

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOTECNOLOGIA
REDE NORDESTE DE BIOTECNOLOGIA – RENORBIO PONTO FOCAL-PB

TESE DE DOUTORADO

**"DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE MATRIZ, FILTRANTE E
DESFLUORETADORA, CONSTITUÍDA POR ÓXIDO DE CÉRIO SUPORTADO EM
CARVÃO ATIVADO PROVENIENTE DE CASCA DE COCO (*Cocos nucifera* L.)
PARA ÁREAS DE DESERTIFICAÇÃO"**

CARLOS CHRISTIANO LIMA DOS SANTOS

João Pessoa

2021

CARLOS CHRISTIANO LIMA DOS SANTOS

**"DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE MATRIZ, FILTRANTE E
DESFLUORETADORA, CONSTITUÍDA POR ÓXIDO DE CÉRIO SUPORTADO EM
CARVÃO ATIVADO PROVENIENTE DE CASCA DE COCO (*Cocos nucifera* L.)
PARA ÁREAS DE DESERTIFICAÇÃO"**

Tese apresentada como
requisito para obtenção do
título de doutor em
Biotecnologia em Saúde pela
Universidade Federal da
Paraíba.

Orientador: Prof. Dr. Fábio Correia Sampaio

João Pessoa

2021

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

S237d Santos, Carlos Christiano Lima Dos.

"Desenvolvimento e avaliação de matriz, filtrante e desfluoretadora, constituída por oxido de cério suportado em carvão ativado proveniente de casca de coco (Cocos nucifera L.) para áreas de desertificação". / Carlos Christiano Lima Dos Santos. - João Pessoa, 2021.

85 f. : il.

Orientação: Fabio Correia Sampaio.

Tese (Doutorado) - UFPB/Biotecnologia.

1. Cério. 2. Adsorção. 3. Intoxicação por flúor. 4. Agroindústria. 5. Recursos hídricos. I. Sampaio, Fabio Correia. II. Título.

UFPB/BC

CDU 546.651(043)

CARLOS CHRISTIANO LIMA DOS SANTOS

**"DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE MATRIZ, FILTRANTE E
DESFLUORETADORA, CONSTITUÍDA POR ÓXIDO DE CÉRIO SUPORTADO EM
CARVÃO ATIVADO PROVENIENTE DE CASCA DE COCO (*Cocos nucifera* L.)
PARA ÁREAS DE DESERTIFICAÇÃO"**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Biotecnologia da Rede Nordeste de Biotecnologia (RENORBIO), ponto focal Paraíba, Universidade Federal da Paraíba (UFPB), como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Biotecnologia.

Data da Defesa: 20 de abril de 2021.

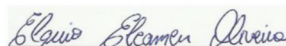
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Fábio Correia Sampaio
Universidade Federal da Paraíba - UFPB
Orientador – RENORBIO/UFPB



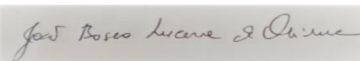
Profa. Dra. Isabela Albuquerque Passos Farias
Universidade Federal da Paraíba - UFPB
Membro suplente



Prof. Dr. Elquio Eleamen
Oliveira
Universidade Estadual da Paraíba - UEPB
Membro interno



Prof. Dr. Franklin Delano
Soares Forte
Universidade Federal da Paraíba - UFPB
Membro externo



Prof. Dr. Joao Bosco Lucena De Oliveira
Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN
Membro externo

“O acaso vai me proteger me
proteger enquanto eu andar
distráido.”

Sérgio Britto (Epitáfio/Titãs)

DEDICATÓRIA

Dedico esta tese as três mulheres que estão sempre comigo: minha esposa Poliana (Minha princesa) e minhas mães (Dona Teresinha e Nossa Senhora).

AGRADECIMENTOS

Ao Criador supremo, que do alto de sua quitinete de 9 m², através de sua TV TELEFUNKEN de 14 polegadas, observa, atônito, o comportamento humano e sua dicotomia. Ele não dorme. Anota tudo em papel pautado, usando sua prancheta de madeira com uma caneta QUILOMÉTRICA. Um dia ele irá refletir sobre todos esses manuscritos.

A Poliana Lima, minha camada mais interna, meu core, minha amiga, companheira, amante, confidente, parceira; meu lado mais seguro, colorido e feliz.

Aos meus pais e irmãos pela amizade, apoio e ensinamentos passados em torno da mesa da cozinha com uma garrafa de café no centro.

A todos que lutaram contra o mal deste século, A COVID 19, representados aqui por Francisca Madalena (Tia Chica), Iraci Vasconcelos (Sici, prima que ajudou a me criar), Diego Bezerra (meu primo e colega de profissão) e Josemir Baltazar (Esposo da minha Tia Nena) que, infelizmente, partiram deste plano, mas deixaram um legado de bons exemplos e ensinamentos.

A minha irmã do coração Gilda e minha sobrinha Camila pela amizade, apoio e ensinamentos.

Aos meus sogro e sogra, seu Ari e dona Lourdinha, pela amizade, ensinamentos e apoio.

Ao amigo e padrinho de casamento Jefferson Maul pela amizade, confiança, apoio, ensinamentos e paciência.

Aos amigos professora Maria Soraya, professor Dawy Keyson, professor João Jarllys, professora Tainá da Silva, professora Aline Souza e professor Bruno Pontes pela amizade, confiança, apoio e parceria.

Aos amigos e contemporâneos de graduação (Bacharelado em Engenharia Ambiental e Sanitária e Bacharelado em Química) Leandro da Silva, Anastácia Nascimento, Saloana Gomes, Deyse Alves e Alana Cavalcanti pela amizade, apoio e parcerias construídas ao longo desses anos de sacrifícios e felicidades.

Aos amigos e contemporâneos de doutorado, os professores Rodrigo Lira, Lilalea Franca, Catherine Carvalho, Mara Danielle, Cláudia Arrais e Rejane Maia pela amizade, apoio, acolhimento e parcerias no desenvolvimento de projetos e no cumprimento das disciplinas, cursadas nos vários polos da RENORBIO.

Ao professor Antônio Fernandes, diretor da Escola Técnica de Saúde – UFCG/Cajazeiras, pela amizade, confiança e apoio que foram primordiais para realização deste doutorado.

Ao professor Jailson Machado, coordenador do LANANO-IFPB, pela amizade, confiança e suporte técnico, fundamentais para execução desta obra.

Ao CETENE-PE, nas pessoas do seu diretor André Galembeck e de sua seleta equipe, representada por Natali Amorim, Adriana Campos, entre outros, pelo apoio e profissionalismo quanto a condução das análises dos materiais.

Aos membros avaliadores, das etapas de qualificação e defesa final de tese, pela generosidade e profissionalismo em suas valiosas contribuições.

Aos amigos e parceiros de laboratório, o químico Alexandre Junior e as professoras Isabela Passos, Patrícia Freitas, Helene Soares pela amizade e suporte nas execuções das análises e condução das produções.

A toda equipe LABIAL, representada pelo colega de química, coordenador do estágio de DCR e orientador desta tese, professor Fabio Sampaio, pela confiança e disposição da estrutura física necessária para a realização deste trabalho.

Ao psicólogo Hermes Moreno, por todo aconselhamento, amizade e paciência, fundamentais para a condução do meu barco por estas águas revoltas.

Ao professor Julian de Queiroz pela amizade, generosidade e apoio na conclusão desta importante missão.

Aos amigos e grandes mestres de toda uma vida, representados aqui pelos professores Irmã Brígida Maria, Valdecir Azedo, Vital de Queiroz, José Soares, Josilene Cavalcante, Lovânia Werlang, Elquio Eleamen Oliveira, José Geraldo Espínola, Severino Francisco de Oliveira, Shylaja Subramanian, José Rodrigues de Carvalho, Mário Ugulino, Maria do Socorro, Edvan Cirino, Marçal Paulo, Mário Vasconcelos, Nestor Filho, Antônio Vasconcelos, Luiz Edmundo Soledade, Paulo de Oliveira, Joel Neto (*in memoriam*), Josimar Viana, Fagner Araruna, pela amizade, ensinamentos e generosidade, fundamentais para o enfrentamento deste e de muitos outros desafios.

Enfim, a todos que contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização deste trabalho de tese, os meus mais sinceros agradecimentos.

Título: "Desenvolvimento e Avaliação de Matriz, Filtrante e Desfluoretadora, Constituída por Óxido de Cério Suportado em Carvão Ativado Proveniente de Casca de Coco (*Cocos nucifera* L.) para Áreas de Desertificação".

Autor: Carlos Christiano Lima dos Santos

Orientador: Fabio Correia Sampaio

RESUMO

Este estudo teve como objetivo apresentar uma proposta acessível e sustentável de desenvolvimento e avaliação *in vitro* de matriz filtrante de carvão/CeO₂ para desfluoretação de águas, tendo sua potencial aplicação em regiões com altas incidência de fluorose (óssea e dentária), no Brasil e em outras regiões do mundo. Através da utilização de processo suave de síntese ("*soft chemistry*"), partindo-se de uma rota hidrotérmica de micro-ondas, foram preparadas nanoestruturas de óxido de cério (IV) (céria, CeO₂) e os seus respectivos compósitos (sistema carvão/ CeO₂, com 0%, 1%, 10% e 20% de CeO₂), utilizando-se resíduo de coco (*Cocos nucifera* L.), obtido da agroindústria do interior da Paraíba. Em todas as sínteses, foram utilizados tratamentos térmicos a 120 °C, em diferentes intervalos de tempo (1, 5, 15, 30 e 60 minutos, para CeO₂/ 30 minutos, para compósitos - sistemas carvão/CeO₂). As propriedades estruturais, termodinâmicas, morfológicas e adsorptivas (flúor) foram avaliadas por análises de difração de raios-X (DRX), espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX), espectroscopia de absorbância na região do infravermelho com transformada de fourier (FTIR), termogravimetria (TG-DTA), método de BET, microscopia eletrônica de transmissão (MET-AR), microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-AR), respectivamente. A obtenção das estruturas dos óxidos foi confirmada por análise de DRX ((1 1 1), (2 0 0), (0 2 2), (3 1 1), (2 2 2) e (4 0 0), de acordo com a norma JCPDS 34-0394), e a presença do metal nos compósitos foi comprovada por técnica de EDX. Resultados de BET mostraram a melhor área superficial para partículas de ceria sintetizadas em cinco minutos (261 m²/ g). Análises microscópicas (MEV-AR e MET) confirmaram estes resultados, apresentando aglomerados de partículas da ordem de 5nm, justificando a sua escolha para a produção dos compósitos. Análises de concentração de flúor (métodos direto e indireto), nos compósitos produzidos, em escala laboratorial, foram realizadas em triplicata com média ± desvio padrão e teste de Tukey com diferenças significativas (p <0,05) entre as amostras, onde constatou-se adsorção de íons fluoretos apenas nos compósitos com as maiores concentrações do óxido de cério (IV)(10 e 20 %). Como as análises estatísticas destes materiais adsorventes não apresentaram diferenças significativas quanto à catálise destes íons fluoretos, a concentração de 10% do óxido, para as diferentes matrizes de água utilizadas (7 e 23 ppm), representou a proposta mais sustentável e econômica para este fim. Com esses resultados, é apresentada uma alternativa viável e sustentável, de ressignificação do uso de resíduo do setor agroindustrial a partir do aproveitamento de resíduos de biomassas de coco, como matéria precursora para produção de matrizes desfluoretadoras, podendo ser aplicada na redução de flúor em mananciais de regiões desertificadas.

