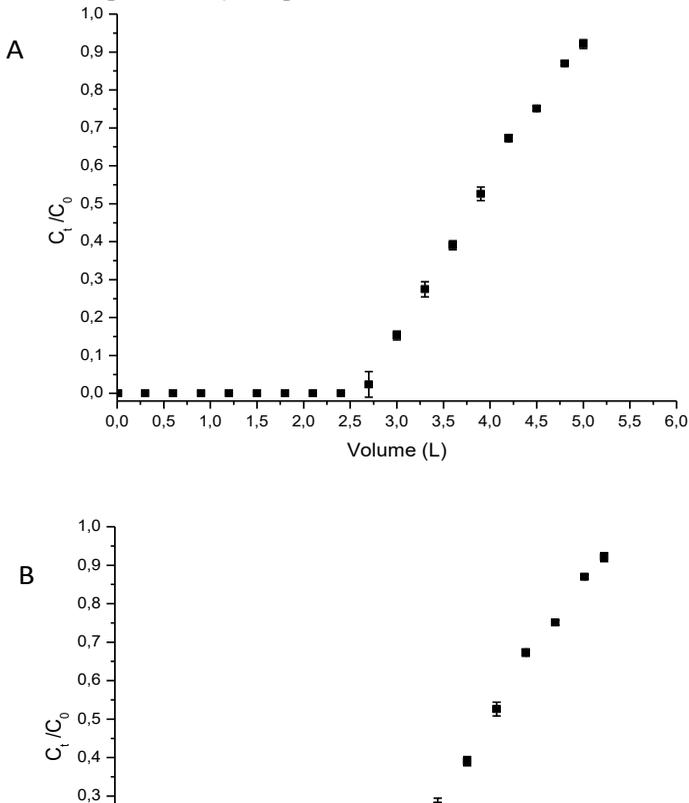
Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

Os ensaios foram realizados por um curto espaço de tempo. Todavia, quando a resina não passa pelo processo de condicionamento, a concentração do soluto no efluente começa a aumentar significativamente a partir de 70 min. O mesmo não acontece quando a resina é condicionada com zircônio, que para um tempo de 150 min ainda retém todo o fluoreto presente na amostra. Tal fato comprova a pertinência do método de tratamento proposto.

4.2.2 Otimização das condições de operação da coluna condicionada

A curva de ruptura da melhor condição operacional estudada está apresentada na Figura 13, as demais estão apresentadas no Apêndice A ao final do trabalho. Posteriormente a Tabela 10 descreve os parâmetros supracitados determinados experimentalmente.

Figura 13 – Curvas de ruptura: (A) C_t/C_0 versus volume e (B) C_t/C_0 versus tempo. Condições: pH = 3 e $Q=11,6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.



Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

Tabela 10 – Parâmetros obtidos experimentalmente nos ensaios de adsorção de fluoreto.

Condições operacionais		t_r (min)	t_s (min)	v_r (L)	v_s (L)	ZTM (cm)	q_e (mg·g ⁻¹)
pH	Q (mL·min ⁻¹)						
2	2	1155	2400	2,31	4,80	3,11	29,43
2	10	197	493	1,97	4,93	3,60	32,74
4	2	614	2330	1,23	4,66	4,41	22,48
4	10	147	478	1,47	4,78	4,15	28,70
1,6	6	162	734	0,97	4,40	4,68	24,20
4,4	6	71	262	0,43	1,57	4,37	10,31
3	0,35	8068	10196	2,82	3,57	1,25	31,90
3	11,6	248	424	2,88	4,92	2,49	38,53
3	6	451	791	2,71	4,75	2,58	33,44

Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

Observando-se as curvas de ruptura (Apêndice A) e a Tabela 10 com os parâmetros obtidos a partir das curvas de ruptura, é possível afirmar que quando a solução de alimentação apresenta pH 3 o volume de ruptura e a capacidade máxima de adsorção, que são os parâmetros mais significativos para analisar a eficiência do processo, oferecem os maiores valores. Nesse contexto, é notável o decaimento desses parâmetros à medida que o pH da solução é corrigido para mais ou para menos, apresentando os menores valores com a amostra em pH 4,4.

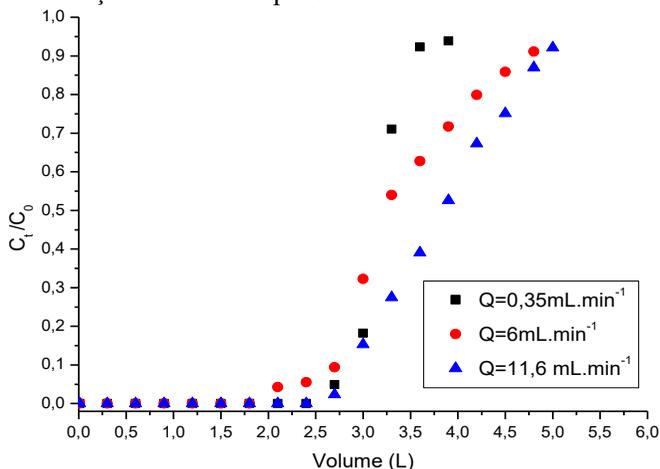
Outro fator importante a ser considerado é a zona de transferência de massa, haja vista que, quanto menor o comprimento da ZTM quando comparado à altura do leito, maior será o aproveitamento da capacidade de adsorção do adsorvente utilizado. Quando o processo é operado em pH 3 e vazão de alimentação igual a 0,35 mL·min⁻¹, a ZTM atinge seu menor valor. No entanto, independente da vazão de alimentação, o comprimento da ZTM se mantém consideravelmente baixo quando comparado à altura do leito em todos os experimentos conduzidos em pH 3, o que indica bom aproveitamento da capacidade de adsorção do adsorvente utilizado no processo.

Charbel (1990), em sua pesquisa, observou comportamento semelhante para esse mesmo adsorvente, embora não tenha variado as vazões de alimentação em seus experimentos. O pesquisador concluiu que em pH 3 o processo de adsorção atingiu o maior volume de ruptura.

Existe uma extensa lista de adsorventes de fluoreto já publicados na literatura e cada um se mostra mais eficiente em um determinado pH. De acordo com Bhatnagar, Kumar e Sillanpää (2011), não há uma faixa de pH específica para adsorção do íon fluoreto. Alguns autores estudaram adsorventes que apresentam capacidade máxima de adsorção em pH 3 (ALAGUMUTHU e RAJAN, 2010; CHEN et al., 2016; DOU et al., 2012; ZHU et al., 2017). Outros autores definiram que em pH neutro atingem máxima adsorção (ISLAM e PATEL, 2011; ALI, ALOTHMAN e SANAGI, 2015; GHORAI e PANT, 2003; SOLANGI, MEMON e BHANGER, 2010). Existem ainda estudos com adsorventes que não têm significativo decaimento na capacidade de adsorção para pHs entre 3 e 10 (JIN et al., 2015; KUANG et al., 2017). Tais informações indicam que o pH é um parâmetro de operação que depende predominantemente da natureza do adsorvente utilizado no processo e que acarreta mudança do mecanismo de remoção do fluoreto.

Com os experimentos realizados é possível visualizar que o efeito da vazão de alimentação no processo de adsorção é menos significativo que o pH, uma vez que para diferentes experimentos conduzidos em mesmo pH, uma mudança brusca na vazão de alimentação não alterou expressivamente os parâmetros obtidos experimentalmente. A fim de ilustrar tal afirmação, construiu-se um gráfico que apresenta as curvas de ruptura para os experimentos conduzidos em pH 3, mas com diferentes vazões de alimentação (Figura 14).

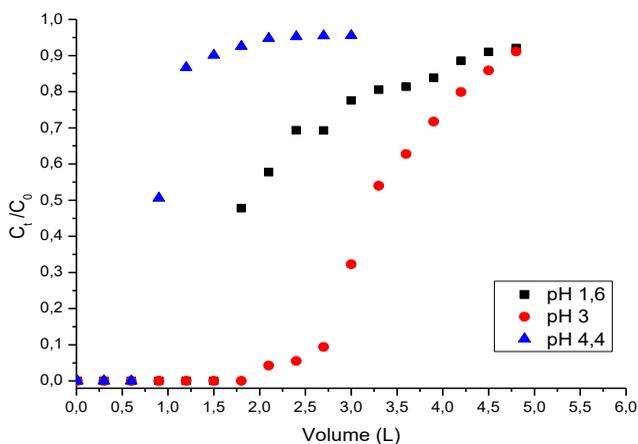
Figura 14 – Curvas de ruptura para avaliação do efeito da vazão de alimentação do leito em pH 3.



Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

Observando-se a Figura 14, fica claro que as curvas de ruptura apresentam comportamentos muito semelhantes, mantendo basicamente o mesmo formato para todas as vazões utilizadas. Isto evidencia a sutil influência da vazão de alimentação no desempenho do processo. Tal fato não é observado quanto a variação do pH, como mostra a Figura 15.

Figura 15 – Curvas de ruptura para avaliação do efeito do pH.

