

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI CAMPUS ALTO PARAOPEBA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

REMOÇÃO DE FLUORETO DE EFLUENTE DE PRODUÇÃO DE COQUE POR ADSORÇÃO EM CARVÃO DE OSSOS BOVINOS

GABRIELLE PÂMELA SILVA PINTO

OURO BRANCO - MG

2020

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI CAMPUS ALTO PARAOPEBA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

GABRIELLE PÂMELA SILVA PINTO

REMOÇÃO DE FLUORETO DE EFLUENTE DE PRODUÇÃO DE COQUE POR ADSORÇÃO EM CARVÃO DE OSSOS BOVINOS

Dissertação apresentada à Universidade Federal de São João Del-Rei como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Patrícia da Luz Mesquita

OURO BRANCO – MG 2020

Ficha catalográfica elaborada pela Divisão de Biblioteca (DIBIB) e Núcleo de Tecnologia da Informação (NTINF) da UFSJ, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Plr	Pinto, Gabrielle Pâmela Silva . REMOÇÃO DE FLUORETO DE EFLUENTE DE PRODUÇÃO DE COQUE POR ADSORÇÃO EM CARVÃO DE OSSOS BOVINOS / Gabrielle Pâmela Silva Pinto ; orientadora Patrícia da Luz Mesquita Ouro Branco, 2020. 77 p.
	Dissertação (Mestrado - Engenharia Química) Universidade Federal de São João del-Rei, 2020.
	 Tratamento de efluentes. 2. Fluoreto. 3. Adsorção. 4. Carvão de osso bovino. 5. Indústria siderúrgica. I. da Luz Mesquita, Patrícia , orient. II. Título.

29/12/2020

https://sig.ufsj.edu.br/sipac/protocolo/documento/documento_visualizacao.jsf?imprimir=true&idDoc=485327



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

NOMEAÇÃO DE BANCA EXAMINADORA Nº 14 / 2020 - PPGEQ (13.13)

Nº do Protocolo: 23122.025842/2020-45

Ouro Branco-MG, 17 de dezembro de 2020.

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE GABRIELLE PÂMELA SILVA PINTO, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI, EM 11 DE DEZEMBRO DE 2020.

BANCA EXAMINADORA:

"Assinado por concordância com Ata de Defesa realizada por videoconferência"

Prof. Dr. Elbert Muller Nigri DEMIN/UFMG

(Assinado digitalmente em 20/12/2020 13:04) EDUARDO PRADO BASTON PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR DEQUI (12.29) Matrícula: 1863340 (Assinado digitalmente em 18/12/2020 14:32) PATRICIA DA LUZ MESQUITA PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR DEQUI (12.29) Matrícula: 1810303

Para verificar a autenticidade deste documento entre em https://sipac.ufsj.edu.br/public/documentos/index.jsp informando seu número: 14, ano: 2020, tipo: NOMEAÇÃO DE BANCA EXAMINADORA, data de emissão: 17/12/2020 e o código de verificação: 91c823509b

"Não é o quanto fazemos, mas quanto amor colocamos naquilo que fazemos."

Madre Teresa de Calcutá

Agradecimentos

Ao Senhor, meu Deus, e à Nossa Senhora, minha mãe do céu, por serem meu alicerce e me manterem de pé, persistente, nos momentos de cansaço e fraqueza. Por me guiarem mesmo nos dias em que eu não enxergava qual caminho seguir e por acalmarem meu coração a cada oração realizada.

À minha mãe, Jacqueline, por ser meu melhor colo, apoio incondicional e minha maior incentivadora a buscar por esse desafio. Por vibrar comigo, durante todo o estudo, a cada etapa concluída.

Ao meu pai, que mesmo não fazendo mais parte desse mundo, se faz presente mostrando alegria e orgulho em todas as minhas conquistas, resgatando minhas melhores memórias ao seu lado.

Ao meu marido, Luiz Bruno, por estar sempre ao meu lado em minhas escolhas. Pelo companheirismo e compreensão de minhas ausências. Por ter torcido por mim para a conclusão dessa jornada.

Ao meu filho Bernardo, que chegou no meio do caminho e me apresentou o maior amor dessa vida, me mostrando o quanto sou resiliente e capaz de ir atrás dos meus sonhos por mim mesma e pela nossa família.

Às minhas irmãs, Luiza e Isabella, pela amizade, carinho, cuidado e por serem minhas fiéis torcedoras, sempre.

Aos tios, primos e amigos por sempre torcerem pelo meu sucesso.

À Vanessa e Renato, que me proporcionam a tranquilidade de me ausentar sabendo que meu filho está sobre o melhor cuidado que poderia ter.

À Andréia, grande amiga, meu apoio e braço direito em Ouro Branco, que não mede esforços para me ajudar sempre que preciso.

À minha orientadora, profissional exemplar, Patrícia Mesquita, por confiar no meu trabalho, pelos direcionamentos, ensinamentos, desafios propostos, mas sobretudo por ser tão humana e amiga, se mostrando compreensível às minhas questões pessoais. Gratidão.

Ao professor Fabiano Naves, por todas as contribuições e disponibilidade em ensinar.

À Clara, aluna de iniciação científica, por não medir esforços em me apoiar e caminhar junto comigo nesse desafio. Foram longos dias no laboratório, troca de ideias e dados compartilhados. Exemplo de dedicação.

À CAPES, à UFSJ e ao PPGEQ, pela oportunidade de concluir este curso, pela infraestrutura e apoio a capacitação.

À Bonechar Carvão Ativado, pela disponibilização do adsorvente.

A todos que torceram e rezaram por mim e àqueles que, direta ou indiretamente, colaboraram para a conclusão deste trabalho.

Resumo

O flúor tem se tornado um desafio para alguns setores industriais, como o siderúrgico, devido à sua alta carga em alguns processos, o que exige tratamento específico para sua remoção. Nesse contexto, o presente estudo teve como objetivo investigar, em escala de bancada em batelada, a capacidade de adsorção do carvão de osso bovino para a remoção de flúor de efluentes reais, gerados na produção de coque. O Delineamento Composto Central (DCC), bem como o Planejamento de Mistura, foram realizados para definir as melhores condições de pH e razão sólido/líquido para melhorar a remoção percentual de fluoreto e a capacidade de adsorção do carvão de osso. O método de Desirability foi utilizado para otimização dos resultados. O carvão de osso bovino, com tamanho de partícula de 12 a 32 mesh (0,5 a 1,4 mm) e estrutura mesoporosa, apresentou grande potencial para remoção de fluoreto de águas residuárias oriundas da produção de coque, principalmente após o tratamento com ácido clorídrico. O aumento de 75% em sua área específica (145,91 m².g⁻¹), em comparação com o carvão de osso não tratado (83,33 m².g⁻¹), permitiu maior acesso do flúor aos sítios ativos para troca iônica com o fosfato da hidroxiapatita (HAP). A adsorção com 20,0 g carvão de osso bovino tratado. Kg⁻¹ efluente e capacidade adsortiva de 3,24 mg.g⁻¹, representou um aumento de 42%, em relação ao carvão de osso não tratado. O equilíbrio de adsorção foi bem representado, principalmente, pelo modelo de Freundlich, sugerindo a formação de múltiplas camadas heterogêneas na superfície do carvão. A cinética de adsorção para o carvão tratado foi favorecida, pois foi possível remover até 75% do flúor, em relação à concentração inicial, na primeira hora de contato adsorventeadsorvato, sendo modelada em pseudo-segunda ordem. A estimativa dos parâmetros termodinâmicos indica um processo endotérmico ($\Delta H = + 28,357 \text{ KJ.mol}^{-1}$), espontâneo $(\Delta G = -15,291 \text{ KJ.mol}^{-1}; \Delta G = -17,052 \text{ KJ.mol}^{-1}; \Delta G = -18,212 \text{ KJ.mol}^{-1})$ e de entropia favorecida ($\Delta S = +0,146 \text{ kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

Palavras-chaves: tratamento de efluentes; fluoreto; adsorção; carvão de osso bovino, indústria siderúrgica.

Abstract

Fluoride has become a challenge for some industrial sectors such as steel, due to its high load over some processes, which requires specific treatment for its removal. In this context, this study aimed at investigating, in bench scale and in batch mode, the adsorption capacity of bovine bone char to remove fluoride from real coke production wastewater. Central Composite Design (CCD) as well as a Mixture Design were performed to set the best conditions of pH and solid / liquid ratio to improve fluoride percentage removal and bone char adsorptive capacity. Desirability method was used for optimization of the results. Bovine bone char, particle size 12 to 32 mesh (0.5 to 1.4 mm), mesoporous structure, showed great potential for fluoride removal from steel wastewater, especially under previous acid treatment. The 75% increase in its especific area (145.91 m².g⁻¹), compared to non-treated bone char (83.33 m².g⁻¹), allowed greater access of fluoride onto the active sites for ion exchange with hydroxyapatite (HAP) phosphate. At 20.0 g treated bovine bone char. Kg⁻¹ effluent, adsorptive capacity achieved 3.24 mg.g⁻¹, representing an increase of 42%, compared to non-treated bone char. The adsorption equilibrium was well represented, mainly, by Freundlich model, revealing the formation of multiple heterogeneous layers on char surface. Adsorption kinectis for treated char was favored, as it was possible to remove up to 75% of fluoride, compared to the initial concentration, in the first hour of adsorbent-adsorbate contact, being pseudo-second order modeled. Thermodynamics parameters estimation indicates an endothermic ($\Delta H = +28.357 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), spontaneous ($\Delta G = -15,291 \text{ KJ.mol}^{-1}$; $\Delta G = -17,052 \text{ KJ.mol}^{-1}$; $\Delta G = -18,212 \text{ KJ.mol}^{-1}$) and entropy favored ($\Delta S = +0.146 \text{ kJ. mol}^{-1}$.K⁻¹) process.

Keywords: wastewater treatment; fluoride; adsorption; bovine bone char, steel industry.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	1
2.	OBJETIVOS	4
2.1.	OBJETIVO GERAL	4
2.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1.	TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS	5
3.2.	O FLÚOR NA NATUREZA	7
3.3.	AS FORMAS DE REMOÇÃO DE FLUORETO	9
4.	MATERIAL E MÉTODOS	25
4.1.	PREPARO DO ADSORVENTE E DAS AMOSTRAS	25
4.2.	CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO DE OSSOS BOVINOS	26
1 2	DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE FLUORETO NO	
4.3.	EFLUENTE	26
4.4.	ENSAIOS DE ADSORÇÃO EM BATELADA	27
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
5.1.	CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO DE OSSOS BOVINOS	33
5.2.	TESTES PRELIMINARES DE ADSORÇÃO COM CARVÃO DE OSSOS <i>IN</i>	
	NATURA	35
5.3.	CARVÃO DE OSSOS IN NATURA VERSUS CARVÃO DE OSSOS	
	TRATADOS COM HCL	39
5.4.	TESTES DE ADSORÇÃO COM CARVÃO DE OSSOS TRATADOS COM	
	HCL	46
5.5.	ESTUDOS CINÉTICOS DA REMOÇÃO DE FLUORETO POR CARVÃO	
	DE OSSO	50
5.6.	AVALIAÇÃO DA TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO DO FLUORETO	
	EM CARVÃO DE OSSOS	53
6.	CONCLUSÃO	54
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	55
8.	ANEXOS	61
	ANEXO I – ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO pH NA ADSORÇÃO DE	
	FLUORETO EM CARVÃO DE OSSOS	61

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Fluxo de produção de coque e geração de efluente (Adaptado de	
	DUNLAP e MCMICHAEL, 1976; FELFÖLDI et al., 2010)	2
Figura 2.	Termos básicos da adsorção (WORCH, 2012)	11
Figura 3.	Tipos de isotermas de adsorção (McCABE et al., 2004)	17
Figura 4.	Classificação de isotermas de adsorção física segundo relatório técnico	
	da IUPAC (THOMMES et al., 2015)	18
Figura 5.	Etapas da adsorção: 1- Difusão do adsorvato à superfície externa do	
	adsorvente; 2 - Difusão através da camada limite; 3- Difusão	
	intrapartícula ou interna; 4- Interação química ou adsorção (WEBER e	
	SMITH, 1987)	19
Figura 6.	Mecanismos de remoção de fluoreto na adsorção em carvão de ossos:	
	(a) Troca Iônica; (b) Atração Eletrostática; (c) Precipitação (ALKURDI	
	et al., 2019)	24
Figura 7.	Isotermas de adsorção / dessorção obtidas pelo método multipontos de	
	Brunauer-Emmet-Teller (BET) (faixa de pressão de N_2 entre 0,05 e	
	0,30 p/p ₀ , temperatura de preparação = 60 °C a vácuo)	34
Figura 8.	Análise da cristalinidade por DRX em amostras de carvão de ossos (a)	
	carvões de ossos bovinos não saturados; (b) carvões de ossos bovinos	
	saturados com fluoreto (radiação CuKa, velocidade do goniômetro	
	= 0,5 °.min ⁻¹ , variação do ângulo = 5° a 80° (2 θ))	35
Figura 9.	Remoção percentual e concentração final de fluoreto após adsorção em	
	carvão de ossos bovinos (T = 25,0 \pm 0,1 °C, rotação = 180 \pm 1 rpm,	
	$C_{0 F}$ = 58,90 mg.L ⁻¹ , pH efluente bruto = 5,80, tempo de contato =	
	24 h, razão sólido/liquido = 0,5 a 80,0 $g_{carvão}$.Kg ⁻¹ _{efluente})	36
Figura 10.	Ajuste de modelos de isotermas de adsorção para remoção de fluoreto	
	em carvão bovino in natura a 25,0 \pm 0,1 °C, 180 \pm 1 rpm, por 24 horas,	
	pHefluente bruto = 5,80	37
Figura 11.	Gráfico de Pareto para efeitos padronizados para identificação de	
	fatores significativos para a resposta desejada. Fatores lineares: pH e	
	Razão sólido/líquido (g.Kg ⁻¹); Interações quadráticas: Razão	

	sólido/líquido (g.Kg ⁻¹)*Razão sólido/líquido (g.Kg ⁻¹), pH* pH, pH	
	* Razão sólido/líquido (g.Kg ⁻¹)	42
Figura 12.	Efeitos principais do planejamento de experimentos DCC para	
	porcentagem de remoção de fluoreto de efluente real de produção de	
	coque por carvão de ossos bovinos (T = $25,0 \pm 0,1$ °C, rotação =	
	180 ± 1 rpm, tempo de contato = 24 h, concentração de fluoreto no	
	efluente bruto = $43,15 \text{ mg.L}^{-1}$)	43
Figura 13.	(a) Gráfico de contorno e (b) superfície de resposta para remoção	
	percentual de fluoreto de efluente de produção de coque por carvão de	
	ossos bovinos (T = 25,0 \pm 0,1 °C, rotação = 180 \pm 1 rpm, tempo de	
	contato = 24 h, concentração de fluoreto no	
	efluente bruto = $43,15 \text{ mg.L}^{-1}$)	44
Figura 14.	Otimização Desirability para remoção de fluoreto, capacidade adsortiva	
	e concentração de fluoreto no efluente de produção de	
	coque	45
Figura 15.	Remoção percentual e concentração final de fluoreto após adsorção em	
	carvão de ossos bovinos tratado com HCl (T = $25,0 \pm 0,1$ °C, rotação =	
	180 ± 1 rpm, tempo de contato = 24 h, concentração de fluoreto no	
	efluente bruto = 69,00 mg.L ⁻¹ , pH _{efluente bruto} = 5,30)	47
Figura 16.	Capacidade adsortiva do carvão de ossos bovinos para remoção de	
	fluoreto em efluente real, em função da razão sólido/líquido (T = 25,0 \pm	
	0,1 °C, rotação = 180 ± 1 rpm, tempo de contato = 24 h)	48
Figura 17.	Isotermas de adsorção para remoção de fluoreto em carvão bovino	
	tratado com HCl a 25,0 \pm 0,1 °C, 180 \pm 1 rpm, por 24 horas	49
Figura 18.	Cinética de adsorção de fluoreto em carvão de osso bovino tratado, a	
	temperaturas de 25,0 \pm 3,0 ° C; 35,0 \pm 3,0 ° C; 45,0 \pm 3,0 ° C em	
	termos de (a) porcentagem de remoção por 48 horas; (b) porcentagem	
	de remoção nas primeiras 12 h; (c) remoção da concentração de flúor	
	por 48 h; e (d) remoção da concentração de flúor nas primeiras 12 h	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Características de efluente de produção de coque sem passar por	
	etapas de tratamento (RYU et al., 2015)	6
Tabela 2.	Principais Minerais Portadores de Flúor (MARIMON, 2006)	8
Tabela 3.	Comparação entre os mecanismos de quimissorção e fisissorção	
	(ANDIA, 2009)	14
Tabela 4.	Equações segundo modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich	
	(MESQUITA, 2016; NIGRI et al., 2016)	16
Tabela 5.	Fatores e níveis do DCC	28
Tabela 6.	Condições experimentais geradas pelo DCC para adsorção de	
	fluoreto em carvão de ossos bovinos	29
Tabela 7.	Condições experimentais geradas a partir do Planejamento de	
	Experimentos pelo método de Misturas	30
Tabela 8.	Avaliação da área específica e porosidade a partir da análise da	
	adsorção com nitrogênio por meio de multipontos BET e método	
	BJH	33
Tabela 9.	Parâmetros das isotermas de adsorção de fluoreto em carvão de	
	ossos in natura (T = 25,0 \pm 0,1 °C, rotação = 180 \pm 1 rpm,	
	$C_{0 \text{ F}}$ = 58,90 mg.L ⁻¹ , pH _{efluente bruto} = 5,80, tempo de contato = 24 h,	
	razão sólido / liquido = 0,5 a 80,0 $g_{carvão}$.Kg ⁻¹ _{efluente})	38
Tabela 10.	Porcentagem de remoção de fluoreto de efluente real por carvão de	
	ossos bovinos (T = 25,0 \pm 0,1 °C, rotação = 180 \pm 1 rpm, tempo de	
	contato = 24 h, concentração de fluoreto no efluente bruto =	
	43,15 mg.L ⁻¹)	40
Tabela 11.	Análise de variância (ANOVA) do DCC para remoção de fluoreto	
	em carvão de osso bovino (T = 25,0 \pm 0,1 °C, rotação = 180 \pm 1	
	rpm, tempo de contato = 24 h, concentração de fluoreto no efluente	
	bruto = $43,15 \text{ mg.L}^{-1}$)	41
Tabela 12.	Remoção percentual de fluoreto, capacidade adsortiva e	
	concentração de fluoreto no efluente para misturas de diferentes	
	composições de carvão de ossos in natura e tratado (T = $25,0$	
	$\pm 0,1$ °C, rotação = 180 ± 1 rpm, tempo de contato = 24 h,	

	concentração de fluoreto no efluente bruto = $67,40 \text{ mg.L}^{-1}$,	
	pH efluente bruto = 5,60)	
		45
Tabela 13.	Parâmetros das isotermas de adsorção para remoção de fluoreto por	
	carvão de ossos tratado com HCl (T = 25,0 \pm 0,1 ° C, rotação = 180	
	± 1 rpm, tempo de contato = 24 horas)	50
Tabela 14.	Parâmetros cinéticos a partir da modelagem linear da adsorção de	
	fluoreto de efluente de produção de coque em carvão de osso bovino	
	tratado com HCl	52
Tabela 15.	Parâmetros termodinâmicos para adsorção do fluoreto em carvão de	
	ossos bovinos tratado com HCl	53