Palavras chave: cerio, adsorção, intoxicação por flúor, agroindústria, recursos hídricos

Title: "Development and evaluation of a defluoridation filter matrix, composed by cerium oxide supported on activated carbon obtained from coconut endocarp (*Cocos nucifera* L.) for desertification areas. "

Author: Carlos Christiano Lima dos Santos

Advisor: Fabio Correia Sampaio

ABSTRACT

This study aims to present an accessible and sustainable proposal for development and evaluation of a activated carbon/CeO₂ filter matrix for water defluoridation, with potential application in Brazilian regions and abroad with high fluorosis (dental and skeletal) incidence. Using a soft chemistry process, microwave assisted hydrothermal rout, cerium (VI) oxide nanostructures (ceria, CeO₂) and its composites (activated carbon/CeO₂ with 0%, 1%, 10% and 20% of CeO₂) were prepared, using coconut (*Cocos nucifera* L.), from using coconut residue (*Cocos nucifera* L.), from the *agribusiness* in the interior of Paraiba. All synthesis, were proceeded at 120 °C, with different time intervals (1, 5, 15, 30 and 60 minutes, for the CeO₂ obtention; and 30 minutes for composites – activated carbon/ CeO₂). The structural, thermodynamic, morphological and adsorptive (fluorine) properties, were analyzed by X-ray diffraction (XRD), Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), Infrared spectroscopy (IR), Thermogravimetric analysis (TGA), BET adsorption method, high resolution transmission electron microscopy (HR-TEM), high resolution scanning electron microscope (HR-SEM), respectively. The phase of the cerium oxide was determined by XRD analysis with planes ((1 1 1), (2 0 0), (0 2 2), (3 1 1), (2 2 2) and (4 0 0), in accordance with the cards JCPDS 34-0394), and the presence of the composite deposition was confirmed by EDX analysis. BET results showed for the best sample a surface area of (261 m². g⁻¹) for ceria particles, synthesized for 5 minutes. Microscopic analyzes (HR-SEM and HR-TEM) confirmed these results, presenting particle clusters of the order of 5nm, which justified its use for the composites production. Analyzes of fluoride concentration (direct and indirect methods), in composites obtaining, on a laboratory scale, were performed in triplicate with mean ± deviation and Tukey test with significant differences (p <0.05) between, and its results showed fluorine ions adsorption only in the composite with higher cerium oxide (IV) concentrations (10 to 20 %). As the statistical analysis of this adsorbing materials showed no significant difference regarding the catalysis of fluorine ions, the composite with 10% concentration of the oxide, for the different water matrices used (7 and 23 ppm), was chosen as the most sustainable and economical proposal to this end. From these results a viable and sustainable proposal, of waste resignification from local *agribusiness* by using coconut biomass, as raw material for the production of defluoridation matrix, that can be applied to the reduction of fluorine in springs of deserted areas.

Keywords: cerium, adsorption, fluoride intoxication, agribusiness, water resources

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-Estrutura cristalina do CeO_2 (Fluorita)	33
Figura 2- Representação esquemática do reator hidrotermal de micro-ondas.....	37
Figura 3- Reator de Micro-ondas semi-industrial.....	41
Figura 4 - Representação das rotas de sínteses das Nanoestruturas de CeO_2	47
Figura 5-Representação das rotas de sínteses dos carvões puros e compósitos de CeO_2	49
Figura 6-Eletrodo íon específico para Flúor com potenciômetro acoplado.	54
Figura 7- Esquema demonstrativo do princípio químico da técnica do hexametildisiloxano – HMDS. A = H_2SO_4 + amostra ou padrão; B = trimetilfluorsilano; C = NaOH.	55
Figura 8- Difrátogramas de raios-X das nanoestruturas do sistema $\text{céria}/\text{NaOH}/120^\circ\text{C}$ em seus diferentes tempos de síntese (em minutos).	57
Figura 9 - Curvas de Termogravimetria (TG), Termogravimetria Derivada (DTG) e de Análise Térmica Diferencial (DTA), para as nanoestruturas do sistema $\text{céria}/\text{NaOH}/120^\circ\text{C}$, no intervalo de síntese 5 minutos.	59
Figura 10- Curvas de Termogravimetria (TG), Termogravimetria Derivada (DTG) e de Análise Térmica Diferencial (DTA) do compósito carvão/20% CeO_2 , tratado a 120°C com tempo de síntese de 30 minutos.	59
Figura 11 - Espectros de absorção na região do infravermelho com transformada de fourier (FTIR) do sistema $\text{CeO}_2/\text{NaOH}/120^\circ\text{C}$ em diferentes tempos de síntese (minutos).	61
Figura 12- Espectros de absorção na região do infravermelho com transformada de fourier (FTIR) dos sistemas Carvão/ CeO_2 (0, 1, 10, 20% de CeO_2), tratados a 120°C , com tempo de síntese de 30 minutos.	62
Figura 13- Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução do sistema CeO_2 na rota de síntese $\text{CeO}_2/\text{NaOH}/120^\circ\text{C}/5$ minuto.....	64
Figura 14- Microscopias eletrônica de transmissão para o sistema $\text{CeO}_2/\text{NaOH}/120^\circ\text{C}/5$ minuto.....	64
Figura 15- Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX), espectro (a) e quadro (b) com os respectivos resultados quantitativos e qualitativos para o CeO_2 , para a rota de síntese $\text{CeO}_2/\text{NaOH}/120^\circ\text{C}/5$ minutos.....	65
Figura 16-Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX), quadro com resultado para a composição do material constituído pelo sistema carvão/20% CeO_2 , tratados a 120°C , com tempo de síntese 30 minutos.	66
Figura 17 - Adsorção de flúor por análise direta dos carvões puros e suportados com cério , sob os tempos de contato de 10, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos, a partir de amostras de água preparadas com concentração inicial de 7 ppm de flúor.	67
Figura 18- Adsorção de flúor por análise direta dos carvões puros e suportados com cério , sob os tempos de contato de 10, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos, a partir de amostras de águas preparadas com a concentração inicial de 23 ppm de flúor.....	67
Figura 19-Adsorção de flúor por análise indireta dos carvões puros e suportados com cério , sob os tempos de contato de 10, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos, a partir de amostras de água preparadas com concentração inicial de 23 ppm de flúor.	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Reagentes utilizados nas sínteses das nanoestruturas de óxido de cério (IV), do carvão puro e do compósito carvão/ CeO ₂	45
Tabela 2-Reagentes utilizados na presente metodologia.....	52
Tabela 3 - Valores de área de superfície (m ² .g ⁻¹) e previsão dos tamanhos de partículas (nm) para as nanoestruturas do sistema céria/ NaOH/ 120°C, em diferentes tempos de síntese (minutos).....	58
Tabela 4-Adsorção de flúor por análise direta dos carvões puros e suportados com cério, sob o tempo de contato de 60 minutos, a partir de amostras de água preparadas com concentrações iniciais de 7 e 23 ppm de flúor.	68
Tabela 5-Adsorção de flúor por análise indireta dos carvões puros e suportados com cério, sob o tempo de contato de 60 minutos, a partir de amostras de água preparadas com concentração inicial de 23 ppm de flúor.	69

LISTA DE ABREVIACÕES (SIGLAS)

BET – Método de Fisissorção de Nitrogênio

BRASCOCO - Associação Brasileira de Produtores de Coco

Carvão/CeO₂ (0, 1, 10, 20%) – Compósitos formado por carvões suportados por nanoestruturas de céria com suas diferentes concentrações

CeO₂ - Óxido de cério (IV)

CeO₂-NaOH-120°C – Óxido de cério (IV) com hidróxido de sódio tratada a 120°C

Céria - Óxido de cério (IV)

DRX – Difração de Raio X

DTA – Análise térmica diferencial

DTG – Termogravimetria derivada

EDX - Espectroscopia de Raios X por dispersão em energia

F – Elemento flúor

[F⁻] – Íons fluoretos

FTIR - Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho com transformada de fourier

HMDS - Hexametildisiloxano

HMO - Método hidrotermal assistido por micro-ondas

JCPDS – Joint Committee of Powder Diffraction Standards

MET - Microscopia de transmissão eletrônica

MEV-AR – Microscopia de varredura eletrônica de alta resolução

NaF – fluoreto de sódio

NaOH – hidróxido de sódio

OMS – Organização Mundial da Saúde

PIB - Produto Interno bruto

rpm - Rotações por minuto no SI (1 rpm = 0,1 rad.s⁻¹)

TG - Termogravimetria.

