

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA

ANA CAROLINE REIS MEIRA

**AVALIAÇÃO DE UM NOVO ADSORVENTE FORMADO POR
MAGNETITA RECOBERTA COM HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR
LÍTIO/ALUMÍNIO PARA A REMOÇÃO DE FLUORETO
NO PROCESSO DE TRATAMENTO DE ÁGUA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO II

MEDIANEIRA

2016

ANA CAROLINE REIS MEIRA

**AVALIAÇÃO DE UM NOVO ADSORVENTE FORMADO POR
MAGNETITA RECOBERTA COM HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR
LÍTIO/ALUMÍNIO PARA A REMOÇÃO DE FLUORETO
NO PROCESSO DE TRATAMENTO DE ÁGUA**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Diplomação, do Curso Superior de Licenciatura em Química do Departamento Acadêmico de Química – DAQUI – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná– UTFPR, como requisito parcial para obtenção do título de Licenciada.

Orientadora: Prof^ª. Dra. Renata Mello Giona

Co-orientador: Prof^º. Dr. Alesandro Bail

MEDIANEIRA

2016



TERMO DE APROVAÇÃO

AVALIAÇÃO DE UM NOVO ADSORVENTE FORMADO POR MAGNETITA RECOBERTA COM HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR LÍTIO/ALUMÍNIO PARA A REMOÇÃO DE FLUORETO NO PROCESSO DE TRATAMENTO DE ÁGUA

por

ANA CAROLINE REIS MEIRA

Este Trabalho de Conclusão de Curso 2 (TCC2) foi apresentado em 30 de Novembro de 2016 como requisito parcial para a obtenção do título de Licenciada em Química. A candidata foi arguida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Renata Mello Giona
Prof^a. Orientadora

Ana Cristina Trindade Cursino
Membro titular

Ismael Laurindo Costa Junior
Membro titular

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha família, namorado, amigos e principalmente aos professores que, com sabedoria e carinho, dedicam seu tempo para a formação dos homens do amanhã.

AGRADECIMENTOS

Certamente estes parágrafos não irão atender a todas as pessoas que fizeram parte dessa importante fase de minha vida. Portanto, desde já peço desculpas àquelas que não estão presentes entre essas palavras, mas elas podem estar certas que fazem parte do meu pensamento e de minha gratidão.

Agradeço a Deus por me permitir seguir esse caminho de conhecimento e aprendizado, dando forças para continuar todos os dias apesar das dificuldades encontradas.

Agradeço a minha orientadora Prof^ª. Dra. Renata Mello Giona, pela sabedoria com que me guiou nesta trajetória, por sempre estar presente em todos os momentos do desenvolvimento deste trabalho. E um agradecimento especial também ao meu co-orientador Prof^º. Dr. Alesandro Bail, que mesmo um pouco distante fisicamente, sempre encontrávamos uma forma de conseguir sua importante orientação.

Aos meus colegas de sala, pelo apoio, pela confiança, por sempre tornar as aulas mais alegres apesar das dificuldades.

A UTFPR e a coordenação do curso por cooperar com o desenvolvimento de trabalhos como este.

E um agradecimento mais que especial, meu reconhecimento à minha família, namorado e amigos, pois acredito que sem o apoio deles seria muito difícil vencer esse desafio, ao mesmo tempo em que me desculpo pelos momentos de ausência, mau humor e estresse, obrigado pela paciência e confiança.

Enfim, a todos os que por algum motivo contribuíram para a realização desta pesquisa.

RESUMO

MEIRA, Ana Caroline Reis. **Avaliação de um novo adsorvente formado por magnetita recoberta com hidróxido duplo lamelar de lítio/alumínio para a remoção de fluoreto no processo de tratamento de água.** 58 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, 2016.

Com a finalidade de manter as concentrações de fluoreto na água de abastecimento dentro dos limites recomendados pela Organização Mundial da Saúde de até $1,5 \text{ mg.L}^{-1}$, evitando assim casos de fluorose dentária e fluorose óssea, estudam-se métodos eficientes e de baixo custo. Neste trabalho, realizou-se a síntese e caracterização de partículas magnéticas de Fe_3O_4 , do tipo *core-shell*, recobertas com hidróxido duplo lamelar de lítio e alumínio ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{HDL-Li/Al}$) e avaliou-se sua capacidade de adsorver o íon fluoreto em solução aquosa. Após o recobrimento com o HDL-Li/Al, o material obtido foi submetido a tratamento térmico ($400^\circ\text{C}/2\text{h}$) para sua utilização nos experimentos em batelada. A caracterização do material adsorvente foi realizada com FTIR e Potencial de Carga Zero. Avaliou-se a capacidade de adsorção das partículas sintetizadas submetendo as mesmas ao contato com 5 mL da solução de F^- , 5 ppm, sob temperatura e agitação controladas através de uma incubadora tipo *Shaker*, variando a massa de adsorvente, tempo de contato entre o adsorvente e a solução contaminada, pH da solução, concentração de F^- e temperatura. Aos dados obtidos, foram aplicados os modelos de adsorção de Langmuir, Freundlich, BET e Temkin, assim como modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Resultados mostraram que a quantidade máxima de fluoreto adsorvido foi aproximadamente $1,71 \text{ mg.g}^{-1}$, ou seja, cerca de 62% sob determinadas condições experimentais. Por meio dos resultados obtidos, verificou-se que o adsorvente preparado apresenta potencial para a remoção de flúor de ambientes aquáticos.

Palavras-chave: Adsorção. Fluoretos. Águas subterrâneas. Magnetita.

ABSTRACT

MEIRA, Ana Caroline Reis. **Evaluation of a layered double hydroxide-coated magnetite particles based on lithium/aluminum adsorbent material for the fluoride removal in water.** 58 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, 2016.

In order to maintain the fluoride concentration in the supply water within the limits recommended by World Health Organization up to $1,5 \text{ mg.L}^{-1}$, avoiding cases of dental or bone fluorosis, efficient and low costs methods are studied. Layered double hydroxide-coated magnetite particles based on lithium and aluminum ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{HDL-Li/Al}$) were synthesized, characterized and evaluated in the adsorption of fluoride ion from aqueous solution. The adsorbent material characterization was performed with FTIR and Point of Zero Charge. The adsorption capacity of the synthesized particles was evaluated in experiments performed in controlled temperature and agitation batch, varying the mass of the adsorbent, the contact time between the adsorbent and the contaminated solution, the pH of the solution, F^- concentration and temperature. The data obtained in the adsorption isotherms were fitted using the following models: Langmuir, Freundlich, BET and Temkin and the kinetics models of pseudo-first order and pseudo-second order were obtained. Results showed that $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{HDL-Li/Al}$ removed approximately 62% of fluoride and the maximum amount of fluoride adsorbed by mass unit of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{HDL-Li/Al}$ (q_{max}) was 1.71 mg.g^{-1} . Thus, layered double hydroxide-coated magnetite particles based on lithium and aluminum adsorbent material has a good potential for the fluoride removal in aquatic environment.

Keywords: Adsorption. Fluorides. Groundwater. Magnetite

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Fluorose dental leve a moderada.....	15
Figura 2 - Estrutura lamelar do HDL Li/Al.....	16
Figura 3 - Formas possíveis de isotermas de adsorção.....	19
Figura 4 - Reação entre SPADNS e zircônio formando o complexo de coloração vermelha.....	29
Figura 5 - Adsorção de fluoreto produzindo corante incolor.....	30
Figura 6 - Análise DRX de (a) Fe_3O_4 , (b) HDL-Li/Al e (c) $Fe_3O_4@HDL-Li/Al$	32
Figura 7 - Análise de FTIR de (a) $Fe_3O_4@HDL-Li/Al$ tratado a $400^\circ C$, (b) $F_3O_4@HDL-Li/Al$	33
Figura 8 - pH final da solução em função do pH inicial da solução.....	34
Figura 9 - Variação entre os pHs final e inicial da solução em função do pH inicial.....	35
Figura 10 - Curva de calibração para determinação da concentração de íons fluoreto (F^-).....	36
Figura 11 - Variação de massa do sólido adsorvente. Massa de F^- adsorvida (à esquerda) e porcentagem de remoção em função da massa de adsorvente (à direita).38	
Figura 12 - Cinética de adsorção. Massa de F^- adsorvida por massa de adsorvente utilizada em diferentes tempos de contato (à esquerda) e porcentagem de remoção em função do tempo de contato (à direita).....	39
Figura 13 - Aplicação da equação linear do modelo de pseudo-primeira ordem.....	40
Figura 14 - Aplicação da equação linear do modelo de pseudo-segunda ordem.....	41
Figura 15 - Influência da temperatura na adsorção de F^-	42
Figura 16 - Influência do pH na adsorção de F^-	43
Figura 17- Adsorção de F^- com variação da concentração inicial da solução contaminada.....	44
Figura 18 - Isoterma experimental.....	45
Figura 19 - Equação linearizada do modelo de Langmuir.....	45
Figura 20 - Equação linearizada do modelo de Freundlich.....	46
Figura 21 - Isoterma obtida da equação do modelo de BET.....	46
Figura 22 - Isoterma obtida da equação do modelo de Temkin.....	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Equações dos modelos de adsorção de Lagmuir, Freundlich, BET e Temkin	30
Tabela 2 - Equações e gráficos lineares dos modelos cinéticos	31
Tabela 3 - Massa de F ⁻ adsorvida por massa de adsorvente utilizada em diferentes tempos de contato	39
Tabela 4 - Parâmetros cinéticos obtidos para a remoção de F ⁻ sobre o Fe ₃ O ₄ @HDL-Li/Al.....	41
Tabela 5 - Parâmetros obtidos pela aplicação dos modelos de isoterma utilizados	47

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
2 OBJETIVOS	13
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	14
3.1 FLÚOR	14
3.2 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES Li/Al (HDL)	15
3.3 ADSORÇÃO.....	17
3.3.1 Isotermas de Adsorção	19
3.3.2 Modelos de isotermas de adsorção	20
3.4 MODELOS CINÉTICOS	23
3.4.1 Modelo de pseudo-primeira ordem	23
3.4.2 Modelo de pseudo-segunda ordem	24
4 METODOLOGIA	25
4.1 SÍNTESE DAS PARTÍCULAS DE Fe ₃ O ₄	25
4.1.1 Recobrimento da partícula de Fe ₃ O ₄ com HDL-Li/Al	26
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO SÓLIDO OBTIDO	26
4.2.1 Análise por difratometria de raios X (DRX).....	26
4.2.2 Análise de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	27
4.2.3 Ponto de Carga Zero (P _{cz}).....	27
4.3 ANÁLISE DOS CONTAMINANTES	28
4.3.1 Teste de adsorção de contaminantes em batelada	28
4.4 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E ESTUDO CINÉTICO	30
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL (Fe ₃ O ₄ @HDL-Li/Al).....	32
5.1.1 Análise por difratometria de raios X.....	32
5.1.2 Análise por FTIR	33
5.2 PROCEDIMENTOS PARA DETERMINAÇÃO DOS ÍONS FLUORETO (F ⁻)	36
5.3 ADSORÇÃO DO ÍON FLUORETO (F ⁻) NO SÓLIDO Fe ₃ O ₄ @HDL-Li/Al	37
6 CONCLUSÃO	50
REFERÊNCIAS	52

1 INTRODUÇÃO

Diariamente, ocorrem diversas transformações no planeta, sejam elas causadas por ações humanas ou forças da natureza e, em um planeta recoberto em sua maior parte por água, essa sofre muitos danos, principalmente por atividades antropogênicas, como prejuízos causados pela industrialização. Por essa razão, é cada vez maior a busca de novas tecnologias pelas empresas de saneamento para obtenção de meios eficazes e viáveis economicamente para remover determinados contaminantes presentes em águas de abastecimento.

A maior parte da superfície terrestre, cerca de 70%, é recoberta por água, porém a pequena parcela destinada ao consumo humano está presente em lagos, rios e reservatórios, e as águas encontradas em aquíferos subterrâneos. Devido à escassez de água doce, muitos países necessitam utilizar água salgada ou salobra em algumas áreas (MANAHAN, 2013). O Brasil é um grande reservatório de água doce, de acordo com um o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), citado por Bergamasco (2011), a região Amazônica, com 8% da população, apresenta em torno de 74% do total de água doce superficial do país. Uma parcela significativa da água doce não é apropriada para abastecimento público e destina-se a múltiplos usos, o que compromete a qualidade e quantidade disponível para consumo humano necessitando um controle constante da sua qualidade para o abastecimento da população do país, pois a água é um fator determinante no bem-estar do ser humano sendo responsável por transmitir diversas doenças por via aquática (MANAHAN, 2013).

Devido à grande demanda de água doce, utilizada para geração de energia elétrica, irrigação, uso industrial, rebanhos domésticos e comerciais, e o consumo da população mundial, muito tem se pensado para a economia dos recursos utilizados e preservação das fontes de água. Além da grande utilização de água no setor industrial, por exemplo, tem-se também a preocupação na qualidade da água que retornará para os rios de onde provém o abastecimento de grande parte da população. As contaminações não se devem somente do setor industrial, como também das águas

residuais da agropecuária e das águas residuais urbanas (esgotos), (FELLENBARG, 1980).

Os contaminantes elementares mais comuns encontrados em águas são arsênio, berílio, boro, chumbo, cobre, cromo, flúor, mercúrio, molibdênio, selênio e zinco, alguns deles são essenciais até determinadas concentrações, porém tóxicos se ingeridos em quantidade acima dos limites estabelecidos (BERGAMASCO *et al.* 2011).