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- Al^{3+} Íon de alumínio;
- AlF₃ Fluoreto de Alumínio;
- Al(OH)₃ Hidróxido de Alumínio;
- CB Carvão bovino;
- C Concentração do efluente pós-coluna;
- Co-Concentração do efluente na solução de alimentação;
- Ca Cálcio;
- Ca²⁺ Íon de cálcio;
- CaCO3 Carbonato de cálcio;
- CaF₂ Fluoreto de cálcio;
- Ca (OH)₂ Hidróxido de cálcio;
- $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ Fluorapatita;
- Ca10(PO4)6(OH)2 Hidroxiapatita;
- Ce-Concentração de equilíbrio do soluto
- CERH-MG Conselho Estadual de Recursos Hídricos do Estado de Minas Gerais
- Cl⁻ Cloreto;
- CO₂-Dióxido de Carbono;
- CONAMA Conselho Nacional do Meio Ambiente;
- COPAM Conselho Estadual de Política Ambiental
- DCC Delineamento composto central;
- DQO Demanda Química de Oxigênio;
- \mathbf{F}^{-} Fluoreto;
- Fe³⁺ Íon férrico;
- FeF₃ Fluoreto de Ferro III;

HAP – Hidroxiapatita;

HCO³⁻ – Bicarbonato;

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry - União Internacional de Química Pura e Aplicada;

K – Constante experimental relacionada à capacidade de adsorção;

Kf – Constante experimental relacionada à capacidade de adsorção;

 \mathbf{k}_1 – Constante de velocidade;

k₂ – Constante de velocidade;

NaCl – Cloreto de sódio;

NF – Nanofiltração;

OH⁻ – Hidroxila;

OR – Osmose reversa;

P – Fósforo;

PAHs – Hidrocarbonetos poliatômicos;

PCZ – Ponto de carga zero;

pH – Potencial hidrogeniônico;

 q_e – Quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio por massa de adsorvente;

 q_m – Massa de soluto adsorvido requerido para saturar completamente o adsorvente;

 \mathbf{q}_t – Quantidade de adsorvato adsorvido por unidade de massa de adsorvente em função do tempo;

SO₄²⁻ – Sulfato;

 ΔH^0 – Entalpia padrão;

 ΔS^0 – Entropia padrão;

 ΔG^0 – Energia livre de Gibbs padrão;

1/n – Constante experimental que representa a intensidade de adsorção

1. INTRODUÇÃO

Apesar dos avanços nas técnicas de controle da poluição nos setores industriais, a questão da destinação de resíduos no meio ambiente ainda é um problema e, em muitos casos, não existem protocolos eficientes que proporcionem controle absoluto (PIZATO *et al.*, 2017). Dentre esses resíduos, podemos destacar as águas residuárias industriais, com necessidade crescente de destinação adequada, devido ao cenário de escassez hídrica que trazem graves implicações para os ecossistemas e as sociedades humanas. Portanto, é necessário aprimorar as tecnologias existentes e desenvolver novas tecnologias, visando reduzir ou eliminar a liberação de compostos nocivos ao meio ambiente (PIZATO *et al.*, 2017; PASCUAL-BENITO *et al.*, 2020).

Na indústria do aço, o coque, originado da pirólise do carvão mineral, é um material indispensável para a fabricação do ferro-gusa. O carvão mineral se decompõe em gases (voláteis), compostos orgânicos líquidos e sólidos (FELFÖLDI *et al.*, 2010). Os voláteis, chamados de gás de coqueria, possui alto valor energético e passa por etapas de limpeza para posteriormente ser utilizado como combustível na siderurgia. A limpeza do gás de coqueria acontece, principalmente, em operações de resfriamento e colunas de absorção de contaminantes. A água residuária gerada pelo processo de produção do coque origina-se, em sua maior parte, do condensado do resfriamento do gás gerado durante limpeza devido à redução de temperatura do gás (DUNLAP e MCMICHAEL, 1976), sendo que este efluente líquido contém alta concentração de fluoreto e outros contaminantes como amônia, fenóis, tiocianato e cianeto. A concentração individual de cada contaminante depende da característica do carvão e dos parâmetros do processo de coque (FELFÖLDI *et al.*, 2010). A Figura 1 apresenta um fluxo esquemático de produção de coque e consequente geração de efluente.

Alguns processos físico-químicos que podem ser aplicados no tratamento avançado de efluente de coque são: ozonização, oxidação por reação de Fenton, adsorção, troca iônica, precipitação química, separação por membrana e coagulação (LAI *et al.*, 2007). A adsorção destaca-se como uma opção atrativa devido ao custo e relativa simplicidade operacional.



Figura 1. Fluxo de produção de coque e geração de efluente (Adaptado de DUNLAP e MCMICHAEL, 1976; FELFÖLDI *et al.*, 2010).

Carvão de osso bovino (CB) é um material que vêm demonstrando ser um potencial adsorvente para remoção de contaminantes de água, orgânicos e inorgânicos. É uma alternativa econômica e sustentável, pois é produzido a partir de resíduos de outros processos, como resíduos de gado, curtumes e indústria de alimentos (CRUZ *et al.*, 2019). Ao contrário do carvão ativado, convencionalmente utilizado na maioria dos processos industriais, o CB é composto principalmente por hidroxiapatita (70 - 90%) e menores quantidades de carbonato de cálcio (CaCO₃) (CRUZ *et al.*, 2019; MESQUITA *et al.*, 2017b).

Villela-Martinez e colaboradores (2020) estudaram a aplicação de carvão de osso para remover arsênio e flúor da água potável extraída de poços. Os resultados revelaram que ambos os poluentes podem ser removidos pelo CB, por meio de um processo de adsorção endotérmica. A concentração de arsênio foi reduzida de 24,8 para 11,8 mg. L⁻¹ e flúor de 3,80 a 0,56 mg.L⁻¹. Para a defluoretação de água, a literatura relata eficiência, atingindo capacidade adsortiva máxima de até 9,73 mg.g⁻¹ (ALKURDI *et al.*, 2020; DELGADILLO-VELASCO *et al.*, 2017; MEDELLÍN-CASTILLO *et al.*, 2020). A remoção de flúor da água também foi avaliada por Alberthus e colaboradores (2000) em seis marcas diferentes de carvão de ossos, utilizando uma concentração inicial de flúor na solução de 10 mg.L⁻¹. A capacidade adsortiva variou de 0,6 a 1,1 mg.g⁻¹. O tratamento do carvão de ossos bovinos com HCl é conhecido por aumentar a adsorção de flúor (NIGRI *et al.*, 2017 e RIBEIRO, 2011), pois a lavagem ácida extrai os carbonatos, presentes na superfície do CB. Nigri e colaboradores (2017) estudaram a adsorção de flúor da água em carvão de osso tratado com HCl e encontraram uma capacidade de adsorção máxima acima de 6,7 mg.g⁻¹ em um processo em batelada, mostrando que sua aplicação em processos reais é viável.

No entanto, tais estudos sempre se referem ao tratamento de águas superficiais e subterrâneas, além de soluções sintéticas. Nenhum estudo anterior foi dedicado à defluoretação de águas residuais industriais reais, como na indústria do aço, por adsorção em carvão de osso bovino. De fato, as águas residuais reais da indústria contêm vários contaminantes e a concentração de flúor pode atingir até dez vezes os valores relatados para as águas subterrâneas. Assim, este estudo pode ser promissor para o tratamento de efluentes de coqueria, elucidando diversos aspectos dos sistemas e do processo de adsorção para a remoção deste contaminante, principalmente aqueles relacionados à cinética e termodinâmica, representando uma contribuição relevante para futuras aplicações a processos reais.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Estudar a remoção de fluoreto em um efluente típico de coqueria de uma indústria siderúrgica por adsorção em carvão de ossos bovinos comparando resultados de adsorção em carvão *in natura* e tratado com HCl, com testes em batelada em escala de bancada.

2.2. Objetivos Específicos

- Tratar o carvão de ossos bovinos com solução de HCl e caracterizar o carvão *in natura* e o tratado para avaliação de área específica, porosidade e cristalinidade;
- Determinar a capacidade de adsorção do carvão de ossos bovinos para remoção do contaminante fluoreto presente no efluente de coqueria, em diferentes condições operacionais utilizando metodologia de planejamento de experimentos e otimização dos resultados;
- Comparar o carvão de ossos bovinos *in natura* com o carvão tratado com HCl em relação à eficiência na adsorção de fluoreto de efluente de produção de coque;
- Investigar a cinética e o equilíbrio da remoção do fluoreto pelo carvão de ossos bovinos para ajuste de isotermas, modelos cinéticos e determinação dos parâmetros de adsorção;
- Propor condições operacionais interessantes para a remoção de íons fluoreto pelo carvão de osso bovino, *in natura* e tratado com HCl, determinando parâmetros fundamentais, tais como pH, temperatura, tempo de contato, razão sólido/líquido, entre outros;
- Estimar os parâmetros termodinâmicos entropia, entalpia e energia livre de Gibbs.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentada a revisão da literatura relacionada ao tema deste trabalho, para uma melhor contextualização do fluoreto como um contaminante hídrico, bem como as formas de sua remoção. Existem várias tecnologias que podem ser utilizadas para a diminuição da concentração de fluoreto em águas e efluentes. Os métodos mais comuns, encontrados na literatura, são: coagulação/precipitação, adsorção, filtração por membranas e troca iônica. Será abordado brevemente cada um deles; entretanto uma revisão sobre a adsorção de fluoreto será aprofundada, por ser a tecnologia utilizada neste estudo.

3.1. Tratamento de Efluentes Industriais

O aumento da urbanização, a industrialização e o excesso populacional estão levando à degradação do meio ambiente, sendo que os corpos de água são o principal alvo para a eliminação direta ou indireta de poluentes (AURANGZEB, 2014). Nas últimas décadas, a elevada quantidade de efluentes descartados nos corpos hídricos contribuiu para o agravamento de problemas ambientais, principalmente, em relação à preservação das águas superficiais e subterrâneas. Esses efluentes, na maioria das vezes, contêm elementos tóxicos em suas composições e, quando lançados ao meio ambiente sem tratamento adequado, podem contaminar e poluir toda a estrutura e a dinâmica de um ecossistema. Esse processo pode afetar diretamente a biodiversidade dos seres vivos que a ele pertencem, podendo causar sérios problemas ecológicos e comprometendo a integridade fisiológica (TOMASELLA *et al.*, 2015).

As atividades industriais de queima de carvão, como usinas geradoras de energia, operações de soldagem e fabricação ou produção de aço, ferro, alumínio, zinco, fósforo, fertilizantes químicos, tijolos, vidro, plástico, cimento e ácido fluorídrico, geralmente liberam flúor em formas gasosas e de partículas/poeira nos ambientes circundantes (CHOUBISA *et al.*, 2016). Dentro do processo siderúrgico, o coque, originado pela pirólise de carvão natural nos fornos da coqueria, é um material indispensável na produção do aço e durante a coqueificação, o carvão se decompõe em gases (matéria volátil do carvão), compostos orgânicos líquidos e sólidos (FELFÖLDI *et al.*, 2010).

O efluente líquido do processo de produção do coque se origina principalmente da umidade do carvão e do condensado oriundo de resfriamento do gás. O condensado do processo

de resfriamento e tratamento do gás são a maior fração do total de águas residuais e normalmente representam 60-85 % do fluxo total (DUNLAP *et al.*, 1976). Este efluente líquido além de conter alta concentração de fluoreto, proveniente do carvão mineral, também possui principalmente, amônia, fenóis, tiocianato, cianeto e menores quantidades de outros compostos, tais como hidrocarbonetos poliatômicos (PAHs), naftaleno, compostos heterocíclicos e quinolina (FELFÖLDI *et al.*, 2010).

Na Tabela 1 é possível verificar uma composição típica de efluente de produção de coque sem ter passado por etapas de tratamento.

Parâmetro	Unidade	Efluente de produção de coque sem tratamento
Fenol	mg. L ⁻¹	$490,0 \pm 4,2$
Amônio (NH4 ⁺)	mg. L ⁻¹	$110,7 \pm 2,4$
Nitrato (NO ₃ ⁻)	mg. L ⁻¹	$13,9 \pm 0,4$
Nitrito (NO ₂ ⁻)	mg. L ⁻¹	$3,4 \pm 0,0$
Tiocianato (SCN ⁻)	mg. L ⁻¹	$256,3 \pm 1,0$
Fluoreto (F ⁻)	mg. L ⁻¹	$55,8 \pm 0,1$
Sulfato (SO ₄ ^{2–})	mg. L ⁻¹	325.8 ± 4.6
Sólido total (ST)	mg. L ⁻¹	$599,5 \pm 7,8$
Sólido suspenso total (SST)	mg. L ⁻¹	$150,0 \pm 0,0$
Sólido suspenso volátil (SSV)	mg. L ⁻¹	$10,0 \pm 0,0$
DQO total	$mgO_2.L^{-1}$	3675,0 ± 34,4
DQO solúvel	mgO ₂ .L ⁻¹	3530,0 ± 15,1

Tabela 1. Características de efluente de produção de coque sem passar por etapas de
tratamento (RYU *et al.*, 2015).

O manuseio de águas residuais de coque geralmente consiste em tratamentos biológicos, principalmente o processo de lodo ativado, e tratamentos físico-químicos, reduzindo a concentração de amônia, cianeto, fluoreto, sólidos e outras substâncias (FELFÖLDI *et al.*, 2010).

3.2. O Flúor na Natureza

O flúor é o mais eletronegativo e reativo de todos os elementos químicos, contudo é encontrado na natureza somente na sua forma iônica, fluoreto (F^-), combinado a metais ou ao hidrogênio. Os compostos de flúor são abundantes na natureza e amplamente distribuídos na biosfera. Rochas, solo, água, ar, plantas e todos os animais contêm fluoreto em concentrações variadas. Os fluoretos são liberados no ambiente por fontes naturais como emissões vulcânicas e ressuspensão da poeira de diferentes origens de solos que contenham fluoretos e por atividades antropogênicas (OGA *et al.*, 2014).

Segundo o Ministério da Saúde - Fundação Nacional da Saúde (2012), o conteúdo de Flúor na superfície terrestre varia de 20-500 mg.L⁻¹, aumentando nas camadas mais profundas podendo chegar até 8.300 mg.L⁻¹, conferindo uma maior concentração de Flúor às águas subterrâneas. A quase totalidade desse elemento natural ocorre de forma combinada, preferencialmente sólida e sendo constituída por ligações iônicas.

O íon fluoreto pode trocar com o íon hidroxila na estrutura de minerais hidroxilados, pois tem um raio iônico muito similar, e substituições isomórficas ocorrem durante e após a cristalização dos minerais. A decomposição dos minerais por hidrólise pode aumentar a concentração de fluoreto nas águas superficiais. Em solos, os complexos de fluor com alumínio, boro e ferro demonstram ser as formas menos ativas biologicamente, pois formam ligações muito fortes em solução, não se dissociando para liberar o íon F^- (MARIMON, 2006).

O flúor é um elemento que pode ser encontrado em pequenas quantidades nas águas naturais (0,1-2,0 mg.L⁻¹); sua ocorrência se deve principalmente ao intemperismo de alguns minerais, dentre os quais se destacam a fluorita, apatita, turmalina, topázio e mica (RIBEIRO, 2011). A Tabela 2 apresenta os principais minerais portadores de flúor.

Como produto da ação antrópica, as contaminações por flúor nos corpos hídricos podem ser advindas de diversas atividades industriais, que são responsáveis pela introdução do flúor no ciclo hidrológico e também pela sua emissão na atmosfera (RIBEIRO, 2011). Dentre as atividades industriais, recebe destaque as de processos com queima de carvão e produção de fertilizantes a partir de rochas fosfáticas (OGA *et al.*, 2014).

Além das indústrias, a agricultura também tem contribuído para a contaminação dos corpos d'água, devido ao uso intensivo de fertilizantes e pesticidas contendo flúor. Aproximadamente de 5 a 30 kg de F⁻ por hectare são adicionados no solo anualmente com

adubações. Uma parte deste flúor pode ser adsorvida pelos minerais dos solos, especialmente minerais argilosos e vários óxidos e hidróxidos. Nos oceanos, que são um regulador no equilíbrio químico na superfície da Terra, o teor de flúor da água do mar varia de 0,03 a 1,35 mg.L⁻¹ (LUCAS, 1988).