TISAB II - Total Ionic Strength Adjusting Buffer II

LISTA DE ABREVIACES (SÍMBOLOS)

°C - Temperatura em centígrados

cm⁻¹ – Centímetro elevado por -1.

mL - mililitro

M – Molar

min. - Minutos

mg.L⁻¹ – miligrama por litro

mV – milivoltagem

mol. L⁻¹ – Mol por litro

N - Número de onda

nm - nanmetro (unidade de comprimento, 1 nm = 10⁻⁹ m)

pH – Potencial Hidrogeniônico

ppm – parte por milhão

rpm – rotaes por minuto

µL – Microlitro

SUMÁRIO

1) INTRODUÇÃO	17
2) OBJETIVOS.....	19
2.1. OBJETIVO GERAL	19
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
3) REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
3.1. AGRONEGÓCIO BRASILEIRO.....	20
3.2. AGROINDÚSTRIA DO COCO E OS SEUS IMPACTOS	21
3.3. A ÁGUA E SUA ESCASSEZ.....	23
3.4. FLÚOR, FLUOROSE DENTÁRIA E ÓSSEA.....	24
3.5. MÉTODOS DE REMOÇÃO DE ÍONS FLUORETO DA ÁGUA	28
3.6. ADSORÇÃO E DESFLUORETAÇÃO	28
3.7. NANOESTRUTURAS	31
3.8. ÓXIDO DE CÉRIO E SUAS APLICAÇÕES.....	32
3.9. SÍNTESE HIDROTERMAL	35
3.10.SÍNTESE HIDROTERMAL DE MICRO-ONDAS	36
3.11.CARVÃO ATIVADO	37
3.12.PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO	39
3.13.PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO COM NANOESTRUTURAS	43
4) MATERIAIS E MÉTODOS.....	45
4.1. REAGENTES UTILIZADOS	45
4.2. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE CÉRIO (IV)	45
4.3. PREPARAÇÃO DAS NANOESTRUTURAS	46
4.4. METODOLOGIAS PARA A SÍNTESE DOS CARVÕES ATIVADOS PUROS E DOS SEUS COMPOSTOS CARVÃO/CeO ₂	47
4.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	49
4.5.1. <i>Difração de Raios X (DRX)</i>	49
4.5.2. <i>Fisissorção de nitrogênio (método BET)</i>	50
4.5.3. <i>Análise Termogravimétrica (TG-DTA)</i>	50
4.5.4. <i>Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho com transformada de fourier (FTIR)</i>	51
4.5.5. <i>Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDX)</i>	51
4.5.6. <i>Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-AR)</i>	51
4.5.7. <i>Microscopia eletrônica de transmissão (MET)</i>	51
4.6. APLICAÇÃO BIOTECNOLÓGICA	52
4.6.1. <i>Materiais e soluções utilizados nos experimentos</i>	52
4.6.2. <i>Preparação de solução estoque de flúor</i>	52
4.6.3. <i>Preparação da solução de TISAB II (TOTAL IONIC STRENGTH ADJUSTING BUFFER II)</i>	53
4.6.4. <i>Água para ensaios</i>	53
4.6.5. <i>Efeito do tempo de contato entre o adsorvente (Carvão ativado puro e composto carvão/CeO₂) e o adsorvato (fluoreto)</i>	53
4.6.6. <i>Análise direta de flúor</i>	54
4.6.7. <i>Análise indireta de flúor</i>	55
4.6.8. <i>Controle de variáveis, estatística e tabulação dos dados.</i>	56
5) RESULTADOS E DISCUSSÃO	57

5.1. ESTUDO DA EVOLUÇÃO DAS FASES	57
5.2. ÁREA DE SUPERFÍCIE - O MODELO DE BET	57
5.3. ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS (TG- DTA)	59
5.4. ESPECTROSCOPIA DE ABSORBÂNCIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	60
5.5. AVALIAÇÃO MORFOLÓGICA DAS NANOESTRUTURAS DE CÉRIA	63
5.6. ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO EM ENERGIA (EDX)	65
5.7. TESTES DE ADSORÇÃO DE FLÚOR POR ANÁLISE DIRETA	67
5.8. TESTES DE ADSORÇÃO DE FLÚOR POR ANÁLISE INDIRETA	68
6) CONCLUSÕES	71
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72

1) INTRODUÇÃO

O estado da Paraíba possui aproximadamente 70% de seu território em áreas de desertificação, constituindo-se em um sério problema de ordem econômica, social e de saúde pública. Em uma parte considerável das áreas de desertificação, as fontes de águas profundas possuem teores residuais de fluoretos acima do limite de $1,5 \text{ mg.L}^{-1}$ (BRASIL, 2011), resultando na incidência de fluoroses dentária e óssea, um agravo à saúde que pode ser incapacitante (MARTINS *et al.*, 2012; SOUZA *et al.*, 2013).

No Brasil, diversas regiões apresentam águas subterrâneas com concentrações naturais de íons fluoretos (F^-) superiores aos valores máximos permitidos (BRASIL, 2011; BRASIL, 2017), promovendo a manifestação de diferentes tipos de fluoroses (dentária e óssea) (MARTINS *et al.*, 2012; MARTINS *et al.*, 2018; GRICH *et al.*, 2019).

O estado da Paraíba destaca-se na epidemiologia por apresentar quatro microrregiões de fluorose endêmica (Serra Branca, Princesa Isabel, Catolé do Rocha e Cajazeiras). Os elevados níveis de fluoretos nas águas de consumo (poços artesianos) das populações destas áreas, em especial das rurais, são responsáveis por uma incidência deste problema na população infantil da ordem de 30 a 70% (ADRIANO *et al.*, 2017; MARTINS *et al.*, 2012).

Estima-se que a fluorose dentária neste estado afete 31% das crianças que residem em locais com concentrações de flúor na água abaixo de $0,70 \text{ mg.L}^{-1}$, 61% em locais com concentrações entre $0,71$ a $1,00 \text{ mg.L}^{-1}$, e 71% em locais com concentrações acima de $1,00 \text{ mg.L}^{-1}$ (SAMPAIO *et al.*, 1999; SAMPAIO *et al.*, 2000). Estudos identificaram ainda o risco de fluorose óssea em mais de 1000 indivíduos do município de São João do Rio do Peixe, alto sertão da Paraíba, onde os teores residuais de flúor podem chegar até $9,2 \text{ mg.L}^{-1}$, muito acima do valor máximo permitido de $1,5 \text{ mg.L}^{-1}$ de acordo com a Organização Mundial da Saúde (FRAZÃO *et al.*, 2011) e com o Ministério da saúde, em sua portaria nº 2914, de 12 de dezembro de 2011 (BRASIL, 2011, BRASIL, 2017). As características climáticas locais, através das elevadas temperaturas, estimulam o consumo de água, aumentando o risco de fluorose dentária e óssea (FERREIRA *et al.*, 2016).

Neste contexto, em estudos anteriores, foram desenvolvidos e validados, em escala laboratorial e como pesquisa de campo, dois sistemas de desfluoretação, à base de alumina ativada, constituídos de uma estação de tratamento de águas (LIMA JÚNIOR, 2011; LIMA JÚNIOR, 2012), e de protótipo de filtro desfluoretador doméstico regenerável (CARVALHO, 2018).

Apesar da boa operacionalidade destes sistemas, apresenta-se neste trabalho a possibilidade de aperfeiçoamento destas técnicas de desfluoretação, a partir da construção de uma proposta inovadora, constituída do compósito carvão/CeO₂, de uso principal ou coadjuvante, fazendo uso de resíduo da indústria local do semiárido paraibano (casca de coco), fornecendo às comunidades de áreas endêmicas de fluorose uma alternativa viável e sustentável para o imediato aproveitamento de águas profundas ricas em fluoretos e outros íons de risco à saúde humana.

Diante disso, buscou-se o desenvolvimento de uma matriz filtrante desfluoretadora, com potencial uso coadjuvante e/ou principal, de aplicação doméstica e/ou industrial, utilizando material precursor oriundo de resíduos/rejeitos agroindustriais (endocarpo de coco) da região de Sousa-PB.

2) OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Desenvolver e avaliar uma matriz filtrante e desfluoretadora, produzida a partir de carvão ativado sustentável, suportado com nanopartículas de óxido de cério (IV), fazendo uso de resíduo e/ou rejeito da agroindústria local (endocarpo de coco) da região do semiárido paraibano.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Produzir as nanoestruturas de óxido de cério (IV) com diferentes tempos de síntese e em condições ordinárias de temperatura ($T=120^{\circ}\text{C}$), via processo hidrotermal orientado por microondas.

Produzir os compósitos, carvão/ CeO_2 , a partir do endocarpo de coco, com diferentes concentrações do óxido a partir de processo hidrotermal orientado por micro-ondas.

Avaliar as propriedades físico-químicas, estruturais e morfológicas das nanoestruturas e dos compósitos obtidos, em título de confirmação da eficiência das respectivas sínteses, utilizando técnicas de caracterizações como difratometria de Raio-X (DRX), fisissorção de nitrogênio (método BET), análise termogravimétrica (TG-DTA), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de fourier (FTIR), espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX), microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-AR) microscopia eletrônica de transmissão (MET), respectivamente.

Avaliar a eficiência desfluoretadora dos compósitos produzidos, por potenciometria para a detecção de flúor (Método direto e indireto), a partir de um sistema filtrante simples de escala laboratorial.

3) REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. AGRONEGÓCIO BRASILEIRO

O agronegócio, expressão tradicionalmente conhecida pelo termo em inglês *agribusiness*, compreende toda a cadeia produtiva da agricultura e pecuária, ocupando posição de destaque no cenário nacional e internacional, sendo responsável por 23,6% do produto interno do bruto (PIB); 45,9% das exportações e 37% da mão-de-obra nacional utilizada, gerando um saldo comercial de US\$ 71 bilhões. Estimada pela Companhia Nacional de Abastecimento, CONAB, o ano de 2019, apresentou uma produção agropecuária da ordem de 236,7 milhões de toneladas, permitindo um faturamento para o setor do agronegócio da ordem de R\$ 600,9 bilhões (O valor da produtividade bruta é utilizado como referência de faturamento). Valor menor apenas que o obtido em 2017, que foi de R\$ 604,2 bilhões. Atualmente, devido à grande expansão humana e às suas constantes exigências alimentares, o agronegócio voltou-se ao centro da questão para a implementação de estudos e práticas, objetivando o atendimento dessa importante demanda (SAUER *et al.*, 2018; BRASIL, 2019; GOMES, 2019).