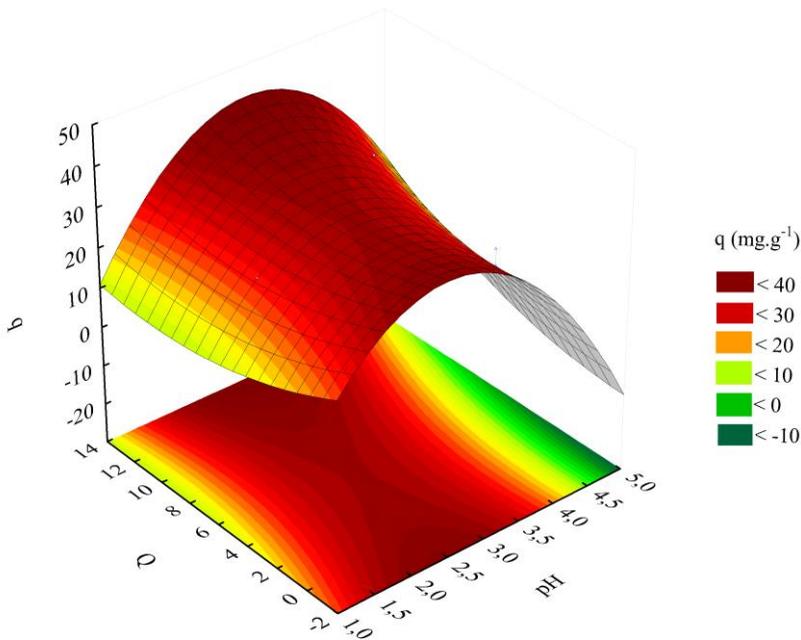


Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

Na Figura 15 observa-se que, para mesma vazão de alimentação, $11,6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, e diferentes pHs, há uma mudança considerável nas curvas de ruptura obtidas experimentalmente, alterando significativamente os volumes de ruptura e saturação, bem como a capacidade máxima de adsorção do leito. Em pH 1,6 a capacidade máxima de adsorção é estimada em $24,20 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Em pH 3 esse parâmetro atinge o valor de $33,44 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ e novamente diminui, atingindo o menor valor encontrado, isto é, de $10,31 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ em pH 4,4. Tal fato comprova que o pH exerce efeito significativo no desempenho do leito de adsorção e que o pH 3 oferece melhores resultados para o adsorvente utilizado neste estudo.

Os efeitos causados pela variação da vazão de alimentação e do pH, ilustrados anteriormente pelas curvas de ruptura construídas, podem ser confirmados pela resposta obtida com o planejamento estatístico utilizado neste estudo (Figura 16).

Figura 16 – Superfície de resposta para a capacidade máxima de adsorção. Q = vazão de alimentação e q =capacidade máxima de adsorção.



Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

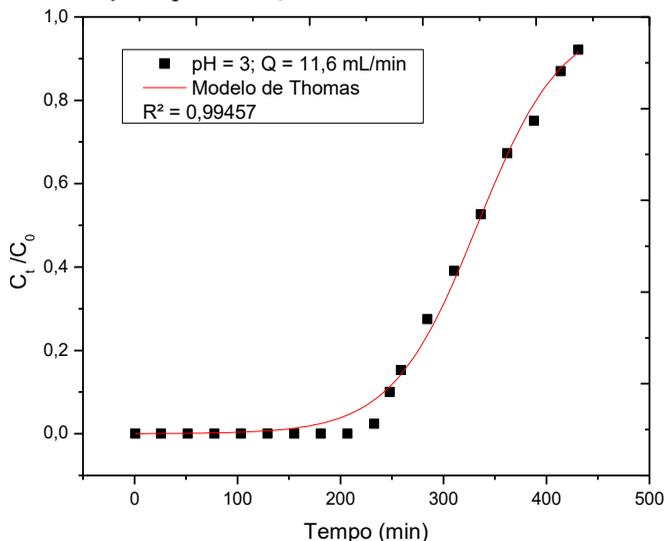
Analisando-se a Figura 16, pode-se visualizar que em todas as faixas de pH a capacidade máxima de adsorção (q) se mantém quase constante, independente da vazão de alimentação (Q). Nos casos em que o processo de adsorção é controlado pela resistência à transferência de massa no interior da partícula, baixas vazões volumétricas resultam em elevados tempos de residência, aumentando a capacidade de adsorção (KO; PORTER; MCKAY, 2001). Alguns autores (HE et al., 2016; ARIS, 2015; ROY, DAS e SENGUPTA, 2017) mostram que quanto menor a vazão, maior o tempo de contato e, por sua vez, maior a capacidade de adsorção do leito. Em oposição, alguns autores (DHANASEKARAN, SATYA SAI e GNANASEKAR, 2017; PAUDYAL et al., 2013; VIJAYARAGHAVAN et al., 2005) afirmam que, à medida que a vazão de alimentação aumenta, o tempo de ruptura diminui, no entanto, a capacidade de adsorção aumenta, característica de sistemas em que a difusão externa é a etapa controladora do processo. Neste contexto, é razoável afirmar que para o adsorvente estudado a difusão externa é a etapa limitante do processo e o aumento da vazão de alimentação proporciona os melhores resultados na remoção de fluoreto, desta forma $11,6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ foi eleita como a melhor condição de operação.

4.2.3 Modelagem matemática dos experimentos

4.2.3.1 Modelo de Thomas

O modelo de Thomas está entre os modelos mais utilizados para prever o comportamento de curvas de ruptura. A Figura 17 apresenta o gráfico obtido pelo ajuste do modelo de Thomas aos dados experimentais obtidos em pH 3 e vazão de alimentação igual a $11,6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Os gráficos de ajuste do modelo de Thomas aos dados obtidos em todas as outras condições operacionais estudadas estão no Apêndice B ao final do trabalho.

Figura 17 – Modelagem da curva de ruptura utilizando o modelo de Thomas. Condições: pH=3 e Q=11,6 mL·min⁻¹.



Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

A partir do ajuste não linear do modelo de Thomas aos dados experimentais, foram obtidos os valores do coeficiente de transferência de massa (k_{TH}) e da capacidade máxima de adsorção do leito (q_e). Estes dados estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 – Parâmetros obtidos a partir do ajuste do modelo de Thomas aos dados experimentais.

Condições operacionais		q_0 (mg·g ⁻¹)	k_{TH} (mL·mg ⁻¹ ·min ⁻¹)	R^2
pH	Q (mL·min ⁻¹)			
2	2	32,45	0,037	0,979
2	10	28,25	0,180	0,957
4	2	20,67	0,029	0,888
4	10	28,51	0,154	0,995
1,6	6	24,91	0,117	0,921
4,4	6	9,16	0,492	0,984
3	0,35	31,86	0,024	0,996
3	11,6	38,60	0,242	0,995
3	6	34,23	0,133	0,982

Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

Observando-se os resultados apresentados na Tabela 10, verifica-se que o modelo apresentou um bom ajuste aos dados experimentais obtidos, apresentando coeficiente de correlação $R^2 > 0,9$ em oito dos nove casos analisados.

A capacidade máxima de adsorção atinge os maiores valores em pH 3, comportamento semelhante ao obtido experimentalmente e que está de acordo com o esperado. Em pH 3 observou-se o aumento de k_{TH} e q_0 com o aumento da vazão de alimentação. O mesmo comportamento é observado em pH 4 e também em estudos realizados por Aris (2015), que utilizou o modelo de Thomas para prever o comportamento das curvas de ruptura obtidas para avaliar o efeito da vazão de alimentação e da altura do leito no processo de adsorção.

Em pH 2, o aumento da vazão proporciona um aumento de k_{TH} e um decréscimo na capacidade de adsorção, comportamento distinto do observado nas demais curvas de ruptura, porém, também observado por Kavianinia et al., (2012), que investigaram o efeito da profundidade do leito, da concentração da amostra e da vazão de alimentação no processo de adsorção do cobre em pH 6.

A Tabela 12 apresenta uma comparação entre os valores da capacidade máxima de adsorção obtida por meio dos dados experimentais e pelo modelo de Thomas e o desvio percentual entre eles.

Tabela 12 - Comparação entre os valores de q experimentais e os calculados a partir do Modelo de Thomas.

Condições operacionais		Calculado	Experimental	Desvio percentual
pH	Q (mL·min ⁻¹)	q ₀ (mg·g ⁻¹)	q _e (mg·g ⁻¹)	%
2	2	32,45	29,43	9,31
2	10	28,25	32,74	15,89
4	2	20,67	22,48	8,76
4	10	28,51	28,70	0,66
1,6	6	24,91	24,20	2,85
4,4	6	9,16	10,31	12,55
3	0,35	31,86	31,90	0,13
3	11,6	38,60	38,53	0,18
3	6	34,23	33,44	2,31

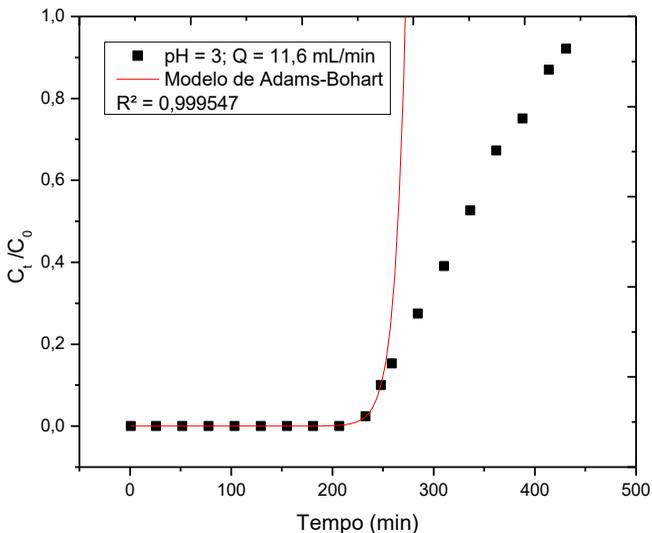
Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

Como pode ser visto, os valores encontrados por meio do modelo de Thomas para q_0 assemelham-se aos encontrados experimentalmente. O desvio percentual variou entre 0,13 e 15,89%, sendo que o maior desvio foi obtido em pH 2, onde o modelo não seguiu a mesma tendência observada nos demais pH estudados. Com exceção deste ponto, pode-se dizer que o Modelo de Thomas seguiu a tendência dos dados experimentais e mostrou-se adequado para representar o sistema.

4.2.3.2 Modelo de Adams-Bohart

O modelo de Adams-Bohart foi empregado neste estudo com objetivo de prever o comportamento do início das curvas de ruptura. A Figura 18 apresenta o gráfico obtido pelo ajuste do modelo de Adams-Bohart aos dados experimentais obtidos em pH 3 e vazão de alimentação igual a $11,6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Os gráficos de ajuste do modelo de Adams-Bohart aos dados obtidos em todas as outras condições operacionais estudadas estão no Apêndice C ao final do trabalho.

Figura 18 – Modelagem da curva de ruptura utilizando o modelo de Adams-Bohart. Condições: pH=3 e $Q=11,6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.



Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

Os valores da capacidade de adsorção volumétrica do leite (N_0) e da constante cinética (k_{AB}) obtidos por meio do ajuste não linear do modelo de Adams-Bohart aos dados experimentais estão expostos na Tabela 13.

Tabela 13 – Parâmetros obtidos a partir do ajuste do modelo de Adams-Bohart aos dados experimentais.

Condições operacionais		N_0	k_{AB}	R^2
pH	Q (mL·min ⁻¹)	(mg·L ⁻¹)	(mL·mg ⁻¹ ·min ⁻¹)	
2	2	28,12	0,071	0,978
2	10	21,59	0,732	0,998
4	2	12,92	0,323	0,999
4	10	20,61	3,702	0,968
1,6	6	10,02	4,499	0,999
4,4	6	6,42	6,292	0,999
3	0,35	29,72	0,024	0,996
3	11,6	29,78	0,954	0,999
3	6	35,81	0,127	0,966

Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

Assim como os resultados obtidos experimentalmente, os maiores valores de capacidade de adsorção ocorrem em pH 3. Entretanto, esse valor aumenta com o aumento da vazão de alimentação até 6 ml·min⁻¹, e depois decresce quando a vazão atinge 11,6 mL·min⁻¹, comportamento não observado experimentalmente.

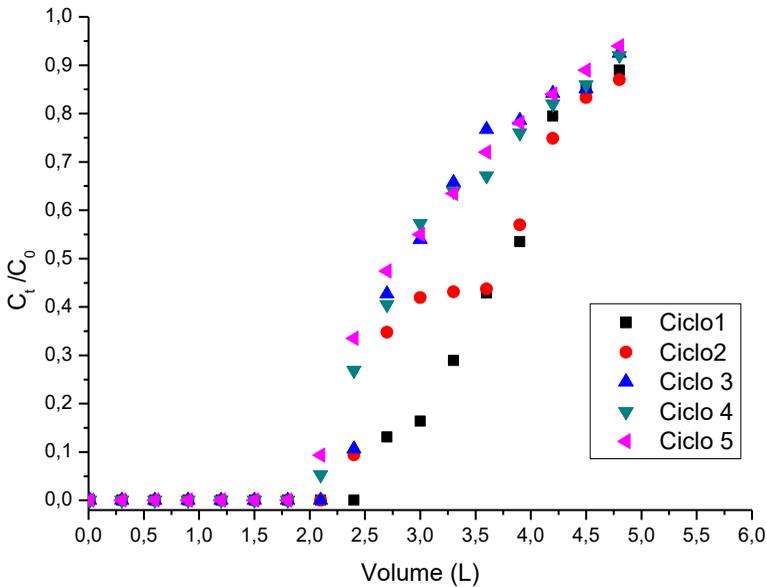
Observando-se os dados expostos na Tabela 13, é razoável afirmar que k_{AB} aumenta com o aumento da vazão de alimentação. No entanto, não é possível observar nenhuma tendência no que diz respeito a N_0 . Por esse motivo, apesar dos ajustes apresentaram coeficiente de correlação $R^2 > 0,9$ em todos os casos analisados, o modelo não é válido para prever o comportamento da adsorção do fluoreto em leite fixo utilizando a resina Amberlite IRA-400 na forma de zircônio complexado com sulfato, pois não há concordância entre os valores experimentais e os calculados. Tal fato pode ter acontecido em decorrência de que o modelo de Adams-Bohart não considera o fenômeno de dispersão axial, e o mesmo ocorre no sistema de adsorção realizado.

4.3 ELUIÇÃO E RECONDICIONAMENTO DO LEITO DE ADSORÇÃO

A capacidade de regeneração do material adsorvente foi avaliada por meio da comparação do desempenho de adsorção do material quando submetido a uma sequência de cinco ciclos de adsorção-dessorção.

A Figura 19 apresenta as curvas de ruptura obtidas nestes ensaios.

Figura 19 – Curvas de ruptura para avaliação da regeneração do adsorvente.



Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

Observando-se as curvas de concentração de fluoreto obtidas, é possível perceber que as curvas apresentam comportamentos semelhantes, porém há uma pequena queda na eficiência do leito, haja vista que no primeiro ciclo a concentração de fluoreto no efluente se mantém menor que $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ até o volume de aproximadamente 2,6 L. No segundo ciclo, o efluente apresenta concentração superior a $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

mg·L⁻¹ para esse mesmo volume. Porém, é razoável calcular a capacidade máxima do leito (q_e) e o volume de ruptura e de saturação (v_r e v_s) para cada um dos ciclos apresentados e, desta forma, estimar a queda da capacidade de adsorção do leito utilizado. Os resultados estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14– Resultados obtidos nos ensaios de adsorção-dessorção.

Ciclo	Capacidade máxima do leito (mg·g ⁻¹)	Volume de ruptura (L)	Volume de saturação (L)
1	36,99	2,63	5,12
2	34,95	2,41	4,94
3	31,58	2,33	4,74
4	31,37	2,17	4,75
5	30,54	2,11	4,62

Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

Com os dados apresentados, verifica-se uma queda na capacidade de adsorção de 5,51% do primeiro para o segundo ciclo de adsorção, alcançando 17,44% quando a resina é utilizada pela quinta vez. Um comportamento semelhante foi observado por Charbel(1990), que avaliou a reutilização da resina em questão em condições diferentes das utilizadas nesse trabalho. No entanto, em sua pesquisa, verificou que a mesma resina pode ser recondicionada e reutilizada até três vezes sem alterar significativamente a retenção de fluoreto.

Contudo, vale ressaltar que a concentração de fluoreto no efluente se mantém inferior a 10 mg·L⁻¹, que é a concentração máxima para descarte no meio ambiente permitida pela legislação (CONAMA, 2011), para um volume superior a 2 L em todos os ciclos de adsorção. Sendo assim, o recondicionamento e a reutilização da resina continuam sendo viáveis, visto que diminuem os custos do processo.

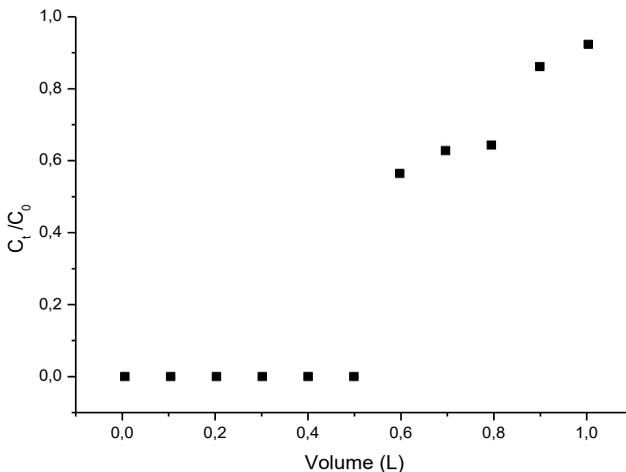
Os resultados obtidos mostram que o adsorvente apresenta bom potencial de regeneração comparado a outros adsorventes de fluoreto presentes na literatura. O adsorvente utilizado por Zhu et al., (2017) apresenta queda de 20% da capacidade de adsorção em apenas três ciclos de adsorção-desorção. Heet et al. (2016) utilizaram uma membrana com estrutura metal-orgânica de zircônio para adsorção de fluoreto e a cada ciclo de adsorção-desorção o volume de ruptura diminuiu de maneira não expressiva, assim como observado no presente estudo.

4.4 AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO DE FLUORETO NA PRESENÇA DE OUTRAS IMPUREZAS

A partir da curva de ruptura construída com os resultados obtidos neste ensaio, foram determinados t_r , t_s (min), v_r , v_s (L) e ZTM (cm) e a capacidade de adsorção do leito quando submetido a uma amostra de efluente real.

A curva de ruptura é apresentada na Figura 20 e a Tabela 15 expõe os parâmetros obtidos experimentalmente.

Figura 20 – Curva de ruptura C_t/C_0 versus volume.



Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

Tabela 15 – Parâmetros obtidos experimentalmente no processo de adsorção de fluoreto de uma amostra real.

Parâmetros obtidos	Valores
t_r (min)	29,000
t_s (min)	86,000
v_r (L)	0,336
v_s (L)	0,998
ZTM(cm)	0,790
q_e (mg·g ⁻¹)	33,400

Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

É possível visualizar que a curva de ruptura da amostra real não apresenta um comportamento distinto das curvas obtidas experimentalmente utilizando-se uma amostra sintética, mantendo basicamente o mesmo formato.