Mineral	Ocorrência Dominante	Concentração de F ⁻ (%)
Anfibólio (tremolita)	Rochas metamórficas	4,70
Anfibólio (hornblenda)	Rochas ígneas e metamórficas	0,23- 1,50
Anfibólio (arfvedsonita)	Rochas graníticas alcalinas	1,36-2,95
Anfibólio (pargasita)	Calcário metamorfisado	1,90
Apofilita	Mineral secundário	2,40
Apatita (flúor e hidroxi-)	Rochas ígneas e metamórficas	1,83 – 3,70
Biotita	Rochas ígneas e metamórficas	0,26 - 2,38
Lepidolita	Pegmatitos	8,10
Flogopita	Rochas ígneas alcalinas e	9,00
	ultramáficas	
Criolita	Granitos e veios	54,30
Esfeno	Rochas ígneas graníticas e	0,19- 0,76
	alcalinas	
Fluorita	Rochas ígneas graníticas e	48,70
	alcalinas	
Muscovita	Rochas ígneas graníticas e	2,10
	metamórficas	
Topázio	Riolitos	13,00 - 20,60
Turmalina	Rochas ígneas graníticas e	4,70
	pegmatitos	

Tabela 2. Principais Minerais Portadores de Flúor (MARIMON, 2006).

3.3. Formas de Remoção de Fluoreto

3.3.1. Precipitação-Coagulação de Fluoreto

A precipitação-coagulação de fluoreto é o método mais utilizado para remoção de fluoreto de efluente de coqueria da indústria siderúrgica. A primeira etapa desse tipo de tratamento é adição de cal. Nessa etapa, tem-se a precipitação do flúor como fluoreto de cálcio insolúvel (Equação 1) e o pH se encontra entre 11-12.

$$Ca (OH)_2 + 2F^- \rightarrow CaF_2 + 2OH^-$$
(1)

A precipitação é seguida por um segundo passo no qual um sal de alumínio, geralmente sulfato de alumínio, é adicionado causando coagulação. Nessa etapa, pode-se esperar a ocorrência de duas reações. Na primeira reação, o alumínio reage com parte da alcalinidade para produzir hidróxido de alumínio insolúvel [Al(OH)₃]. Na segunda reação, o alumínio reage com os íons fluoreto presentes na água. A melhor remoção de flúor é realizada na faixa de pH de 5,5 a 7,5 (MEENAKSHI e MAHESHWARI, 2006).

Gurtubay e colaboradores (2010) estudaram a remoção de fluoreto em efluente de coqueria de uma indústria siderúrgica em que a concentração alvo de fluoreto a ser alcançada era de 6 mg.L⁻¹. Foi concluído que o processo de precipitação por adição de Ca²⁺ seguido de coagulação por adição de Al³⁺ não alcançou uma eficiência aceitável de remoção de fluoreto. Para uma concentração inicial de 58 mg.L⁻¹, o resultado satisfatório (5,3 mg.L⁻¹ de F⁻) foi obtido a partir de uma dosagem de 2500 mg.L⁻¹ Ca²⁺ e 250 mg.L⁻¹ de Al³⁺, ou seja, quantidades extremamente grandes de reagentes foram adicionadas. Assim, tem-se um alto custo com produtos químicos, geração de grandes quantidades de lama e consequente geração de custo de tratamento para secagem da lama.

3.3.2. Troca Iônica

Nesta metodologia, utiliza-se uma resina que substitui seus íons cloreto por íons fluoreto até que todos os sítios da resina estejam ocupados. A resina pode ser reutilizada após

lavagem com solução supersaturada de NaCl, estando, assim, regenerada para uma nova troca entre os ânions Cl⁻ e F⁻. A força motriz dessa substituição é a forte eletronegatividade dos íons fluoreto.

Após a realização da troca iônica é possível observar que o sabor e a cor da água permanecem intactos. Entretanto, quando se tem um efluente com presença de outros íons (sulfatos, carbonatos, fosfatos) a eficiência de remoção de fluoreto pode ser reduzida. Além disso, a regeneração da resina é um problema, pois gera um resíduo rico em flúor que deve ser tratado separadamente. Essa é uma técnica cara devido ao custo da resina e, ao final do tratamento, a água possui altos níveis de cloreto e um pH ácido sendo necessária correção para lançamento em corpos hídricos (RIBEIRO, 2011).

3.3.3. Separação por membranas

A tecnologia mais estudada na separação por membranas é a osmose reversa (OR) e produz uma água de elevada pureza por meio da utilização de membranas semipermeáveis que retêm os íons contaminantes (SHINZATO *et al.*, 2018). Na prática, uma bomba mecânica aplica uma pressão sobre a solução que passa através de um dos lados de uma membrana semipermeável. Como resultado, os íons poluentes ficam retidos de acordo com seu tamanho e sua carga elétrica (RIBEIRO, 2018).

Essa técnica é bastante eficaz e foi introduzida nos anos 80 no tratamento de efluentes industriais, especialmente para remover e recuperar os íons F⁻. Entretanto, é um tratamento de alto custo devido ao gasto energético; mas, ela pode ser otimizada ao se tratar apenas uma parcela do volume de água. Segundo relato de Sehn (2008), a companhia pública de abastecimento de água do sul da Finlândia utiliza a osmose reversa para tratar apenas 30% da água, que chega a concentrações menores que 0,03 mg.L⁻¹ de F⁻. Essa água é, em seguida, misturada com uma parcela não tratada obtendo-se, no final, um produto com 1,3 mg.L⁻¹ de F⁻, sendo possível, assim, ser consumida pela população.

Além da osmose reversa, outro processo de membrana mais comumente utilizado para remoção de fluoreto é a nanofiltração (NF). É um processo em que as pressões necessárias são mais baixas que as da OR, tornando os custos de energia relativamente mais baixos. Além disso, a permeabilidade das membranas de NF é maior do que as da osmose reversa. A nanofiltração

é um processo com alta e específica seletividade para a remoção de fluoreto de água subterrânea (TAHAIKT *et al.*, 2008).

3.3.4. Adsorção

A adsorção é uma operação de transferência de massa do tipo sólido-fluido na qual se explora a habilidade de certos sólidos em concentrar em sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos de fases líquidas ou gasosas, o que permite separá-las dos demais componentes dessas soluções. As superfícies sólidas são caracterizadas por locais ativos, ricos em energia, capazes de interagir com solutos na fase aquosa adjacente, devido às suas propriedades eletrônicas e espaciais específicas. Tipicamente, os sítios ativos têm energias diferentes, ou seja, a superfície é energeticamente heterogênea. Na adsorção, o adsorvente é o material sólido que fornece a superfície para adsorção; as espécies que serão adsorvidas são denominadas adsorvato. Ao alterar as propriedades da fase líquida (por exemplo, concentração, temperatura, pH), as espécies adsorvidas podem ser liberadas da superfície e transferidas de volta para a fase líquida. Esse processo reverso é conhecido como dessorção (WORCH, 2012).

Figura 2. Termos básicos da adsorção (WORCH, 2012).



Dentre as vantagens do método de adsorção podemos dar destaque ao baixo custo de implementação e manutenção, sendo possível encontrar uma ampla gama de adsorventes naturais já testados e viáveis, é um método de alta eficiência de remoção mesmo em baixas concentração de fluoreto (RIBEIRO, 2011). Cabe ressaltar também que a maioria dos materiais adsorventes pode ainda ser recuperado após tratamento de regeneração usando, por exemplo, NaCl (SHINZATO *et al.*, 2018).

Entretanto, sempre haverá formação de resíduos sólidos (adsorventes saturados) e/ou líquidos (como a solução usada na regeneração do adsorvente) ricos em F⁻ que deverão ser corretamente descartados. Além disso, um ponto de atenção é que a presença de outros ânions como, por exemplo, HPO_4^{2-} , HCO^{3-} , SO_4^{2-} , Cl^- , e de alguns elementos tóxicos, como arsênio e selênio, podem reduzir a adsorção de F⁻, por concorrerem pelas mesmas superfícies de adsorção, (SHINZATO *et al.*, 2018).

Para remoção de fluoreto em águas contaminadas, têm sido relatados adsorventes como alumina ativada, hidróxidos de dupla camada, compostos de triplo-metal e carbono ativado. No entanto, existem limitações da baixa capacidade de adsorção inerentes às estruturas instáveis em ambientes adversos (SONG *et al.*, 2019). Dentre esses, o carvão ativado é o adsorvente mais viável economicamente, quando comparado com às outras alternativas (SILVEIRA *et al.*, 2014).

Especificamente no tratamento de efluentes industriais, o carvão ativado é o adsorvente de mais fácil acesso e mais utilizado. No entanto, já existem estudos que buscam por alternativas mais sustentáveis e ainda mais baratas, que, geralmente, são adsorventes produzidos a partir de resíduos de outros processos. Uma dessas alternativas é o carvão de ossos, produzido a partir de curtumes, indústria alimentícia e resíduos da pecuária. (CRUZ *et al.*; 2019; DHABHAI *et al.*, 2018; SANTOS *et al.*, 2018; SHENG *et al.*, 2018).

O mecanismo desse tipo de tratamento é explicado quando o fluoreto (adsorvato) é adsorvido na superfície sólida do material adsorvente devido a atuação de forças de naturezas física e química. A interação de um conjunto de fatores como natureza do adsorvente, afinidade entre o adsorvato e o material adsorvente, pH da solução, concentração inicial de fluoreto, tempo de contato e tamanho da partícula, é o que resulta na eficiência de remoção desse tratamento. O desempenho da adsorção pode ser interpretado graficamente correlacionando a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente bem como a quantidade de soluto ainda presente na solução quando a reação chega ao equilíbrio, numa determinada temperatura constante, sendo interpretadas graficamente por isotermas de adsorção (RIBEIRO, 2011).

3.3.4.1. Tipos de adsorção

A adsorção pode ser classificada quanto ao mecanismo em dois tipos: adsorção física (fisissorção) e adsorção química (quimissorção). Tal classificação depende da natureza das forças que unem as moléculas do meio fluido e as do meio sólido, sendo que em algumas ocasiões os dois tipos podem ocorrer simultaneamente (WORCH, 2012).

No caso de adsorção física, também conhecida como fisissorção, a diferença de energia e/ou forças de atração, forças de Van der Waals, é o fenômeno que torna as moléculas fisicamente presas ao adsorvente. Essa ligação do adsorvato à superfície do adsorvente envolve uma interação relativamente fraca, similares às forças de coesão molecular. Esse tipo de adsorção é sempre exotérmica e reversível. O equilíbrio é estabelecido rapidamente, a menos que ocorra a difusão através da estrutura porosa. A fisissorção corresponde às interações intermoleculares entre a partícula e os átomos superficiais do sólido. Origina-se pela atração entre dipolos permanentes ou induzidos, sem alteração dos orbitais atômicos ou moleculares das espécies comprometidas (ANDIA, 2009; WORCH, 2012).

Do ponto de vista termodinâmico, o calor envolvido na fisissorção está situado, em geral, abaixo de 10 kJ.mol⁻¹, ou seja, da ordem de uma condensação/vaporização. Outra característica da adsorção física é que ela ocorre em toda a superfície adsorvente, por isso é dita ser não localizada. Essa adsorção também pode ser verificada quando forças intermoleculares de atração das moléculas na fase fluida e da superfície sólida são maiores que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido. Deve-se acrescentar que, como não ocorre formação ou quebra de ligações, a natureza química do adsorvato não é alterada. Outra peculiaridade da fisissorção é a possibilidade de haver várias camadas de moléculas adsorvidas (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Já a adsorção química ou quimissorção, envolve a troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente, resultando em uma reação química. Como consequência, tem-se uma nova ligação química e, portanto, bem mais forte que no caso da fisissorção. Diferentemente da adsorção física, a quimissorção ocorre em altas temperaturas, é altamente específica e localizada, e nem todas as superfícies sólidas possuem sítios ativos capazes de adsorver quimicamente o adsorvato. Deve-se ressaltar que nem todas as moléculas presentes no fluido podem ser adsorvidas quimicamente, somente aquelas capazes de se ligar ao sítio ativo. A adsorção química pode ser rápida se a energia de ativação for nula ou pequena, e pode ser lenta se a energia de ativação for elevada. (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

O calor da adsorção química é da ordem do calor de reação, portanto acima de 80 kJ.mol⁻¹. Neste processo, uma única camada molecular adsorvida é formada (monocamada) e as forças de adsorção diminuem à medida que a extensão da superfície ocupada aumenta (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A entalpia de adsorção química é muito maior que a da adsorção física. Com exceção de alguns casos, a adsorção química é exotérmica e em muitos casos, irreversível, o que dificulta a separação do adsorvato do adsorvente, sendo a adsorção física a única que permite uma operação contínua em etapas com regeneração do adsorvente (DROGUETT, 1983). Nestes casos, há que se avaliar a viabilidade do processo, tanto em termos de não possibilidade de regeneração do adsorvente, quanto em termos de geração de um resíduo sólido contaminado (demandando adequada disposição final) (ANDIA, 2009; DROGUETT, 1983; MESQUITA, 2016).

A Tabela 3 apresenta as principais diferenças entre a quimissorção e a fisissorção.

Fisissorção	Quimissorção	
Forças de Van der Waals	Forças comparáveis a ligações químicas	
Calor de adsorção de 10 a 40 KJ.mol ⁻¹	Calor de adsorção de 80 a 450 KJ.mol ⁻¹	
A quantidade adsorvida depende mais	A quantidade adsorvida depende tanto	
do adsorvato do que o adsorvente	do adsorvato como do adsorvente	
Especificidade baixa	Especificidade elevada	
Adsorção apreciável somente abaixo	Adsorção pode acontecer a temperaturas	
do ponto de ebulição do adsorvato	elevadas	
Adsorção pode acontecer em	Adsorção somente em monocamadas	
multicamadas		

Tabela 3. Comparação entre os mecanismos de quimissorção e fisissorção (ANDIA, 2009).

3.3.4.2. Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção permitem verificar a relação entre a quantidade de soluto adsorvido no adsorvente e a concentração do adsorvato no equilíbrio, sendo úteis para prever a capacidade de adsorção do adsorvente, um dos principais parâmetros necessários para a concepção de um sistema de adsorção (NIGRI *et al*, 2017). O adsorvato livre e adsorvido estão em equilíbrio dinâmico e o grau de recobrimento da superfície depende da concentração do adsorvato em equilíbrio. A variação do grau de recobrimento com a concentração, a uma temperatura constante, é denominada isoterma de adsorção (ATKINS, 2004).

Quando uma determinada quantidade de um sólido (adsorvente), entra em contato com um dado volume de um líquido contendo um soluto adsortivo, a adsorção ocorre até que o equilíbrio seja alcançado. Isto é, quando o agente adsortivo é colocado em contato com o agente adsorvente, as moléculas ou íons tendem a fluir do meio aquoso para a superfície do adsorvente até que a concentração de soluto na fase líquida (C_e) permaneça constante. Nesse estágio é dito que o sistema atingiu o estado de equilíbrio e a capacidade de adsorção do adsorvente (q_e) é determinada. Aplicando modelagem com equações de isotermas, então a relação q_e *versus* C_e pode ser expressa na forma matemática, e a capacidade máxima de adsorção de um adsorvente pode ser calculada, dependendo do modelo ajustado (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Muitas equações de isotermas foram propostas com dois ou mais parâmetros para ajustar os dados experimentais sobre os valores de qe *versus* Ce. Dentre as mais comumente utilizadas, encontram-se as equações de Langmuir e Freundlich. Suas maiores utilizações são devido ao fato de se prever a capacidade máxima de adsorção do material (modelo de Langmuir) e capacidade de descrever o comportamento dos dados experimentais. Além disso, o fato de elas apresentarem dois parâmetros torna mais fácil a sua utilização. Equações de isotermas envolvendo três ou mais parâmetros dificilmente são utilizadas por requererem o desenvolvimento de métodos não lineares (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A isoterma segundo modelo de adsorção de Langmuir baseia-se no pressuposto de homogeneidade da superfície, em que todos os sítios de adsorção estão igualmente disponíveis, e na formação de uma monocamada sem interação entre espécies adsorvidas. Já o modelo empírico de Freundlich descreve o equilíbrio em superfícies heterogêneas e considera que o processo de adsorção apresenta distribuição exponencial de calores de adsorção a partir da monocamada adsorvida (NIGRI *et al*, 2016).

Apesar dos modelos de Langmuir e Freundlich serem os mais comumente utilizados, diversas equações de isotermas derivadas de considerações teóricas ou empíricas foram propostas com dois ou mais parâmetros para ajustar aos dados experimentais (WORCH, 2012).

A Tabela 4 apresenta as Equações (2 - 5) dos modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Langmuir-Freundlich, em suas formas não lineares.

Tabela 4. Equações segundo modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Langmuir-Freundlich (MESQUITA, 2016; NIGRI *et al.*, 2016).

Modelo		Ε	quação	
Langmuir	$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e}$	(2)	Redlich-Peterson	$q_e = \frac{k_{RP} C_e}{1 + \alpha_{RP} C_e^{\beta}} (4)$
Freundlich	$q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n}}$	(3)	Langmuir-Freundlich	$q_e = \frac{q_m k_{LF} C_e^{\beta}}{1 + K_{LF} C_e^{\beta}} (5)$

Nas quais q_e é a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio por massa de adsorvente (mg.g⁻¹), C_e é a concentração de equilíbrio do soluto (mg.L⁻¹), k_L é constante experimental de Langmuir associada à capacidade de adsorção (L.mg⁻¹); k_F é a constante de Freundlich relacionada à capacidade de adsorção (L.mg⁻¹); *n* é fator de heterogeneidade, indicando a intensidade da adsorção no adsorvente (mg.L⁻¹), K_{RP} é a P é a constante isotérmica de Redlich-Peterson (L.g⁻¹) e α_{RP} é a constante linear de Redlich-Peterson (L.mg⁻¹); K_{LF} é a constante experimental de Langmuir-Freundlich (L.mg⁻¹), β expoente entre 0 e 1 e q_m é a massa de soluto adsorvido requerido para saturar completamente o adsorvente (mg.g⁻¹).