O coco (*Cocos nucifera* L.) é cultivado por cerca de 90 países que beneficiam o fruto em seus vários derivados. Comercializado no mercado internacional, sua produção mundial distribui-se pelos cinco continentes, totalizando uma área plantada de 12.168.803 hectares com a produção estimada em 59.010.635 toneladas. Países como a Indonésia, Filipinas e Índia são os principais produtores mundiais, representando 72,6% da área e 72,8% da produção mundial (SAUER, 2018; BRASIL, 2019; GOMES, 2019).

Nos últimos anos, houve uma expansão do agronegócio de produtos derivados de coco, apresentando um crescimento anual da ordem de 27% e 15% para os produtos água de coco e leite de coco, respectivamente. Um exemplo desta nova realidade é o mercado europeu que, até 2022, terá um aumento no consumo de óleo de coco, produzindo um faturamento de três bilhões de dólares. Este fenômeno é justificado por uma tendência impulsionada pela adoção de um estilo de vida mais saudável dos consumidores (SLATMO *et al.*, 2017; BRAINER, 2019).

Em relação a essa cultura, o Brasil está abaixo do Sri Lanka, ocupando a quinta colocação com uma participação de apenas 1,7% da área cultivada e 3,8% da produção mundial. Por questões climáticas e de solo, possui a mais elevada produtividade quando

comparada com a dos maiores produtores. A produção brasileira de coco em 2017 foi de 1.561.961 toneladas, sendo a região Nordeste responsável por 74% do total, ou seja, a produção de 1.155.783 toneladas de coco. O Estado da Bahia contribuiu com 30,4% da produção nordestina, seguido pelos estados de Sergipe, Ceará e Alagoas que contribuíram com 20,3%, 16,2% e 8,8% da produção nacional, respectivamente (SILVA *et al.*, 2014; BRAINER, 2019).

O agronegócio do coco verde, principalmente na região nordeste do país, tem enorme importância; seja na geração de divisas, emprego e renda ou na alimentação. Estima-se que o Brasil possua uma área plantada de 100 mil hectares de coqueiro-anão, destinado à produção do fruto verde para o consumo da água-de-coco. As cascas geradas por esse agronegócio representam entre 80% e 85% do peso bruto do fruto e cerca de 70% de todo resíduo gerado nas praias brasileiras (MARTINS *et al.*, 2011; NUNES *et al.* 2020).

A literatura reporta que a Paraíba era o oitavo estado brasileiro em produção, com aproximadamente 63.765 toneladas/ano, dados de 2009, porém, no ano de 2017 houve um decréscimo dessa produção, produzindo-se cerca 37. 642 toneladas/ano, de acordo com dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (MARTINS *et al.*, 2011; IBGE, 2018). Contudo, dentre os estados brasileiros que mais exportam água de coco processada (com brix não superior a 7,4), a Paraíba, em 2018, exportou aproximadamente 6,5% desta produção, ficando dentre os principais exportadores de água de coco do país, cooperando para um saldo positivo no comércio internacional deste agro produto (AGROSTAT, 2018).

3.2. AGROINDÚSTRIA DO COCO E OS SEUS IMPACTOS

Apesar deste segmento do agronegócio brasileiro despontar como uma das atividades promissoras para o crescimento econômico nacional, o crescente consumo da água, da popa e de outros derivados das frutas de coco e de coco verde; bem como a falta de estímulo e de investimento dos setores público ou privado no beneficiamento desta matéria-prima; promoveu uma expressiva geração de resíduos, de origem agrícola e urbana, onde este fenômeno, em algumas áreas do país, já são refletidos em impactos negativos, quanto aos aspectos ambientais, econômicos e sociais (MEDINA *et al.*, 2017; NUNES *et al.*, 2020).

Para cada 300 mL de água de coco consumidas são gerados cerca de um quilo e meio de resíduos e, quando descartados sem tratamento adequados, em aterros sanitários, por exemplo, levam em média dez anos para serem decompostos. Outra problemática relevante é

a sua utilização como ambiente para o desenvolvimento de vetores de doenças (roedores, animais peçonhentos e insetos, como o *Aedes Aegypti*). Uma saída para esta situação pode ser a reciclagem e o reaproveitamento desse material para outros fins (CAVALCANTE, 2018; BRASIL, 2019).

O reaproveitamento desses resíduos têm sido uma questão de grande relevância em todos os setores industriais. O pleno uso dos recursos constitui um dos indicativos do grau de evolução tecnológica e de responsabilidade ambiental/social de uma empresa (CORRADINI *et al.*, 2006, YOSHIMURA, *et al.*, 2008).

Um das aplicações dos resíduos gerados na produção do coco *in natura* pode ser o setor de geração de energia, permitindo uma ressignificação de processo mais rentável e sustentável. Como exemplo, temos a biomassa de cascas do coco empregadas na produção de carvão vegetal e bio-óleo. Estas ações permitiriam uma destinação sustentável do resíduo e uma alternativa de desenvolvimento das economias locais das comunidades envolvidas, atenuando os impactos ambientais, sociais e econômicos (PAZ *et al.*, 2017; CAVALCANTE, 2018; BRASIL, 2019).

Segundo a Associação Brasileira de Produtores de Coco (ABRASCOCO), os plantios no país são formados por 70% de coqueiros gigantes, 20% de anão e 10% de coqueiros híbridos (ARAGÃO, 2004). Em Sousa-PB, umas das localidades do estudo, de acordo com a Cooperativa agropecuária de São Gonçalo, são mais de 1200 hectares (ha.) plantados, produzindo mais de 26 mil de frutos/ano, movimentando anualmente, no município, cerca de R\$ 13 milhões e empregando centenas de pessoas direta e indiretamente. Desta produção, aproximados 35% destinam-se às indústrias que processam o coco seco, grande parte absorvida pelas empresas locais e as do estado do Ceará. O restante da produção é comercializado no mercado nacional, dando à Sousa a 15ª posição e a Paraíba o oitavo lugar no ranking desse segmento (IBGE, 2009, MARTINS *et al.*, 2011).

A biomassa do endocarpo de coco verde é constituída de um material lignocelulósico (hemicelulose, celulose e lignina) que possibilita grande importância como matéria-prima na produção de carvão ativado e de outros materiais, uma vez que a partir destas estruturas, ativadas química e/ou fisicamente, é possível obter estruturas com grande porosidade, propriedade fundamental de um bom adsorvente (SMÍSEK e CERNY, 1970). A presença de lignina contribui para a elevada dureza e durabilidade do material, evitando danos estruturais nas partículas de carvão ativado (CORRADINI *et al.*, 2006; MANGUEIRA, 2014).

Anirudhan e Sreekumari (2011) demonstram que a utilização do carvão ativado, feito a partir das cascas do coco, como um adsorvente para a remoção de íons de metais pesados tais como Pb (II), Hg (II) e Cu (II) de efluentes industriais, foi potencialmente satisfatório em comparação com outros adsorventes reportados na literatura.

3.3. A ÁGUA E SUA ESCASSEZ

A região do semiárido brasileiro está definida oficialmente pelo decreto n. 11.701 de 10 de março de 2005 e compreende praticamente todos os estados nordestinos e o norte de Minas Gerais (BRASIL, 2005). Nesta região, observa-se com mais gravidade a exploração irracional de recursos naturais, caracterizada pela degradação do solo, dos recursos hídricos, tendo como consequência o comprometimento de sua biodiversidade (PAN-Brasil-2004; CORREIA LIMA, 2005; SILVA, 2012).

A escassez da água para o consumo humano continua sendo um drama social que acomete as famílias do semiárido brasileiro, principalmente durante o período de estiagem das chuvas (MAIA e GUEDES, 2011). É comum ver, principalmente em períodos de seca, mulheres e crianças sertanejas percorrerem longas distâncias em busca desse precioso recurso para suprir suas demandas diárias, quase sempre, apresentando condições de qualidade inadequadas de potabilidade, muitas vezes, não sendo recomendada ao consumo humano (GUEDES e da SILVA, 2019).

Entre as principais fontes de captação para o consumo hídrico nestas regiões estão as águas subterrâneas as quais representam, muitas vezes, a única alternativa para minimizar o problema de abastecimento. Esta é a situação de diversas comunidades rurais do semiárido paraibano, onde o aproveitamento dessas fontes se torna uma questão de sobrevivência (LIMA JUNIOR, 2012).

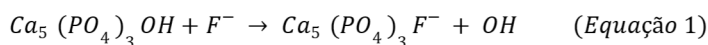
Pesquisas indicam que aproximadamente 60% dos brasileiros consomem água fluoretada, o que faz do país o segundo maior em termos de sistemas de fluoretação do mundo. Dentre as diversas fontes de exposição ao flúor, estão a água de abastecimento público, o sal, os géis, as soluções para bochechos, os vernizes fluoretados, os dentifrícios, os materiais restauradores, a prática agrícola com fertilizantes fosfatados, entre outros. Entre as fontes citadas, a água representa o mais importante transporte para o consumo de flúor (BUZALAF *et al.*, 2012; AZZAZ *et al.*, 2020).

Embora a ação do fluoreto seja importante para controlar e prevenir a cárie dentária, em termos de saúde pública, torna-se necessário o uso com segurança deste sal que, dependendo da dose e do tempo de exposição, pode ocasionar efeitos tóxicos e lesivos ao organismo humano (CARVALHO *et al.*, 2011).

3.4. FLÚOR, FLUOROSE DENTÁRIA E ÓSSEA

Ocupando o 13º lugar como o elemento mais abundante na natureza (0,06 e 0,09% em peso na crosta sólida da Terra), o elemento flúor apresenta um peso atômico de 19 e é o menor membro da família de halogênio (1,33 Å em raio iônico). Tem a tendência de comportar-se como um ligante, formando um grande número de compostos inorgânicos no ar, solo, rocha e água. As fontes de flúor na água e no solo são principalmente de fontes geogênicas e incluem vários sais constituintes destes minerais. Entre estes, destacam-se o criolito, fluorita, topázio, fluorapatita, moscovita, podendo conter concentrações de Flúor da ordem de 54%, 48%, 11,5%, 3,8% e 1%, respectivamente. Alguns desses minerais, incluindo a criolita, fluorita e fluorapatita, são altamente solúveis em água, liberando facilmente seus íons fluoretos em solução e competindo com ânions como sulfato, cloreto, carbonato e fosfato (SHRIVER & ATKINS, 2008; MUKHERJEE *et al.*, 2018; YADAV *et al.* 2018; MAJEWICZ *et al.*, 2020).