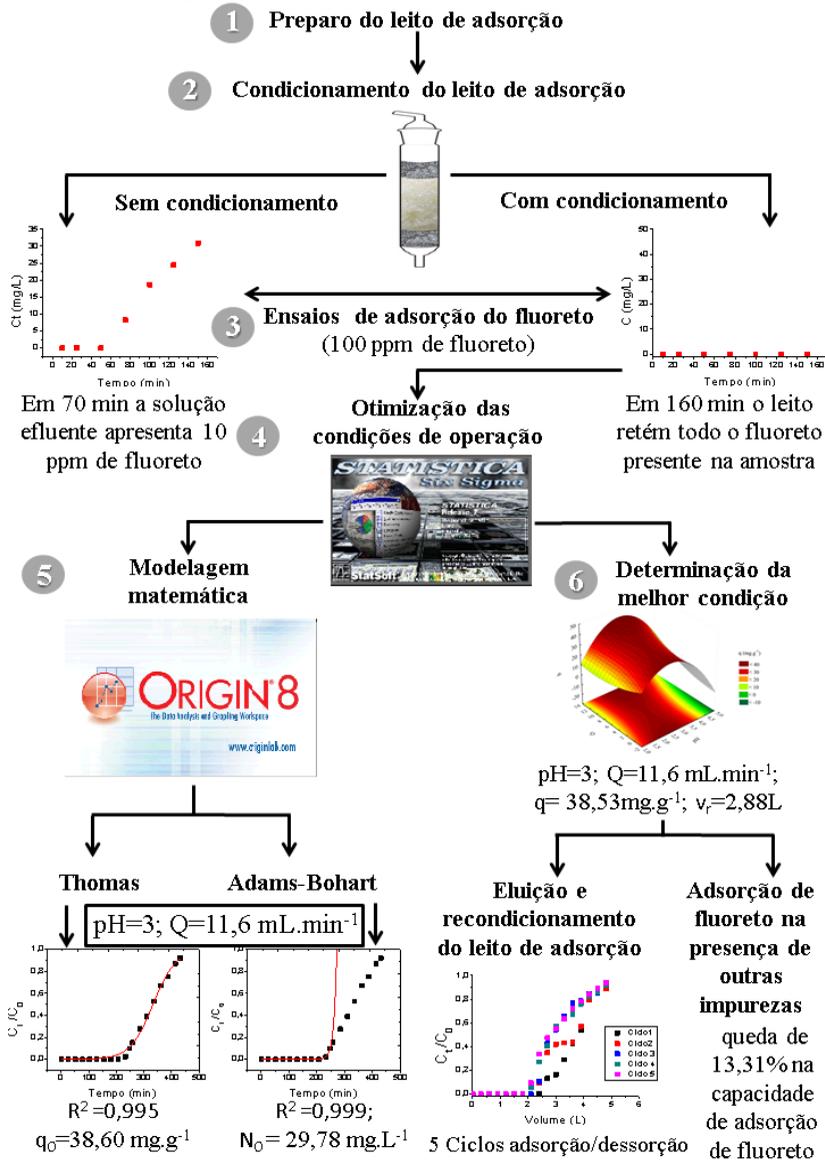
Não é possível comparar os volumes e tempos de ruptura e saturação obtidos nesse experimento com os demais processos de adsorção realizados neste estudo, haja vista que a quantidade de adsorvente utilizada foi bem menor devido ao volume de amostra disponível. Em contrapartida, a capacidade máxima de adsorção do adsorvente foi estimada em 33,40 mgde soluto (fluoreto) por grama de adsorvente, valor próximo ao obtido com a amostra sintética na condição de operação considerada ótima, que teve capacidade máxima de adsorção estimada em 38,53 mg·g⁻¹.

Outros autores também investigaram o efeito de íons coexistentes na solução aquosa. Chen et al. (2016), Dou et al., (2012) e Dhillon et al. (2015) estudaram o efeito dos ânions cloreto, nitrato, sulfato, fosfato e bicarbonato separadamente. Como resultado deste estudo, tem-se que cloretos, nitratos e sulfatos não causam efeito adverso significativo na remoção do fluoreto. No entanto, a presença de fosfato ou bicarbonato mostrou um efeito consideravelmente negativo no processo. Esse efeito não foi observado no presente estudo, visto que a amostra em questão não continha quantidades significativas dos íons fosfato e bicarbonato.

4.5 RESUMO GERAL DOS RESULTADOS

O resumo dos principais resultados obtidos pode ser observado na Figura 21.

Figura 21 – Diagrama esquemático dos principais resultados obtidos.



Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

5 CONCLUSÃO

Os ensaios de retenção de zircônio mostraram que o volume de 160 mL da suspensão de zircônio são suficientes para o condicionamento da resina Amberlite IRA-400.

Quando comparado o desempenho no processo de adsorção de fluoreto da resina *in natura* e da resina condicionada com zircônio, é nítido o aumento da eficiência após o condicionamento.

A análise estatística realizada a partir do planejamento experimental mostrou que a vazão de alimentação do leito de adsorção é um fator que exerce efeito significativo nos parâmetros determinados através da curva de ruptura. Todavia, o pH da solução de alimentação se mostrou um fator ainda mais significativo no desempenho do processo.

A maior capacidade de adsorção de fluoreto em Resina Amberlite IRA-400 na forma de zircônio complexo de sulfato foi alcançada nas condições de maior vazão de alimentação ($11,6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) e pH 3.

Os modelos de Thomas e Adams-Bohart foram utilizados para descrever o comportamento das curvas de ruptura obtidas experimentalmente. O modelo de Thomas foi utilizado para prever o comportamento da curva de ruptura completa, apresentou boa correlação com os dados experimentais e se mostrou adequado para representar o sistema. Entretanto, o modelo de Adams-Bohart, apesar de apresentar alto coeficiente de correlação, não ofereceu concordância com os valores obtidos experimentalmente e, por isso, se mostrou inadequado para reproduzir a parte inicial da curva de ruptura.

Nos estudos realizados para eluição e recondicionamento do leito de adsorção, o material adsorvente apresentou bom potencial de regeneração, não oferecendo queda significativa na capacidade máxima de adsorção e no volume de saturação por pelo menos cinco ciclos de adsorção-desorção.

Utilizando-se uma amostra de efluente real no processo, foi observada uma pequena diminuição na capacidade máxima de adsorção do leito, o que indica que na coexistência de outros íons na solução a adsorção de fluoreto não é prejudicada significativamente.

Os resultados obtidos neste estudo indicam que Resina Amberlite IRA-400 na forma de zircônio complexado com sulfato se mostra um bom material adsorvente de fluoreto em soluções aquosas, já que além de possuir boa capacidade de adsorção, pode ser regenerado.

REFERÊNCIAS

ABRÃO, A. **Operações de troca iônica**. São Paulo. 2014.

ALAGUMUTHU, G.; RAJAN, M. Equilibrium and kinetics of adsorption of fluoride onto zirconium impregnated cashew nut shell carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 158, n. 3, p. 451–457, 2010.

ALI, I.; ALOTHMAN, Z. A.; SANAGI, M. M. Green Synthesis of Iron Nano-Impregnated Adsorbent for Fast Removal of Fluoride from Water. **Journal of Molecular Liquids**, v. 211, p. 457–465, 2015.

ANTONIO, F. et al. Fundamentos de Eletroforese Capilar: Uma Abordagem Por Animações. **Química Nova**. v. 38, n. 5, p. 732–737, 2015.

ARIS, A. Z. LIM, A. P. Continuous fixed-bed column study and adsorption modeling : Removal of cadmium (II) and lead (II) ions in aqueous solution by dead calcareous skeletons. **Biochemical Engineering Journal**, v. 87, n. April, p. 50–61, 2015.

BARBOZA, M.; ALMEIDA, R. M. R. G.; HOKKA, C. O. Influence of temperature on the kinetics of adsorption and desorption of clavulanic acid by ionic exchange. **Biochemical Engineering Journal**, v. 14, n. 1, p. 19–26, 2003.

BHATNAGAR, A.; KUMAR, E.; SILLANPÄÄ, M. Fluoride removal from water by adsorption — A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, n. 3, p. 811–840, 2011.

BOHART, G. S.; ADAMS, E. Q. Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine. **Journal of the Franklin Institute**. v. 189, n. 5, p. 669, 1920.

BORBA, C. E. **Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo**, 2006. 73 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2006.

BORBA, C. E. **Estudo do processo de troca Iônica do sistema**

multicomponente cobre-zinco-sódio utilizando a resina Amberlite Ir 120, 2009. 81 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2009.

BRASIL. **Ministério da Saúde Portaria MS Nº 2914 DE 12 de Dezembro de 2011**, 2011.

CALERO, M. et al. Study of Cr (III) biosorption in a fixed-bed column. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, n. 1–3, p. 886–893, 2009.

CHARBEL, M. Y., Estudo para a remoção de fluoreto em águas e efluentes. **Instituto de pesquisas energéticas e nucleares**, São Paulo, 1990.

CHEN, L. et al. Enhanced fluoride removal from water by sulfate-doped hydroxyapatite hierarchical hollow microspheres. **CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL**, v. 285, p. 616–624, 2016.

COLLINS, C.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S.. **Fundamentos de Cromatografia**. Ed. UNICAMP. Campinas, 2006.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE- CONAMA. Resolução CONAMA 430/2011. **Diário Oficial da União**, p. 8, 2011.

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

DENG, S. et al. Mn-Ce oxide as a high-capacity adsorbent for fluoride removal from water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, n. 2–3, p. 1360–1366, 2011.

DHANASEKARAN, P.; SATYA SAI, P. M.; GNANASEKAR, K. I. Fixed bed adsorption of fluoride by *Artocarpus hirsutus* based adsorbent. **Journal of Fluorine Chemistry**, v. 195, p. 37 – 46, 2017.

DHILLON, A. et al. Excellent fluoride decontamination and antibacterial efficacy of Fe-Ca-Zr hybrid metal oxide nanomaterial. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 457, p. 289–297, 2015.

DOU, X. et al. Performance of granular zirconium e iron oxide in the removal of fluoride from drinking water. **Water Research**, v. 45, n. 12, p. 3571–3578, 2011.

DOU, X. et al. Remediating fluoride from water using hydrous zirconium oxide. **Chemical Engineering Journal**, v. 198–199, p. 236–245, 2012.

Especificação do Produto Sigma Aldrich. Disponível em:<http://www.sigmaldrich.com/catalog/product/aldrich/216585?lang=pt®ion=BR&cm_sp=Insite-_-prodRecCold_xorders-_-prodRecCold2-1> Acesso em 27 de Janeiro de 2016.

FAWELL, J., BAILEY, K., CHILTON, J., DAHI, E., FEWTRELL, L. E MAGARA, Y., **Fluoride in Drinking-water.** Publicado em nome da Organização Mundial de Saúde por IWA Publishing, Alliance House, 12 Caxton Street, London SW1H 0QS, UK. 2006

FERREIRA, E. S. Análise comparativa das metodologias adotadas nos Estados Unidos, Brasil e França. **XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental**, n. 1, p. 1–14, 2000.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, p.2–10, 2010.

FOO, K. Y.; LEE, L. K.; HAMEED, B. H. Bioresource Technology Preparation of tamarind fruit seed activated carbon by microwave heating for the adsorptive treatment of landfill leachate : A laboratory column evaluation. **Bioresource Technology**, v. 133, p. 599–605, 2013.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport process and unit operations.**3^a edição. New Jersey: Prentice Hall International, 1993.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport processes and separation process principles.** 4^a edição. New Jersey: Prentice Hall Professional Technical Reference, 2003.