O flúor, contaminante priorizado no desenvolvimento deste trabalho, é ingerido na forma de fluoreto (F^-), na maioria das regiões ele é adicionado na água para inibir a formação de cáries, mas a grande utilização de águas provenientes de aquíferos subterrâneos torna necessária a realização do controle da concentração de F^- presente na água fornecida para a população. A quantidade de fluoretos ingeridos em excesso pode levar a fluorose dental ou em casos mais graves fluorose óssea (SANTIAGO; SILVÉRIO, 2011).

Não existe ainda uma regulamentação geral para o controle da concentração de fluoretos ingerido, o que se tem é um limite que pode variar de acordo com a temperatura média de cada região.

De acordo com as recomendações feitas pela Organização Mundial da Saúde (OMS) o parâmetro legislativo mais recente que se tem no Brasil para regular os teores de flúor permitidos nas águas de consumo é a Portaria Ministério da Saúde nº 2.914, na qual se admite concentrações de flúor de até $1,5 \text{ mg.L}^{-1}$ (BRASIL, 2011). É importante lembrar que a ausência ou variações da concentração de flúor não a tornam imprópria para consumo (BRANDÃO; VALSECKI 1998; SILVA *et al.*, 2011).

A presença de flúor em águas subterrâneas e superficiais deve-se ao contato dessas com minerais de rochas. Em geral a concentração de fluoretos em águas é baixa, mas a partir do momento em que entram em contato com minerais que possuem concentração elevadas de fluoretos como arenitos (200 ppm), folhelhos (500 ppm), rochas carbonáticas (112 ppm), carvões (40 a 480 ppm) e fosforitos (24000 a 41000 ppm), acabam sendo contaminadas (HEM, 1985). Outra forma de contaminação da água é através de águas residuais liberadas por indústrias de fertilizantes, vidro, processos de fabricação de cerâmica, refinarias de petróleo, instalações de incineração de resíduos urbanos (HABUDA-STANIĆ *et al.*, 2014).

A remoção de fluoreto pode ser obtida através de adsorção, um fenômeno físico-químico em que o componente em uma fase gasosa ou líquida é transferido para a superfície de uma fase sólida (RUTHVEN, 1984). Dessa forma, para manter as concentrações de fluoreto na água dentro dos limites estabelecidos pela OMS, está sendo proposta a utilização de partículas magnéticas de óxido de ferro, recobertas com hidróxidos duplos lamelares de lítio de alumínio ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{HDL-Li/Al}$), que poderá adsorver o fluoreto presente em solução aquosa. Foram avaliadas em quais condições encontra-se maior eficiência na remoção do contaminante através da realização de testes em batelada. Por ser magnético, o material contendo o fluoreto pode ser separado aplicando-se um campo magnético.

2 OBJETIVOS

O objetivo deste Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) foi sintetizar e caracterizar partículas de óxido de ferro magnético, revestidas com o HDL-Li/Al, bem como avaliar sua eficácia na utilização como adsorvente de íons fluoreto (F^-) de solução aquosa e estudar seu desempenho em sistemas de batelada.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar partículas de óxido de ferro magnético;
- Recobrir magnetita com HDL-Li/Al;
- Caracterizar os produtos obtidos por infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e determinar o ponto de carga zero;
- Avaliar a capacidade de adsorção de íons fluoreto presentes em água em batelada variando:
 - tempo;
 - concentração inicial da solução do contaminante;
 - pH;
 - temperatura;
 - massa de adsorvente $Fe_3O_4@HDL-Li/Al$.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 FLÚOR

O flúor (F_2) é um gás de cor pálida, amarelo-esverdeada, corrosivo e muito dificilmente é encontrado em ambiente natural na forma molecular devido à sua elevada reatividade e eletronegatividade. O fluoreto (F^-) é um ânion de flúor, caracterizado pelo raio pequeno, grande tendência a comportar-se como ligante e facilidade para formar um grande número de diferentes compostos orgânicos e inorgânicos em solo, rochas, ar, plantas e animais. Alguns desses compostos são bastante solúveis em água, assim, o fluoreto está presente em águas superficiais e subterrâneas, e sua concentração depende de muitos fatores como pH, sólidos totais dissolvidos, alcalinidade, dureza e composição geoquímica dos aquíferos (HABUDA-STANIĆ *et al.*, 2014).

Utilizam-se diariamente diversas substâncias contendo flúor, uma vez que ao longo dos anos vem-se acreditando que o mesmo é essencial principalmente para formação dos dentes. Entretanto, tem-se observado diversos prejuízos à saúde devido à ingestão excessiva de fluoreto como, por exemplo, a fluorose dentária e a fluorose óssea (PIRES *et al.*, 2002).

De acordo com DenBesten (1999) e Fejerskov (1994), a fluorose dentária origina-se da exposição do germe dentário, durante o seu processo de formação, em altas concentrações do íon fluoreto. Como consequência, observam-se defeitos de mineralização do esmalte, com severidade diretamente associada à quantidade ingerida. Geralmente, o aspecto clínico é de manchas opacas no esmalte, em dentes homólogos, até regiões amareladas ou castanhas em casos de alterações mais graves (Figura 1). Outros fatores que interferem na severidade da doença são: baixo peso corporal, taxa de crescimento esquelético e períodos de remodelamento ósseo; estado nutricional, altitude e alterações da atividade renal e da homeostase do cálcio também são fatores relevantes (DENBESTEN, 1999).



Figura 1 - Fluorose dental leve a moderada
Fonte: Simao, *et al.* (2015).

De acordo com Medellín-Castilho *et al.* (2007), diversos métodos empregados utilizando carvão ativado são capazes de reduzir a concentração de fluoreto a menos de 2 mg.L^{-1} e esses têm sido aplicados para a remoção de fluoreto a partir de soluções aquosas. Porém, a adsorção é o processo mais eficiente e econômico para a remoção de compostos aniônicos como, por exemplo, arseniato, cromato, fluoreto e fosfato a partir de soluções aquosas.

3.2 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES Li/Al (HDL)

A síntese de hidróxidos duplos lamelares teve seu início, em 1930 com Feitknecht, que reagiu soluções diluídas de sais metálicos com base. O termo “Hidróxido Duplo Lamelar” (HDL) tem sido mais utilizado nos últimos anos e se refere a características estruturais, (CREPALDI; VALIM, 1997), devido à presença de dois cátions metálicos na lamela desses compostos incorporando espécies negativas na região interlamelar de modo a neutralizar as cargas positivas das lamelas, conferindo uma grande estabilidade através de interações eletrostáticas (Figura 2).

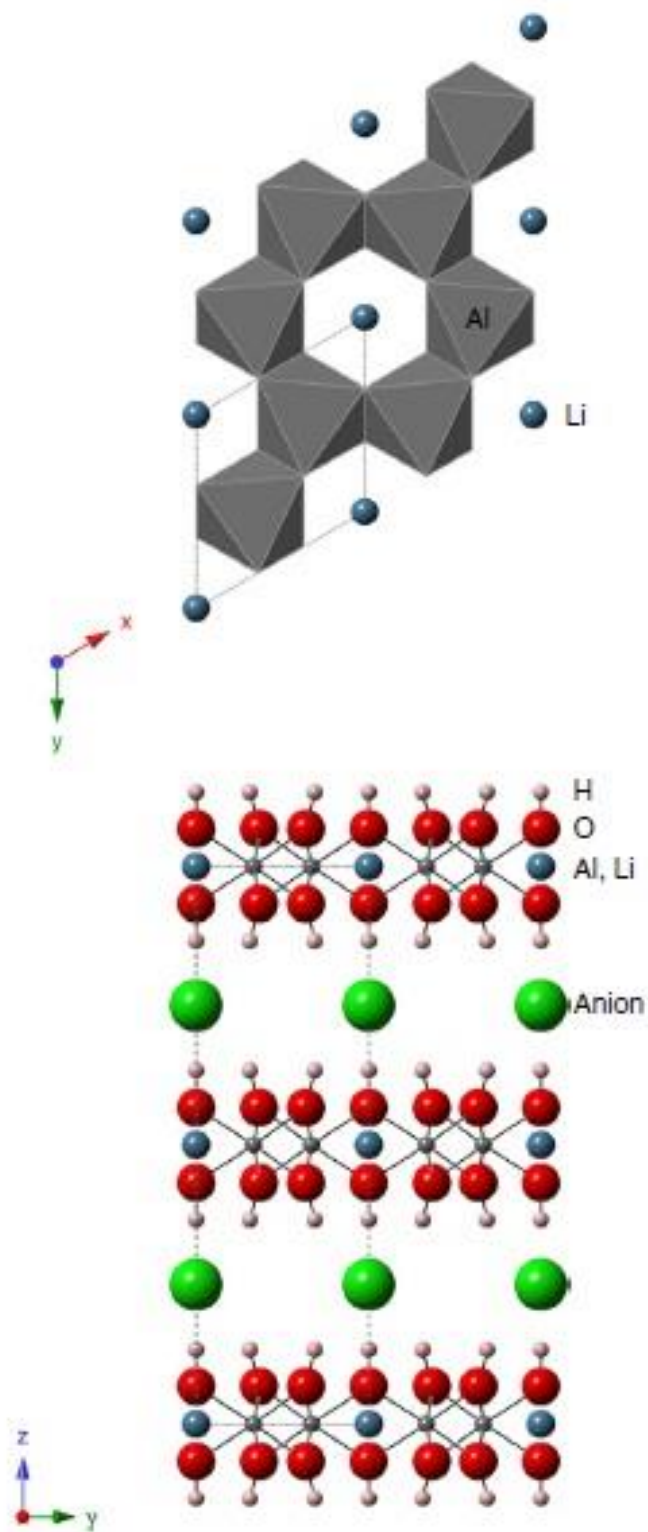


Figura 2 - Estrutura lamelar do HDL Li/Al
Fonte: Wang; Lin; Yan; Wang. (2013).

Os HDL possuem ocorrência natural e também podem ser sintetizados em laboratório por rotas simples e de baixo custo, que permitem o isolamento de sólidos de alta pureza. Apresentam-se com a seguinte fórmula geral $[M^{2+}_{(1-x)}M^{3+}_x(OH)_2](A^{n-})_{x/n} \cdot zH_2O$ (M: íon metálico e A^{n-} : ânion interlamelar) e uma estrutura na qual os cátions estão localizados no centro e que possuem ânions hidróxido em seus vértices (CUNHA, *et al.* 2009).

A síntese do HDL-Li/Al é espontânea com uma taxa de reação rápida, não sendo necessária energia para acelerar o processo para a eficiência da produção. O processo é exotérmico e produz gás H_2 . Tanto o calor quanto o gás H_2 que são gerados pela reação podem ser transformados em energia ou eletricidade (WANG; LIN; WANG, 2013).

Em estudos desenvolvidos por Ramírez-Llamas (2014), percebeu-se que a capacidade de adsorção de HDL foi aumentada devido ao emprego de uma maior temperatura de calcinação de 200 a 550°C. No entanto, a capacidade de adsorção é reduzida pelo aumento da temperatura de calcinação acima de 550-800°C. Essa última tendência foi atribuída a mudanças estruturais e de fase do HDL.

A capacidade de regenerar a estrutura lamelar de HDL's calcinados ocorre devido ao chamado “efeito memória”, em que a calcinação permite a eliminação de ânions voláteis intercalados durante a síntese, por exemplo, o carbonato, quando o HDL entra em contato com a solução contendo o ânion a ser intercalado temos a reestruturação do HDL adsorvendo o contaminante de interesse.

3.3 ADSORÇÃO

A adsorção pode ser enunciada, de maneira bastante simplificada, como um processo no qual uma substância gasosa, líquida ou sólida fica presa à superfície de um sólido (SKOOG *et al.* 2006). É geralmente utilizada como método para remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos em água e tratamento de água poluída (QU; ALVAREZ; LI, 2013).

Os estudos apontam que as características mais importantes que determinam a utilização dos adsorventes na aplicação prática são: capacidade de adsorção, seletividade para íons, regenerabilidade, compatibilidade, partículas e tamanho de poro (HABUDA-STANIĆ; RAVANČIĆ; FLANAGAN, 2014).

Uma vez que os componentes adsorvidos concentram-se sobre a superfície externa, quanto maior for essa superfície externa por unidade de massa sólida, tanto mais favorável será a adsorção. Por isso, geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas. A espécie que se acumula na interface do material é normalmente denominada de adsorvato ou adsorbato; e a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula, de adsorvente ou adsorbente (RUTHVEN, 1984).

A adsorção é uma técnica econômica, eficiente e produz água de alta qualidade. A remoção de fluoreto por métodos de adsorção tem sido amplamente estudada nos últimos anos.

Ainda, de acordo com Habuda-Stanić *et al.* (2014), a adsorção de flúor sobre o adsorvente sólido geralmente ocorre através de três fases, a primeira consiste na difusão ou transporte de íons fluoreto na superfície externa do adsorvente a partir da solução a granel em toda a camada limite em torno das partículas de adsorvente, chamado de transferência de massa externa; a segunda envolve a adsorção de íons de flúor em superfícies de partículas; e na terceira os íons fluoreto adsorvidos provavelmente trocam com os elementos estruturais no interior das partículas adsorventes dependendo da característica química do sólido, ou os íons fluoreto adsorvidos são transferidos para as superfícies internas de materiais porosos (difusão intrapartícula).