Nas concentrações adequadas, estabelecidas pela Organização Mundial da Saúde e pela Portaria 2.914/11 do Ministério da saúde, o sal de flúor, fluoreto, mantém ossos e dentes saudáveis, através do deslocamento dos íons hidróxido da hidroxiapatita, $Ca_5(PO_4)_3OH$ (principal mineral constituinte) para formar a fluorapatita, $Ca_5(PO_4)_3F$, mais resistente que a hidroxiapatita, permitindo o crescimento e a manutenção destes tecidos (Equação 1).



No entanto, já é reportada na literatura a necessidade de uma revisão dos limites destas concentrações do elemento em água potável, devido ao aumento de casos de fluorose, principalmente em crianças e idosos de várias localidades do Brasil e do mundo (KANDUTI *et al.* 2016; RUGG-GUNN, 2018).

Os benefícios do flúor são conhecidos desde o século passado quando a literatura já reportava a existência de uma relação entre os índices naturais de flúor (teores residuais) nas

águas de abastecimento e a redução dos níveis de cárie dentária em crianças e de algumas comunidades (SHINZATO *et al.*, 2018; KIMAMBO *et al.*, 2019).

Embora o flúor, na forma de seus sais, seja universalmente encontrado na crosta terrestre e nas rochas, também são fontes deste elemento a água, o solo, o ar, as fontes antropogênicas (alimentos, os medicamentos, substâncias dentifrícias, cosméticos), entre outras (FRAZÃO *et al.*, 2011; BRASIL, 2011; BRASIL, 2017).

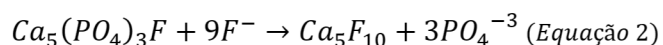
Entre as principais utilizações das fontes de água doce do planeta estão o consumo humano e a irrigação. Atualmente, estes recursos estão em declínio em muitas regiões da Ásia, África e continente americano. A poluição dessas massas, superficiais e subterrâneas, por fluoretos, tornou-se um problema de âmbito mundial e de acordo com a Organização Mundial da Saúde (FRAZÃO *et al.*, 2011) e com o Ministério da saúde, em sua Portaria nº 2914, de 12 de dezembro de 2011, (BRASIL, 2011, BRASIL, 2017), uma concentração de flúor acima de 1,5 mg. L⁻¹ é um indicador de deterioração da qualidade da saúde, afetando mais de 25 países e envolvendo cerca de 260 milhões de pessoas.

Vale salientar que ao se estabelecer padrões nacionais ou internacionais para ingestão de fluoretos, fatores climáticos são relevantes e influenciam tanto o volume de ingestão de água quanto as dietas regionais. Por outro lado, desde o início do século XX, se sabe que o excesso de ingestão de flúor pode causar a fluorose, responsável pelo comprometimento do esmalte dentário, causando manchas nos dentes (NEWBRUN, 1988; BRASIL, 2017; KIMAMBO *et al.*, 2019).

Em 1938, após estudos de caso, foi constatado que nas cidades onde as águas continham teores naturais de fluoretos em concentrações acima de 1ppm, a incidência de casos de cárie dentária, em crianças, era bem menor que em cidades onde os teores de flúor eram menores. Em decorrência desta constatação, foi estabelecido o limite mínimo de flúor nas águas, que, ao mesmo tempo, não provocasse danos ao esmalte dentário (fluorose) e que fosse efetivo na prevenção da cárie dentária (FUNASA, 2012; PECKHAM, 2014).

O problema da fluorose dentária já foi oficialmente reconhecido pelo Ministério da Saúde e uma das primeiras ações representou o reconhecimento das áreas afetadas, porém outras doenças também podem surgir devido à alta concentração deste íon, como distúrbios gastrointestinais, distúrbios endócrinos, baixos níveis de hemoglobina, depressão, náusea, deformidade em glóbulos vermelhos, distúrbio da tireoide, síndrome de Alzheimer, câncer, infertilidade, entre outras (JHA *et al.*, 2013; PANDA *et al.*, 2019; MAJEWICZ *et al.*, 2020).

A fluorose dentária é um distúrbio causado pela exposição a concentrações de íons flúor superiores ao recomendado ($[F^-] > 1,5 \text{ mg.L}^{-1}$), favorecendo a substituição dos íons hidróxido e fosfatos da hidroxiapatita, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ (principal mineral constituinte) para formar o decafluoreto de cálcio que é um material muito duro, quebradiço e inadequado para as funções da estrutura esquelética. Além de comprometer os dentes, em concentrações maiores ($[F^-] > 3 \text{ mg.L}^{-1}$) poderá causar deformidades nos ossos deixando-os duros e frágeis, condição conhecida como fluorose óssea (Equação 2) (ALFREDO *et al.*, 2014; MALAGO *et al.*, 2017).



A presença do excesso de íons fluoretos no esmalte dentário, clinicamente, promove a formação de manchas esbranquiçadas opacas ou escurecidas. O esmalte dentário nos casos mais severos pode se tornar quebradiço e provocar fraturas nos dentes, impossibilitando o indivíduo de se alimentar. (SAMPAIO *et al.*, 1997; MARTINS *et al.*, 2012).

A etiologia da fluorose dentária está diretamente relacionada com a ingestão de flúor durante o período da amelogenese (formação dentária), por este motivo o período de risco para o desenvolvimento da fluorose em dentes permanentes vai desde o nascimento até aos seis anos de idade e, conforme já mencionado, estima-se que a dose diária de flúor para desenvolver fluorose dentária seja da ordem de 0,07 mg de flúor por Kg de peso corporal (SAMPAIO *et al.*, 1997; BRASIL, 2017; MARTINS *et al.*, 2012).

Grich *et al.* (2019), registraram altas concentrações de flúor, superiores a 20 mg.L^{-1} , em águas subterrâneas, particularmente em regiões tropicais e subtropicais, como as da América Central, Norte de África, Tanzânia, Índia, China e Japão.

No Brasil, há vários registros de incidência de fluorose, como exemplo, temos o Rio Grande do Sul, onde este problema endêmico tem sido diagnosticado em várias regiões como Venâncio Aires, Santa Cruz do Sul, Vera Cruz, Pântano Grande, General Câmara, Cidade do Rio Grande. A alta concentração de flúor, na região de Porto Alegre, pode ser relacionada aos processos de intemperismo em um aquífero granítico da região, sendo detectadas concentrações da ordem de $6,13 \text{ mg.L}^{-1}$. Outras ocorrências importantes também foram registradas no estado de Minas Gerais Estado, onde relata-se fluorose endêmica nos distritos de Verdelândia, Varzelândia e São Francisco. Estas ocorrências estão relacionadas com o aquíferos Cársticos, onde foram registradas concentrações de fluoreto de até 11 mg.L^{-1} . Em regiões do Sistema Aquífero Guarani, no Pontal do Paranapanema (SP), foram registradas concentrações de

fluoreto de superiores à 12 mg. L⁻¹ (FERREIRA, 2011; MARTINS *et al.*, 2012; FERREIRA *et al.*, 2016; MARTINS *et al.*, 2018).

Áreas desertificadas, a exemplo de regiões como o semiárido brasileiro, são fontes de águas profundas com teores residuais de fluoretos acima dos limites toleráveis. A presença desse íon em águas subterrâneas e nas rochas sedimentares deste aquífero é atribuída aos processos de intemperismo dos minerais presentes. Por mais que fatores como peso corporal, nível de atividade, hábitos nutricionais, taxa de crescimento e remodelação esquelética sejam determinantes como uma resposta individual à exposição ao flúor, o excesso desses íons, em corpos hídricos de abastecimento público, sempre poderá representar uma condição endêmica causadora de muitos distúrbios, levando a mineralização defeituosa do esmalte dentário e dos ossos, respectivamente (ZOU *et al.*, 2014; BRASIL, 2017; GRICH *et al.*, 2019).

Considerando as condições climáticas da região nordestina do Brasil, mais especificamente, o semiárido do estado da Paraíba, estabeleceu-se que concentrações de íons fluoretos não deveriam ultrapassar 0,7 ppm (mg. L⁻¹). Atualmente, estes valores são adotados para os sistemas de fluoretação de águas em toda a região nordeste (SAMPAIO *et al.*, 1999; FRAZÃO *et al.*, 2011; BRASIL, 2011; SOUZA *et al.*, 2013; BRASIL, 2017).

Ao contrário de algumas zonas urbanas do Nordeste, a prevalência de fluorose dentária em crianças do interior da Paraíba está intimamente relacionada com a concentração de flúor em água, uma vez que este recurso ainda é o principal veículo para a ingestão de flúor nesta região (CARVALHO *et al.*, 2007; MARTINS *et al.*, 2012; FERREIRA *et al.*, 2016), confirmando uma relação direta com a concentração de flúor, sendo da ordem de 31 a 71,4 % de incidências para concentrações de 0,10 a 3,50 mg.L⁻¹, respectivamente (SAMPAIO *et al.*, 1999; MARTINS *et al.*, 2012).

Em algumas destas localidades é confirmada uma maior ingestão de flúor, promovida pelo maior consumo de água, devido ao clima seco da região, sendo esta absorção potencializada graças a um maior acesso aos produtos dentifícios, elevando os teores residuais de flúor nessas populações (MARTINS *et al.*, 2012; FERREIRA *et al.*, 2016).

Além deste trabalho de tese, outros estudos relacionados à fluorose estão sendo desenvolvidos no nordeste do Brasil, mais precisamente, nos distritos de São João do Rio do Peixe e Catolé do Rocha, localizados no semiárido paraibano, cujo os aquíferos magmáticos e metamórficos apresentaram concentrações flúor de até 9,3 mg. L⁻¹ (LIMA JÚNIOR, 2012; MARTINS *et al.*, 2012; SOUZA *et al.*, 2013; MARTINS *et al.*, 2018).