GHORAI, S.; PANT, K. K. Investigations on the column performance of fluoride adsorption by activated alumina in a fixed-bed. **Chemical**

Engineering Journal, v. 98, p. 165–173, 2004.

GHOSH, A. et al. Column performances on fluoride removal by agglomerated Ce(IV)-Zr(IV) mixed oxide nanoparticles packed fixed-beds. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 2, p. 653–661, 2015.

GONG, J.-L.; ZHANG, Y.-L.; JIANG, Y.; ZENG, G.-M.; CUI, Z.-H.; LIU, K.; DENG, C.-H.; NIU, Q.-Y.; DENG, J.-H.; HUAN, S.-Y. Continuous adsorption of Pb(II) and methylene blue by engineered graphite oxide coated sand in fixed-bed column. **Applied Surface Science**, v. 330, p. 148-157, 2015.

GORDON, B.; CALLAN, P.; VICKERS, C. **WHO guidelines for drinking-water quality**. 3ª Edição. v. 38, Geneva, 2008.

HE, J. et al. Performance of novel hydroxyapatite nanowires in treatment of fluoride contaminated water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 303, p. 119–130, 2016.

HE, J. et al. **Performance of a novelly-defined zirconium metal-organic frameworks adsorption membrane in fluoride removal**, v. 484, p. 162–172, 2016.

ISLAM, M.; PATEL, R. Thermal activation of basic oxygen furnace slag and evaluation of its fluoride removal efficiency. **Chemical Engineering Journal** v. 169, p. 68–70, 2011.

JARVIS, A. P.; YOUNGER, P. L. Broadening the scope of mine water environmental impact assessment: a UK perspective. **Environmental Impact Assessment Review**. Vol20. p85-96, 2000.

JIN, Z. et al. Efficient removal of fluoride by hierarchical MgO microspheres: Performance and mechanism study. **Applied Surface Science**, v. 357, p. 1080–1088, 2015.

JUNIOR, A. P.; KILILIAN, B. V. **Purificação de Produtos Biotecnológicos**. Editora Manole. São Paulo, cap 9. p.196-210, 2008.

KAVIANINIA, I. et al. Fixed-bed column studies on a modified

chitosan hydrogel for detoxification of aqueous solutions from copper (II). **Carbohydrate Polymers**, v. 90, n. 2, p. 875–886, 2012.

KO, D. C. K.; PORTER, J. F.; MCKAY, G. Film-pore diffusion model for the fixed-bed sorption of copper and cadmium ions onto bone char. **Water Research**, v. 35, n. 16, p. 3876–3886, 2001.

KUANG, L. et al. FeOOH-graphene oxide nanocomposites for fluoride removal from water: Acetate mediated nano FeOOH growth and adsorption mechanism. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 490, p. 259–269, 2017.

LETTERMAN, R.D. **Water quality and treatment: a handbook of community water supplies**. 5ª Edição. New York: McGraw-Hill: American Water Works Association, 1999.

LIU, Q. et al. Removal of fluoride from aqueous solution using Zr(IV) immobilized cross-linked chitosan. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 77, p. 15–23, 2015.

LIU, Q.; GUO, H.; SHAN, Y. Adsorption of fluoride on synthetic siderite from aqueous solution. **Journal of Fluorine Chemistry**, v. 131, n. 5, p. 635–641, 2010.

MANDINIC, Z. et al. Fluoride in drinking water and dental fluorosis. **Science of the Total Environment**, v. 408, n. 17, p. 3507–3512, 2010.

MARCUS, Y. Ionic radii in aqueous solutions. **Journal of Solution Chemistry**, v. 12, n. 4, p. 271–275, 1983.

MENDES, B.; OLIVEIRA, J., Qualidade da Água para Consumo Humano. **Lidel – edições técnicas**, Lda. Lisboa, 2004.

MENDHAM, J. et al. **VOGEL: Análise Química Quantitativa**. 6ª ed., Rio de Janeiro: LTC, 2002.

MENG, M. et al. Highly efficient adsorption of salicylic acid from aqueous solution by wollastonite-based imprinted adsorbent : A fixed-bed column study. **Chemical Engineering Journal**, v. 225, p. 331–339, 2013.

MOHAN, S. et al. Effective removal of Fluoride ions by rGO/ZrO₂ nanocomposite from aqueous solution: Fixed bed column adsorption modelling and its adsorption mechanism. **Journal of Fluorine Chemistry**, v.194, p.40 – 50, 2017.

MUMTAZ, A.; GAUTAM, S.; GANAI, S. A. Sorption studies on cresol red modified Amberlite IR400 (Cl -) resin : Binary and selective separation of Hg 2 + ions. **Indian Journal of Chemical Technology**. v. 15, n. November, p. 541–546, 2008.

MUSTAFA, S. et al. Kinetics of chromium ion removal from tannery wastes using Amberlite IRA-400 Cl- and its hybrids. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 210, n. 1–4, p. 43–50, 2010.

NGUYEN, T. A. H. et al. Science of the Total Environment Adsorption of phosphate from aqueous solutions and sewage using zirconium loaded okara (ZLO): Fixed-bed column study. **Science of the Total Environment**. v. 523, p. 40–49, 2015.

PAUDYAL, H. et al. Adsorptive removal of fluoride from aqueous medium using a fixed bed column packed with Zr(IV) loaded dried orange juice residue. **Bioresource Technology**, v. 146, p. 713–720, 2013.

PRABHU, S. M.; MEENAKSHI, S. International Journal of Biological Macromolecules Defluoridation of water using dicarboxylic acids mediated chitosan-polyaniline / zirconium biopolymeric complex. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 85, p. 16–22, 2016.

Portal Laboratórios Virtuais de Processos Químicos, Disponível em: <http://labvirtual.eq.uc.pt/site/Joomla/index.php?Itemid=450&id=188&option=com_content&task=view> Acesso em 22 de Abril de 2016.

RAMIS-RAMOS, G.; PIATNICKI, C. M. S. Direct Determination of Oleic Acid in Soybean Oil by Capacitively Coupled Contactless Conductivity Detection Capillary Electrophoresis in an Oil-Miscible KOH/1-Propanol/Methanol Medium. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. v. 25, n. 9, p. 1662–1666, 2014.

ROCHA, W. C. G., **Purificação da Cefalosporina C por cromatografia de troca iônica em coluna de leito fixo**. UFTM, Uberaba, 2014.

ROY, S.; DAS, P.; SENGUPTA, S. Treatability study using novel activated carbon prepared from rice husk: Column study, optimization using response surface methodology and mathematical modeling. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 105, p. 184–193, 2017.

SINGH, K.; LATAYE, D. H.; WASEWAR, K. L. Removal of Fluoride from Aqueous Solution by using Bael (Aegle Marmelos) Shell Activated Carbon: Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic study. **Journal of Fluorine Chemistry**, v. 194, p. 23 – 32, 2016.

SOLANGI, I. B.; MEMON, S.; BHANGER, M. I. An excellent fluoride sorption behavior of modified amberlite resin. **Journal of Hazardous Materials**. v. 176, p. 186–192, 2010.

SOUZA, A. D.; SOUZA NETO, M. A. DE; BRITO, E. S. DE. Efeito do tratamento com resinas adsorventes no perfil volátil e nas características químicas de suco de caju clarificado, 2010. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/agroindustria-tropical/busca-de-publicacoes/-/publicacao/656837/efeito-do-tratamento-com-resinas-adsorventes-no-perfil-volatil-e-nas-caracteristicas-quimicas-de-suco-de-caju-clarificado>> Acesso em 18 de Outubro de 2016.

SPUDEIT, D. A.; DOLZAN, M. D.; MICKE, G. A. Conceitos básicos em Eletroforese Capilar Basic concepts in Capillary Electrophoresis. **Scientia Chromatographica**. v. 4, n. 4, p. 287–297, 2012.

STEPHEN, J. A.; GAN, Q.; MATTHEWS, R.; JOHNSON, A. Mass transfer processes in the adsorption of basic dyes by peanut hulls. **Industrial Engineering Chemical Research**, v. 44, p. 1942-1949, 2005.

TAVARES, M. F. M. Eletroforese capilar: conceitos básicos. **Química Nova**, 1996.

THOMAS, H. C. Heterogeneous ion exchange in a flowing system. **Journal of the American Chemical Society**, v. 66, n. 2, p. 1664–1666,

1944.

TOMAR, V.; PRASAD, S.; KUMAR, D. Adsorptive removal of fluoride from water samples using Zr-Mn composite material.

Microchemical Journal, v. 111, p. 116–124, 2013.

VIJAYARAGHAVAN, K. et al. Biosorption of copper, cobalt and nickel by marine green alga *Ulva reticulata* in a packed column.