Acredita-se que a segunda fase é o que provavelmente ocorre com o método proposto neste trabalho, uma adsorção física, a fisissorção, a ligação do adsorvato à superfície do adsorvente envolve uma interação relativamente fraca que pode ser atribuída às forças de Van der Waals, que são similares às forças de coesão molecular. Outra característica da adsorção física é que ela ocorre em toda a superfície adsorvente, por isso é dita ser não localizada (NASCIMENTO, 2014).

Ainda de acordo com Nascimento (2014), alguns fatores podem influenciar no processo de adsorção, sendo eles, a área superficial do adsorvente, propriedades do

adsorvente e do adsorvato, temperatura, pH e o potencial de carga zero (P_{cz}) e equilíbrio das espécies.

Uma grande variedade de adsorventes e suas modificações foram testadas para a remoção de fluoreto de água, porém, com a diminuição da concentração de fluoreto, uma série de adsorventes perde a capacidade em removê-lo. Uma vez que o limite mais baixo para a redução de fluoreto pela maioria dos adsorventes é de 2 mg.L^{-1} , eles não são adequados para a água potável, especialmente porque alguns só podem funcionar a um valor de pH extremo, tais como carvão ativado, que só é eficaz para a remoção de fluoreto em $\text{pH} < 3,0$ (LI *et al.* 2001).

3.3.1 Isotermas de Adsorção

A palavra isoterma está relacionada com o fato de que os ensaios são realizados em temperatura constante, isto é, sob condições isotérmicas. Os gráficos assim obtidos podem apresentar-se de várias formas, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção como demonstrado na Figura 3.

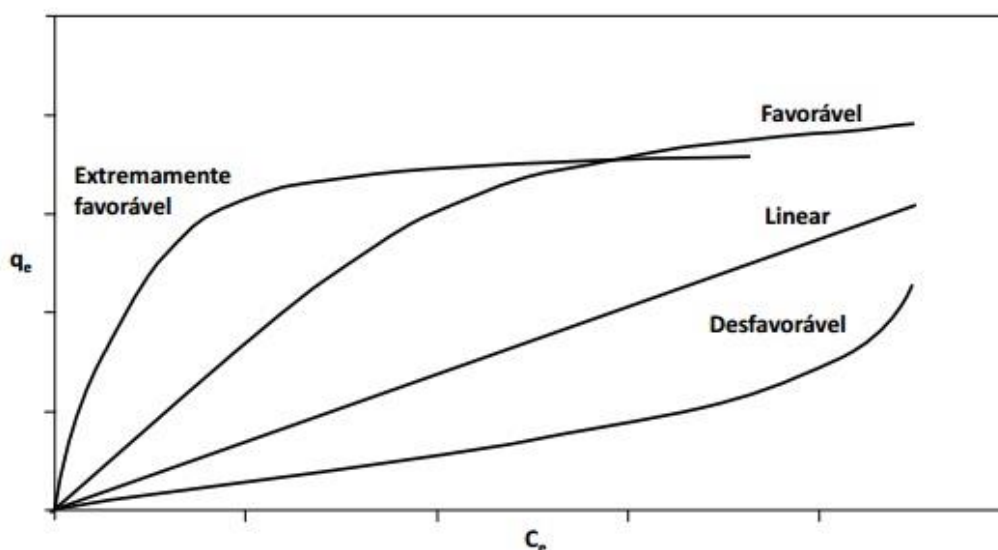


Figura 3 - Formas possíveis de isotermas de adsorção
Fonte: Nascimento (2014).

O perfil da isoterma obtida pode indicar algumas situações tais como: a isoterma linear significa que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida, sem um máximo de adsorção. Já a isoterma favorável informa que a massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida e a isoterma irreversível e a desfavorável nos revelam que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente independe da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida e que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é baixa, mesmo para uma alta concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida, respectivamente (MOREIRA, 2008 *citado* por NASCIMENTO, 2014).

Há na literatura diversos modelos que descrevem os dados experimentais das isotermas de adsorção. Os modelos de Langmuir e Freundlich são os modelos mais frequentemente empregados (NASCIMENTO, 2014).

3.3.2 Modelos de isotermas de adsorção

A equação de Langmuir é uma das equações mais utilizadas para representação de processos de adsorção apresentando os seguintes pressupostos (SHAW, 1966):

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

O modelo proposto por Freundlich foi um dos primeiros a equacionar a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução aplicado a sistemas não ideais, considerando superfícies heterogêneas e adsorção em multicamada, aplicando uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos

de sítios de adsorção que possuem diferentes energias adsorptivas (NASCIMENTO, 2014).

De acordo com Shaw (1966) as equações de Langmuir (Equação 1) e Freundlich (Equação 2) são frequentemente aplicadas a adsorção a partir dos dados da solução.

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (\text{Equação 1})$$

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (\text{Equação 2})$$

Em que q_e é a quantidade de soluto adsorvido por massa de adsorvente (mg.g^{-1}), C_e é a concentração do adsorvato em equilíbrio (mg.L^{-1}), k_L é a constante de interação adsorvato/adsorvente (L.mg^{-1}) para o modelo de Langmuir, k_F é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich ($\text{mg}^{1-(1/n)} \cdot (\text{g}^{-1}) \cdot \text{L}^{1/n}$) e $1/n$ é a constante relacionada à heterogeneidade da superfície.

As equações de Langmuir e Freundlich podem ser rearranjadas para formas lineares a fim de determinar os valores de k e $q_{m\acute{a}x}$ (capacidade máxima de adsorção, mg.g^{-1}), como mostrado nas Equações 3 e 4 respectivamente:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_L q_{m\acute{a}x}} + \left(\frac{1}{k_L}\right) C_e \quad (\text{Equação 3})$$

$$\log q_e = \log k_F + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e \quad (\text{Equação 4})$$

Através da Equação 3, a construção do gráfico C_e/q_e versus C_e resultará em uma linha reta com inclinação $1/k_L$ e a intercepção $1/k_L \cdot q_{m\acute{a}x}$.

O gráfico de $\log q$ versus $\log C_e$, obtido pela Equação 4, fornecerá uma inclinação de $1/n$ e um intercepto de $\log k_F$. Uma adsorção é dita como favorável quando o valor de n ocorre entre 1 e 10 ($1/n < 1$), $1/n=1$ indica uma adsorção linear, e quando $1/n > 1$, significa que o adsorvente tem maior afinidade pelo solvente, não ocorrendo o processo de adsorção (REIS, 2013).

A capacidade de monocamada da $q_{m\acute{a}x}$ pode ser estimada (quer diretamente a partir da isoterma real ou indiretamente, através da aplicação da equação de Langmuir).

Outro modelo de isoterma utilizado foi o de BET, desenvolvido por Brunauer, Emmet e Teller (1936), sendo um modelo simples de isoterma que leva em consideração a adsorção em multicamadas, permitindo calcular a capacidade da monocamada e a área superficial do material (MEZZARI, 2002).

A isoterma BET é expressa pela Equação 5:

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} k_B C_e}{(C_s - C_e) \left[1 + (k_B - 1) \frac{C_e}{C_s} \right]} \quad (\text{Equação 5})$$

Em que q_e e $q_{m\acute{a}x}$ têm o mesmo significado que a de Langmuir, k_B está relacionado com a saturação em todas as camadas, C_e é a concentração de equilíbrio no fluido e C_s é a concentração do soluto na saturação de todas as camadas.

O modelo desenvolvido por Temkin leva em consideração interações adsorvente-adsorvato e a distribuição uniforme de energias de ligação (FOO; HAMEED, 2010, citado por NASCIMENTO, 2014). Baseia-se no fato do calor de adsorção ou termo de afinidade do íon pela superfície adsorvente decrescer, linearmente, com o aumento do recobrimento da superfície adsortiva (BORGES, 2011). A Equação 6 é utilizada para a aplicação do modelo, e sua forma linearizada é descrita pela Equação 6.1, sendo k_t a constante de equilíbrio de ligação ($L \cdot mg^{-1}$), e B_t a constante relacionada ao calor de sorção.

$$q_e = B_t \ln(k_t C_e) \quad (\text{Equação 6})$$

$$q_e = k_t \ln C_e + B_t \quad (\text{Equação 6.1})$$

3.4 MODELOS CINÉTICOS

Os modelos cinéticos lineares são utilizados para examinar os processos de adsorção, tais como reação química, controle de difusão e transferência de massa, porém os modelos empregados com maior frequência são os de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem (ROCHA *et al.*, 2012, citado por NASCIMENTO *et al.*, 2014).

3.4.1 Modelo de pseudo-primeira ordem

A equação de Lagergren (Equação 7) foi uma das primeiras estabelecidas para sistemas de adsorção sólido/líquido, ficando conhecida como equação cinética de pseudo-primeira ordem.

$$dq_t/dt = k_1(q_e - q_t) \quad (\text{Equação 7})$$

Em que k_1 representa a constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1}); q_e e q_t são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg.g^{-1}).

A forma linearizada da Equação 7 permite determinar o valor de k_1 de acordo com o gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ versus t (Equação 7.1).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{Equação 7.1})$$

3.4.2 Modelo de pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem também se baseia na capacidade de adsorção da fase sólida descrito pela Equação 8, (HO; MCKAY, 1999):

$$dq_t/dt = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{Equação 8})$$

Em que k_2 é a constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

Linearizando a equação 8, tem-se a equação 8.1:

$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e \quad (\text{Equação 8.1})$$

A curva apresentada pelo gráfico (t/q_t) versus t fornece os valores de q_e e k_2 através do intercepto $(1/k_2 \cdot q_e^2)$ e da inclinação $(1/q_e)$ da curva.

4 METODOLOGIA

Neste trabalho foram sintetizadas partículas do tipo *core-shell*. A nomenclatura utiliza a forma geral $M@N$, em que M é a espécie que constitui o núcleo (*core*) da partícula e N é a espécie que forma a casca (*shell*). No caso da partícula a ser sintetizada, o óxido de ferro será o núcleo que será recoberto com hidróxido duplo lamelar de lítio e alumínio, $Fe_3O_4@HDL-Li/Al$.

Através de algumas modificações nos métodos descritos (SHAO *et al.*, 2012; SONG *et al.*, 2013; YUAN *et al.*, 2010; WANG *et al.*, 2010; ZHAO *et al.*, 2008) é possível descrever método utilizado.

4.1 SÍNTESE DAS PARTÍCULAS DE Fe_3O_4

A síntese do Fe_3O_4 foi realizada da seguinte maneira (WANG *et al.*, 2010; ZHAO *et al.*, 2008): adicionou-se 6,4 g de $FeCl_3$ anidro em um balão de reação contendo 25 mL de solução aquosa de HCl 1,0 M e 50 mL de água ultrapura fervida. O sólido foi submetido ao banho ultrassônico por 5 minutos até sua completa dissolução. Em seguida, preparou-se uma solução adicionando 4,0 g de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ em 25 mL de água ultrapura fervida que foi adicionada ao balão de reação sob fluxo de N_2 . Agitou-se até total dissolução. Com auxílio de uma seringa, foram transferidos, gota a gota, 250 mL de solução de NaOH 1,5 M à solução contendo os íons ferro na proporção $Fe^{3+}:Fe^{2+}$ 2:1 (mol) mantendo sob atmosfera de N_2 . Manteve-se a mistura de reação sob vigorosa agitação magnética e temperatura ambiente por 40 minutos. Com auxílio do magneto foi possível precipitar o sólido preto e magnético formado, sendo lavado exaustivamente com água ultrapura até pH neutro. Após a lavagem, o material permaneceu suspenso em aproximadamente 100 mL água ultrapura novamente, sob atmosfera de nitrogênio, e então determinou-se, gravimetricamente, a densidade média da suspensão.

4.1.1 Recobrimento da partícula de Fe_3O_4 com HDL-Li/Al

Para a síntese do Fe_3O_4 recobertas com HDL-Li/Al, a reação para a formação do HDL foi realizada sobre a suspensão de óxido de ferro previamente preparada. Em um béquer de polipropileno adicionou-se 6,51 mL da suspensão de Fe_3O_4 (0,217 g de Fe_3O_4) e, em seguida, uma solução de 0,7542 g de $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ dissolvida em 6,0 mL de água ultrapura. A mistura foi agitada vigorosamente por 5 minutos e, em seguida, foi adicionado 1,0 g de alumínio metálico em pequenas porções devido à grande liberação de gás hidrogênio. Durante a adição do alumínio metálico, manteve-se o béquer em banho de gelo. Após a adição de todo o alumínio metálico, a reação permaneceu sob agitação magnética por 15 minutos e na sequência o produto da reação foi submetido ao envelhecimento por 5 dias, para a formação de um sólido. Lavou-se o sólido obtido com água ultrapura e após seco na estufa sob vácuo a 70°C (AY *et al.*, 2013; NAKAGAKI *et al.*, 2005).

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO SÓLIDO OBTIDO

Após a síntese, o produto foi caracterizado através difratometria de raios X (DRX), infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), e determinação de ponto de carga zero (P_{Cz}).

4.2.1 Análise por difratometria de raios X (DRX)

A técnica de difração de raios-X é a mais indicada na determinação das fases cristalinas presentes em materiais sólidos cristalinos. Essas análises foram realizadas na Universidade Estadual de Maringá, UEM, pelo Professor Murilo Pereira Moisés,

utilizando um equipamento Shimadzu XRD-67000 operando a 30 kV e 40 mA, com radiação de cobre $\lambda=0.15418$ nm e os dados coletados de 3 a 80 ° a uma taxa de 2°/min. Essas análises foram realizadas na Universidade Estadual de Maringá, UEM.