3.5. MÉTODOS DE REMOÇÃO DE ÍONS FLUORETO DA ÁGUA

Ao longo dos anos, hidrocarbonetos têm sido amplamente produzidos, a partir de diferentes resíduos de biomassas, com a finalidade de remoção de poluentes orgânicos e minerais em soluções aquosas. A eficiência da remoção está intimamente relacionada às características físico-químicas destas estruturas, às propriedades dos poluentes e às condições operacionais do experimento (MANGUEIRA, 2014; GRICH *et al.*, 2019). Dentre estes contaminantes, o flúor, sob a forma de seus sais fluoretos, pode ser removido da água por meio de várias técnicas, sendo as mais comuns aquelas combinadas, pois assim conseguem os melhores resultados, reduzindo o teor deste elemento aos níveis estabelecidos pelos órgãos ambientais e de saúde pública (NIINIPUU, 2019; AZZAZ *et al.*, 2020).

Em termos da remoção de sais de flúor, a simplicidade e a economia são fatores determinantes na implantação e operação de tratamentos de águas de captação subterrânea para abastecimento humano. Vários dispositivos para a remoção destes íons podem ser citados, entre eles, processos de desmineralização total ou parcial da água através de dispositivos de troca iônica com a utilização de resinas sintéticas; tratamento químico por microfiltração ou coagulação e/ou precipitação; filtração em membranas (osmose reversa); eletrodialise, eletrocoagulação; a simples diluição da água. O recurso mais adequado, em unidades de tratamento para a remoção de fluoretos, em águas para consumo humano, é o processo físico de sorção ou de absorção, resultando na formação posterior de complexos do adsorvente com o íon fluoreto (ADAMSON e GAST, 1997; SHRIVER & ATKINS, 2008; SHINZATO *et al.*, 2018).

Diante disto, a remoção do flúor em corpos hídricos requer cautela e exige soluções integradas com outros processos. Dentre os processos de tratamento de água, destacam-se a utilização de agentes coagulantes, floculantes, removedores de cor, antiespumante, inibidores de corrosão, desinfecção, controle de odores, processos de adsorção e outros insumos para tratamento de afluentes e efluentes (POHLMANN *et al.*, 2015; AZZAZ *et al.*, 2020).

3.6. ADSORÇÃO E DESFLUORETAÇÃO

A adsorção corresponde ao acúmulo de substâncias numa superfície ou interface entre duas fases, podendo ser líquido-líquido, gás-líquido, gás-sólido ou líquido-sólido. Os métodos de adsorção são os mais utilizados na remoção de íons de flúor em águas e, comumente, são

realizados com alumina ativada, resinas sintéticas, entre outros (AYOOB *et al.*, 2008; FERREIRA *et al.*, 2016). Sua utilização é justificada pelo grande potencial para remoção de fluoretos devido a sua satisfatória relação custo-benefício, além da facilidade de operação, alta adsorção e capacidade de regeneração do adsorvente. O processo de adsorção apresenta três etapas, são elas: a transferência de massa (transferência de íons fluoreto da solução aquosa para o catalizador); A adsorção de íons fluoretos sobre a superfície do adsorvente; e a transferência de íons de fluoretos adsorvidos para as superfícies internas das partículas adsorventes (difusão intra particular) (MENG *et al.*, 2017; KANG *et al.*, 2018). A capacidade de adsorção de um catalisador pode ser definida pela quantidade de adsorbato adsorvido por unidade de massa de adsorvente, enquanto que a eficiência desta remoção irá depender de fatores físico-químicos do ambiente reacional (pH, concentração de adsorvente, tempo de contato, concentração de adsorbato, temperatura, entre outros). Quanto ao bom rendimento da adsorção, também são fatores determinantes o tipo de resíduo formado e a simplicidade de sua operacionalidade, quando comparada com outras técnicas. Além disso, a adsorção é um processo de purificação de água rápido, eficiente e viável economicamente (KANG *et al.*, 2017; CHEN *et al.* 2019).

Com o propósito de modificar a superfície dos adsorventes sólidos para aumentar sua capacidade de remoção de impurezas específicas da água, vários materiais alternativos, de menor custo, têm sido estudados. Entre estes, surfactantes foram relatados como uma alternativa de modificadores de superfície para a adsorção de compostos orgânicos e inorgânicos presentes na água. Em geral, uma superfície sólida pode ser carregada negativamente por surfactantes aniônicos para aumentar a adsorção de espécies catiônicas a partir de solução aquosa e vice-versa (RUTHVEN, 2008; KANG *et al.*, 2017; CHEN *et al.* 2019).

Os processos adsorptivos, via quimissorção, baseados na reação de fluoretos, formando compostos estáveis, são eficazes, de baixo custo de operação, porém apresentam como principal desvantagem as dificuldades de condicionamento dos novos ciclos de tratamento, exigindo sua contínua remoção e troca. Desta forma, processos que envolvem adsorção física, em especial aqueles que utilizam substratos minerais sólidos (alumina ativada, bauxita, zeólitas, magnesita dolomita, sílica, cal, entre outros), são alternativas mais viáveis em termos operacionais, técnicos e econômicos. Sua utilização ocorre a partir de células, contendo substratos minerais, ficando em constante contato com a água rica em fluoretos, em fluxo, através de colunas de sorção (RUTHVEN, 2008; LIMA JÚNIOR, 2012; KANG *et al.*, 2017; YADAV *et al.* 2018).

Boehm *et al.* (2002) relataram que a ativação química tem por objetivo criar grupos superficiais ácidos e/ou básicos na superfície do carvão ativado, além de contribuir com o aumento na porosidade, onde avaliou a importância de grupos ácidos (carboxílicos (-COOH), lactônicos (-C=O) e fenólicos (-OH)) e básicos (cromeno e pirona).

A alumina tem sido amplamente estudada e é considerada um adsorvente muito eficiente para a remoção de flúor em águas. A ativação de um catalisador é condição primordial para o seu máximo desempenho adsorvente e a ativação da alumina é realizada através de processo de pirólise, lenta ou rápida, do minério gibbsita ou outros materiais contendo este mineral. A capacidade de adsorção da alumina ativada depende de fatores como pH da água, da sua forma cristalina, entre outros (LAVECCHIA *et al.*, 2012; LIMA JUNIOR, *et al.*, 2012; YADAV *et al.* 2018).

Um importante projeto neste segmento foi desenvolvido por Lima Júnior (2011), desenvolvendo dois sistemas de desfluoretação à base de alumina ativada, aplicados através de uma estação de tratamento de águas (ETA) e de filtros portáteis desfluoretadores domésticos, ambos regeneráveis (FDR) através de ativação com ácido acético (INPI- PI1105876-5). Esta regeneração era de simples operação, realizada pelos próprios usuários da tecnologia, permitindo o aumento da vida útil do adsorvente (mineral alumina). Apesar da relevância tecnológica, o modelo demonstrou-se frágil devido a rápida saturação dos sistemas filtrantes e a consequente necessidade de repetidas operações de regenerações do minério adsorvente. Esta limitação teve como principais causas os altos teores de flúor encontrados e, principalmente, a presença de grande carga orgânica nessas águas subterrâneas.

Carvalho (2018) desenvolveu um novo estudo da unidade filtrante (BR 10 2016 025781 6), onde foram avaliadas as melhores condições de adsorção do sistema alumina-bauxita, em diferentes valores de pH, através de um dispositivo para remoção de flúor, adaptável a filtro de água potável para consumo humano, sendo seus ensaios realizados *in vitro* e *in silico*.

Um outro fator relevante para a contaminação destas águas é a percolação da água de superfície, recorrente na maioria dos poços artesianos da região devido as suas baixas profundidades (NOGUEIRA *et al.*, 2003; FERREIRA *et al.*, 2016).

Assim, fica evidente que estudos para promoção de estratégias que envolvam dispositivos filtrantes de sacrifício, ou coadjuvantes, para contaminantes orgânicos, inorgânicos e microbiológicos são necessárias para o tratamento desses mananciais.

Muitos estados brasileiros registraram altas concentrações de flúor e, como já foi elencado, além da Paraíba, outras incidências foram registradas em comunidades rurais e

urbanas de outros componentes da federação, como: Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Minas Gerais, Bahia, Pernambuco, Ceará. Diante do exposto, observa-se a necessidade de aperfeiçoar esta metodologia que pode ser útil para comunidades, desta forma, em reconhecimento à gravidade do problema, a Fundação Nacional de Saúde implantou um Grupo Técnico com a finalidade de elaborar proposta do Plano de Atuação em Desfluoretação da Água de Abastecimento Público (Portaria FUNASA n. 746, DE 23 DE MAIO DE 2013).

Um dos requisitos favoráveis para o desenvolvimento de tecnologias de desfluoretação é o aproveitamento de recursos regionais a fim de contribuir para a economia local e beneficiar cadeias produtivas. Neste sentido, torna-se relevante o desenvolvimento de um produto de simples operação, sustentável e tecnológico para purificação de águas a partir de rejeitos das agroindústrias do coco, instaladas na região do semiárido paraibano. Este setor produtivo localiza-se em uma área de desertificação, restrita de irrigação e contribui consideravelmente com o desenvolvimento agroindustrial e econômico do estado da Paraíba.

3.7. NANOESTRUTURAS

Uma definição de nanomateriais é apresentada conforme recomendação da Comissão europeia de 18 de outubro de 2011 como sendo um material natural, incidental ou sintetizado, que apresenta partículas desagregadas ou aglomeradas e em cuja a distribuição de 50 % ou mais do tamanho das partículas têm uma ou mais dimensões externas da ordem de tamanho entre 1 nm e 100 nm (EUROPEAN UNION, 2011). As propriedades desejadas destes materiais são conseguidas por processos físicos ou químicos, preferencialmente, suaves e sustentáveis (Química verde ou Química suave). Devido a suas propriedades térmicas, elétricas, semicondutoras, físicas e químicas, estes nanomateriais têm uma ampla demanda de aplicações em diferentes áreas como médica, agrícola, ambiental, eletrônica, automotiva. A propriedade de produzir, identificar e, em especial, ressignificar a utilização de nanoprodutos é condição relevante no desenvolvimento e consolidação da nanotecnologia (DANG et al, 2010; DEVATHA *et al.*, 2018; BAI *et al.*, 2019).