Depois de construídas as isotermas, os gráficos obtidos podem apresentar-se de várias formas, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção, como demonstrado na Figura 3.

A isoterma linear mostra que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente (q_e) é proporcional à concentração de equilíbrio (C_e) do adsorvato na fase líquida. Já a isoterma irreversível revela que a quantidade de adsorvato adsorvida é independente da concentração de equilíbrio. As isotermas favorável e extremamente favorável mostram que a quantidade de adsorvato adsorvato adsorvida é alta, mesmo para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida e, se ao contrário, a isoterma é de adsorção não favorável (McCABE *et al.*, 2004).



Figura 3. Tipos de isotermas de adsorção (McCABE et al., 2004).

Na caracterização do material por análise de adsorção/dessorção com gases inertes como, por exemplo, nitrogênio, pelo método multipontos de Brunauer-Emmet-Teller (BET), é possível classificar as isotermas geradas. Em 1938, Brunauer, Emmett e Teller, propuseram uma teoria, frequentemente chamada de classificação de BET, que agrupava a maioria das isotermas de adsorção física em cinco tipos. Cada tipo de isoterma representado estaria relacionado ao tipo de poro envolvido (COULSON *et al.*, 2002). Entretanto, segundo as recomendações mais atuais do relatório técnico da IUPAC, publicado em 2015, 8 tipos de isotermas de adsorção podem ser elencados aos dados da análise segundo método BET, como apresentado na Figura 4 (THOMMES *et al.*, 2015).

Na Figura 4, a isoterma do tipo I é referente à adsorção em monocamada de materiais microporosos sendo que a do tipo I (a) representa material com microporos de diâmetro menores que 1 nm e a do tipo I (b) se refere a material de microporos maiores e mesoporos estreitos (<~2,5 nm). A isoterma do tipo II representa a adsorção em um material não poroso, com criação de multicamadas. A isoterma III apresenta uma forma convexa (interação adsorvente-adsorvato menos significativas) não apresentando formação de monocamada identificável (ajuste de Freundlich). No tipo IV, tem-se baixa taxa de adsorção a baixas pressões e um aumento relativo à medida que a pressão aumenta, devido ao início das interações com o sólido, assim como ocorre na faixa inicial da isoterma V. A isoterma do tipo IV(a) possui histerese, associada à condensação capilar em mesoporos e a formação de um segundo patamar

que delimita a máxima concentração adsorvida a altas pressões. Já as do tipo IV(b) são observadas com adsorventes que possuem mesoporos de menor largura, completamente reversíveis. As isotermas do tipo V, incomum, se assemelham às do tipo III, pelas fracas interações entre adsorvato e adsorvente. Comparando com o tipo III o adsorvente é mais poroso, mas o par adsortivo possui fraca interação. Semelhante a isoterma IV, esta isoterma também apresenta histerese. Por fim, a isoterma do tipo VI apresenta adsorção em multicamadas de gases nobres sobre sólidos altamente uniformes. Cada camada é adsorvida em uma faixa de pressão relativa (THOMMES *et al.*, 2015).

Figura 4. Classificação de isotermas de adsorção física segundo relatório técnico da IUPAC (THOMMES *et al.*, 2015).



3.3.4.3. Cinética da adsorção

O estudo cinético do processo adsortivo depende da interação adsorvato-adsorvente e descreve a velocidade de remoção do soluto, determinando o tempo necessário para completar o processo de adsorção, sendo dependente das características físicas e químicas do adsorvato, do adsorvente e das condições aplicadas ao sistema (HO, 2004).

A cinética de adsorção envolve tipicamente a transferência de massa de um ou mais componentes contidos em uma massa líquida externa ao interior do sólido adsorvente. Este mecanismo ocorre em quatro etapas (RUTHVEN, 1984; WEBER e SMITH, 1987; NIGRI *et al.*, 2017; LOPES, 2014): (i) difusão do adsorvato à superfície externa do adsorvente, ou seja, as moléculas do adsorvato serão transportadas da fase líquida para a camada limite que circunda o adsorvente; (ii) difusão através da camada limite: corresponde ao transporte do adsorvato por difusão através da camada limite até a entrada dos poros do adsorvente. Também conhecido como difusão externa; (iii) difusão intrapartícula ou interna: etapa em que ocorre a transferência do adsorvato da superfície através dos poros do adsorvente aos sítios ativos no interior dos poros as partículas; (iv) interação química ou adsorção propriamente dita sobre os sítios ativos, via diferentes mecanismos como quelação, troca-iônica ou complexação.

Figura 5. Etapas da adsorção: 1- Difusão do adsorvato à superfície externa do adsorvente; 2 - Difusão através da camada limite; 3- Difusão intrapartícula ou interna;
4- Interação química ou adsorção (WEBER e SMITH, 1987).



A análise cinética dos processos de adsorção pode ser usualmente representada por modelos matemáticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem, embasado na capacidade de adsorção dos sólidos, assume que a velocidade da remoção do soluto da solução com o tempo é diretamente proporcional à diferença entre a quantidade adsorvida no equilíbrio e a quantidade de soluto adsorvida em qualquer tempo t. Normalmente, esse modelo cinético se aplica ao início do processo de adsorção, onde a concentração de sítios livres no material adsorvente é muito maior do que a ocupada pelas moléculas do adsorvato (SHAWABKEH *et al.*, 2003; FIGUEIREDO, 2014). A equação 6 representa o modelo:

$$\frac{dq_t}{d_t} = k_1(q_e - q_t) \tag{6}$$

Na qual q_t (mg.g⁻¹) é a quantidade de adsorvato adsorvido por unidade de massa de adsorvente em função do tempo (t), q_e (mg.g⁻¹) é a quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio e k_1 (min⁻¹) é a constante de velocidade.

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem, também embasado na capacidade de adsorção da fase sólida, pode ser aplicado aos dados experimentais ao longo de todo o tempo de contato entre adsorvato e adsorvente, diferentemente do modelo cinético de pseudo-primeira ordem (CRINI e BADOT, 2008; FIGUEIREDO, 2014). A equação 7 representa este modelo:

$$\frac{dq_t}{d_t} = k_2 (q_e - q_t)^2$$
(7)

Na qual q_t (mg.g⁻¹) é a quantidade de adsorvato adsorvido por unidade de massa de adsorvente em função do tempo (t), q_e (mg.g⁻¹) é a quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio e k_2 (g.mg⁻¹.min⁻¹) é a constante de velocidade.

A equação de Elovich tem sido estudada na quimissorção, se mostrando satisfatória em processos de cinética lenta (ÖZTÜRK e MALKOC, 2014). Sua forma linearizada é dada pela equação 8:
$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t)$$
(8)

Em que q_t é a quantidade adsorvida no adsorvente em qualquer tempo t (mg.g-¹), α é a taxa inicial de adsorção (mg.g⁻¹.min⁻¹), β é uma constante relacionada ao grau de cobertura e a energia de ativação envolvida no processo de quimissorção (g.mg⁻¹) e t é o tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato (min).

A partir dos estudos cinéticos, é possível estimar parâmetros termodinâmicos relacionados à adsorção, como entalpia padrão (ΔH^0 , em J.mol⁻¹), entropia padrão (ΔS^0 , em J.mol⁻¹) e energia livre de Gibbs padrão (ΔG^0 , em J.mol⁻¹). Esses parâmetros termodinâmicos são essenciais para analisar as forças de ligação entre as moléculas do agente adsorvente e agente adsortivo e determinar a energia mínima necessária para que a adsorção aconteça A partir do estudo termodinâmico é possível entender se o processo é espontâneo, exotérmico ou endotérmico (SILVA *et al.*, 2018).

3.3.4.4. Adsorção em carvão de ossos bovinos

O carvão de ossos bovinos é um material carbonoso onde se distribui uma estrutura porosa de aproximadamente 70 a 75% de fosfatos de cálcio na forma de hidroxiapatita $(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2)$, ou HAP, o principal constituinte inorgânico dos ossos de animais, além de pequenas quantidades de calcita (CaCO₃), formada devido à presença de CO₂ no forno durante o processo de produção. Esse carvão possui cerca de apenas 10% de carbono e esta característica o distingue dos demais tipos de carvão convencionais que são majoritariamente constituídos por carbono. É conhecido também por outras denominações, tais como, carvão negro ou pigmento preto. O número de identificação CAS (*Chemical Abstract*) para o carvão de osso é 98615-67-9 (RIBEIRO, 2011).

É um adsorvente que já foi aplicado na remoção de contaminantes orgânicos, cor, metais e também na defluoretação de águas. Possui uma área específica moderada (tipicamente em torno de 75 m².g⁻¹) (VILELA-MARTÍNEZ *et al.*, 2020).

A produção do carvão de ossos bovinos consiste na coleta, secagem, limpeza, trituração e pirólise. O termo calcinação é muitas vezes usado, pois os fornos não são fechados e um certo grau de calcinação ocorre, ou seja, o osso é processado em alta temperatura e em suprimento limitado de oxigênio do ar atmosférico. A calcinação é conduzida em atmosfera

com concentração limitada de oxigênio, geralmente em temperaturas de 500 a 800°C. Ossos mais duros, tais como o fêmur do boi, são geralmente utilizados na produção do carvão de ossos, mas existem outras fontes que são utilizadas, até mesmo espinha de peixe (MESQUITA, 2016; HASHEMI *et al.*, 2013; BRUNSON e SABATINI, 2009; RIBEIRO, 2011).

A quantidade de oxigênio é um parâmetro importante no controle de qualidade do produto final e a origem do osso afeta a estrutura porosa e a resistência mecânica final do produto (RIBEIRO, 2011). Esse tipo de carvão é um adsorvente mesoporoso, de acordo com a classificação da IUPAC, com diâmetro médio de poros de aproximadamente 8 nm (MESQUITA, 2016).

Na adsorção de fluoreto em carvão de osso, a troca iônica é um mecanismo de remoção de F⁻ devido sua alta afinidade na substituição do grupo hidróxido na estrutura da HAP para formar a fluorapatita (Ca₁₀(PO₄)₆F₂) (ALKURDI *et al.*, 2019). Por isso, a adsorção do fluoreto no carvão de osso tem vantagem em relação a outros tipos de carvão, devido à presença da hidroxiapatita, porque os grupos OH⁻ e F⁻ são intercambiáveis na estrutura da HAP. Esse processo de troca pode ser descrito pela Equação 9:

$$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2(s)} + 2F_{(aq)} \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6F_{2(s)} + 2OH_{(aq)}$$
 (9)

Sendo assim, a capacidade de o carvão de osso adsorver fluoretos está ligada principalmente ao teor de HAP em sua estrutura (NIGRI *et al.*, 2016).

Além da forma descrita acima para retirada de fluoreto da solução pelo carvão de osso, há também outros mecanismos descritos na literatura. Medellin-Castillo e colaboradores (2016) verificaram que o mecanismo de adsorção do fluoreto em carvão de ossos pode ser atribuído à atração eletrostática entre o íon flúor e os principais constituintes do carvão, ou seja, hidroxiapatita, monetita e outros fosfatos de cálcio, podendo ser representado pelas equações 10 e 11:

$$\equiv Ca - OH^{+2} + F \rightarrow \equiv Ca - OH^{+2} \cdot F \qquad (10)$$

$$\equiv \mathbf{P} - \mathbf{O}\mathbf{H}^{+2} + \mathbf{F} \rightarrow \equiv \mathbf{P} - \mathbf{O}\mathbf{H}^{+2} \cdot \cdot \mathbf{F}^{-1}$$
(11)

onde \equiv Ca – OH²⁺ e \equiv P – OH²⁺ representam os locais carregados positivamente na superfície dos carvões, que são formados por protonação. Esse mecanismo é afetado pelas mudanças no pH da solução, o qual controla o ponto isoelétrico da superfície do carvão e, portanto, afeta sua atração elétrica para entidades próximas a ele. Em níveis de pH abaixo do ponto de carga zero (PCZ), a superfície do carvão de osso é carregada positivamente e isso aumenta a afinidade dos íons F⁻ negativamente carregados de adsorverem no carvão (ALKURDI *et al.*, 2019).

Outra possibilidade para o mecanismo de remoção de fluoreto é a precipitação devido à possibilidade de formação de CaF₂, uma vez que os íons Ca²⁺ liberados do carvão de osso podem reagir com o fluoreto presente em solução e alcançar a supersaturação, o que culmina com a formação de CaF₂ na superfície do carvão de osso (NIGRI *et al.*, 2016; NIGRI, *et al.*, 2017).

Além disso, a formação de precipitados de flúor na superfície do carvão de osso tem relação com altas concentrações de F⁻ ou, no caso de carvão revestido com cátions como Al ³⁺, Fe ³⁺, etc, pode-se observar também precipitados como AlF₃ ou FeF₃ formados na superfície do carvão animal (ALKURDI *et al.*, 2019).

Pela somatória desses processos de remoção de fluoretos descritos, exercidos pelo carvão de osso, o termo sorção se aplica melhor ao caso. Somado a isso, sua carga de superfície positiva em pH abaixo do pH-PCZ (aproximadamente 9,0) proporciona melhor capacidade de sorção quando comparado ao carvão convencional (NIGRI *et al.*, 2016).

Alkurdi e colaboradores (2019) esclarecem em seus estudos que os mecanismos de remoção de fluoreto por adsorção em carvão de ossos bovinos dependem das características da água a ser tratada (pH, concentração de flúor, interferência de outros contaminantes) e ilustram, por meio da Figura 6, os três mecanismos já relatados acima:

Figura 6. Mecanismos de remoção de fluoreto na adsorção em carvão de ossos: (a) Troca Iônica; (b) Atração Eletrostática; (c) Precipitação (ALKURDI *et al.*, 2019).



Em seus estudos, Ribeiro (2011) verificou que o tamanho das partículas do carvão afetou significativamente a cinética de remoção de fluoretos. A capacidade máxima de remoção para o carvão granular foi de 2,96 mg.g⁻¹ para o carvão *in natura*. Em função da presença de calcita na constituição do adsorvente foi efetuada uma lavagem ácida para extrair os carbonatos e verificar o seu efeito sobre a adsorção do fluoreto. Esse carvão lavado com ácido apresentou capacidade adsortiva de 3,44 mg.g⁻¹. A lavagem ácida do carvão removeu 4,5% de sua massa, devido à presença de carbonatos na estrutura do sólido.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Preparo do adsorvente e das amostras

4.1.1. Carvão de ossos

O adsorvente utilizado no presente trabalho, carvão de ossos bovinos, foi gentilmente cedido pela Bonechar Carvão Ativado Ltda., localizada em Maringá-PR, Brasil, sendo produzido à temperatura de 700 a 750°C, durante 8 horas de calcinação (MESQUITA et al., 2017b; NIGRI et al., 2017). Para reduzir o tamanho da amostra fornecida, foi utilizado o método de quarteamento, de acordo com as normas técnicas brasileiras (ABNT NBR NM 27: 2001, ABNT, 2001). A distribuição granulométrica foi realizada por peneiras vibratórias de 6, 12, 32, 48, 60 e 100 mesh, da série ABNT (Bertel Indústria Metalúrgica - Ltda), por 15 min a 5 rpm. Partículas de 12 a 32 mesh (0,5 a 1,4 mm) de carvão de osso bovino foram selecionadas para os testes de adsorção e o material foi lavado 4 vezes com água destilada, na proporção de 500g de carvão de osso para 2L de água, para remoção de finos que pudessem estar aderidos à superfície. Por fim, o carvão de ossos foi submetido à secagem em estufa (SOLAB, Série 0018), a 120°C durante 2 horas, conforme indicado por Mesquita *et al.*, (2017a).

4.1.2. Tratamento por lavagem ácida do carvão de ossos

Além de experimentos utilizando carvão preparado conforme o item 4.1.1, foram realizados testes com o carvão tratado com ácido. A lavagem ácida realizada no adsorvente em estudo foi feita com base nos trabalhos de Ribeiro (2011) e Nigri (2016). Foram utilizados erlenmeyers de 250 mL com 100 mL de solução de HCl 0,1 mol.L⁻¹. Em cada erlenmeyer, adicionaram-se 4,0 g, aferidos em balança analítica (Shimadzu - AY220), do carvão preparado no item 4.1.1 (0,04 g de carvão por mL de solução de HCl). Manteve-se o sistema sob agitação durante 1 hora em equipamento agitador orbital shaker (Novatecnica NT715 / Lucadema LUCA-222), em temperatura ambiente 25,0 \pm 0,1 °C e rotação de 180 \pm 1 rpm. Em seguida, o carvão foi lavado e filtrado 3 vezes com água destilada, na proporção de 4,0 g de carvão de osso para 200 mL de água a cada lavagem. Em seguida, foi seco em estufa por 24 horas a 120 °C.

4.1.3. Efluente concentrado com fluoreto

O efluente real foi amostrado no fluxo de entrada da planta de tratamento físicoquímico para remoção de fluoreto em uma indústria siderúrgica e mantido sob refrigeração (4 °C) para posterior uso.

4.2. Caracterização do carvão de ossos bovinos

Tanto o carvão de ossos bovinos *in natura* quanto o tratado com HCl foram caracterizados em termos de área específica, porosidade e fases cristalinas. Foram determinadas a área específica por análise de fisiossorção de nitrogênio pelo método multipontos de Brunauer-Emmet-Teller (BET) e a distribuição de tamanho de poros foi determinada pelo método BJH (Barret, Joyner e Halenda), em equipamento Nova 1200E, na faixa de pressão de N₂ entre 0,05 e 0,30 p/p₀. A temperatura de preparação foi de 60°C a vácuo. A difração de raios X (DRX) foi realizada para identificar as fases cristalinas, pelo método do pó, em um difratômetro Rigaku (Miniflex 600) operando com radiação CuK α . A velocidade do goniômetro utilizada foi de 0,5 °.min⁻¹ para realizar a detecção da fase cristalina em uma variação de ângulo na faixa de 5 ° a 80 ° (2 θ).