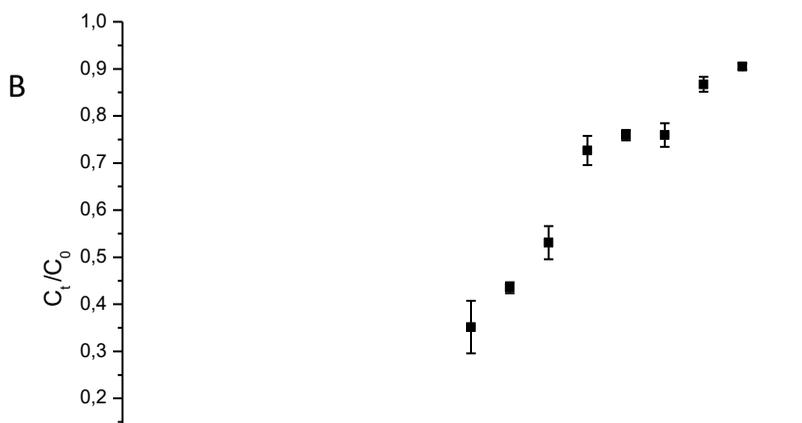
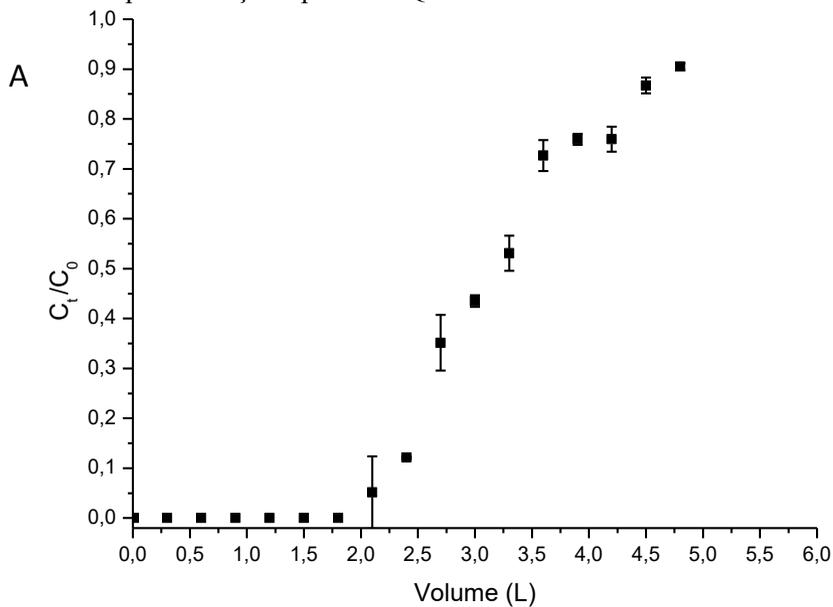
Chemosphere, v. 60, n. 3, p. 419–426, 2005.

ZHU, J. et al. Applied Surface Science Fluoride removal from aqueous solution by Al (III)– Zr (IV) binary oxide adsorbent. **Applied Surface Science**, v. 357, p. 91–100, 2015.

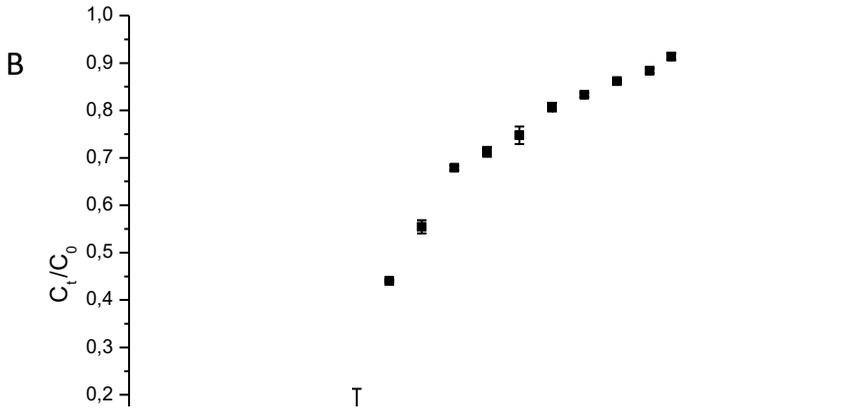
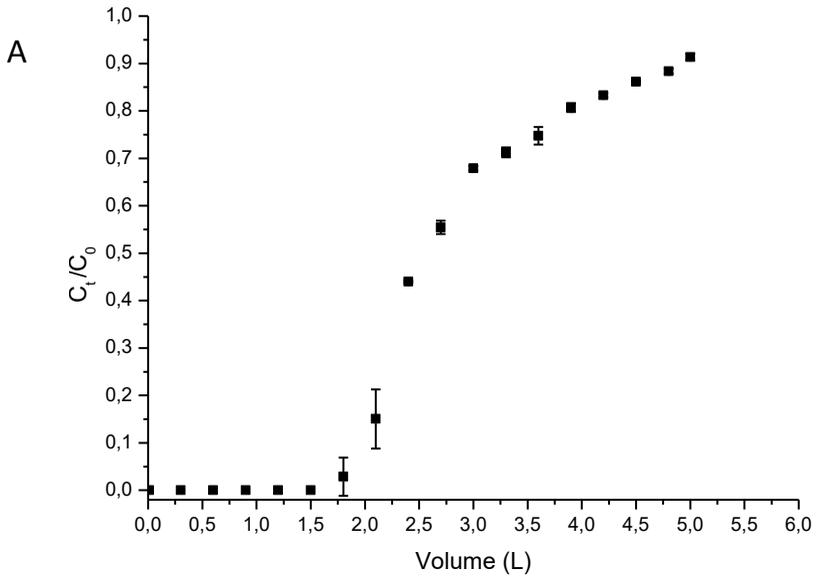
ZHU, T. et al. Enhanced adsorption of fluoride by cerium immobilized cross-linked chitosan composite. **Journal of Fluorine Chemistry**, v. 194, p. 80–88, 2017.

APÊNDICE A – Curvas de ruptura obtidas para todas as condições operacionais estudadas conforme planejamento experimental

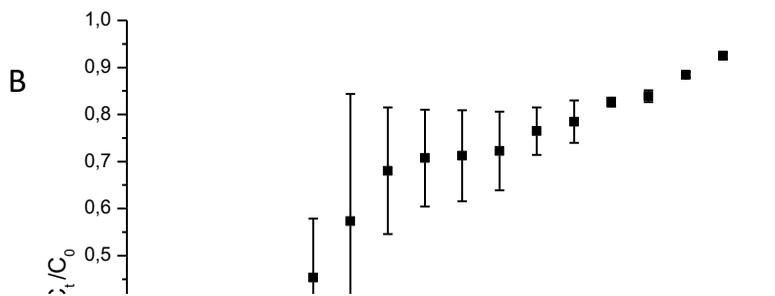
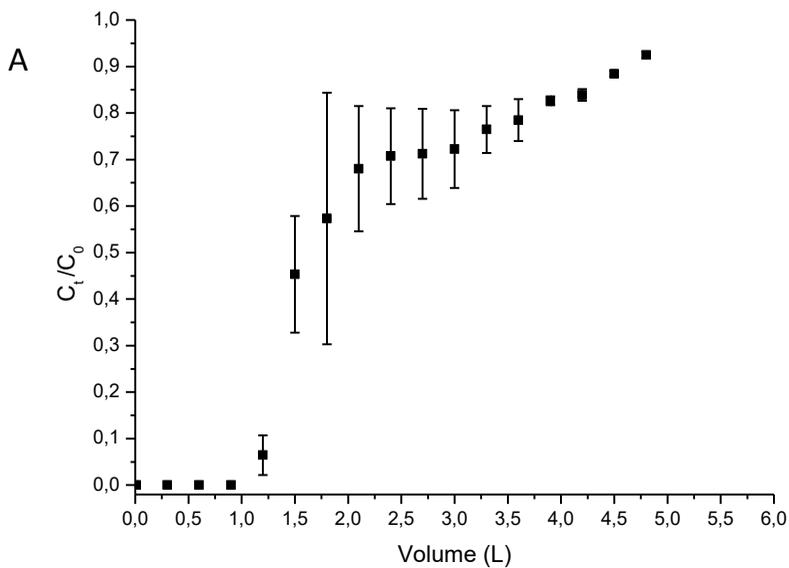
- Curvas de ruptura: (A) C_t/C_0 versus volume e (B) C_t/C_0 versus tempo. Condições: pH = 2 e $Q=2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.



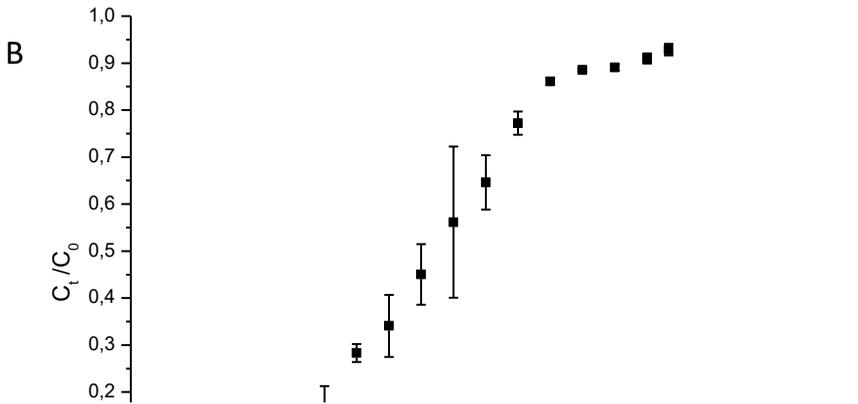
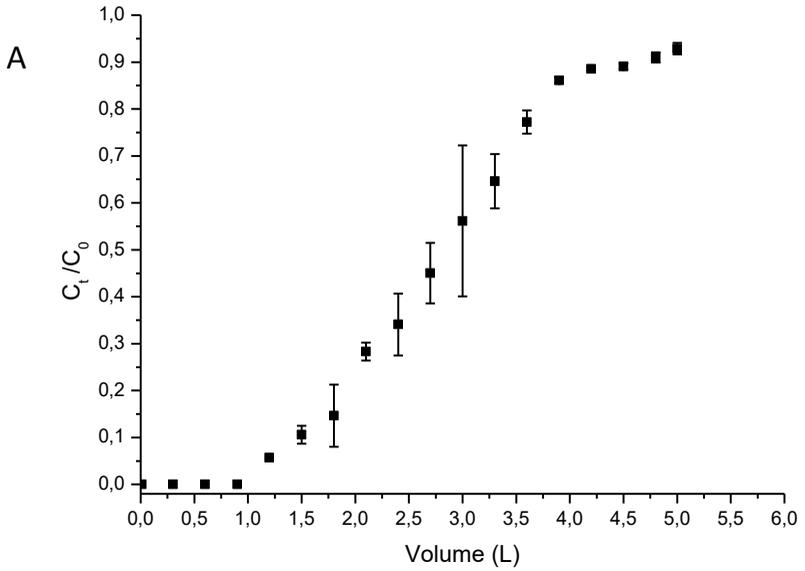
- Curvas de ruptura: (A) C_t/C_0 versus volume e (B) C_t/C_0 versus tempo. Condições: pH = 2 e $Q=10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.