Muitas nanoestruturas, em especial, associadas a compósitos com carvão têm recebido grande atenção devido a seu potencial de aplicação como dispositivos catalíticos, eletrônicos, ópticos, biomateriais, eletroquímicos (ANWAR et al, 2011; CORSIA *et al.*, 2018).

Em busca de condições suaves de síntese e de baixo custo, em especial, na remoção de contaminantes, muitos nanomateriais e seus respectivos nano-compósitos estão sendo

pesquisados quanto as suas contribuições nos processos de desfluoretação, em soluções aquosas. Dentre estes catalisadores, destacam-se os compostos de cério, alumina, titânia, magnésia, zircônio, cálcio, entre outros (HOU *et al.*, 2010).

Em termos da alta capacidade de remoção e seletividade de íons, a literatura reporta um grande número de estudos referentes ao relevante desempenho adsorptivo de metais e óxidos metálicos, nano-particulados, em relação aos agentes contaminantes como o flúor, arsênico, cádmio, cromo, urânio e outros poluentes comuns (grupos fosfato, nitrato e compostos orgânicos) (DEVATHA, *et al.*, 2018; KHANDARE *et al.*, 2019).

A escolha da rota de síntese e a estratégia de mobilidade de grupos funcionais na superfície de catalizadores são fatores essenciais para a produção de um composto nano estruturado capaz de apresentar alta área superficial, baixa toxicidade, baixa solubilidade em água e máxima adsorção de fluoretos em solução aquosa. A eficácia do processo de desfluoretação, em águas para consumo humano, é influenciada por fatores como o efeito do tempo de contato, dosagem do adsorvente, concentração do adsorbato, valores de pH, temperatura do meio, entre outros (AYUB *et al.*, 2019; KHANDARE *et al.*, 2019).

Soares *et al.* (2013), propôs o emprego de uma nova rota de produção de nanopartículas, para aplicação em indústrias cerâmicas, a partir do uso de uma rota sol-gel proteico, partindo da água de coco verde como solvente dos sais precursores e direcionador template, em substituição aos alcóxidos metálicos utilizados nos processos convencionais. Este estudo conseguiu forte apelo ambiental, uma vez que se utilizou de matéria-prima normalmente descartada pelas indústrias de processamento de coco (a água de coco maduro).

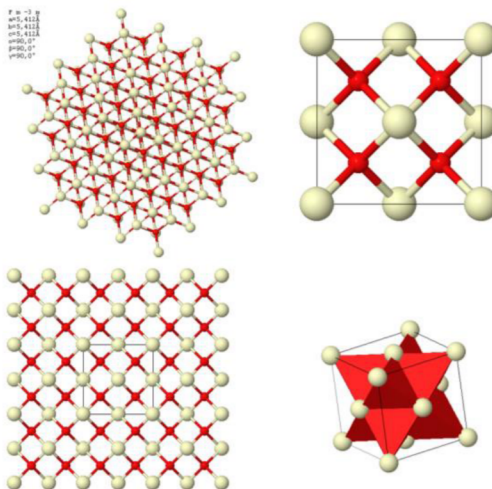
3.8. ÓXIDO DE CÉRIO E SUAS APLICAÇÕES

Neste item, serão abordadas as principais características (químicas, geológicas e físicas) do cério (Ce), alguns de seus principais compostos e algumas de suas principais aplicações. O cério é o elemento mais abundante do grupo das terras raras (cerca de 0,0046% em peso da crosta terrestre), tendo sua disponibilidade na natureza semelhante ao dos elementos estanho, chumbo e zinco. Pertencente à classe dos lantanídeos, ele é o elemento mais reativo desta série e são várias as fontes minerais de onde pode ser extraído (carbonatos, silicatos, fosfatos e óxidos), sendo as mais comuns a monazita, cerianita, alanita (também conhecida como ortita) (COTTON, 1978; LEE, 1980; SHRIVER & ATKINS, 2008).

O mineral monazita é um superfosfato de cério, contendo também outras terras raras como tório, neodímio, praseodímio, lantânio, entre outros. Seus principais depósitos estão nos Estados Unidos, Austrália, Brasil, Índia e África do Sul (DERAKHSHANDEH *et al.*, 2017; SCIRE *et al.*, 2020). Apresentando configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^1 5d^1 s^2$ e, devido ao seu baixo potencial de ionização (3,49 kJ mol⁻¹), este elemento tem uma forte característica eletropositiva com interações de predominância iônicas. Isto permite a remoção dos três primeiros elétrons e contribui tanto para a versatilidade de síntese de seus compostos, quanto para os diferentes estados de oxidação produzidos, justificando assim suas várias aplicações tecnológicas (COTTON, 1978; LEE, 1980; SHRIVER & ATKINS, 2008; HE *et al.*, 2015; DEY *et al.*, 2019).

Dentre os compostos de Ce^{4+} , o dióxido de cério (CeO_2 , também chamado de óxido de cério (IV)) é o mais estável em virtude de sua estrutura cúbica do tipo fluorita (grupo espacial $\text{Fm}3\text{m}$). Suas aplicações são determinadas pela sua estabilidade oxidativa e sua interconversão do Ce^{3+} e Ce^{4+} (Figura 1). Esta química redox é, em parte, relacionada com as energias semelhantes dos estados eletrônicos 4f e 5d. O cério apresenta dois estados de oxidação, Ce^{3+} e Ce^{4+} , com dois tipos de óxidos denominados dióxido de cério (CeO_2) e o sesquióxido de cério (Ce_2O_3). Devido aos arranjos eletrônicos, o estado de oxidação do Ce^{4+} ($[\text{Xe}] 4f^0$) é geralmente mais estável que o Ce^{3+} ($[\text{Xe}] 4f^1$). Dentre o estado de oxidação III para compostos de cério, destacam-se hidróxidos, óxidos nitratos, entre outros (COTTON, 1978; PALENIK *et al.*, 2009; SINGH *et al.*, 2018).

Figura 1-Estrutura cristalina do CeO_2 (Fluorita)



Fonte: Autoria própria.

Mesmo que compostos como os haletos de cério (CeCl_3 e CeBr_3) apresentem aplicações relevantes em áreas como a sínteses inorgânicas, o óxido de cério (IV), CeO_2 , representa o composto de cério mais comercialmente usado em indústrias de transformação. Dentre os compostos de Ce^{4+} , este óxido, também conhecido como céria, apresenta a maior estabilidade graças a sua orientação a partir de uma estrutura cúbica de face centrada do tipo fluorita (grupo espacial $\text{Fm}3\text{m}$). A estrutura com maior estado de oxidação confere maior estabilidade quando comparada com o sesquióxido, Ce_2O_3 , cério trivalente com estrutura hexagonal, sendo esta propriedade redox, em parte, relacionada com a semelhança das energias dos seus estados eletrônicos 4f e 5d (ANWAR et al, 2011; DERAKHSHANDEH *et al.*, 2017; DEY *et al.*, 2019).

O estudo da redução do óxido de cério (IV) é importante, pois em sua síntese ocorrem defeitos na rede promovidos por vacâncias de oxigênio. Estas vacâncias no óxido +4 são eletrostaticamente compensadas pela existência de sítios de Ce (III), permitindo, ao óxido, uma nova estequiometria e a perda da coordenação completa, melhor representado como CeO_{2-x} , justificando o seu excelente desempenho redox e sua grande capacidade de armazenamento e liberação de oxigênio, onde o par redox $\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+}$, alternando-se entre as formas CeO_2 e Ce_2O_3 , permiti a formação de vacâncias de oxigênio e espécies reativas de oxigênio, atribuindo maior mobilidade de elétrons à estrutura.

Devido as suas importantes propriedades, fonte ampla, grande estabilidade, baixa toxicidade, baixo custo, o óxido de cério atrai um grande interesse. Nas últimas décadas, os óxidos à base de cério, como o CeO_2 , foram amplamente empregados em áreas como as de catalisadores de três vias; reação de deslocamento água-gás; blindagem UV; sensores de oxigênio; células à combustível; diagnóstico médico; agentes para tratamento de água (como por exemplo os dispositivos desfluoretadores) (KHANDARE *et al.*, 2019; AYUB *et al.*, 2019; BAI *et al.*, 2019).

Diferentes rotas químicas para a síntese de compostos de cério são abordadas na literatura, entre elas, destacamos as técnicas de precipitação química, micro-ondas, sonoquímica, hidrotermal, método hidrotermal por micro-ondas entre outros (RAJESHKUMAR et al, 2018; SCIRÈ *et al.*, 2020).

Singh *et al.* (2018) relataram as propriedades estruturais e catalíticas de nanoestruturas de óxido de cério (IV), dopadas com Lantânio, onde as nanoestruturas ($\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-x}$) foram preparadas a partir da co-precipitação dos reagentes precursores nitrato de lantânio hexahidratado e nitrato de cério (III) hexahidratado em meio alcalino com pH 8.

Derakhshandeh *et al.* (2017) sintetizaram nanoestruturas de óxido de cério (IV), a partir de um complexo binuclear de cério (III) $[\text{Ce}_2(\text{pydc})_4(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{H}_2\text{O}) (1)$ obtido pelo tratamento da piperazina ($\text{H}_{2\text{pipz}}$) e de ácido piridina-2,6-dicarboxílico ($\text{H}_{2\text{pydc}}$), utilizando íons CeIII .

Alvarez *et al.* (2019), através do método solvotermal de micro-ondas, partindo-se das soluções precursoras de hexa-hidrato de nitrato ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99% Sigma-Aldrich) e de sulfato de manganês monohidratado ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 99% Fermont), em ambiente alcalino, produziram nano óxidos cristalinos de cério e manganês com alta capacidade de adsorção de flúor.