4.3. Determinação da concentração de fluoreto no efluente

As análises de concentração de fluoreto no efluente bruto e tratado foram realizadas usando o método do eletrodo seletivo de íons 4500-F-C, conforme descrito pelo *Standard Methods for Analysis of Water and Wastewater* (APHA, 2015). Um volume de 20 mL da amostra de efluente foi alocado em béqueres de 100 mL, quantificados por pipeta volumétrica, e a mesma quantidade da solução tampão foi adicionada. Os eletrodos de referência foram submersos na amostra.

4.4. Ensaios de adsorção em batelada

4.4.1. Preparo de amostras para os testes de adsorção

Para os experimentos de adsorção, as massas de carvão foram medidas em balança analítica (Shimadzu - AY220) e adicionadas a 100 mL de efluente em erlenmeyers de 250 mL, mantendo-se as razões e frações de cada componente conforme cada ensaio de adsorção descrito a seguir. Todos os experimentos foram feitos a temperatura constante $25,0 \pm 0,1$ °C, por 24 horas e rotação de 180 \pm 1 rpm, utilizando equipamento agitador orbital shaker (LUCADEMA - LUCA- 222). O pH do efluente foi medido em pHmetro (Digimed – DM22) antes do contato com o carvão e após as 24h de adsorção.

4.4.2. Testes preliminares de adsorção com carvão de ossos in natura

Foram realizados testes preliminares de adsorção com o carvão de ossos *in natura* para descrição do equilíbrio e, portanto, obtenção das isotermas. As seguintes razões sólido/líquido foram avaliadas: 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 10,0; 20,0; 40,0 e 80,0 g _{carvão de osso}. Kg⁻_{1 efluente}. Os modelos não lineares das isotermas de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Langmuir-Freundlich (Tabela 4) foram ajustados aos dados experimentais para a obtenção dos parâmetros e descrição do sistema.

4.4.3. Planejamento de experimentos comparando adsorção em carvão de ossos in natura e tratado com HCl

Os experimentos com carvão de ossos *in natura* e tratado com HCl foram realizados a partir da matriz experimental de superfície de resposta pelo método Delineamento Composto Central (DCC) (MYERS *et al.*, 2013). Esta ferramenta foi utilizada a fim de modelar a adsorção, possibilitando a otimização e determinação dos parâmetros operacionais do processo.

Para estes experimentos, avaliaram-se dois fatores importantes da adsorção: razão sólido/líquido e pH inicial do efluente. A partir do teste preliminar (item 4.4.2), a melhor faixa

de trabalho foi adotada para as razões sólido/líquido. Para a variação inicial do pH, foram consideradas as faixas de pH ácido, básico e neutro.

O planejamento dos experimentos foi realizado em blocos, sendo o bloco 1 os experimentos com carvão de ossos tratado e o bloco 2 os experimentos com carvão de ossos *in natura*. Foi utilizada uma combinação de 2 fatores (k) e 2 níveis, resultando em 4 pontos fatoriais, 4 pontos axiais (2k = 4) e 6 pontos centrais (cp = 6), chegando a 14 experimentos. Foi adotada uma distância axial de 1,41, que corresponde a uma restrição esférica g (x) = x^T x \leq 1,41, utilizada quando dois fatores estão presentes (MYERS *et al.*, 2013).

A Tabela 5 apresenta os níveis codificados e não codificados, utilizados para construção do modelo para cada fator e a Tabela 6 apresenta os 14 experimentos gerados pelo planejamento experimental DCC.

Foram preparadas soluções de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de hidróxido de sódio (NaOH) e ácido sulfúrico (H₂SO₄) para o ajuste do pH inicial do efluente conforme planejamento de experimento.

A porcentagem de remoção de fluoreto foi quantificada de acordo com a Equação 12:

% Remoção de Fluoreto =
$$\frac{C_0 - C}{C_0} x 100$$
 (12)

 C_0 e C (mg.L⁻¹) são as concentrações de fluoreto no efluente bruto e após a adsorção, respectivamente.

		Níveis Codificados				
		-1,41	-1	0	+1	+1,41
Fatores	Unidades	Níveis Não Codificados				
Razão	$g_{carvão}.Kg^{-1}$ efluente	1,2	7,0	21,0	35,0	40,8
sólido/líquido						
рН	-	4,18	5,00	7,00	9,00	9,83

Tabela 5. Fatores e níveis do DCC.

	Razão sólido/liquido	
Experimento	(geometric Kg ⁻¹ effuncto)	\mathbf{pH}^*
	(gcarvao.1xg enuente)	
	Carvão de ossos in natura	
1	1,2	7,00
2	21,0	7,00
3	21,0	4,18
4	21,0	9,83
5	40,7	7,00
6	21,0	7,00
7	21,0	7,00
	Carvão de ossos tratado	
8	35,0	9,00
9	21,0	7,00
10	7,0	5,00
11	7,0	9,00
12	35,0	5,00
13	21,0	7,00
14	21,0	7,00

 Tabela 6. Condições experimentais geradas pelo DCC para adsorção de fluoreto em carvão de ossos bovinos.

* O pH inicial do efluente foi ajustado para o pH desejado.

A partir dos resultados obtidos pela superfície de resposta, foi realizado o Planejamento de Mistura para dois componentes, carvão de osso *in natura* e tratado com HCl, para escolher as melhores condições para a adsorção de fluoreto pelo carvão de ossos bovino. A utilização do planejamento de misturas permite o uso eficiente de recursos limitados e ajuda a economizar tempo, otimizar custo e evitar desperdício de materiais durante os experimentos. O modelo matemático desenvolvido foi utilizado para estimar a composição ótima de mistura nos valores definidos para razão sólido/líquido (MAT *et al*, 2019).

Nesta etapa, apenas a razão sólido/líquido (de 7,0 a 35,0 g _{carvão de ossos}.Kg⁻¹ _{efluente}) foi considerada como fator e como respostas foram avaliados o percentual de remoção de fluoreto, a capacidade adsortiva (Q_e) e a concentração final de fluoreto no efluente (C_F-). As três

variáveis de reposta foram analisadas em busca da condição ótima para a adsorção em carvão de osso, ou seja, a menor razão/sólido líquido que remova o fluoreto em quantidade suficiente para atender aos limites legislados, bem como a melhor mistura possível de carvão *in natura* e tratado, que aumente a capacidade adsortiva, demandando menor massa de carvão para adsorção.

A Tabela 7 apresenta as condições para os 10 experimentos gerados pelo Planejamento de Mistura.

A partir da Tabela 7, realizaram-se os testes em laboratório.

 Tabela 7. Condições experimentais geradas a partir do Planejamento de Experimentos pelo

 método de Misturas.

Eurorimonto	Fração de carvão	Fração de carvão	Razão sólido/líquido
Experimento	tratado	in natura	(g carvão.Kg ⁻¹ efluente)
1	1,00	0,00	35,0
2	0,25	0,75	7,0
3	0,00	1,00	35,0
4	0,50	0,50	7,0
5	0,75	0,25	7,0
6	0,00	1,00	7,0
7	1,00	0,00	7,0
8	0,50	0,50	35,0
9	0,25	0,75	35,0
10	0,75	0,25	35,0

4.4.4. Testes de adsorção com carvão de ossos tratado com HCl

Os testes finais foram realizados com carvão de ossos tratado com HCl para garantir a escolha correta da relação sólido/líquido para a adsorção de fluoreto. Diferentes razões sólido/líquido foram avaliadas, sendo elas: 5,0; 10,0; 15,0; 20,0; 25,0; 30,0; 35,0 g_{carvão}.kg⁻¹ _{efluente}. Modelos não lineares de isoterma de Langmuir, Freundlich, Redlich-

Peterson e Langmuir-Freundlich foram ajustados aos dados experimentais para obtenção dos parâmetros e descrição do sistema.

4.4.5. Determinação do tempo de equilíbrio e estudos cinéticos

O tempo de equilíbrio para a adsorção, bem como a cinética de adsorção, foram determinados a partir de experimentos em batelada em três diferentes temperaturas, $25,0 \pm 3,0$ °C, $35,0 \pm 3,0$ °C e $45,0 \pm 3,0$ °C. Para cada temperatura mencionada, foram realizados 13 experimentos em diferentes tempos (05 min, 10 min, 15 min, 20 min, 25 min, 30 min, 1 h, 1 h 30 min, 3 h, 6 h, 12 h, 24 h, 48 h), a uma razão sólido/líquido de 20 g carvão.kg⁻¹ efluente, utilizando equipamento agitador orbital shaker (LUCADEMA - LUCA- 222), com temperatura controlada. Esta razão sólido/líquido foi escolhida a partir de experimentos anteriores, objetivando uma eficiência de remoção interessante sem utilização excessiva de adsorvente. A coleta do efluente foi realizada em diferentes lotes, sendo amostrados na medida em que os testes foram realizados, para que fosse possível garantir o armazenamento adequado do efluente sob refrigeração (4 °C). Os modelos cinéticos lineares ajustados aos dados experimentais foram os de pseudo-primeira (Equação 6) e pseudo-segunda ordem (Equação 7), bem como a equação de Elovich (Equação 8), conforme descritas no item 3.4.4.3.

4.4.6. Descrição termodinâmica do sistema

A termodinâmica foi avaliada pelo cálculo da variação da entropia (ΔS), entalpia (ΔH) e energia livre de Gibbs (ΔG), a partir dos resultados dos estudos cinéticos conduzidos nas condições mencionadas anteriormente, a três temperaturas diferentes, 25,0 ± 3,0 °C, 35,0 ± 3,0 °C e 45,0 ± 3,0 °C. A entropia e a entalpia do sistema foram determinadas pela Equação 13.

$$lnk_c = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}$$
(13)

Na qual, R é a constante universal dos gases (8,314 J.mol⁻¹ .K⁻¹), T: temperatura (K), k_c : constante de equilíbrio de adsorção, definida pela Equação 14.

$$k_c = \frac{C_o - C_e}{C_e} \frac{\rho V}{m} = \frac{q_e \rho}{C_e} \tag{14}$$

Em que, C₀: concentração inicial de fluoreto (mg.L⁻¹); C_e: concentração de adsorvato no equilíbrio (mg.L⁻¹); ρ : densidade da solução (g.L⁻¹); V: volume da solução (L); m: massa de adsorvente (g); q_e: concentração de fluoreto adsorvida no adsorvente (mg.g⁻¹).

A partir do gráfico "ln kc *versus* 1/T" foram obtidas a entalpia (inclinação da reta multiplicando com a constante dos gases) e a entropia (ponto de interseção multiplicando com a constante dos gases).

A variação da energia de Gibbs (ΔG) foi obtida diretamente da Equação 15.

$$\Delta G = -RT lnk_c \tag{15}$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização do carvão de ossos bovinos

Para um melhor entendimento da contribuição do tratamento ácido para a remoção do fluoreto pelo carvão de ossos, foi necessário caracterizar os carvões *in natura* e tratado, sendo a avaliação da cristalinidade realizada no carvão antes e depois da saturação com fluoreto.

5.1.1. Avaliação da área específica e porosidade do carvão de ossos bovinos

Na Tabela 8, encontram-se os dados de área específica e porosidade obtidos a partir da técnica de adsorção-dessorção de N₂, utilizando método multiponto Brunauer-Emmett-Teller (BET) e método de Barret, Joyner e Halenda (BJH) para os carvões *in natura* e tratado com HCl.

Tabela 8. Avaliação da área específica e porosidade a partir da análise da adsorçãocom nitrogênio por meio de multipontos BET e método BJH.

Carvão	Área Superfícial (m².g ⁻¹)	Diâmetro de poro (nm)	Volume total de poros (cm ³ .g ⁻¹)
in natura	83,33	7,313	0,152
tratado com HCl	145,91	5,976	0,218

O carvão de osso tratado com HCl apresentou uma área específica de 145,91 m².g⁻¹, 75% maior que a área encontrada para carvão de osso *in natura*, 83,33 m².g⁻¹. Ambos os carvões apresentam uma estrutura mesoporosa, de acordo com a classificação IUPAC, com um diâmetro médio de poro de 7,313 nm e 5,976 nm e um volume total de poros de 0,152 cm³.g⁻¹ (*in natura*) e 0,218 cm³.g⁻¹ (tratado com HCl). Esses resultados indicam o desgaste do material, na superfície do carvão de ossos tratado com HCl, devido à extração / dissolução dos carbonatos presentes na superfície do adsorvente, conforme discutido por Ribeiro (2011) e Nigri *et al.* (2017). As isotermas de adsorção / dessorção de N_2 obtidas a partir do método BET são mostradas na Figura 7.

Figura 7. Isotermas de adsorção / dessorção obtidas pelo método multipontos de Brunauer-Emmet-Teller (BET) (faixa de pressão de N₂ entre 0,05 e 0,30 p/p0, temperatura de





Para ambos os carvões, mostrados na Figura 7, as isotermas são classificadas como Tipo IV (a), de acordo com o relatório técnico da IUPAC (THOMMES *et al.*, 2015). Isotermas do tipo IV (a) são observadas para adsorção em adsorventes mesoporosos. A histerese parece ser H2 (b), este tipo é atribuído a uma estrutura de poros complexa onde os efeitos da rede porosa são associados ao bloqueio dos poros, mas a distribuição do tamanho das larguras do pescoço entre as partículas é muito maior quando comparada a histerese H2 (a) que possui curva de dessorção muito íngreme (THOMMES *et al.*, 2015).

5.1.2. Cristalinidade

A cristalinidade foi analisada por Difração de Raios-X (DRX), conforme apresentado na Figura 8, onde H = hidroxiapatita $(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2)$ e C = calcita $(CaCO_3)$.

Figura 8. Análise da cristalinidade por DRX em amostras de carvão de ossos (a) carvões de ossos bovinos não saturados; (b) carvões de ossos bovinos saturados com fluoreto (radiação CuK α , velocidade do goniômetro = 0,5 °.min⁻¹, variação do ângulo = 5° a 80° (2 θ)).



As Figuras 8.a. e 8.b. demonstram os picos de difração gerados pelo conjunto de planos atômicos do material cristalino, sendo, assim possível, identificar a estrutura cristalina presente no carvão de osso (SCHMAL, 2011). Os picos correspondentes aos ângulos 25,9°; 31,7°; 40°; 46,7° e 49,5° são característicos da hidroxiapatita (sinalizado com a letra H) enquanto que os picos correspondentes aos ângulos 29,62° e 39,63° (sinalizados com a letra C) caracterizam a calcita. As análises não revelam alterações na cristalinidade para amostras de carvão de ossos, nem antes e depois da saturação de fluoreto, nem antes e depois do tratamento com HCl (NIGRI *et al.*, 2017; RIBEIRO, 2011).

5.2. Testes preliminares de adsorção com carvão de ossos in natura

A concentração de flúor após o equilíbrio de adsorção ter sido alcançado, bem como a porcentagem de remoção para diferentes razões sólido/líquido, são apresentadas na Figura 9.

Figura 9. Remoção percentual e concentração final de fluoreto após adsorção em carvão de ossos bovinos (T = $25,0 \pm 0,1$ °C, rotação = 180 ± 1 rpm, C_{0 F}⁻ = 58,90 mg.L⁻¹,

 $pH_{efluente bruto} = 5,80$, tempo de contato = 24 h, razão sólido/liquido = 0,5 a

80,0 $g_{carvão}$.Kg⁻¹efluente).



O pH do efluente bruto antes do contato com o carvão foi de 5,80 e após as 24 h de adsorção aumentou para 6,50 (média). Esse aumento de pH pode estar relacionado à alta afinidade do F⁻ em substituir o grupo hidroxila na estrutura da HAP, liberando OH⁻ para formar fluorapatita (Ca₁₀(PO₄)₆F₂) e, consequentemente, aumentando o pH do efluente, conforme Equação 9 descrita no item 3.4.4.5 (ALKURDI et al., 2019).

Na avaliação do processo, o percentual de remoção de fluoreto aumentou com a razão sólido/líquido, conforme esperado, devido à maior disponibilidade de sítios ativos e maior oportunidade de contato adsorvente-adsorvato, chegando a 99% de remoção para a maior razão avaliada de 80 g _{carvão}.Kg⁻¹_{efluente}. No entanto, para uma razão sólido/líquido de 40 g_{carvão}.Kg⁻¹_{efluente} (ou seja, 50% menos adsorvente) já foi obtida uma remoção de 94%, atingindo a concentração final de 3,68 mg.L⁻¹. Essa concentração também é muito satisfatória e segura de acordo com a Legislação, que define a concentração máxima permitida de fluoreto para descarte de águas residuais em corpos d'água como 10,00 mg.L⁻¹ (CONAMA, 2011).

A remoção de fluoreto favorecida pelo carvão de ossos bovinos pode ser explicada porque em pH abaixo do pH-PCZ do carvão de ossos (pH-PCZ = 8,4), as reações de protonação dos grupos funcionais da HAP são favorecidas, fornecendo uma carga positiva à superfície, conforme as Equações 10 e 11 demonstradas no item 3.4.4.5. Assim, ocorre o aumento da afinidade do F⁻ com a superfície do carvão e a adsorção é beneficiada (MEDELLIN- CASTILLO *et al.*, 2007; Nigri *et al.*, 2017).

A Figura 10 mostra os modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Langmuir-Freundlich ajustados aos dados experimentais. Os parâmetros obtidos com os ajustes estão expostos na Tabela 9.

Figura 10. Ajuste de modelos de isotermas de adsorção para remoção de fluoreto em carvão bovino *in natura* a 25,0 ± 0,1 °C, 180 ± 1 rpm, por 24 horas, pH_{efluente bruto} = 5,80.