4.2.2 Análise de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As análises foram realizadas na UTFPR de Medianeira, com a utilização do Equipamento Pelkin Elmer, modelo Frontier, obtendo a amostra na forma de pastilhas de KBr.

4.2.3 Ponto de Carga Zero (P_{cz})

O Ponto de Carga Zero (P_{cz}) é uma caracterização extremamente importante para materiais adsorventes.

A caracterização realizada através da determinação do ponto de carga zero (P_{cz}) consistiu em adicionar 30 mg do adsorvente em 10 mL de solução aquosa de NaCl 0,1 mol.L⁻¹, sob diferentes condições de pH inicial (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12), ajustados com soluções de HCl ou NaOH 0,1 mol.L⁻¹. Após 24 h sob agitação de 180 rpm, a 30 °C, na Incubadora tipo *Shaker* modelo 221 da Solab, as soluções foram filtradas e o pH final da solução medido, todas as medições de pH foram realizadas com o pHmetro da marca Gehaka, modelo PG 2000. As análises foram realizadas também na UTFPR de Medianeira.

4.3 ANÁLISE DOS CONTAMINANTES

4.3.1 Teste de adsorção de contaminantes em batelada

Para todos os testes de adsorção em batelada, a massa requerida de adsorvente foi pesada em um frasco de polipropileno. Em seguida, foi adicionada uma determinada quantidade de solução aquosa contendo concentração conhecida do contaminante. Após submeter o meio a uma agitação durante o tempo de contato necessário em temperatura constante, utilizou-se um magneto para atrair o material sólido e o sobrenadante foi transferido para um segundo recipiente com uma seringa e filtro de nylon de 0,45 μm , onde recebeu o tratamento adequado para ser analisado. Foram avaliadas diversas análises com variação de concentração inicial, temperatura, pH, massa e tempo. Todos os testes foram realizados em duplicata ou triplicata.

Após o contato entre o sólido adsorvente e a solução contendo o contaminante, a eficiência da adsorção foi expressa através da concentração de equilíbrio do contaminante na fase sólida (q_e), que é dado em mg.g^{-1} (massa do contaminante adsorvido por massa de partícula), calculada através da Equação 10 (NASCIMENTO; 2014):

$$q_e = \frac{V(C_i - C_e)}{m_{\text{adsorvente}}} \quad (\text{Equação 10})$$

Em que V corresponde ao volume de solução (L);

C_i é a concentração inicial do contaminante na solução (mg.L^{-1});

C_e é a concentração de contaminante no equilíbrio (mg.L^{-1}) e

$m_{\text{adsorvente}}$ é a massa de adsorvente utilizado (g).

4.3.2 Procedimento para determinação de íons fluoreto (F⁻)

O método utilizado para a determinação da concentração de íons fluoreto ocorreu através da modificação do reagente SPADNS (vermelho) para um complexo incolor (SANEPAR), onde uma alíquota de 2 mL da amostra foi transferida para um balão volumétrico de 10 mL e adicionou-se 2 mL de reagente SPADNS e o volume completado com água ultrapura. Após 10 minutos, mediu-se da absorvância no espectrofotômetro com caminho ótico de 1 cm em $\lambda = 570$ nm. A curva de calibração foi elaborada seguindo a mesma metodologia, utilizando, porém, soluções de fluoreto de concentrações conhecidas, de 0 a 1,4 ppm. Teste realizado em triplicata.

O método SPADNS (2-parasulfofenilazo- 1,8 dihidróxi 3,6-naftaleno dissulfonato de sódio), baseia-se na reação entre o fluoreto e o corante zircônio em que dissocia-se uma porção do corante em um complexo aniônico sem cor (ZrF_6^{2-}), sendo que a quantidade de fluoreto é inversamente proporcional à cor produzida (MOTTER *et al.* 2011).

O complexo avermelhado é formado devido à interação entre o SPADNS e o zircônio (Figura 4) e esse, ao interagir com o fluoreto irá produzir um novo complexo incolor (Figura 5), (MAJUMDER *et al.* 2015).

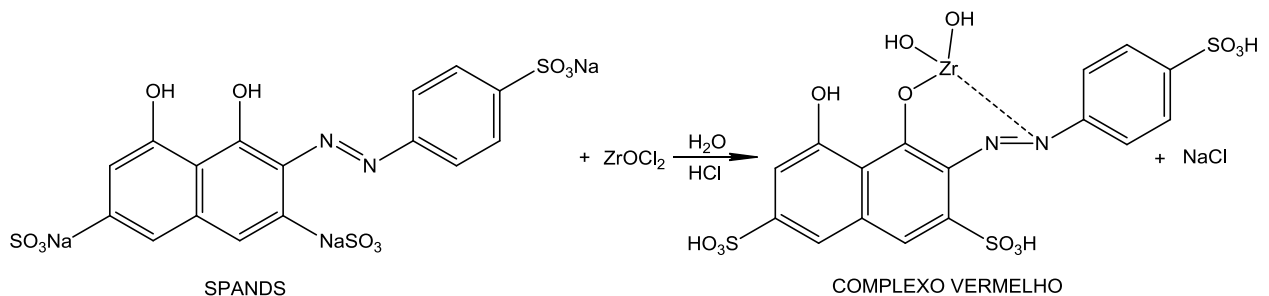


Figura 4 - Reação entre SPADNS e zircônio formando o complexo de coloração vermelha
 Fonte: MAJUMDER, *et al.* (2015).

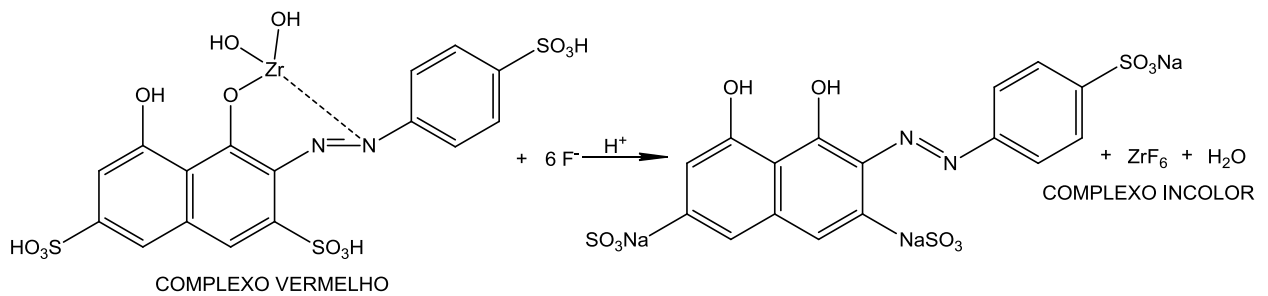


Figura 5 - Adsorção de fluoreto produzindo corante incolor

Fonte: MAJUMDER, *et al.* (2015).

4.4 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E ESTUDO CINÉTICO

Os dados da isoterma de equilíbrio de adsorção foram analisados utilizando os modelos de Langmuir, Freundlich, BET e Temkin. As expressões matemáticas dos modelos utilizados para os ajustes são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1- Equações dos modelos de adsorção de Lagmuir, Freundlich, BET e Temkin

Modelo	Equação
Langmuir	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_L q_{m\acute{a}x}} + \left(\frac{1}{k_L}\right) C_e$
Freundlich	$\log q_e = \log k_F + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e$
BET	$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} k_B C_e}{(C_s - C_e) \left[1 + (k_B - 1) \frac{C_e}{C_s}\right]}$
Temkin	$q_e = B_t \ln(k_T C_e)$

Também foi realizado o estudo cinético a fim de avaliar o comportamento da adsorção através dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem

através das equações demonstradas na Tabela 2. O melhor modelo para ajuste dos dados experimentais é o que apresenta o valor mais próximo de um de R^2 .

Tabela 2 - Equações e gráficos lineares dos modelos cinéticos

Modelo	Equação	Gráfico
Pseudo-primeira ordem	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	$\ln(q_e - q_t)$ versus t
Pseudo-segunda ordem	$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e$	(t/q_t) versus t

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL (Fe_3O_4 @HDL-Li/Al)

5.1.1 Análise por difratometria de raios X

De acordo com a Figura 6 verificou-se que o material possui uma estrutura cristalina de acordo com a intensidade e largura dos picos, conforme esperado para o HDL-Li/Al (RAMÍREZ-LLAMAS *et al.* 2015; ZHANG *et al.* 2012), e mesmo após magnetização, o HDL não perdeu o aspecto cristalográfico esperado, pois pode-se identificar picos semelhantes aos das Figuras 6(a) e 6(b), por exemplo, a presença do Fe_3O_4 , com picos característicos entre 30 e 60°.

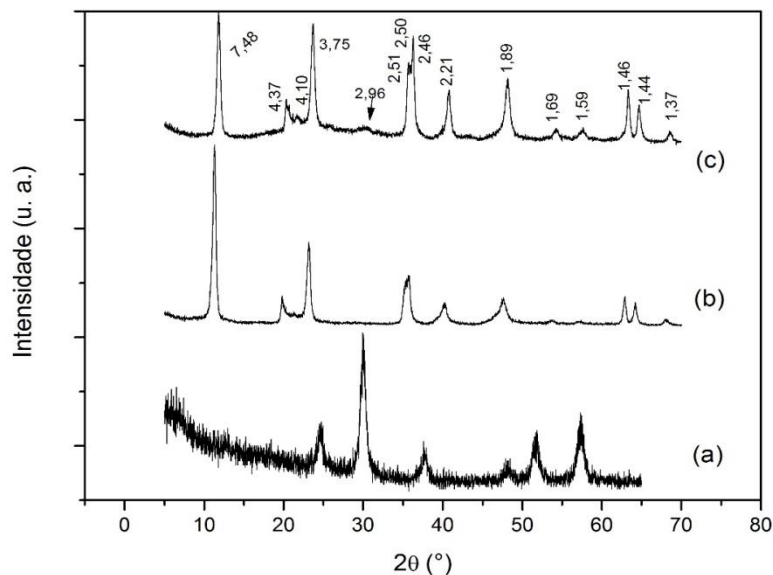


Figura 6 - Análise DRX de (a) Fe_3O_4 , (b) HDL-Li/Al e (c) Fe_3O_4 @HDL-Li/Al

A análise de DRX do produto sintetizado gerou um padrão de difração bem coerente com os picos de difração do padrão desse tipo de HDL ($\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) (Zhang, 2012).

5.1.2 Análise por FTIR

O sólido obtido da síntese do HDL-Li/Al seco à temperatura ambiente e o tratado a 400°C foram caracterizados por FTIR (Figura 7).

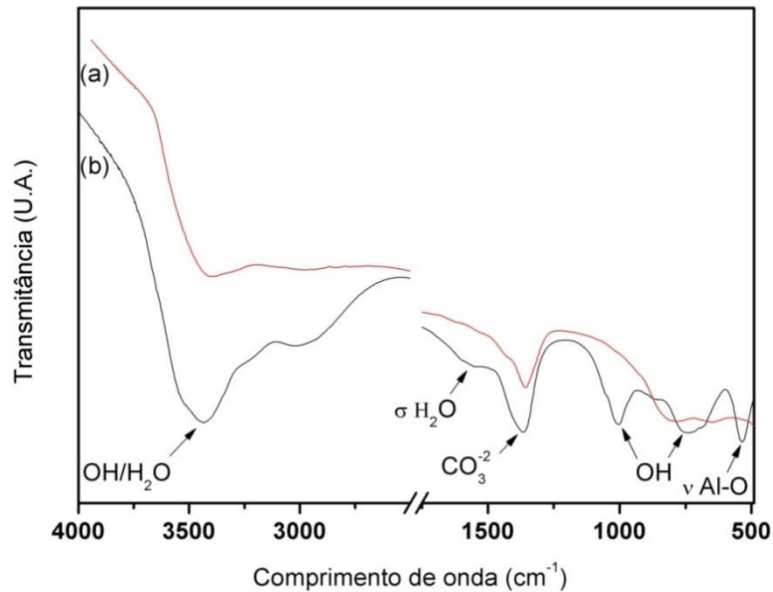


Figura 7 - Análise de FTIR de (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{HDL-Li/Al}$ tratado a 400°C, (b) $\text{F}_3\text{O}_4@\text{HDL-Li/Al}$

Observa-se, na Figura 7, bandas atribuídas aos modos vibracionais dos grupos O-H e de água adsorvida na faixa de 3200 a 3600 cm^{-1} , assim como a banda na região de 1645 cm^{-1} que também pode ser atribuída ao modo vibracional de deformação angular de moléculas de água intercaladas (SAKANE *et al.* 2011). Outros modos vibracionais dos grupos O-H aparecem em 995 e 746 cm^{-1} . O íon carbonato (CO_3^{2-}) intercalado apresenta uma banda na região de 1376 cm^{-1} , o que é esperado, pois a síntese do HDL não foi realizada na ausência de CO_2 (LIMA *et al.* 2004). A banda na região de 547 cm^{-1} atribui-se à deformação angular do grupo O-Al-O das camadas do HDL.

É possível notar que no material tratado a 400 °C as bandas vibracionais referentes à presença de água ou O-H diminuem ou tornam-se praticamente inexistentes.