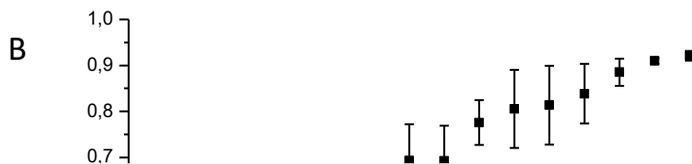
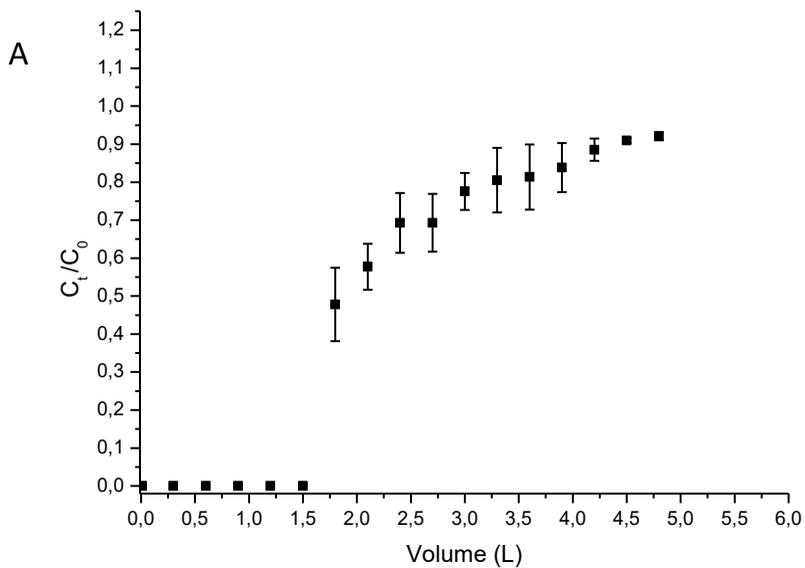
- Curvas de ruptura: (A) C_t/C_0 versus volume e (B) C_t/C_0 versus tempo. Condições: pH = 4 e $Q=2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.



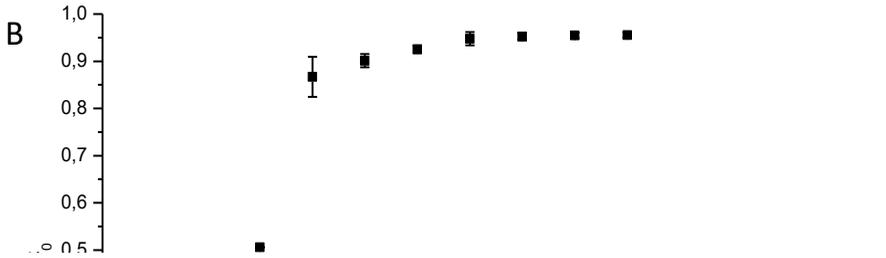
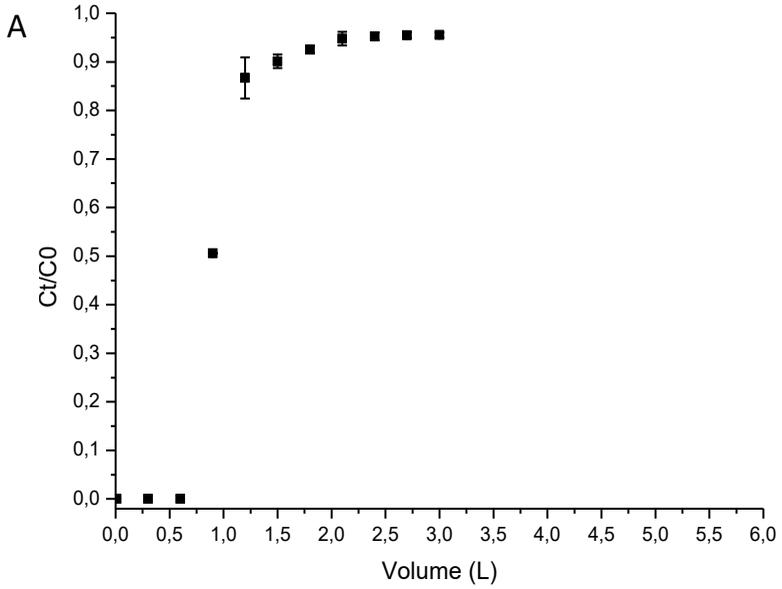
- Curvas de ruptura: (A) C_t/C_0 versus volume e (B) C_t/C_0 versus tempo. Condições: pH = 4 e Q=10 mL·min⁻¹.



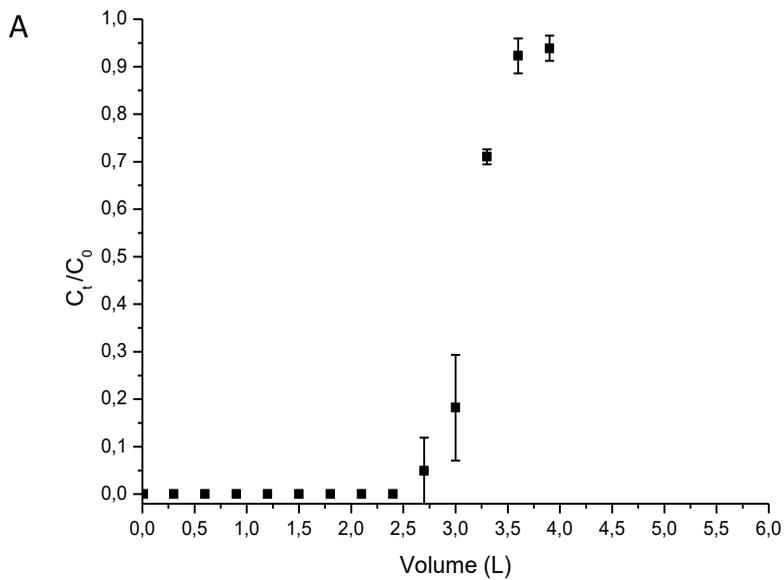
- Curvas de ruptura: (A) C_t/C_0 versus volume e (B) C_t/C_0 versus tempo. Condições: pH = 1,6 e Q = 6 mL·min⁻¹.



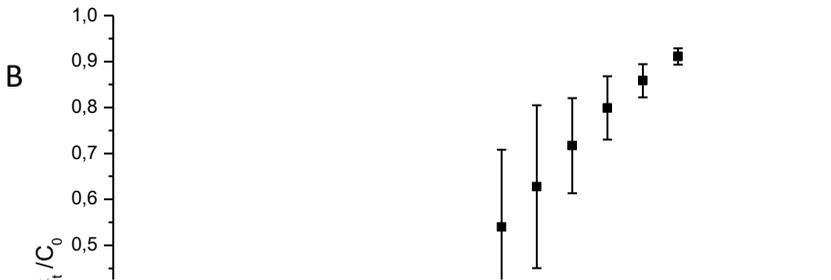
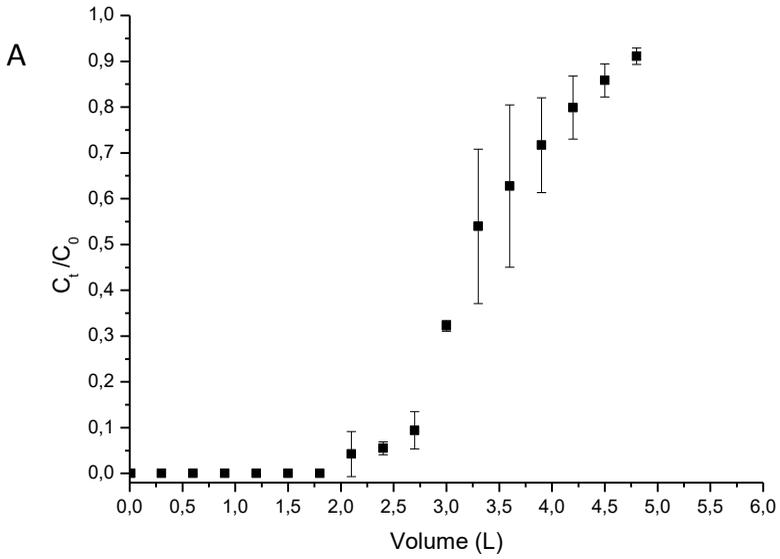
- Curvas de ruptura: (A) C_t/C_0 versus volume e (B) C_t/C_0 versus tempo. Condições: pH = 4,4 e $Q = 6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.



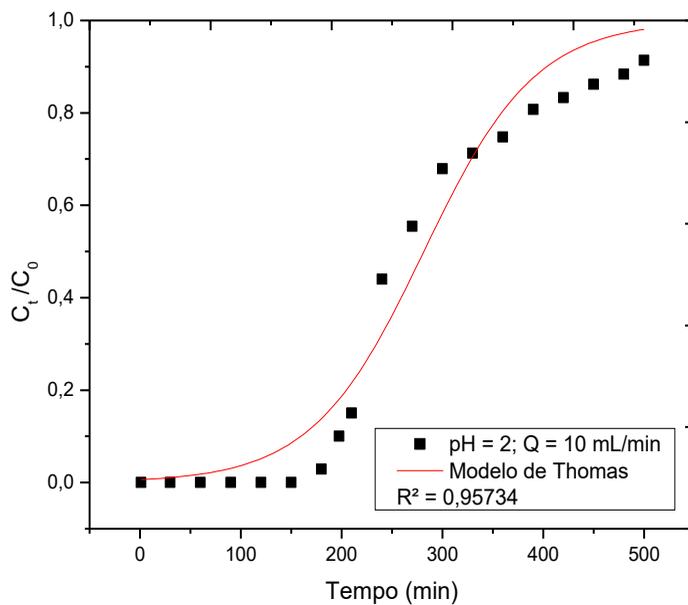
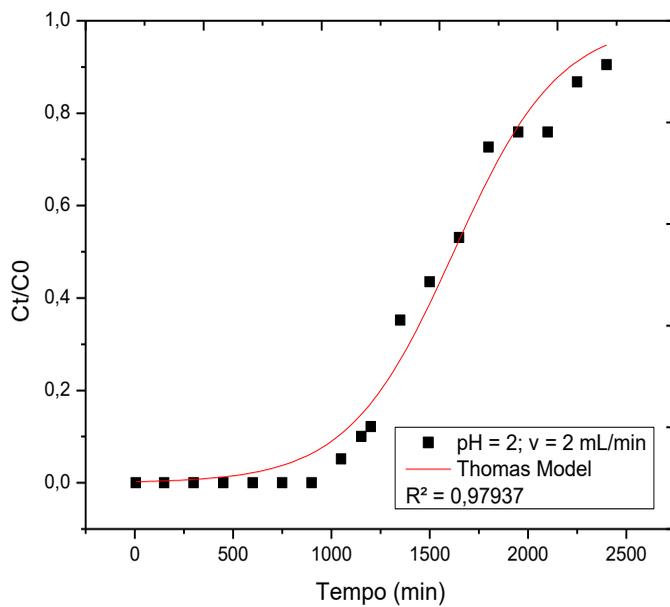
- Curvas de ruptura: (A) C_t/C_0 versus volume e (B) C_t/C_0 versus tempo. Condições: pH = 3 e $Q=0,35 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