Tabela 9. Parâmetros das isotermas de adsorção de fluoreto em carvão de ossos *in natura* (T = 25,0 ± 0,1 °C, rotação = 180 ± 1 rpm, C_{0} $_{F}$ ⁻ = 58,90 mg.L⁻¹, pH_{efluente bruto} = 5,80, tempo de contato = 24 h, razão sólido / liquido = 0,5 a 80,0 g_{carvão}.Kg⁻¹_{efluente}).

Freundlich							
K _F (I	L. mg ⁻¹)	r	1	Parâmetro Estatístico			
Valor	Erro pd.	Valor	Erro pd.		F	R ²	
0,73	0,06	2,2	0,1		0,9	950	
Langmuir							
Q _m (r	ng. g ⁻¹)	K _L (L.	mg ⁻¹)		Parâmetro	Estatístico	
Valor	Erro pd.	Valor	Erro pd.	R ²			
5,6	0,7	0,06	0,02		0,9	512	
			Redlich-Pe	eterson			
K _{RP} (L. mg ⁻¹)	C	X		β	Parâmetro Estatístico	
Valor	Erro pd.	Valor	Erro pd.	Valor	Erro pd.	R ²	
68,80	0,05	93,58	0,2	0,55 0,02 0,9912			
Langmuir-Freundlich							
Q _m (r	ng. g ⁻¹)	K_{LF} (L. mg ⁻¹)		β Parâmetro Estatístico			
Valor	Erro pd.	Valor	Erro pd.	Valor	Erro pd.	R ²	
17,10	0,3	0,04	0,02	0,53	0,03	0,9895	

A partir de dados experimentais (Figura 10), a capacidade máxima de adsorção alcançada no presente estudo foi de 4,40 mg $_{\text{F-}}.g^{-1}_{\text{carvão}}$. A isoterma de adsorção de Freundlich ajustou-se preferencialmente aos dados experimentais para adsorção de fluoreto no carvão *in natura* (R²=0,9950), sugerindo uma adsorção reversível em superfície adsorvente heterogênea. Esse modelo assume que a quantidade de contaminante adsorvido em uma determinada massa de adsorvente em relação ao soluto não é constante em diferentes concentrações da solução. Nesta perspectiva, a quantidade adsorvida é a soma da adsorção em todos os sítios, sendo os sítios de ligação mais fortes ocupados primeiro, até que a energia de adsorção diminua exponencialmente após a conclusão do processo de adsorção (FOO *et al*, 2010). O modelo Redlich-Peterson apresentou coeficiente de correlação próximo ao modelo de Freundlich, 0,9912. A isoterma de Redlich-Peterson é utilizada para predição de comportamento de adsorção mais complexo sendo uma isoterma semi-empírica de três parâmetros ajustáveis.

Devido à versatilidade deste modelo isotérmico, ele pode ser usado para sistemas homogêneos ou heterogêneos. O valor de β_{R-P} está entre 0 e 1, indicando adsorção favorável, os valores de K_{RP} e α_{RP} estão muito acima da unidade, indicando uma aproximação do modelo de Freundlich (Nigri *et al.* 2017). A isoterma de Langmuir-Freundlich assume que cada sítio de adsorção pode interagir com apenas uma molécula de adsorvato, sendo a superfície adsorvente heterogênea possuindo um número definido de sítios de adsorção (Salehi *et al.*; 2012). Entretanto, esse ajuste foi menos adequado quando comparado aos modelos de Freundlich e Redlich-Peterson.

Nigri e colaboradores (2017) e Medellin-Castillo e colaboradores (2007), que usaram concentrações iniciais de fluoreto de até 10,00 e 20,00 mg.L⁻¹, respectivamente, também relataram o modelo de Freundlich mais adequado para a adsorção de fluoreto em carvão de ossos bovinos. Porém, em concentrações mais elevadas, Rojas-Mayorga et al., (2015) obtiveram um melhor ajuste aplicando o modelo de isoterma de Langmuir, utilizando amostras sintéticas de concentrações iniciais de 10,00 a 100,00 mg.L⁻¹ de fluoreto, sobre o carvão de ossos, modificado por metais ferro e alumínio.

É possível que os diferentes ajustes encontrados na literatura, se devam as condições experimentais utilizadas em cada estudo e por um efluente sintético não possuir outros contaminantes que possam ser adsorvidos preferencialmente ao fluoreto, como pode acontecer no efluente real utilizado nesse trabalho. Testes adicionais foram realizados para propor as melhores condições de adsorção de fluoreto desse efluente em carvão de ossos bovinos.

5.3. Carvão de ossos in natura versus carvão de ossos tratado com HCl

O Delineamento Composto Central (DCC) foi realizado conforme descrito em 4.4.3 e os resultados para a porcentagem de remoção de fluoreto do efluente real por carvão de osso bovino são apresentados na Tabela 10.

Na Tabela 10, é possível observar que a maior remoção de fluoreto foi obtida nos experimentos de adsorção em carvão de osso tratado com HCl. Remoções muito próximas (98% - 99%) foram encontradas para as proporções de 21,0 e 35,0 g_{carvão}.Kg⁻¹_{Efluente}.

	Razão sólido/líquido		Remoção de Fluoreto
Experimento	$(\mathbf{g}_{carvão}\mathbf{K}\mathbf{g}^{-1}_{efluente})$	$\mathbf{p}\mathbf{H}^{*}$	(%)
	Carvão de osso in nati	ura	
1	1,2	7,00	14,2
2	21,0	7,00	88,3
3	21,0	4,18	88,2
4	21,0	9,83	73,0
5	40,7	7,00	42,0
6	21,0	7,00	79,2
7	21,0	7,00	78,1
	Carvão de osso tratado co	m HCl	
8	35,0	9,00	99,3
9	21,0	7,00	98,3
10	7,0	5,00	72,5
11	7,0	9,00	62,5
12	35,0	5,00	99,5
13	21,0	7,00	98,2
14	21,0	7,00	98,0

Tabela 10. Porcentagem de remoção de fluoreto de efluente real por carvão de ossos bovinos $(T = 25,0 \pm 0,1 \text{ °C}, \text{ rotação} = 180 \pm 1 \text{ rpm}, \text{ tempo de contato} = 24 \text{ h, concentração de fluoreto no efluente bruto} = 43,15 \text{ mg.L}^{-1}$).

* O pH inicial do efluente foi ajustado para o pH desejado.

A análise de variância (ANOVA, na Tabela 11) e o gráfico de Pareto (Figura 11) foram construídos para avaliar a razão sólido/líquido e os efeitos do pH do efluente inicial na porcentagem de remoção de fluoreto por carvão de ossos bovinos.

Dentro de um intervalo de confiança de 95%, foi observado que apenas o fator razão sólido/líquido e a diferença nos blocos (carvão *in natura* x carvão tratado) influenciaram a resposta de porcentagem de remoção de fluoreto (valor p <0,05). Analisando o gráfico de Pareto representado pela Figura 11, percebeu-se que a razão sólido/líquido (g.Kg⁻¹) e sua interação com ela mesma, excederam o valor de F crítico no efeito padronizado. Sendo assim, a comparação do teste de Fisher para cada fator e a interação com o valor F crítico calculado também confirmou esta análise. Mesmo que o tratamento com HCl do carvão de osso não tenha

sido avaliado como um fator (portanto, não mostrado no gráfico de Pareto), a tabela ANOVA indica que o tratamento com ácido também pode modificar a resposta final, quando comparado ao carvão de osso *in natura* (p -valor <0,05).

Tabela 11. Análise de variância (ANOVA) do DCC para remoção de fluoreto em carvão de osso bovino (T = $25,0 \pm 0,1$ °C, rotação = 180 ± 1 rpm, tempo de contato = 24 h, concentração de fluoreto no efluente bruto = 43,15 mg.L⁻¹).

	CI.	60	014	Valor	
Fonte	GL	SQ	QM	F	Valor-P
Modelo	6	7715,50	1285,92	30,61	0,000
Blocos	1	1951,72	1951,72	46,46	0,000
Linear	2	1454,67	727,34	17,31	0,002
рН	1	125,58	125,58	2,99	0,127
Razão sólido/líquido (gcarvao.Kg-1 efluente)	1	1329,09	1329,09	31,64	0,001
Quadrado	2	4285,10	2142,55	51,00	0,000
pH * pH	1	48,65	48,65	1,16	0,318
Razão sólido/líquido * Razão	1	4142.03	4142.03	98.60	0.000
sólido/líquido	1	4142,05	1112,05	90,00	0,000
Interação com 2 Fatores	1	24,01	24,01	0,57	0,474
pH* Razão sólido/líquido	1	24,01	24,01	0,57	0,474
Erro	7	294,06	42,01		
Falta de ajuste	3	231,32	77,11	4,92	0,079
Erro puro	4	62,73	15,68		
Total	13	8009,55			
Modelo	R ² :	96,33%	R ² Ajust:	93,18%	

GL: grau de liberdade; SQ: soma dos quadrados; QM: quadrado médio; F: valor da estatística F.

Figura 11. Gráfico de Pareto para efeitos padronizados para identificação de fatores significativos para a resposta desejada. Fatores lineares: pH e Razão sólido/líquido (g.Kg⁻¹); Interações quadráticas: Razão sólido/líquido (g.Kg⁻¹)*Razão sólido/líquido (g.Kg⁻¹), pH* pH, pH * Razão sólido/líquido (g.Kg⁻¹).



A Figura 12 apresenta a análise dos efeitos principais permitindo identificar em cada uma das respostas analisadas, o comportamento, em termos de gradiente, atribuído aos níveis de cada fator. A mudança no pH inicial não foi significativa para a porcentagem de remoção de fluoreto (resposta entre 90% e 100% de remoção em toda a faixa de pH do efluente investigada). Para melhor entendimento da significância desse fator na adsorção, foram realizados testes de modificação e observação do pH (conforme Anexo I – Figura A1) que mostraram que, independentemente do pH inicial do efluente, o carvão de osso possui capacidade tamponante e sempre encaminhava o sistema a um pH alcalino (da ordem de 8,0 a 9,5). Por esse motivo, nos experimentos a seguir, o pH foi apenas monitorado, em vez de ser controlado.

Também foi possível observar a importância significativa da razão sólido/líquido na porcentagem de remoção de fluoreto. O aumento deste fator até seu ponto máximo (em torno de 20,0 a 27,0 g. Kg⁻¹), resultou em um crescimento abrupto da remoção de fluoreto. Do pico em diante, a remoção do fluoreto continua acontecendo, porém diminui a porcentagem de remoção, o que mostra o excesso de carvão de ossos no sistema. O excesso de material

adsorvente pode causar a conglomeração de partículas sólidas, levando à diminuição da quantidade adsorvida do contaminante. Esse efeito está relacionado à sobreposição dos sítios ativos, dificultando a estabilização das moléculas adsorvidas que podem migrar de uma superfície para outra (DUTTA *et al.*, 2015; KANNAN *et al.*, 2001).

Figura 12. Efeitos principais do planejamento de experimentos DCC para porcentagem de remoção de fluoreto de efluente real de produção de coque por carvão de ossos bovinos $(T = 25,0 \pm 0,1 \text{ °C}, \text{ rotação} = 180 \pm 1 \text{ rpm}, \text{ tempo de contato} = 24 \text{ h, concentração de fluoreto no efluente bruto} = 43,15 \text{ mg.L}^{-1}$).



Na Figura 13a é possível observar a região ótima, na qual as melhores porcentagens de remoção de fluoreto são representadas pelos contornos verdes mais escuros do gráfico. Já no gráfico de superfície (Figura 13b), a região ótima é representada pelas partes mais altas da superfície em relação ao eixo z da porcentagem de remoção de fluoreto. Essas regiões apontam para os menores valores de concentração de fluoreto atingidos pela adsorção com o carvão de ossos.

A análise da superfície de resposta indicou a região em que os valores de fluoreto após adsorção atendem a Regulamentação Brasileira, $\leq 10,00 \text{ mg.L}^{-1}$ (CONAMA, 2011, COPAM/CERH, 2008), em razões sólido-líquido de um intervalo de aproximadamente 20,0 a

27,00 $g_{carvão}$.Kg⁻¹efluente, para qualquer valor de pH inicial do efluente. Isso corresponde a uma remoção de fluoreto superior a 70%.

Figura 13. (a) Gráfico de contorno e (b) superfície de resposta para remoção percentual de fluoreto de efluente de produção de coque por carvão de ossos bovinos (T = $25,0 \pm 0,1$ °C, rotação = 180 ± 1 rpm, tempo de contato = 24 h, concentração de fluoreto no efluente bruto = 43,15 mg.L⁻¹).



O planejamento de misturas foi realizado com o objetivo de analisar a correlação da composição da mistura de carvão *in natura* e carvão tratado em HCl com a remoção de fluoreto (%), capacidade adsortiva (Q_e) e concentração de fluoreto (C_F-), como mostrado na Tabela 12.

Os resultados foram otimizados pelo método *Desirability*, visando maximizar a porcentagem de remoção (%) e capacidade adsortiva (Q_e) e minimizar a concentração de flúor no efluente (C_e), conforme ilustrado na Figura 14.

 Tabela 12. Remoção percentual de fluoreto, capacidade adsortiva e concentração de fluoreto no efluente para misturas de diferentes composições de carvão de ossos *in natura*

e tratado (T = $25,0 \pm 0,1$ °C, rotação = 180 ± 1 rpm, tempo de contato = 24 h,

Fração de Fração de Remoção Razão sólido/líquido Qe C_F-Experimento carvão carvão de fluoreto (g carvão.Kg⁻¹ efluente) (mg F. g⁻¹ carvão) $(mg.L^{-1})$ tratado in natura (%) 1 0,00 35,0 99,6 1,19 1,00 0,26 2 0.25 0,75 7.0 42,8 4,12 38,56 3 0,00 1,00 35,0 85,8 1,65 9,58 4 0,50 0,50 7,0 46,8 4,51 35,83 5 0,75 0.25 7.0 53.5 5.15 31,36 6 0.00 1.00 7.0 39.9 3,84 40,50 7 1,00 0,00 7,0 57,5 5,53 28,63 8 0,50 0,50 35,0 98,3 1,89 1,15 9 0,25 0,75 35,0 94,6 1,82 3,63 10 0,75 0,25 35,0 99.0 1,91 0,68

concentração de fluoreto no efluente bruto = $67,40 \text{ mg.L}^{-1}$, pH_{efluente bruto} = 5,60).

Figura 14. Otimização *Desirability* para remoção de fluoreto, capacidade adsortiva e concentração de fluoreto no efluente de produção de coque.



Os números descritos como "Ponto Ótimo" representam as condições preditas pelo método. O composto *Desirability* (D), que é o índice global, é calculado a partir da combinação de cada uma das variáveis de resposta, transformadas por uma média geométrica, sendo responsável por apresentar a melhor condição de otimização de todas as respostas ao mesmo tempo (Pimenta *et. al.*, 2015). Ou seja, o valor de D se apresenta dentro do intervalo entre 0 e 1, significando que a função é maximizada à medida que as respostas analisadas se aproximam de suas especificações, sendo que quanto mais próximo o D estiver de 1, as respostas originais ficarão mais próximas de seus limites de especificação. Um valor de D = 1 representa um caso ideal, enquanto um valor de D = 0 indica que as respostas ficaram fora dos limites desejáveis (MAT *et al.*, 2019).

Nesse experimento, D foi de 0,1918 e as funções *Desirability* individuais (d) foram d = 0,42 para maximizar a remoção percentual, d = 0,30 para maximizar a capacidade de adsorção e, para minimizar a concentração de flúor na água residual, d = 0,05. Avaliando apenas pela teoria do método, tem-se um processo que não foi bem otimizado já que os valores encontrados para os índices D e d estão mais próximos de zero (MAT *et al.*, 2019). Entretanto, isso pode ser explicado pelo fato de que o aumento da remoção de fluoreto está diretamente relacionado ao aumento da razão sólido/líquido (como visto no item 5.2, Figura 9) e, com isso, tem-se automaticamente a diminuição da capacidade adsortiva uma vez que essa variável é quantificada pela quantidade de carvão no sistema em seu denominador. Sendo assim, o aumento da razão sólido/líquido e, consequentemente, aumento na remoção de fluoreto acarreta a diminuição da capacidade adsortiva. Portanto, nesse caso, pode-se afirmar que o ponto ótimo é, de fato, em valores de D e d mais próximos de zero. As melhores respostas foram encontradas pelo ponto ótimo, razão sólido/líquido de 21,0 g _{carvão}. kg⁻¹ _{efluente} e composição 100% de carvão de osso tratado com HCl.

5.4. Testes de adsorção com carvão de ossos tratado com HCl

Na Figura 15 é possível verificar os resultados de concentração final de fluoreto e de porcentagem de sua remoção após a adsorção, pelas diferentes razões sólido/líquido testadas. O pH do efluente bruto antes do contato com o carvão foi de 5,30 e após as 24 h de adsorção foi de 6,54.

Figura 15. Remoção percentual e concentração final de fluoreto após adsorção em carvão de ossos bovinos tratado com HCl (T = $25,0 \pm 0,1$ °C, rotação = 180 ± 1 rpm, tempo de

contato = 24 h, concentração de fluoreto no efluente bruto = $69,00 \text{ mg.L}^{-1}$,



 $pH_{efluente bruto} = 5,30$).

A remoção de fluoreto aumentou com a relação sólido/líquido, devido à maior disponibilidade de sítios ativos e maior oportunidade de contato adsorvente-adsorvato, atingindo 99% de remoção para a maior razão avaliada de 35,0 g_{carvão}. Kg⁻¹_{efluente}. No entanto, para uma razão sólido/líquido de 20,0 g_{carvão}.Kg⁻¹_{efluente} (43% menos adsorvente), obteve-se 94% de remoção, atingindo a concentração final de 4,15 mg. L⁻¹, sendo muito satisfatório e em conformidade com a legislação para descarte de efluentes em termos de fluoreto (\leq 10,00 mg. L⁻¹, CONAMA, 2011), tornando esta relação sólido/líquido muito mais atrativa economicamente. Este resultado está em acordo com a otimização prevista pelo método *Desirability*, que apontou a proporção de 21,0 g_{carvão} tratado com HCl. Kg⁻¹efluente como ponto ótimo para adsorção de fluoreto do efluente de coqueria.