5.1.3 Análise do P_{cz}

A caracterização realizada através do P_{cz} permitiu identificar a faixa na qual o pH final se mantém constante, independentemente do pH inicial, Figura 8.

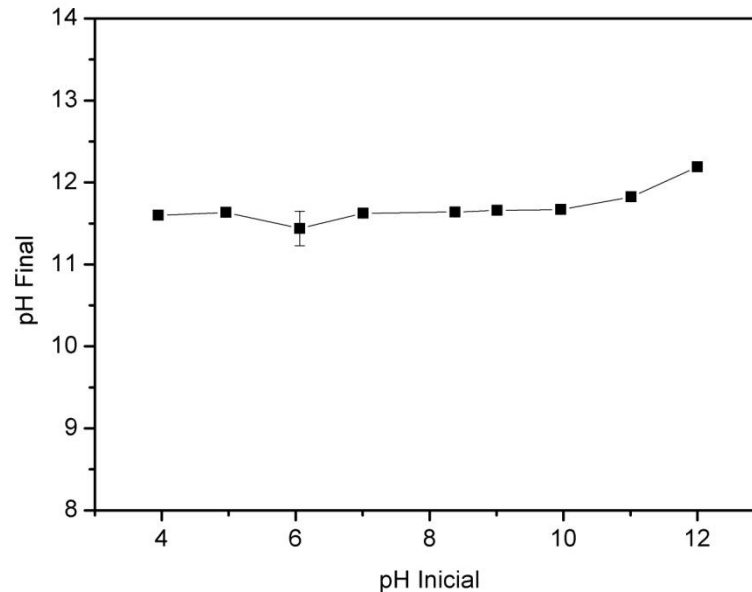


Figura 8 - pH final da solução em função do pH inicial da solução

Os processos de adsorção são fortemente dependentes do pH, que afeta a carga superficial do adsorvente, bem como o grau de ionização e as espécies do adsorvato (ELLIOTT; HUANG, 1981 *citado por* SILVA *et al.*, 2010). Esse fato justifica a investigação da eficiência da adsorção do fluoreto numa ampla faixa de pH, bem como a determinação do ponto de carga zero do adsorvente.

O ponto de carga zero é um parâmetro que indica o valor de pH no qual um determinado sólido apresenta carga igual a zero em sua superfície. Esse parâmetro é importante porque permite prever a carga na superfície do adsorvente em função do pH.

Assim, o gráfico da variação de pH ($pH_{final} - pH_{inicial}$) em função do $pH_{inicial}$ foi construído, Figura 9, e o valor do P_{cz} estimado a partir desse gráfico.

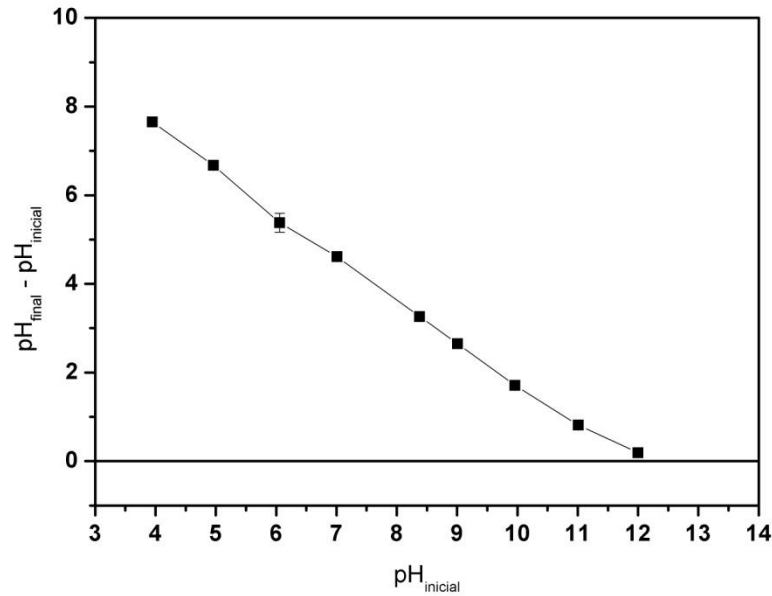


Figura 9 - Variação entre os pHs final e inicial da solução em função do pH inicial

De acordo com a Figura 9, o P_{CZ} do $Fe_3O_4@HDL-Li/Al$ não ocorreu dentro da faixa de pH analisada, o que indica que abaixo do pH 12 o sólido apresenta uma carga superficial positiva favorecendo a adsorção de ânions, assim o fluoreto é adsorvido pelo sólido em diferentes condições de pH. Testes realizados com material adsorvente como HDL-Mg/Al, ou mesmo o HDL-Li/Al sem tratamento térmico apresentaram um P_{CZ} em um pH intermediário, entre 6 e 8.

Deve-se ressaltar que é ideal trabalhar em uma escala de pH neutra, pois sabe-se que em pH muito ácidos (2 e 3) ocorre a degradação do adsorvente capaz de neutralizar o H^+ , mantendo o pH final maior que o pH inicial. Em pHs mais elevados a curva continua na região positiva por causa da desprotonação dos grupos hidroxila protonados da superfície.

Essa caracterização indica o valor de pH no qual um sólido apresenta carga eletricamente nula em sua superfície, ou seja, o número de cargas positivas é igual ao número de cargas negativas. Quando o pH da solução é menor do que o P_{CZ} do material sólido a superfície desse ficará carregada positivamente, enquanto que se o pH da solução for maior do que o P_{CZ} do material sólido a superfície deste ficará carregada negativamente, dessa forma é possível avaliar porque dependendo do pH da

solução, a adsorção ocorre de maneira mais eficiente que em outro (DEOLIN *et al.* 2013).

5.2 PROCEDIMENTOS PARA DETERMINAÇÃO DOS ÍONS FLUORETO (F⁻)

De acordo com o método de modificação do reagente de SPADNS para determinação da concentração de fluoreto, descrito na metodologia anterior, foi elaborada a curva de calibração, Figura 10, posteriormente foi determinada a equação da reta, utilizada durante todas as análises realizadas na pesquisa. É possível observar a linearidade apresentada na faixa de concentração analisada. A análise quantitativa foi realizada pelo método da padronização externa, utilizando-se 8 níveis de calibração na faixa de concentração de 0 a 1,4 mg.L⁻¹, como a solução inicial continha 5 mg.L⁻¹ de F⁻, para o preparo das amostras para leitura foi necessário realizar as devidas diluições. Cada ponto da curva analítica é a média de pelo menos três medidas, sendo o valor da regressão linear $R^2=0,97344$.

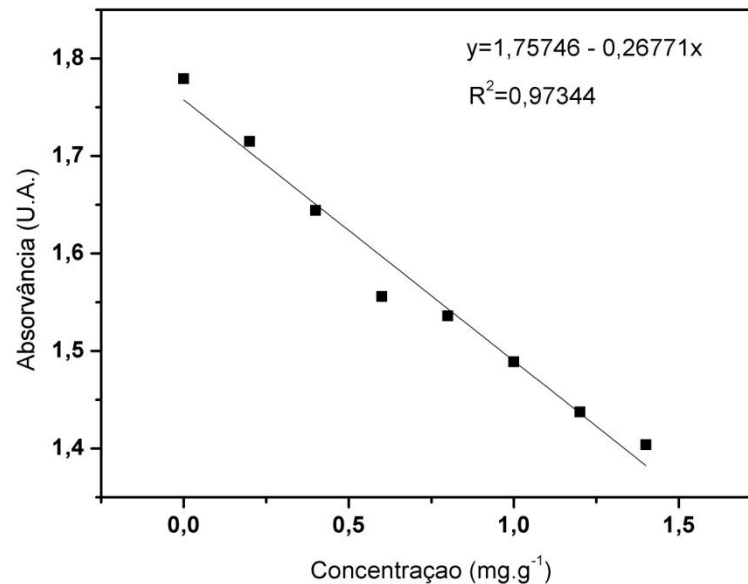


Figura 10 - Curva de calibração para determinação da concentração de íons fluoreto (F⁻)

De acordo com Hem (1985) os fluoretos frequentemente são encontrados em pequenas concentrações na água, normalmente em concentrações entre 0,1 a 1,5 mg.L⁻¹ nas águas naturais, incluindo-se as águas subterrâneas, podendo chegar até 10 mg.L⁻¹ e, raramente a 50 mg.L⁻¹ em águas muito sódicas com pouco cálcio, com isso a faixa empregada para a curva de calibração está de acordo.

5.3 ADSORÇÃO DO ÍON FLUORETO (F⁻) NO SÓLIDO Fe₃O₄@HDL-Li/Al

A capacidade de adsorção do Fe₃O₄@HDL-Li/Al foi avaliada de acordo com variações de massa, tempo, temperatura, concentração e pH.

Testes previamente realizados mostraram que a utilização do HDL-Li/Al calcinado favorece o processo de adsorção, conforme afirmado por Ramírez-Llamas; *et al.*, 2014, em experimentos que mostram um significativo aumento na porcentagem de adsorção de fluoreto utilizando o mesmo adsorvente. Todos os experimentos foram realizados em duplicata ou triplicata.

Através do experimento de batelada, foram pesadas diferentes massas de adsorvente e submetidas ao contato com 5 mL de solução de F⁻ 5 mg.L⁻¹, conduzido por 60 minutos sob agitação de 180 rpm e 30 °C, resultados mostram que foi possível adsorver 0,016 mg de fluoreto em 35 mg do sólido, o que corresponde a 0,46 mg.g⁻¹.

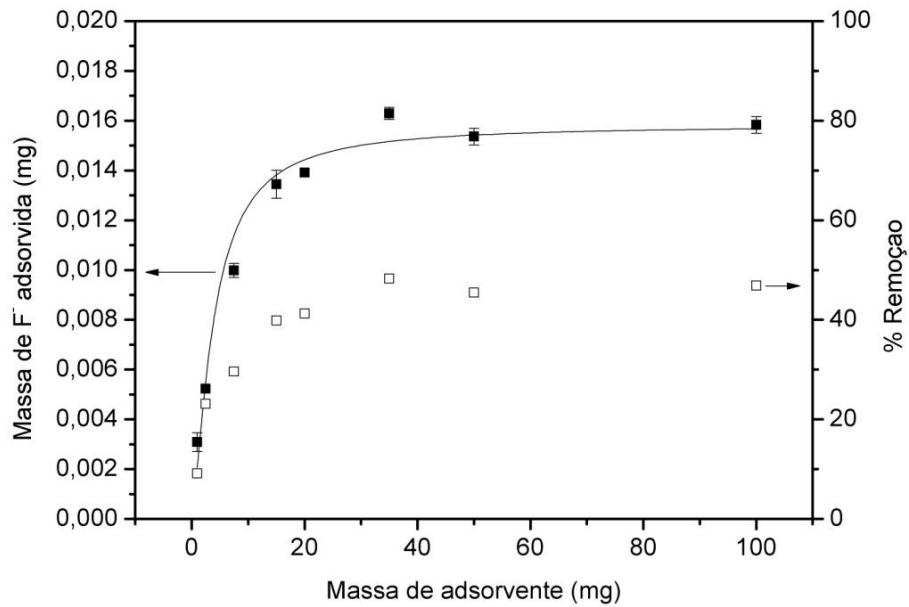


Figura 11 - Variação de massa do sólido adsorvente. Massa de F⁻ adsorvida (à esquerda) e porcentagem de remoção em função da massa de adsorvente (à direita)

Foi avaliada a influência da quantidade de sólido na capacidade de adsorção do íon fluoreto. Analisando os resultados da Figura 11, verifica-se que a quantidade de partícula utilizada influencia a adsorção de fluoreto até a massa de 35 mg de adsorvente.

A influência do tempo de contato entre 35 mg de partículas e a solução de F⁻, 5 mg.L⁻¹, também foi avaliada e o resultado está na Figura 12.

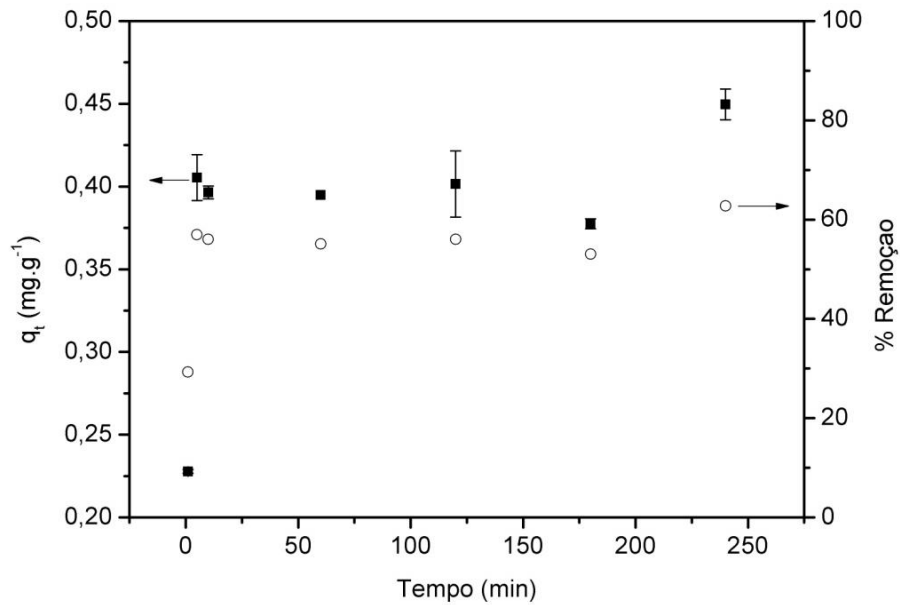


Figura 12 - Cinética de adsorção. Massa de F^- adsorvida por massa de adsorvente utilizada em diferentes tempos de contato (à esquerda) e porcentagem de remoção em função do tempo de contato (à direita)

A Tabela 3 mostra a massa de fluoreto adsorvida com as variações do tempo de contato.