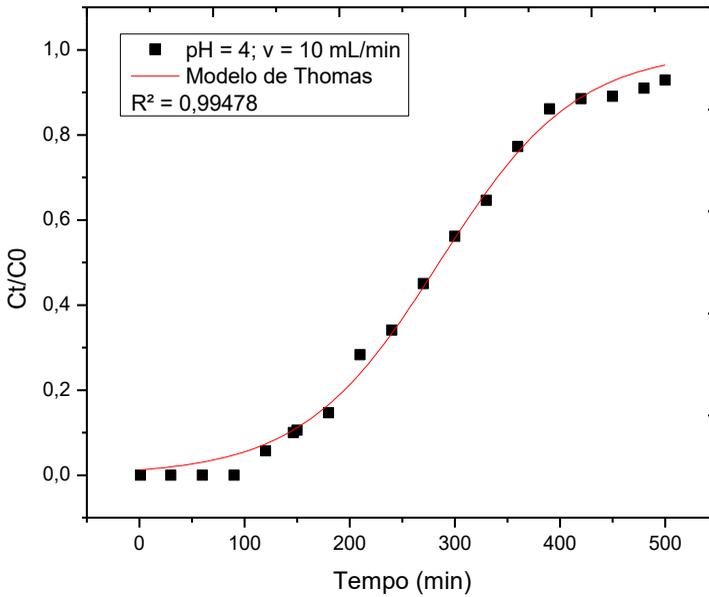
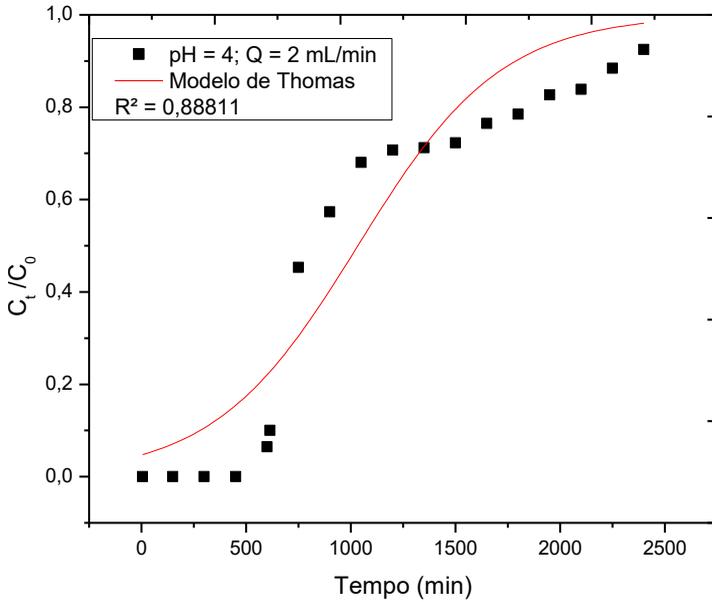


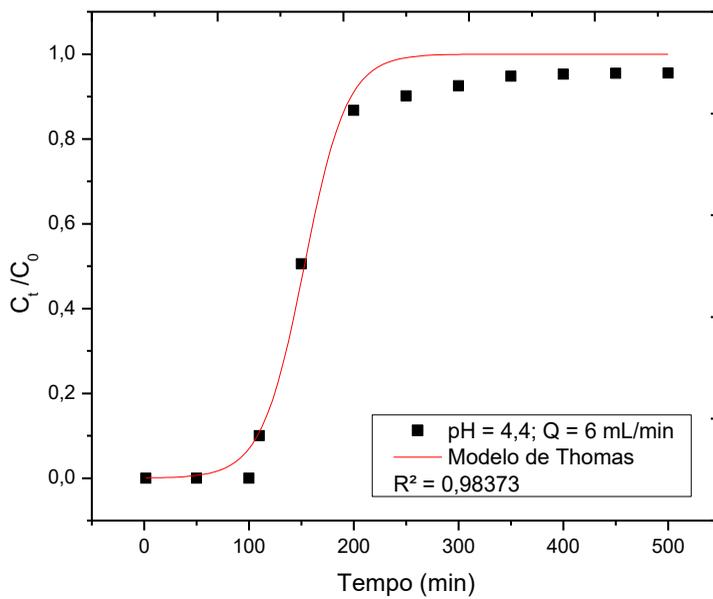
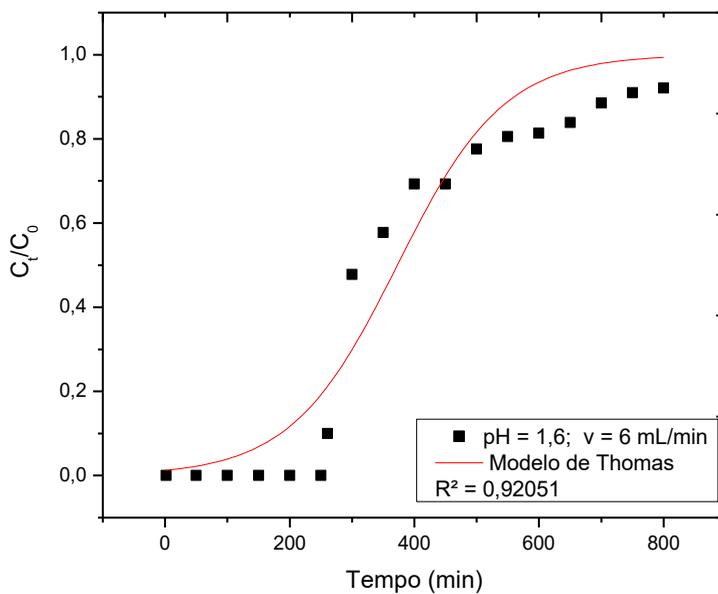
- Curvas de ruptura: (A) C_t/C_0 versus volume e (B) C_t/C_0 versus tempo. Condições: pH = 3 e $Q=6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

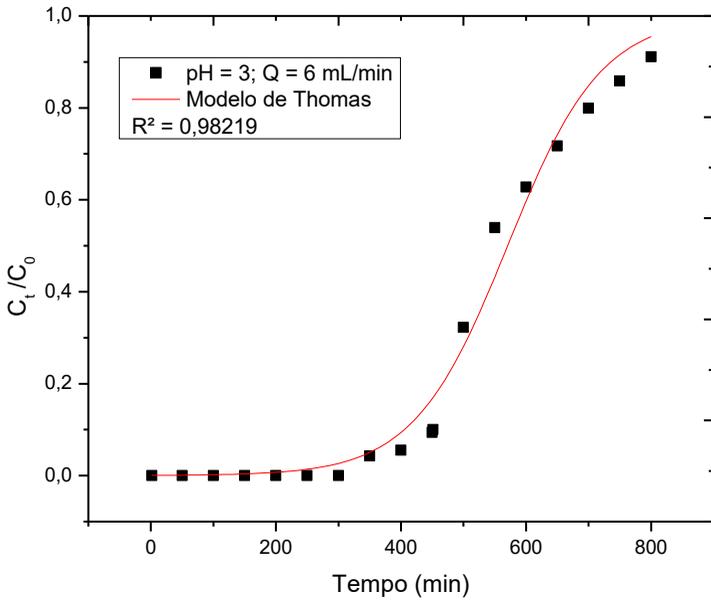
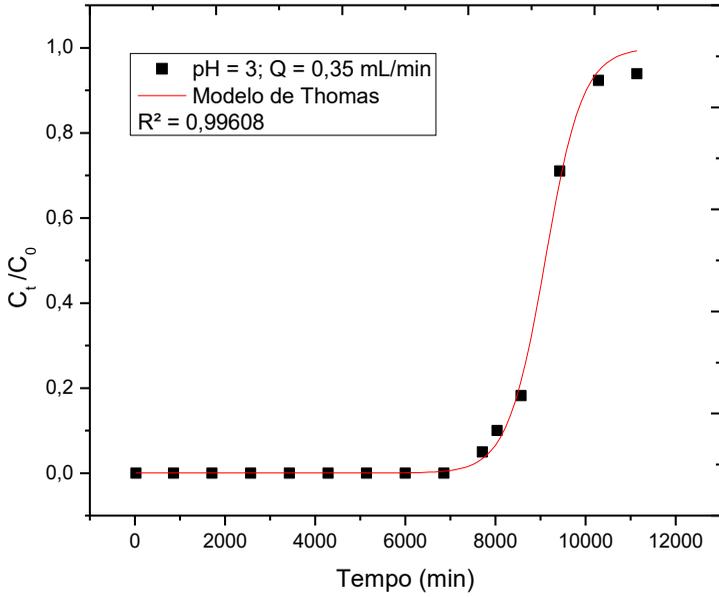


APÊNDICE B – Gráficos obtidos pelo ajuste do modelo de Thomas aos dados experimentais









APÊNDICE C – Gráficos obtidos pelo ajuste do modelo de Adams-Bohart aos dados experimentais