Comparando a capacidade adsortiva de carvão de osso tratado com HCl com carvão de osso *in natura*, o primeiro apresentou melhor desempenho, como pode-se observar na Figura 16.

Figura 16. Capacidade adsortiva do carvão de ossos bovinos para remoção de fluoreto em efluente real, em função da razão sólido/líquido (T = $25,0 \pm 0,1$ °C, rotação = 180 ± 1 rpm, tempo de contato = 24 h).



Pode-se verificar na Figura 16 que a maior capacidade adsortiva foi de 6,00 mg.g⁻¹ para carvão de ossos bovinos tratado com HCl e 4,40 mg.g⁻¹ para carvão de ossos *in natura*. No entanto, as concentrações de fluoreto para as razões sólido/líquido referentes a essas capacidades não foram suficientes para atender aos requisitos da legislação para descarte de efluentes. Entretanto, a razão de 20,0 g carvão tratado com HCl.Kg⁻¹efluente</sup> apresentou 42% de aumento na capacidade adsortiva em comparação com carvão de osso *in natura*, 3,24 mg.g⁻¹ e 2,28 mg.g⁻¹, respectivamente. Em outras palavras, foi possível remover maior quantidade de fluoreto do efluente com a mesma massa de carvão, quando este foi tratado com HCl. Isso pode ser atribuído ao aumento de 75% na área de superfície do carvão de ossos tratado com HCl (145,91 m².g⁻¹) em comparação ao carvão in natura (83,33 m².g⁻¹).

Além disso, um aumento no volume do poro (0,2180 cm³.g⁻¹), conforme mostrado na seção 5.1.1, permitiu maior acesso do fluoreto aos sítios ativos para troca de fosfato com HPA. Assim, o carvão de osso tratado é mais atraente, pois, ao final do processo, sempre haverá a formação de resíduos sólidos (adsorventes saturados), que devem ser descartados corretamente. Portanto, quanto menor a massa utilizada de carvão de ossos bovinos, menor o volume de carvão para destinação/disposição após a adsorção (SHINZATO *et al.*, 2018). Nos estudos de

Ribeiro (2011), o carvão tratado com HCl também apresentou maior capacidade adsortiva, 3,44 mg.g⁻¹ e 2,96 mg.g⁻¹ do carvão *in natura*.

As isotermas de adsorção para remoção de fluoreto por carvão de osso tratado com HCl são apresentadas na Figura 17. Os parâmetros foram calculados e são exibidos na Tabela 13.

Figura 17. Isotermas de adsorção para remoção de fluoreto em carvão bovino tratado com HCl a $25,0 \pm 0,1$ °C, 180 ± 1 rpm, por 24 horas.



O modelo de isoterma de adsorção de Freundlich também descreveu melhor a adsorção de fluoreto por carvão de osso tratado com HCl ($R^2 = 0.9931$), caracterizando uma adsorção reversível em uma superfície adsorvente heterogênea, conforme relatado e discutido na seção 5.2. O coeficiente de distribuição (K_F) foi de 2,23 L.mg⁻¹. Percebeu-se também que o valor de n, que indica a intensidade de adsorção, foi maior que 1, revelando afinidade entre adsorvente e adsorvato, sendo uma condição favorável para adsorção (HUANG *et al.*, 2012). Os dados de adsorção de fluoreto também foram bem representados pelo modelo isotérmico de Redlich-Peterson ($R^2 = 0.9914$), apontando formação de camadas heterogêneas na superfície do carvão de osso (Nigri *et al.*, 2017). A isoterma de Langmuir-Freundlich apresentou ajuste menos adequado quando comparado aos modelos de Freundlich e Redlich-Peterson. O modelo de Langmuir, foi o que apresentou o pior ajuste quando comparado aos modelos de Freundlich, Redlich-Peterson e Langmuir-Freundlich.

Tabela 13. Parâmetros das isotermas de adsorção para remoção de fluoreto por carvão deossos tratado com HCl (T = $25,0 \pm 0,1 \circ C$, rotação = 180 ± 1 rpm, tempo de

contato = 24 horas).

Freundlich							
K _F (L	$K_{\rm F}$ (L. mg ⁻¹)			Parâmetro Estatístico			
Valor	Erro pd.	Valor	Erro pd.	R ²			
2,23	0,07	3,8	0,2		0,9	931	
			Langm	uir			
Q _m (n	ng. g ⁻¹)	K _L (L.	mg ⁻¹)		Parâmetro	Estatístico	
Valor	Erro pd.	Valor	Erro pd.	R ²			
5,4	0,5	0,6	0,2	0,8326			
			Redlich-Pe	eterson			
K _{RP} (I	L. mg ⁻¹)	α			β	Parâmetro Estatístico	
Valor	Erro pd.	Valor	Erro pd.	Valor	Erro pd.	R ²	
6042,64	0,03	2705,56	0,03	0,74	0,03	0,9914	
		I	angmuir-Fr	eundlich			
Q _m (n	ng. g ⁻¹)	K _{LF} (L.	mg ⁻¹)	β Parâmetro Estatístico			
Valor	Erro pd.	Valor	Erro pd.	Valor	Erro pd.	\mathbf{R}^2	
31,27	0,2	0,08	0,02	0,30	0,02	0,9811	

5.5. Estudos cinéticos da remoção de fluoreto por carvão de osso

A adsorção de fluoreto em carvão de osso tratado com HCl foi monitorada ao longo de 48 horas, como mostrado na Figura 18. A concentração inicial de fluoreto no efluente bruto foi de 76,00 mg.L⁻¹, 82,10 mg.L⁻¹ e 99,00 mg.L⁻¹ para as amostras utilizadas nos testes nas temperaturas de $25,0 \pm 3,0 \degree \text{C}$, $35,0 \degree \text{C} \pm 3,0 \degree \text{C}$ e $45,0 \degree \text{C} \pm 3,0 \degree \text{C}$, respectivamente. Para os estudos cinéticos, a razão sólido-líquido selecionada foi a de 21 g _{carvão}.Kg⁻¹_{efluente}.

A Figura 18.a mostra a porcentagem de remoção de fluoreto no tempo total do experimento (48 h). Na Figura 18.b, 12 horas iniciais de adsorção, foi observada uma cinética favorecida, com remoção acentuada de fluoreto na primeira hora do experimento: 55,00 mg.L⁻¹ (72%) a $25,0 \pm 3,0$ °C, 58,20 mg.L⁻¹ (71%) a $35,0 \pm 3,0$ °C e 74,00 mg. L⁻¹ (75%) a $45,0 \pm 3,0$ °C (Figura 18.a e 18.b). A Figura 18.c mostra a quantidade de fluoreto removida, em mg.L⁻¹, ao longo de 48 h de experimentos. A partir da Figura 18.d, após 1 hora, a adsorção a $35,0 \pm 3,0$ °C começa a mostrar uma remoção de cerca de 10,00 mg.L⁻¹ maior que a remoção em $25,0 \pm 3,0$ °C. Além disso, a $45,0 \pm 3,0$ °C, uma remoção de cerca de 25,00 mg maior que a remoção a $25,0 \pm 3,0$ °C, indicando um processo endotérmico, uma vez que o aumento da temperatura favoreceu a remoção do contaminante. Este tipo de adsorção caracteriza o consumo de calor que ocorre no mecanismo de troca iônica do fosfato presente no carvão de osso com o fon fluoreto (ABE *et al.*, 2004; ALKURDI *et al.*, 2019).

Figura 18. Cinética de adsorção de fluoreto em carvão de osso bovino tratado, a temperaturas de 25,0 ± 3,0 ° C; 35,0 ± 3,0 ° C; 45,0 ± 3,0 ° C em termos de (a) porcentagem de remoção por 48 horas; (b) porcentagem de remoção nas primeiras 12 h; (c) remoção da concentração de flúor por 48 h; e (d) remoção da concentração de flúor nas primeiras 12 h.



Outra constatação é que, após 1 hora de experimento, para as três temperaturas, a taxa de adsorção diminuiu, em comparação com a primeira hora, e o equilíbrio foi alcançado após 6 horas pois praticamente não há variação da concentração de fluoreto após esse tempo. A adsorção do fluoreto no carvão de ossos bovinos segue uma tendência geral de adsorção, em que a capacidade de remoção é rápida no início da reação, devido à disponibilidade de um grande número de sítios ativos na superfície, e a taxa de adsorção diminui gradativamente, já que os sítios ativos são usados até que o equilíbrio seja alcançado (ALKURDI *et al.*, 2019). Essa queda na velocidade de adsorção também foi observada por Nigri e colaboradores (2017) para remoção de fluoreto de solução sintética por adsorção em carvão de ossos.

Os parâmetros cinéticos para a adsorção de fluoreto de efluente de produção de coque em carvão de osso bovino tratado com HCl são apresentados na Tabela 14.

Parâmetros	de pseudo-s			
	ordem		R² pseudo-primeira	R ²
k ₂	qe	\mathbb{R}^2	ordem	Elovich
(g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	(mg.g ⁻¹)			
0,0146	3,36	0,9908	0,9528	0,9117
0,0155	3,76	0,9885	0,8742	0,8778
0,0135	4,57	0,9889	0,8641	0,8891
	k2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹) 0,0146 0,0155 0,0135	Parâmetros de pseudo-s ordem k2 qe (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹) (mg.g ⁻¹) 0,0146 3,36 0,0155 3,76 0,0135 4,57	Parâmetros de pseudo-segunda ordem k2 qe R ² (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹) (mg.g ⁻¹) (0,0146 3,36 0,9908 0,0155 3,76 0,9885 0,0135 4,57 0,9889	Parâmetros de pseudo-segundaordem R^2 pseudo-primeirak2qe R^2 ordem(g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)(mg.g ⁻¹)0,01463,360,99080,95280,01553,760,98850,87420,01354,570,98890,8641

Tabela 14. Parâmetros cinéticos a partir da modelagem linear da adsorção de fluoreto de efluente de produção de coque em carvão de osso bovino tratado com HCl.

A modelagem linear foi realizada e o modelo de pseudo-segunda ordem descreveu melhor o sistema, conforme mostrado na Tabela 14. Os parâmetros foram obtidos para as diferentes condições de temperatura $(25,0 \pm 3,0 \,^{\circ}C, 35,0 \pm 3,0 \,^{\circ}C, 45,0 \pm 3,0 \,^{\circ}C)$. O modelo de pseudo-segunda ordem assume que a diferença entre a concentração na fase sólida em qualquer momento t e em equilíbrio é a força motriz da adsorção e que a taxa geral de adsorção é o quadrado da força motriz (CRINI e BADOT, 2008).

5.6. Avaliação da Termodinâmica de adsorção do fluoreto em carvão de ossos

A partir dos estudos cinéticos, a capacidade de adsorção aumentou com o aumento da temperatura, mostrando a ocorrência de um processo endotérmico, o que foi confirmado pelos resultados dos cálculos para a estimativa dos parâmetros termodinâmicos, descritos na Tabela 15 ($\Delta H > 0$).

Os valores negativos de ΔG apontam a natureza espontânea da adsorção de fluoreto em carvão de ossos e torna-se mais negativo com o aumento da temperatura, mostrando mais uma vez que o processo de remoção é favorecido pelo aumento da temperatura, o que é confirmado pelo valor positivo de ΔH . Os processos endotérmicos são responsáveis pelo aumento da entropia (neste caso, $\Delta S > 0$). O valor positivo de ΔS mostra maior aleatoriedade na interface sólido-solução durante a adsorção de fluoreto com mudanças na hidratação dos íons de fluoreto adsorventes (GHOSH *et al.*, 2016; MOURABET *et al.*, 2011).

Tabela 15. Parâmetros termodinâmicos para adsorção do fluoreto em carvão de ossos bovinostratado com HCl.

Temperaturas	$\Delta \mathbf{G}$	$\Delta \mathbf{H}$	$\Delta \mathbf{S}$
(° C)	(KJ.mol ⁻¹)	(KJ.mol ⁻¹)	(KJ.mol ⁻¹ .K)
$25,0 \pm 3,0$	-15,291		
$35,0 \pm 3,0$	-17,052	+ 28,357	+ 0,146
45,0 ± 3,0	-18,212		

6. CONCLUSÃO

O carvão de osso bovino apresentou potencial para remoção de fluoreto de efluente de produção de conseguindo reduzir, em razão sólido/líquido coque, de 20,0 g carvão tratado. Kg⁻¹efluente, a concentração do fluoreto de 69,00 mg.L⁻¹ para 4,15 mg.L⁻¹. Este adsorvente apresentou uma área específica de 83,33 m².g⁻¹, com estrutura mesoporosa (diâmetro de 7,313 nm e volume total de poros de 0,152 cm³.g⁻¹), sendo formado predominantemente por estruturas cristalinas de hidroxiapatita $(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2)$, e calcita (CaCO₃). O pH inicial da água residuária não foi significativo para a remoção percentual de fluoreto, uma vez que a relação sólido/líquido foi o fator de maior impacto na adsorção do contaminante.

O carvão de ossos, quando tratado com HCl, apresentou maior capacidade de remoção de fluoreto, possibilitando o uso de menor massa de carvão em comparação ao carvão *in natura*. Isso torna-o atraente, pois gera menor massa de carvão para descarte/disposição do adsorvente ao final do processo. Para carvão de ossos tratados com HCl, a melhor proporção sólido-líquido para adsorção de fluoreto, com foco na redução da concentração de fluoreto para 10,00 mg.L⁻¹ ou menos, foi de 20,0 g_{carvão}.Kg⁻¹_{efluente}. Para esta razão sólido-líquido, o carvão de osso tratado com HCl mostrou uma capacidade de adsorção de 3,24 mg.g⁻¹, representando aumento de 42% na capacidade adsortiva, em comparação ao carvão de osso *in natura* (2,28 mg.g⁻¹). A maior capacidade adsortiva do carvão tratado deve-se ao aumento significativo de sua área específica, 75% maior do que o carvão *in natura* (145.91 m².g⁻¹) e, também, pelo aumento do volume de seus poros (0,2180 cm³.g⁻¹), permitindo maior acesso do fluoreto aos sítios ativos para troca de fosfato com HAP. O tratamento e a saturação do carvão de osso bovino não interferiram na cristalinidade do material.

O equilíbrio foi bem representado, pelas isoterma de Freundlich e Redlich-Peterson, sugerindo a formação de múltiplas camadas heterogêneas na superfície do adsorvente. Quanto à descrição da cinética de adsorção, o modelo de cinética de pseudo-segunda ordem apresentou o melhor ajuste. A adsorção foi cineticamente favorecida, atingindo 75% de remoção na primeira hora de contato adsorvente-adsorvato. A capacidade de adsorção aumentou com o aumento da temperatura, revelando a ocorrência de um processo endotérmico, sendo confirmado pelo valor positivo da entalpia (+ 28,357 KJ. mol⁻¹). A adsorção de fluoreto no espontânea por carvão de ossos foi natureza e com entropia positiva $(\Delta S = +0,146 \text{ KJ. mol}^{-1}, \text{ K}^{-1})$, indicando maior aleatoriedade na interface sólido-solução.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABE, I.; IWASAKI, S.; TOKIMOTO, T.; KAWASAKI, N.; NAKAMURA, T. TANADA, S. Adsorption of fluoride ions onto carbonaceous materials. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 275, p. 35–39, 2004.
- ABNT. ABNT NBR NM 27:2001 Agregados Redução da amostra de campo para ensaios de laboratório. Rio de Janeiro: 2001.
- ALBERTUS, J.; BREGNHOJ, H.; KONGPUN, M. Bone char quality and defluoridation capacity in contact precipitacion. *3rd International Workshop on Fluorosis Prevention and Defluoration of Water*. Chiang Mai, Thailand, 61-72, 2000.
- ALKURDI, S, S.; AL-JUBOORI, R. A.; BUNDSCHUCH, J.; HAMAWAND, I. Bone char as a green sorbent for removing health threatening fluoride from drinking water. *Environment International*, v. 127, p. 704-719, 2019.
- ALKURDI, S.S.A.; AL-JUBOORI, R.A.; BUNDSCHUH, J.; BOWTELL, L.; MCKNIGHT, S. Effect of pyrolysis conditions on bone char characterization and its ability for arsenic and fluoride removal. *Environmental Pollution*, v. 262, p. 114221, 2020.
- ANDIA, J. P. M. Remoção de boro de águas contaminadas e efluentes de petróleo por adsorção. *Tese de Doutorado*. Departamento de Engenharia de Materiais. Pontífica Universidade Católica do Rio de Janeiro. 2009.
- APHA AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 23ed. Washington, United States of America, 2015.
- ATKINS, P.W. Físico-química. LTC, ed. 7, v.2, p. 427, Rio de Janeiro, 2004.
- AURANGZEB, N.; NISA, S.; BIBI, Y.; JAVED, F.; HUSSAIN, F. Phytoremediation potential of aquatic herbs from steel foundry efluente. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 31, n. 04, p. 881-886, 2014.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Fundação Nacional de Saúde. *Manual de Fluoretação da Água Para Consumo Humano*. Brasília DF, 2012.
- BRASIL. Conselho Estadual de Política Ambiental e Conselho Estadual de recursos Hídricos do Estado de Minas Gerais. *Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG nº 01*, *de 05 de maio de 2008*. Belo Horizonte, MG, 2008.
- BRASIL. Ministério de Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente. *Resolução n*° 357 de 17 de março de 2005. Brasília DF: Ministério do Meio Ambiente, 2005.
- BRASIL. Ministério de Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução n° 430 de 13 de maio de 2011. Brasília DF: Ministério do Meio Ambiente, 2011.
- BRUNSON, L. R.; SABATINI, D. A. Practical considerations, column studies and naturalorganic material competition for fluoride removal with bone char and aluminum amended materials in the Main Ethiopian Rift Valley. Science of the Total Environment, 488-489, p.580-587, 2014.
- CHOUBISA, S. L.; CHOUBISA, D. Status of industrial fluoride pollution and its diverse adverse health effects in man and domestic animals in India. *Environ Sci Pollut Res*, v. 23, p. 7244-7254, 2016.