Tabela 3 - Massa de F^- adsorvida por massa de adsorvente utilizada em diferentes tempos de contato

Tempo (min)	q_t (mg.g ⁻¹)
1	0,227
5	0,405
10	0,396
60	0,394
120	0,401
180	0,377
240	0,449

Como pode ser observado, o aumento do tempo de contato entre a solução contaminada e a partícula não influencia a adsorção de íons F^- , para tempos superiores a 5 minutos.

Observa-se que com 1 minuto de contato, foram adsorvidos $0,22 \text{ mg.g}^{-1}$ de fluoreto, mantendo-se constante em tempos de contato a partir de 5 minutos, chegando a adsorver $0,449 \text{ mg.g}^{-1}$ com 240 minutos. Esse resultado é extremamente importante já que é fundamental no processo ocorram de forma rápida em estações de tratamento de água.

O estudo cinético realizado mostrou que o modelo de pseudosegunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados de adsorção obtidos, já que apresentou um coeficiente de correlação mais próximo de 1. A aplicação dos modelos cinéticos nas suas formas lineares pode ser visualizada por meio das Figuras 13 e 14.

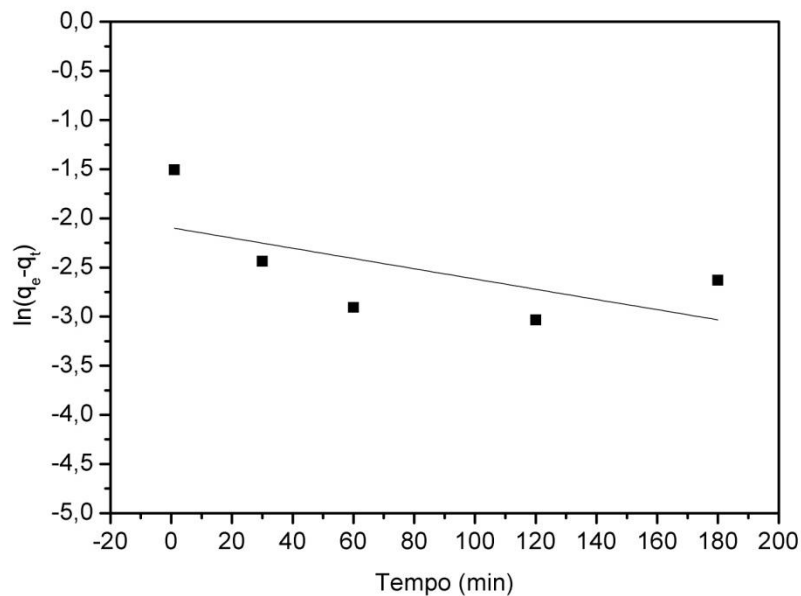


Figura 13 - Aplicação da equação linear do modelo de pseudo-primeira ordem

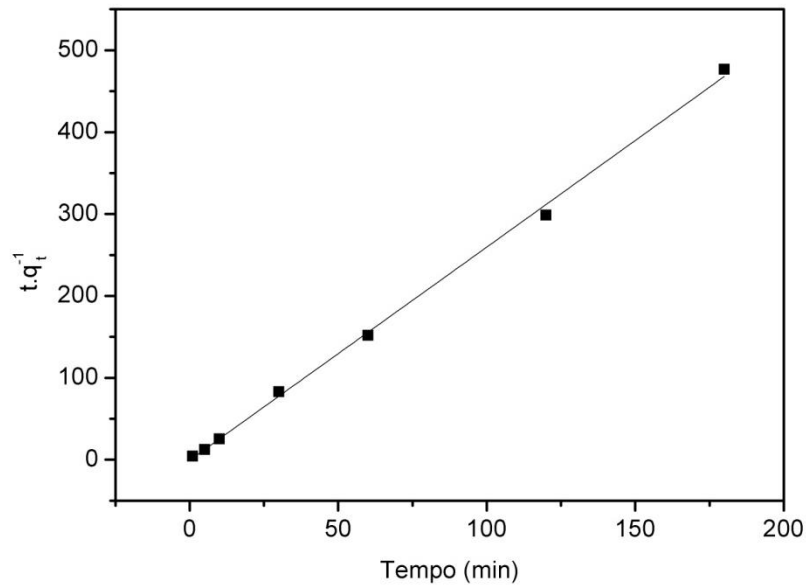


Figura 14 - Aplicação da equação linear do modelo de pseudo-segunda ordem

A avaliação quantitativa dos modelos foi realizada pela comparação dos coeficientes de correlação linear (R^2). O valor de R^2 para o modelo de pseudo-segunda ordem foi maior o R^2 de pseudo-primeira ordem, confirmando que o processo de adsorção se ajusta melhor ao mecanismo de pseudosegunda ordem (Tabela 4).

Tabela 4 - Parâmetros cinéticos obtidos para a remoção de F^- sobre o $Fe_3O_4@HDL-Li/Al$

Pseudo-primeira Ordem			
k_1 (min^{-1})	q_t ($mg \cdot g^{-1}$)	q_e ($mg \cdot g^{-1}$)	R^2
0,0052	0,1268	0,4495	0,1813
Pseudo-segunda Ordem			
k_2 ($g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$)	q_t ($mg \cdot g^{-1}$)	q_e ($mg \cdot g^{-1}$)	R^2
10,7368	0,3841	0,4495	0,9981

Sabe-se que quanto maior o valor de k (constante de velocidade), mais rápida é a cinética de adsorção. Estudos cinéticos de adsorção de F^- realizados com carvão ativado, mostraram que os valores de k variam de 0,06 a $1,0 \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, levando

horas para que seja atingido o equilíbrio (MARIM, *et al.*, 2015. SILVEIRA, *et al.* 2014) , ou então utilizando uma massa elevada de HDL-Li/Al em contato com soluções de alta concentração de F^- , sendo o equilíbrio atingido após 10 min de contato (ZHANG, *et al.* 2014). Sendo assim, podemos afirmar que a cinética de adsorção para o F^- utilizando o material sintetizado neste trabalho é muito alta se comparada a outros trabalhos até então divulgados, atingindo o equilíbrio após 5 minutos de contato e um k_2 de $10,74 \text{ g.mg}^{-1}\text{min}^{-1}$.

Na Figura 15 observamos que na faixa de temperatura analisada, de 15 a 60 °C não há interferência na adsorção do fluoreto utilizando 35 mg de adsorvente e solução de F^- 5 mg.L^{-1} . Dessa forma, assume-se que o processo de adsorção nesse sólido é dependente do fenômeno de transferência de massa do contaminante pelos poros do adsorvente.

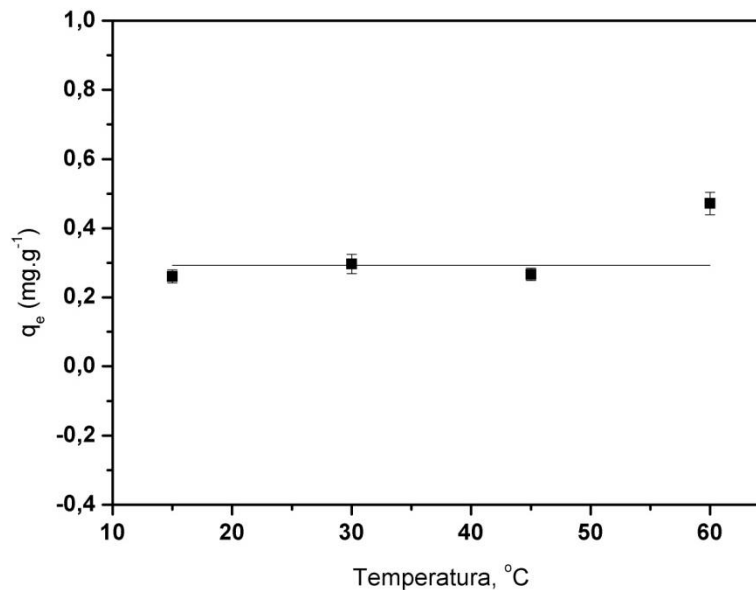


Figura 15 - Influência da temperatura na adsorção de F^-

De acordo com a Figura 16, verificou-se que a variação do pH da solução de F^- não influenciou o processo de adsorção, o que corrobora os o resultado da determinação do ponto de carga zero, P_{CZ} , o qual indica que abaixo de pH 12 a superfície apresenta carga positiva, favorecendo a adsorção de ânions. O experimento também foi conduzido utilizando massa adsorvente de 35 mg, 5 mL de solução de F^- , 5 mg.L^{-1} , sob agitação e temperatura controlada, 180 rpm e 30 °C.

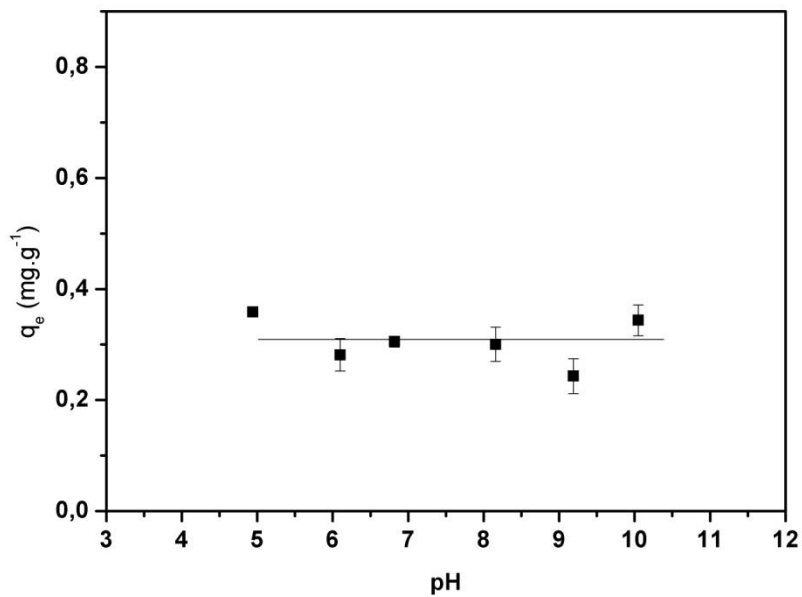


Figura 16 - Influência do pH na adsorção de F⁻

Quanto à variação da quantidade de F⁻ adsorvido nos testes em batelada, Figura 17, nota-se que a adsorção aumenta com o aumento da concentração, porém ocorre uma variação nas concentrações acima de 50 mg.L⁻¹, provavelmente devido a erros ocorridos durante as diluições das soluções para leitura de acordo com o método utilizado.

De acordo com Santiago e Silvério (2014) fluoretos frequentemente são encontrados em pequenas concentrações nas águas subterrâneas. Concentrações acima de 10 mg.L⁻¹ ocorrerão somente em casos de desastres ambientais e/ou industriais.

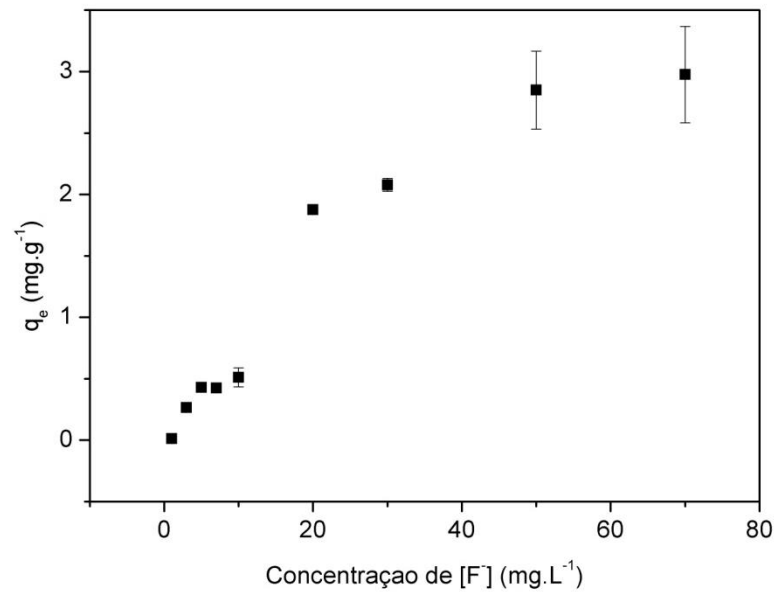


Figura 17- Adsorção de F⁻ com variação da concentração inicial da solução contaminada

5.4 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A Figura 18 mostra o perfil da isoterma construída a partir dos dados experimentais, com $q_{\text{máx}}$ de aproximadamente $1,71 \text{ mg.g}^{-1}$, e apresenta um perfil de isoterma favorável de acordo com Nascimento (2014).

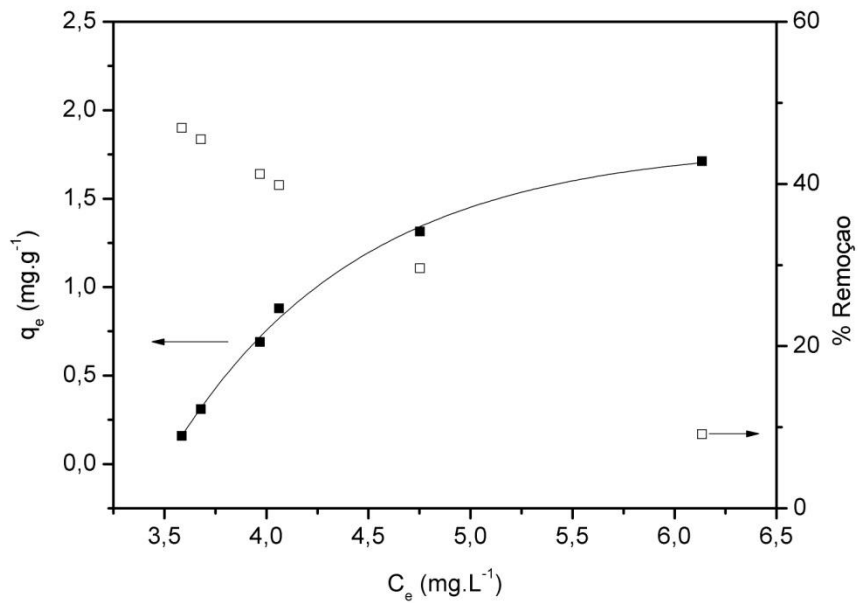


Figura 18 - Isoterma experimental

Foram aplicados os modelos matemáticos de isotermas de adsorção (Langmuir, Freundlich, BET e Temkin) através das suas equações e os melhores ajustes são mostrados nas figuras 19, 20, 21 e 22.

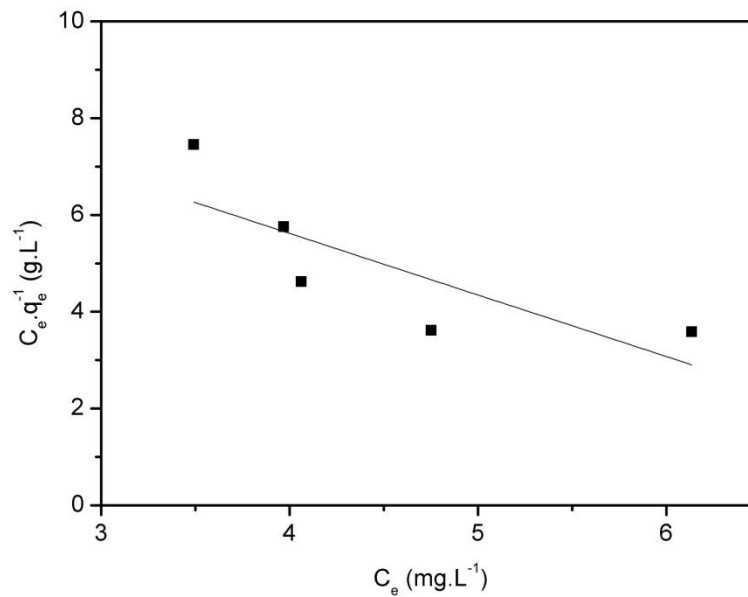


Figura 19 - Equação linearizada do modelo de Langmuir

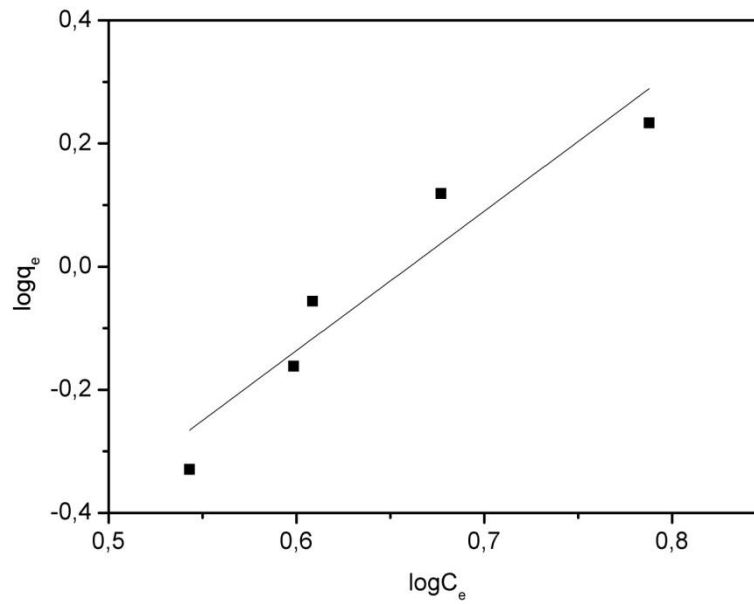


Figura 20 - Equação linearizada do modelo de Freundlich

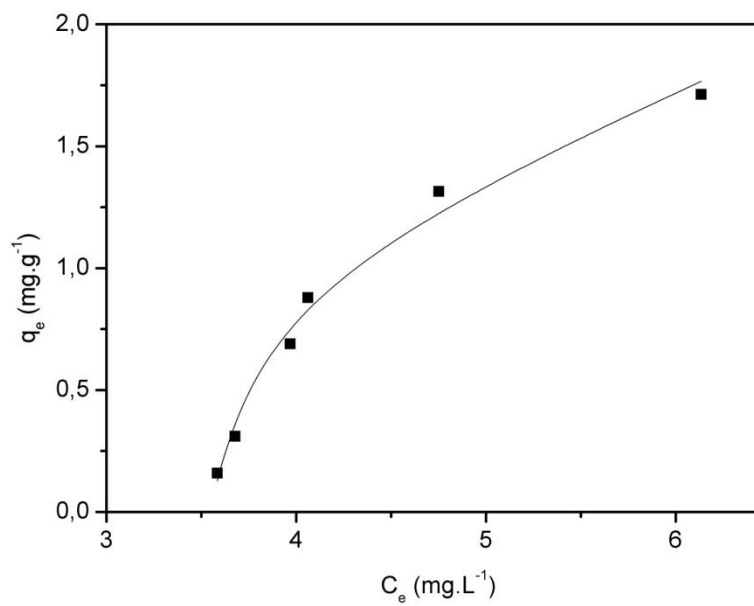


Figura 21 - Isotherma obtida da equação do modelo de BET

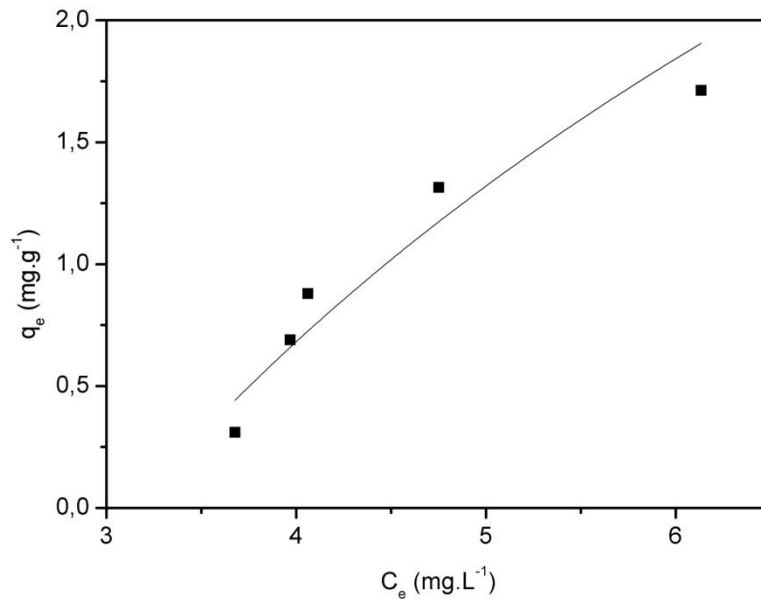


Figura 22 - Isoterma obtida da equação do modelo de Temkin

A Tabela 5 mostra os parâmetros obtidos através dos ajustes dos gráficos.

Tabela 5 - Parâmetros obtidos pela aplicação dos modelos de isoterma utilizados

Modelo	Parâmetros	Valores
Langmuir	R^2	0,5219
	$q_{m\acute{a}x.}$	0,0933
	k_L	0,1188
Freundlich	R^2	0,8800
	$q_{m\acute{a}x.}$	1,9454
	k_F	0,0128
	n	0,3627
BET	R^2	0,9802
	$q_{m\acute{a}x.}$	13,6926
	k_B	0,0831
	C_s	3,2535
Temkin	R^2	0,9335
	$q_{m\acute{a}x.}$	1,9057
	B_T	2,8640
	k_T	0,3171

R^2 : coeficiente de correlação; $q_{m\acute{a}x.}$: capacidade máxima de adsorção (mg.g⁻¹); k_L : constante de interação adsorvato/adsorvente (L.mg⁻¹); k_F : constante de capacidade de adsorção de Freundlich (mg^{1-(1/n)}.g⁻¹.L^{1/n}); n : constante relacionada a heterogeneidade da superfície; k_B : está relacionando com a saturação em todas as camadas; C_s : concentração de soluto na saturação de todas as camadas (mg.L⁻¹); B_T : constante de Temkin em relação ao calor de adsorção; k_T : constante da isoterma de Temkin (L.mg⁻¹).

É possível observar que os modelos melhor ajustados foram o de Freundlich, BET e Temkin, com R^2 0,88, 0,9802 e 0,9335 respectivamente, o parâmetro obtido $q_{máx}$ 1,9454, 13,6926 e 1,9057 mg.g^{-1} para o modelo de Freundlich, BET e Temkin são superiores ao valor observado experimentalmente, 1,71 mg.g^{-1} , observa-se na Figura 21 que o perfil obtido permanece crescente, não atingindo a saturação, a medida em que aumenta-se C_e , por isso o valor para $q_{máx}$ foi tão discrepante.

Outros estudos sobre adsorção de F^- , demonstraram que o melhor ajuste é realizado através do modelo de Langmuir e Freundlich, porém trata-se de materiais adsorventes de naturezas diferentes das partículas utilizadas neste trabalho, a grande maioria com adsorventes de carvão ativado (MARIM *et al.*, 2015. SILVIEIRA *et al.*, 2014).

Os valores para a constante k_F representam a capacidade de adsorção do material, nota-se que os valores foram muito baixos, indicando a baixa capacidade de adsorção do sólido, se comparado a outros estudos que utilizaram apenas o HDL-Li/Al, obtendo valor de k entre 5 e 8 $\text{mg}^{1-(1/n)}.\text{g}^{-1}.\text{L}^{1/n}$, utilizando uma massa de adsorvente de 100 mg em contato com 50 mL da solução contaminada em altas concentrações (ZHANG *et al.* 2012). Vale ressaltar que neste trabalho foi utilizada uma massa menor com um material adsorvente contendo magnetita, que embora ofereça magnetismo ao material, não possui caráter adsorvente. Além disso, no estudo de Zhang (2012), a faixa de concentração de fluoreto utilizada é maior, não sendo adequada para o tratamento de águas de abastecimento, uma vez que dificilmente são encontradas em águas concentrações de F^- acima de 10 ppm, como já mencionado neste trabalho.

O valor de n , obtido pela isoterma de Freundlich, também fornece algumas informações sobre o processo de adsorção ocorrido, pois se sabe que, de acordo com Reis (2013) e Nascimento (2014), uma adsorção é dita como favorável quando o valor de n ocorre entre 1 e 10 ($1/n < 1$), $1/n=1$ indica uma adsorção linear, e quando $1/n > 1$, significa que o adsorvente tem maior afinidade pelo solvente.

Como observado na Tabela 4, o valor de n encontrado é 0,3627, mas ainda de acordo com Nascimento (2014), a equação de Freundlich não é reduzida à expressão de adsorção linear quando se tem uma concentração muito baixa, por esse motivo é

que podemos observar nos trabalho de Zhang (2012), valor de n entre 2 e 4, em que foram utilizadas soluções com concentrações de F^- de 20 a 60 $mg.L^{-1}$.

6 CONCLUSÃO

Em virtude da grande demanda de água para abastecimento, há uma grande necessidade de avaliar sua potabilidade para distribuição e controle ambiental. Com isso, o desenvolvimento de novas tecnologias e metodologias que sejam aplicáveis e de baixo custo para utilização em estações de tratamento e abastecimento de água vem aumentando significativamente.

O fluoreto (F^-), contaminante de estudo deste trabalho, apesar de ser utilizado para tratamento dentário, pode levar a fluorose dentária, e em casos mais graves a fluorose óssea. De acordo com os padrões recomendados pela OMS, a concentração de F^- presente em águas de abastecimento não deve ultrapassar $1,5 \text{ mg.L}^{-1}$. Com isso foi produzido um novo material capaz de reduzir a concentração de fluoreto até o limite estabelecido e verificado em quais condições ocorria maior adsorção do contaminante.

No presente trabalho foram sintetizadas partículas magnéticas core-shell constituídas por um núcleo de Fe_3O_4 (*core*) recobertas com HDL-Li/Al (*shell*), o material sintetizado foi submetido a tratamento térmico ($400 \text{ }^\circ\text{C}/2\text{h}$) e caracterizado com FTIR e P_{cz} .