- COULSON, J. M.; RICHARDSON, J. F.; HARKER, J.H. Chemical engineering Particle Technology and Separation Processes. *Butterworth-Heinemann*, Oxford. 5ed., v. 2, p. 1170, 2002.
- CRINI, G.; BADOT, P.M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption process using batch studies: a review of recent literature. *Progress in Polymer Science*, Elmsford, v. 33, p. 399-447, 2008.
- CRUZ, M. A. P.; GUIMARÃES, L. C. M.; JÚNIOR, E. F. C.; ROCHA, S. D. F.; MESQUITA, P. L. Adsorption of crystal violet from aqueous solution in continuous flow system using bone char. *Chemical Engineering Communications*, v. 207, p. 372-381, 2019.
- DELGADILLO-VELASCO, L. HERNÁNDEZ-MONTOYA, V. CERVANTES, F. J. MONTES-MORÁN, M.A. LIRA-BERLANGA, D. Bone char with antibacterial properties for fluoride removal: Preparation, characterization and water treatment. *Journal of Environmental Management*, v. 201, p. 277-285, 2017.
- DHABHAI, R.; NIU, C. H.; DALAI, A. K. Selective adsorption of water from aqueous butanol solution using canola-meal-based biosorbents. *Chemical Engineering Communications*, v. 205, p. 637–646, 2018.
- DROGUETT, S. Elementos de Catalisis Heterogenea. Serie de Química. Secretaria General de la Organizaçión de los Estados Americanos, Monografía nº 26, 1983.
- DUNLAP, R. W.; MCMICHAEL, F. C. Treatment technology is suggested for reducing coke plant effluent. *Environmental Studies Institute*, Carnegie-Mellon University, v. 10, n. 7, p. 654-657, 1976.
- DUTTA, M.; DAS, U.; MONDAL, S. Adsorption of acetaminophen by using tea waste derived activated carbon. *International Journal of Environmental Sciences*, v. 6, 270–281, 2015.
- FELFÖLDI, T.; SZÉKELY, A. J.; RÓBERT, G.; BARKÁCS, K.; SCHEIRICH, G.; ANDRÁS, J.; RÁCZ, A.; MÁRIALIGET, K. Polyphasic bacterial community analysis of an aerobic activated sludge removing phenols and thiocyanate from coke plant efluente. *Bioresource Technology*, v. 101, p. 3406-3414, 2010.
- FIGUEIREDO, R. S. Estudo da adsorção de manganês em batelada e coluna de leito fixo utilizando zeólita sintética. *Dissertação de Mestrado*. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto, 2014.
- FOO, K. Y. HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsortion isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, v. 156, p. 2-10, 2010.
- GURTUBAY, L.; DAÑOBEITIA, I.; BARONA, A.; PRADO, J.; ELÍAS, A. Viability study on two treatments for an industrial effluent containing sulphide and fluoride. *Chemical Engineering Journal*, v. 162, p.91-96, 2010.
- HASHEMI, S., REZAEE, A., NIKODEL, M., GANJIDOST, H., MOUSAVI, S.M. Equilibrium and kinetic studies on the adsorption of sodium dodecyl sulfate from aqueous solution using bone char. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, v. 109, p. 443-446, 2013.
- HO, Y-S. Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials B*. v.316, p.681-689, 2006.
- KANNAN, N.; SUNDARAM, M. M. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons: a comparative study. *Dyes and Pigments*, v. 51, 25–40, 2001.
- LAI, P.; ZHAO, H.; WANG, C.; NI, J. Advanced treatment of coking wastewater by coagulation and zero-valent iron processes. *Journal of Hazardous Materials*, v. 147, p. 232–239, 2007.
- LOPES, A. R. Adsorção de compostos de enxofre e nitrogênio do diesel comercial por carvão ativado impregnado com paládio. *Tese de Doutorado*. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.
- LUCAS, J. Fluorine in the natural environment. Journal of Fluorine Chemistry, v.41, p. 1-8, 1988.
- MARIMON, M. P. C. O Flúor nas Águas Subterrâneas da Formação Santa Maria, na Região de Santa Crul do Sul e Venâncio Aires, RS, Brasil. *Tese de Doutorado*. Instituto de Geociências. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2006.
- MAT, S. C.; IDROAS, M. Y.; TEOH, Y. H.; HAMID, M. F. Optimisation of viscosity and density of refined palm Oil-Melaleuca Cajuputi oil binary blends using mixture design method. *Renewable Energy*, v. 133, p. 393-400, 2019.
- McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. Unit operations of chemical engineering, 5ed., *McGraw-Hill International Editions*, 1993.
- McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. Unit operations of chemical engineering, 6ed., *McGraw-Hill International Editions*, 2004.
- MEDELLIN-CASTILO, N. A.; CRUZ-BRIANO, S.A.; LEYVA-RAMOS, R.; MORENO-PIRAJÁN, J.C.; TORRES-DOSAL, A.; GIRALDO-GUTIÉRREZ, L.; LABRADA-DELGADO, G.J.; PÉREZ, R.O.; RODRIGUEZ-ESTUPIÑAN, J.P.; REYES LOPES, S.Y.; BERBER MENDOZA, M.S. Use of bone char prepared from an invasive species, pleco fish (Pterygoplichthys spp.), to remove fluoride and Cadmium(II) in water. *Journal* of Environmental Management, v. 256, p. 109956, 2020.
- MEDELLIN-CASTILO, N. A.; PADILLA-ORTEGA, E.; TOVAR-GARCIA, L. D.; LEYVA-RAMOS, R.; OCAMPO-PÉREZ, R.; CARRASCO-MARÍN, BERBER-MENDOZA, M. S. Removal of fluoride from aqueous solution using acid and thermally treated bone char. *Adsorption*, v. 22, p. 951-961, 2016.
- MEDELLIN-CASTILO, N. A.; LEYVA-RAMOS, R.; CAMPO-PEREZ, R. O.; CRUZ, R. F. G.; ARAGON-PIÑA, A.; MARTINEZ-ROSALES, J. M.; GUERRERO-CONRADO, R. M.; FUENTES-RUBIO, L. Adsorption of Fluoride from Water Solution on boné char. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 46, p. 9205-9212, 2007.
- MEENAKSHI, R.; MAHESHWARI, C. Fluoride in drinking water and its removal. *Journal of Hazardous Materials*, v. 137, p. 456-463, 2006.
- MESQUITA, P. da L., PIRES, M.A., SOUZA, C.R., SANTOS, N.T.G., NUCCI, E.R., ROCHA, S.D.F. Removal of refractory organics from saline concentrate produced by electrodialysis in petroleum industry using bone char. Adsorption, v. 23, p. 983–997, 2017^a.
- MESQUITA, P. da L.; SOUZA, C.R.; SANTOS, N.T.G.; ROCHA, S.D.F. Fixed-bed study for bone char adsorptive removal of refractory organics from electrodialysis concentrate produced by petroleum refinery. *Environmental Technologys*, v. 39, p. 1544–1556, 2017b.
- MESQUITA, P. L. Uso de carvão de ossos bovinos na remoção de contaminantes orgânicos de concentrados de eletrodiálise e sua contribuição ao reuso de água na indústria de petróleo. *Tese de Doutorado*. Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, 2016.

- MOURABET, M.; BOUJAADY, H. EI.; RHILASSI, A. E.; RAMDAME, H.; BENNANI-ZIATNI, M.; HAMRI, R. E.; TAITAI, A. Defluoridation of water using Brushite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Desalination*, v. 278, p. 1-9, 2011.
- MYERS, R.H.; MONTGOMERY, D. C. ANDERSON-COOK, C. M. Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments. Journal of Chemical Information and Modeling, 2013.
- NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. B.; RAULINO, G. S. C. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. *Imprensa Universitária*. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.
- NIGRI, E. M.; BHATNAGAR, A.; ROCHA, S.D.F. Thermal regeneration process of bone char used in the fluoride removal from aqueous solution. *Journal of Cleaner Production*, v. 142, p.3558-3570, 2017.
- NIGRI, E. M.; CECHINEL, M. A. P.; MAYER, D. A.; MAZUR, L. P.; LOUREIRO, J. M.; ROCHA, S. D. F.; VILAR, V. J. P. Cow bones char as a green sorbent for fluorides removal from aqueous solutions: batch and fixed-bed studies. Environmental Science and Pollution Research International, v.23, p.1-17, 2016.
- BHATNAGAR, A.; ROCHA, S.D.F. Thermal regeneration process of bone char used in the fluoride removal from aqueous solution. *Journal of Cleaner Production*, v. 142, p.3558-3570, 2017.
- OGA, S.; CAMARGO, M.M.A; BATISTUZZO, J.A.O. Fundamentos de Toxicologia, São Paulo, 2014.
- ÖZTÜRK, A; MALKOC, E. Adsorptive potential of cationic Basic Yellow 2 (BY2) dye onto natural untreated clay (NUC) from aqueous phase: Mass transfer analysis, kinetic and equilibrium profile. *Applied Surface Science*, v. 299, p. 105-115, 2014.
- PASCUAL-BENITO, M.; NADAL-SALA, D.; TOBELLA, M.; BALLESTÉ, E.; GARCÍA-ALJARO, C.; SABATÉ, S.; SABATER, F.; MARTÍ, E.; GRACIA, C. A.; BLANCH, A. R.; LUCENA, F. Modelling the seasonal impacts of a wastewater treatment plant on water quality in a Mediterranean stream using microbial indicators. *Journal of Environmental Management*, v. 261, p. 110220, 2020.
- PIMENTA, C. D.; SILVA, M. B.; SALOMON, V. A. P.; PENTEADO, R. B.; GOMES, F. M. Aplicação das metodologias Desirability e Simplex para otimização das propriedades mecânicas em arames de aço temperados. *Production*, v. 25, p. 598-610, 2015.
- PIZATO, E.; LOPES, A. C.; ROCHA, R. D. C.; BARBOSA, A. M.; CUNHA, M. A. A. Caracterização de efluente têxtil e avaliação da capacidade de remoção de cor utilizando o fungo Lasiodiplodia theobromae MMPI. *Eng. Sanit. Ambient*, v.22, n.5, p.1027-1035, 2017.
- RHEINHEIMER, M. O. W. Remoção de paracetamol por adsorção em carvão ativado: processo em batelada e coluna de leito fixo. *Trabalho de Diplomação em Engenharia Quíimica*. Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016.
- RIBEIRO, A. C. Avaliação da capacidade de remoção de fluoretos da água através da adsorção em mica. *Dissestação de Mestrado* – Instituto Superior de Agronomia, Universidade de Lisboa, Lisboa, Portugal, 2018.

- RIBEIRO, M. V. Uso de carvão de osso bovino na defluoretação de água para uso em abastecimento público. *Dissertação de Mestrado* Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.
- ROJAS-MAYORGA, C. K.; BONILLA-PETRICIOLET, A.; SILVESTRE-ALBERO, J.; AGUAYO-VILLARREAL I. A.; MENDOZA-CASTILLO, D. I. Physico-chemical characterization of metal-doped bone chars and their adsorption behavior for water defluoridation. *Applied Surface Science*, v. 355, p. 748-760, 2015.
- RUTHVEN, D. M. Principles of adsorption and adsorption processes. A Wiley-Interscience Publication, New York, 1984.
- RYU, B. G; KIM, W.; HEO, S. W.; KIM, D.; CHOI, G. G.; YANG, J. W. Advanced treatment of residual nitrogen from biologically treated coke effluent by a microalga-mediated process using volatile fatty acids (VFAs) under stepwise mixotrophic conditions. *Bioresource Technology*, v. 191, p. 488-495, 2015.
- SALEHI, E. MADAENI, S. S. VATANPOUR, V. Thermodynamic investigation and mathematical modeling of ion-imprinted membrane adsorption. *Journal of Membrane Science*, v. 389, p. 334-342, 2012.
- SANTOS, N. T. G.; SILVA, M. G. C.; VIEIRA, M. G. A. Development of Novel Sericin and Alginate-Based biosorbents for precious metal removal from wastewater. *Environmental Science and Pollution Research*, p. 1-15, 2018.
- SCHMAL, M. Catálise Heterogênea. Editora Synergia, Rio de Janeiro, 2011.
- SHAWABKEH, R. A.; TUTUNJI, M. F. Experimental study and modeling of basic dye sorption by diatomaceous clay. *Applied Clay Science*, v. 24, p. 111-120, 2003.
- SEHN, P. Fluoride removal with extra low energy reverse osmosis membranes: three years of large scale field experience in Finland. *Desalination*, v. 223, p. 73-84, 2008.
- SHENG, L.; ZHANG, Y.; TANG, F.; LIU, S. Mesoporous/microporous silica materials: Preparation from natural sands and highly efficient fixed-bed adsorption of methylene blue in wastewater. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 257, p. 9–18, 2018.
- SHINZATO, M. C.; EZAKI, S.; SARAIVA, I. C. G.; GIRARDI, G. B. Métodos de remoção de íons fluoreto em água. *Revista do Instituto Geológico*, v. 39, n. 2, p. 71-89, 2018.
- SILVA, H. W.; RODOVALHO, R. S.; SILVA, I. L. Hysteresis and thermodynamic properties of water sorption in 'Malagueta' pepper seeds. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 22, n. 9, p. 658-663, 2018.
- SILVEIRA, C.; MARIN, P.; SHIMABUKU, Q. L.; ARAKAWA, F.S.; BORTOLOZZO, F. G.; CRUZ, N. R.; SANTOS, T. R. T.; BAZANA, S. L.; VIEIRA, A. M. S.; BERGAMASCO, R. Remoção de íons fluoreto de águas para consumo humano pelo processo de adsorção utilizando carvão ativado. *Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, 20, Florianópolis, 2014.
- SONG, Q.; FANG, Y.; WANG, J.; LIANG, J. HU, Q. LIU, Z.; HUANG, Y.; XUE, Y.; LIN, J. TANG, C. Enhanced adsorption of fluoride on Al-modified boron nitride nanosheets from aqueous solution. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 793, p. 512-518, 2019.
- TAHAIKT, M.; AIT HADDOUA, A.; EL HABBANI, R.; AMOR, Z.; ELHANNOUNI, F.; TAKY, M.; KHARIF, M.; BOUGHTIBA, A.; HAFSI, M.; ELMIDAOUI, A. Comparison of the performances of three comercial membranes in fluoride removal by nanofiltration. Continuous operations. *Desalination*, v. 225, p. 209-219, 2008.

- TCHOBANOGLOUS, G. BURTON, F.L. Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse. *Metcalf & Eddy Inc., McGraw-Hill*, New York, 3ed., 1991.
- TOMASELLA, R. C. OLIVEIRA, E. G. ANGELIS, D. F. GARCIA, M. L. Avaliação do potencial de compostos naturais (argila, turfa e carvão) na remoção de chumbo e toxicidade de um efluente industrial. *Engenharia Sanitária Ambiental*, v.20, n.2, p. 251-258, 2015.
- THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A.; OLIVIER, J.P.; REINOSO, F.R.; ROUQUEROL, J.; SING, K.S.W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Applied Chemistry*; v. 87, p. 9-10:1051-1069, 2015.
- VILELA-MARTÍNEZ, D. E.; LEYVA-RAMOS, R.; ARAGÓN-PIÑA, A.; NAVARRO-TOVAR, R. Arsenic Elimination from Water Solutions by Adsorption on Bone Char. Effect of Operating Conditions and Removal from Actual Drinking Water. *Water Air Soil Pollut*, v. 231, p. 201, 2020.
- WEBER, W.J., SMITH, E.H. Simulation and design models for adsorption processes. *Environmental Science Technology*, v. 21, n. 11, p. 1040-1050, 1987.
- WORCH, E. Adsorption technology in water treatment: fundamentals, processes, and modeling. Berlin: Walter de Gruyter GmbH & Co, 2012.

8. ANEXOS

<u>Anexo I – Estudo da influência do pH na adsorção de fluoreto em carvão de ossos</u>

• Avaliação do pH inicial do efluente na adsorção de fluoreto

Este teste foi realizado utilizando três erlenmeyers, sendo cada um com 100 mL de efluente, e o pH inicial ajustado em valores de pH ácido (4,20), neutro (7,02) e básico (9,73). Os ajustes foram realizados com soluções de HCl e NaOH. A4pós ajuste de pH, em cada erlenmeyer foi adicionado a mesma massa de carvão (2,1021g), de acordo com a melhor razão sólido/líquido avaliada, e essa mistura foi submetida a agitação em chapa de agitação e o pH foi monitorado até estabilizar, conforme mostra a Figura A1.



Figura A1. Variações do pH do efluente na adsorção de fluoreto em carvão de ossos.

Foi possível observar a capacidade tampão do meio, uma vez que rapidamente os valores de pH tendem a basicidade fraca (pH de 8,0 a 9,5). O pH estabiliza rapidamente, no máximo em 15 minutos para a solução com pH inicial ácido, não tendo variações ao longo de toda adsorção no tempo restante. A característica tampão apresentada pelo sistema vai ao encontro do que a literatura descreve e pode ser atribuída ao carbonato e ao fosfato presentes carvão de ossos bovinos. Desta maneira, em meios aquosos, o equilíbrio carbonato se desloca de forma que, no estudo de especiação, haja a predominância da forma bicarbonato, garantindo o tamponamento do sistema (MESQUITA, 2016). Portanto, é desnecessária a correção de pH, o que é interessante do ponto de vista operacional, pois evita-se o gasto de reagentes e economiza-se tempo.