A adsorção de fluoreto foi realizada em experimentos de batelada variando-se a massa de adsorvente, concentração do contaminante, tempo de contato entre o adsorvente e a solução contaminante, temperatura e pH. Os resultados foram satisfatórios, pois mostraram que não é necessária uma grande massa de adsorvente e, após 5 minutos de contato entre o contaminante e o adsorvente o sistema entrou em equilíbrio, mostrando ser um processo rápido. O ajuste dos dados indica que o processo de adsorção segue mecanismo de pseudo-segunda ordem, com k_2 de $10,7368 \text{ (g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1})$. A temperatura não afeta significativamente o processo, assim como o pH, o que é ideal para utilização em estações de tratamento de água. Quanto à concentração verificamos que não houve uma estabilização na quantidade adsorvida de F^- , porém dificilmente são encontradas águas com concentrações acima de 10 mg.L^{-1} do contaminante.

Os teste realizados mostraram que a capacidade máxima de adsorção ($q_{\text{máx}}$) foi de aproximadamente $1,71 \text{ mg.g}^{-1}$ de adsorvente. A porcentagem de remoção alcançada durante os experimentos chegou a 62% de adsorção de F^- .

Os modelos de isotermas de adsorção abordados neste trabalho não se ajustaram adequadamente ao resultado experimental, sendo a isoterma de BET e Temkin os modelos de melhor ajuste.

Os testes realizados mostraram que os materiais obtidos adsorvem fluoreto de solução aquosa não necessitando de controle rigoroso de temperatura, com adsorção ocorrendo em um intervalo de tempo considerado pequeno, baixa massa de adsorvente utilizada e em uma ampla faixa de pH.

REFERÊNCIAS

AY, A. N.; ABRAMOVA, N., V.; KONUK, D.; LEPENDINA, O. L.; SOKOLOV, V. I.; ZÜMREOGLU-KARAN, B. **Magnetically-recoverable Pd-immobilized layered double hydroxide–iron oxide nanocomposite catalyst for carbon–carbon cross-coupling reactions**. *Inorganic Chemistry Communications*. Vol. 27, p. 64–68. 2013.

BALL, D. W.. **Físico-Química**. Vol. 2. Thomson: São Paulo, SP. 2006.

BERGAMASCO, A. M. D. D.; SÉKULA, C.; DANIEL, M. H. B.; QUEIROZ, F. B.; CABRAL, A. R. **Contaminantes químicos em águas destinadas ao consumo humano no Brasil**. *Cad. Saúde Colet.* Rio de Janeiro. 2011.

BORGES, A. J. S. **Adsorção de zinco e cobalto em um latossolo dos tabuleiros costeiros do recôncavo baiano**. 2011. 120 f. Tese (Doutorado em Geologia). Universidade Federal da Bahia Instituto de Geociências - Departamento de Geologia. Salvador. 2011.

BRANDÃO, I. M. G; VALSECKI, A. Jr. **Análise da concentração de flúor em águas minerais na região de Araraquara**, Brasil. *Rev Panam Salud Publica/Pan Am J Public Health*. 1998.

BRASIL, Portaria Ministério da Saúde, Brasil Nº 2.914/2011. Disponível em: <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html>. Acesso em: 01 jun. 2016.

CANGUSSU, M. C. T. *et al.*. **A fluorose dentária no Brasil: uma revisão crítica**. *Cad. Saúde Pública*. Rio de Janeiro. 2002.

CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. **Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações**. 1997.

CREPALDI, E.L.; PAVAN, P.C.; VALIM, J.B. *Journal of Materials Chemistry*. 2000.

CUNHA, V.; FERREIRA, A. M. C.; CONSTANTINO, V. R. L. **Hidróxidos duplos lamelares**: nanopartículas inorgânicas para armazenamento e liberação de espécies de interesse biológico e terapêutico. Universidade Federal de Ouro Preto. São Paulo. 2009.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G.. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras**: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. Porto Alegre: EDIPUCRS. 2007.

DENARA, G. B.; CAVALHEIRO, E. T. G.. **Princípios e Aplicações de Análise Térmica**. Material de Apoio. Curso Teórico-Prático. Universidade de São Paulo. Instituto de Química de São Carlos. 2012.

DENBESTEN, P. K.. **Biological mechanisms of dental fluorosis relevant to the use of fluoride supplements**. Community Dentistry and Oral Epidemiology. 1999.

DEOLIN, M. H. S.; FAGNANI, H. M. C.; ARROYO, P. A. BARROS, M. A. S. D.. **Obtenção do ponto de carga zero de materiais adsorventes**. 2013.

FEJERSKOV, O.. **Fluorose Dentária**: Um Manual para Profissionais da Saúde. São Paulo: Editora Santos. 1994.

FELLENBARG, Gunter. **Introdução aos problemas da poluição ambiental**. São Paulo. EPU: Springer: Ed. Da Universidade de São Paulo. 1980.

FRANCISQUINI, E.; SCHOEANMAKER, J.; SOUZA, J. A. **Nanopartículas Magnéticas e suas Aplicações**. Química Supramolecular e Nanotecnologia.

GOMES, P. B.. **Caracterização de materiais**: uma abordagem das possibilidades de algumas técnicas instrumentais. São João del Rei. 2015.

HABUDA-STANIĆ, M.; RAVANČIĆ, M. E.; FLANAGAN, A. **A Review on Adsorption of Fluoride from Aqueous Solution**. 2014.

HEM, J. D. **Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water**. 3ª Edição. Editora Alexandria (VA, USA). 1985.

HO, Y. S.; MCKAY, G. **A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith.** *Resources, Conservation and Recycling*, v. 25, p. 171-193, 1 mar. 1999.

LI, Y. H.; WANG, S.; CAO, A.; ZHAO, D.; ZHANG, X.; XU, C.; LUAN, Z.; RUAN, D.; LIANG, J.; WU, D.; *et al.* **Adsorption of fluoride from water by amorphous alumina supported on carbon nanotubes.** *Chem. Phys. Lett.* 2001.

LIMA, E. A. R *et al.* **Aplicação da técnica de infravermelho na identificação e caracterização da matéria orgânica nos sedimentos de fundo da plataforma continental do Amazonas.** *Geochim. Brasil.*, 18(1)046-053, 2004.

MAJUNDER, C. B.; SINGH, T. P. **Removal of fluoride using treated banana peel in batch reactor: kinetics and equilibrium studies.** *World Journal Of Pharmacy And Pharmaceutical Sciences.* Uttarakhand, India. 2015.

MANAHAN, S. E. **Química Ambiental.** 9^a ed. Editora Bookman, 912p., Porto Alegre. 2013.

MARIN, I.G. V.; NOVAIS, M. G. V.; SAUSEN, M. G; MÓDENES, A. N.; BERGAMASCO. **Avaliação da capacidade de adsorção de flúor em carvão ativado de origem animal.** 2015. ENEMP 2015.

MEDELLIN-CASTILLO, N. A.; LEYVA-RAMOS, R.; OCAMPO-PÉREZ, R.; GARCÍA DE LA CRUZ, R. F.; MARTÍNEZ-ROSALES, J. M.; ARAGÓN-PINA, A.; GUERRERO-CORONADO, R.M.; FUENTES-RUBIO, L. **Adsorption of fluoride from water solution on bone char.** *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 9205. 2007

MEZZARI, ISABELLA ANNA. **Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. 2002.

MOTTER, J; MOYSES, S. T.; FRANÇA, B.H.S.; CARVALHO, M.L.; MOYSÉS; S.J.. **Análise da concentração de flúor na água em Curitiba, Brasil:** comparação entre técnicas. *Rev Panam Salud Publica.* 2011.

NAKAGAKI, S.; HALMA, M.; BAIL, A.; ARÍZAGA, G. G. C. C.; WYPYCH, F. **First Insight into catalytic activity of anionic iron porphyrins immobilized on exfoliated**

layered double hydroxides. Journal of Colloid and Interface Science. Vol. 281, p. 417-423. 2005.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA A. C. A.; VIDAL C. B.; MELO D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção:** aspectos teóricos e aplicações ambientais. Universidade Federal do Ceará (UFC). 2014.

NEWMAN, S.P.; JONES, W. New Journal of Chemistry. 1998.

PARADA-SIMÃO, T.; WEYNE, S.; PASSOS, M.; SABRA, A. **Fluorose dentária:** um enfoque para o médico pediatra.

PIRES, L. D.; et. al. **Determinação do Índice de Fluoreto em Águas de Abastecimento Público na Cidade de Juiz de Fora.** Publicado por: Revista Engenharia Sanitária Ambiental. 2002.

QU X.; ALVAREZ, P. J.; LI, Q. **Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment.** Water Research. 2013 Aug. Vol. 47.

RAMÍREZ-LLAMAS, L. A.; LEYVA-RAMOS, R.; JACOBO-AZUARA, A.; MARTÍNEZ-ROSALES, J. M. **Adsorption of Fluoride from Aqueous Solution on Calcined and Uncalcined - Layered Double Hydroxide.** 2014.

REIS, D. C. N. S. P. **Importância do uso da área superficial específica e porosidade do Estearato de Magnésio para o setor farmacêutico.** Fundação Oswaldo Cruz. Rio de Janeiro. 2013.

REIS, M.J. **Preparação e caracterização de materiais híbridos formados pela interação entre hidróxidos duplos lamelares e siliconas aniônicas.** Dissertação (Mestrado em Química). 107 p. Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, USP/São Paulo. 2004.

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

SAKAME, K. K.; CARDOSO, M. A. G.; BELTRAME, M. J.; UEHARA, M. **Espectros infravermelhos da creatina infrared spectra of creatine.** Revista Univap, São José dos Campos-SP, v. 17, n. 29, ago.2011

SANTIAGO, M.R.; SILVÉRIO DA SILVA, J.L. **Classificação Hidroquímica de Águas Subterrâneas do Sistema Aquífero Guarani no RS e SC**. In anais do XIII Congresso Brasileiro de Geoquímica- III Simp. Geol. Países do Mercosul, RS. 2011.

SILVA, L. F. B.; DEUS, A. G.; ALVES, J. C.; PINESE, J. P. P. **Teores de flúor nas águas de abastecimento público de Londrina (PR) no ano de 2011**. Geographia Opportuno Tempore, Londrina, v. 1, número especial, p. 380-397, jul./dez. 2014.

SILVA, F. M.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B; SILVA, H. A. S.. **Adsorção do Corante Têxtil Azul de Remazol R por Pseudocaule da Bananeira**. Cad. Pesq., São Luís, v. 17 n. 3, p. 71-77. 2010.

SILVEIRA, C.; MARIN, P.; SHIMABUKU, Q. L.; ARAKAWA, F. S.; BORTOLOZZO, F. G.; CRUZ, N. R.; SANTOS, R. T.; BAZANA, S. L.; VIEIRA, A. M. S.. **Remoção de íons fluoreto de águas para consumo humano pelo processo de adsorção utilizando carvão ativado**. 2014.

SIMÃO, T. P.; WEYNE, S.; PASSOS, M.; SABRA, A.. **Fluorose dentária: um enfoque para o médico pediatra**. 2015.

SHAO, M.; NING, F.; ZHAO, J.; WEI, M.; EVANS, D. G.; DUAN, X. **Preparation of Fe₃O₄@SiO₂@Layered Double Hydroxide Core–Shell Microspheres for Magnetic Separation of Proteins**. Journal of American Chemical Society. 2012.

SHAW, D. J..**Introduction to Colloid & Surface Chemistry**. 4ª Edição. 1966.

SKOOG. et al. **Fundamentos de Química Analítica**.8 ed. Editora Thomson. 2006.

SONG, H.; JIAO, F.; JIANG, X.; YU, J.; CHEN, X.; DU, S. **Removal of vanadate anion by calcined Mg/Al-CO₃ layered double hydroxide in aqueous solution**. Transactions of Nonferrous Metals Society of China. Vol. 23, p. 3337–3345. 2013.

SOUZA, M. D.; BOEIRA, R. C.; GOMES, M. A. F.; FERRACINI, V. L.; MAIA, A. H. N. **Adsorção e lixiviação de tebuthiuron em três tipos de solo**. 2001. Seção ix - poluição do solo e qualidade ambiental.

VIEIRA, A. C.. **Síntese, Caracterização e Aplicação de Hidróxidos Duplos Lamelares**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental. Ouro Preto, 2009.

WANG, S. L.; LIN, C. H.; YAN, Y. Y.; WANG, M. K. **Synthesis of Li/Al LDH using aluminum and LiOH**. Journal Elsevier. 2013.

WANG, J.; ZHENG, S.; SHAO, Y.; LIU, J.; XU, Z.; ZHU, D. J. **Amino-functionalized Fe₃O₄@SiO₂ core-shell magnetic nanomaterial as a novel adsorbent for aqueous heavy metals removal**. Journal of Colloid and Interface Science. Vol. 349, P. 293-299. 2010.

WHO WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Fluoride in Drinking-water**. J. Fawell, K. Bailey, J. Chilton, E. Dahi, L. Fewtrell and Y. Magara. 2006.

YUAN, M.; TAO, J.; YAN, G.; TAN, M.; QIU, G. **Preparation and characterization of Fe/SiO₂ core/shell nanocomposites**. Transactions of Nonferrous Metals Society of China. Vol. 20, p. 632-636. 2010.

ZHANG, T.; LI, Q.; XIAO, H.; LU, H.; ZHOU, Y.. **Synthesis of Li-Al Layered Double Hydroxides (LDHs) for Efficient Fluoride Removal**. 2012. Ind. Eng. Chem. Res. 2012.

ZHAO, X.; SHI, Y.; CAI, Y.; MOU, S. **Cetyltrimethylammonium Bromide-Coated Magnetic Nanoparticles for the Preconcentration of Phenolic Compounds from Environmental Water Samples**. Environmental Science and Technology. Vol. 42, p.1201–1206. 2008.