3.9. SÍNTESE HIDROTHERMAL

O método hidrotermal é um processo viável e um dos mais promissores para eficiente preparação de vários óxidos metálicos cristalinos; homogêneos; com alta pureza; com formas submicrométrica e nanométrica bem definidas; com redução de impurezas e obtidos sob regime ordinário de temperatura ($\leq 300^\circ\text{C}$); embora exija, em muitos casos, grandes intervalos de tempo de síntese. Os materiais sintetizados por esse método, ainda exibem uma série de vantagens em relação à outras técnicas, tais como, menor custo, baixa temperatura de síntese, tamanho e morfologia controláveis, papéis chave nas propriedades de nanopartículas (DEUS *et al.*, 2013; ZHANG *et al.*, 2018).

Óxido de cério, nano estruturado, foi sintetizado por meio da referida técnica, onde a ureia, em meio alcalino (NaOH), foi utilizada como estratégia para promover a rápida cinética de cristalização das nano estruturas de óxido de cério (IV), dentro de um curto período tempo da reação (CHAVHAN *et al.*, 2020).

A partir do processo hidrotermal, na síntese de nanocubos de CeO_2 , observou-se que o processo de dissolução-recristalização foi acelerado graças às condições do meio (pH alcalino, altas temperatura e pressão), favorecendo o processo de amadurecimento de Ostwald (processo de coalescência) como fator determinante na produção dessas nanoestruturas (ZHANG *et al.*, 2018).

Uma limitação elencada sobre o desempenho do processo hidrotérmico é atribuída a baixa velocidade de cristalização em temperaturas inferiores a 300°C (Adequação a processos envolvendo a “química verde”). Entretanto, é possível aumentar a cinética da reação, graças a combinação das energias de micro-ondas ao processo hidrotermal, dando origem a uma nova

estratégia de síntese: o processo Hidrotermal de Micro-ondas (YOSHIMURA, 2008; CHAVHAN *et al.*, 2020;).

Kang *et al.* (2017) sintetizaram, pelo método hidrotérmico simples, nanomateriais de óxido de cério (IV) com diferentes morfologias (bastonetes, cubo, entre outros), investigando a relação do desempenho de adsorção e remoção do flúor destes compostos com suas diferentes propriedades físicas, químicas e morfológicas.

Chavhan *et al.* (2020) sintetizaram nanopartículas de céria (CeO_2), pelo método hidrotérmico, a partir da temperatura de 160 °C, envolvendo um intervalo de tempo de 8 horas, utilizando ureia e hidróxido de sódio (NaOH) como aditivos e CTAB como agente surfactante (direcionador de crescimento). A formação de ligações Ce-O-Ce do CeO_2 , a ação da ureia e o crescimento anisotrópico, orientação do crescimento no meio base, propiciaram a formação de morfologia do tipo nanocubos.

Zhang *et al.* (2018) produziram nanocubos de CeO_2 por método hidrotérmico em uma síntese típica com solução aquosa de nitrato de cério, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, em ambiente alcalino (KOH), com intervalos de temperatura e tempo da ordem de 240°C e 24 horas, respectivamente.

3.10. SÍNTESE HIDROTÉRMAL DE MICRO-ONDAS

O processo hidrotermal de micro-ondas desponta como uma alternativa de grande viabilidade para a produção nanomateriais devido a sua versatilidade, simplicidade de síntese, condições verdes ou sustentáveis de processo, utilizando-se de um sistema fechado (isolado) com baixos consumo de energia e patamares de temperaturas. O aquecimento por micro-ondas, através de método hidrotérmico, está associado aos efeitos de orientação de crescimento das partículas, condição importante na composição de nanodispositivos (YOSHIMURA *et al.* 2008; MARTINS *et al.*, 2017).

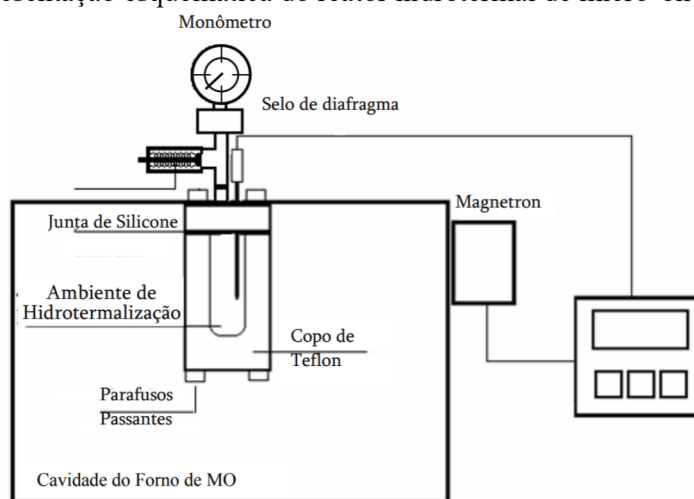
Phuruangrat *et al.* (2017), a partir do processo hidrotermal de micro-ondas, produziram nanofios de CeO_2 com orientação de crescimento ao longo da direção $[1\ 1\ 0]$, utilizando temperaturas da ordem de 140° C e intervalo de tempo de 30 minutos.

Martins *et al.* (2020), a partir do referido método, produziram complexos de molibdatos de cobalto, sob agitação, processando por várias horas, através de reação envolvendo radiações de micro-ondas (MW), sendo as propriedades estruturais, morfológicas e vibracionais do $\text{Co}_2(\text{MoO}_4)(\text{OH})_2$ investigadas.

Balamurugan *et al.* (2020), a partir do processo hidrotermal de micro-ondas, promoveu a síntese do Sm dopado com nanopartículas de CeO₂ com variadas concentrações do samário (2% a 8% molar).

Por fim, apesar das ressalvas quanto a complexidade para a produção e controle de fase e estequiometria dos óxidos mistos, o processo hidrotermal de micro-ondas (Figura 2), possibilita a síntese de nanoestruturas com rendimento elevado, melhor reprodutibilidade, menor custo e com boa homogeneidade química. Com base nestas vantagens, têm se observado uma grande demanda por esta técnica, ratificando-a como uma excelente alternativa frente a outros métodos, por exemplo, o hidrotermal convencional (YOSHIMURA *et al.* 2008; Mishra *et al.*, 2018).

Figura 2- Representação esquemática do reator hidrotermal de micro-ondas



Fonte: KEYSON *et al.*, 2008.

3.11. CARVÃO ATIVADO

O carvão ativado (CA), geralmente produzido a partir de biomassa lenhosa, serragem, cascas de coco, entre outros, provou ser um adsorvente eficaz para remover uma grande variedade de poluentes orgânicos e inorgânicos, polares e apolares, em fase aquosa ou em ambiente gasoso. De acordo com a necessidade de processo, a estratégia de síntese do material poderá favorecer propriedades como grande área superficial, estrutura porosa ajustável, boa termoestabilidade (altas temperaturas em atmosferas inertes ou de redução), baixa reatividade ácido-base (BADER *et al.*, 2017; AO *et al.*, 2018).

Muitos estudos sobre a sua síntese têm sido reportados na literatura, graças a propriedades como alta capacidade e eficiência no controle da poluição do ar; recuperação de

solventes; processamento de alimentos; tratamento de águas domésticas e residuais (por exemplo, corantes, metais pesados, fluoretos, detergentes, herbicidas, pesticidas e hidrocarbonetos poliaromáticos); recuperação de metais; catálise; entre outras (MEDEIROS *et al.*, 2008; ZHAO *et al.*, 2019).

Processos convencionais de produção de carvão vegetal estabelecem várias etapas, sendo descritas pelo aquecimento progressivo, em atmosfera inerte de precursor adequado (Biomassa de endocarpo de coco, por exemplo), visando a degradação térmica da matéria orgânica e a liberação dos compostos voláteis envolvidos na reação (CO , CO_2 , H_2 e CH_4) (AHMED *et al.*, 2016; BADER *et al.*, 2017).

A partir das etapas iniciais, já é possível a obtenção de um material com camadas pseudografíticas, apresentando interstícios microporosos em sua superfície, onde, as operações seguintes, estas propriedades serão aperfeiçoadas (Processo de ativação). Parâmetros como taxa de aquecimento, temperatura final da pirólise, fluxo do gás de arraste e a natureza da matéria-prima (material precursor) são determinantes para a eficiência da carbonização, definindo a qualidade e o rendimento do produto final (MANGUEIRA, 2014; AZZAZ *et al.*, 2020).

Segundo MEDEIROS (2008), de acordo a International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), os carvões são classificados em: Microporosos (Poros com dimensões da ordem de 20 Å); Mesoporosos (Poros com dimensões entre 20 e 500 Å) e, finalmente, os Macroporosos com poros acima de 500 Å.

O tipo de precursor e a estratégia de produção do carvão ativado será determinante para a quantidade e dimensão destes poros, sendo uma crescente a busca por materiais alternativos e de baixo custo para esta finalidade (MEDEIROS *et al.*, 2008; MANGUEIRA, 2014).

As matérias-primas de origem vegetal, para a produção dos carvões ativados são, em geral, materiais lignocelulósicos que têm, como componentes químicos fundamentais, polissacarídeos (celulose+hemicelulose), lignina e compostos residuais (orgânicos e inorgânicos). A celulose tem composição uniforme em todos os vegetais, mas a lignina e a hemicelulose variam em proporção e em composição química (MEDEIROS, 2008; OLIVEIRA JUNIOR, 2014).

Matérias-primas como endocarpo do coco; bagaço de cana-de-açúcar; sementes e cascas de frutas; resíduos de efluentes; além de borra de café, sabugo de milho; têm sido estudadas, em muitos trabalhos científicos, com o propósito da produção de carvão ativado. Estas pesquisas, além do caráter tecnológico, apresentam sensível apelo ambiental e

sustentável, contribuindo para redução dos impactos gerados à natureza; pois visam favorecer o fortalecimento das economias agroindustriais locais e agregar valor a um produto, normalmente, descartados após o seu processamento (resíduos e rejeitos), (MEDEIROS, 2008; AHMED *et al.*, 2016; PAZ *et al.*, 2017).

O fruto do coqueiro é constituído por uma fina película, a polpa; por seu revestimento exocarpo; por uma porção rígida, lenhosa que protege a polpa, o endocarpo; e pelo mesocarpo, que apresenta uma textura espessa e fibrosa. Com característica lignocelulósica, o endocarpo de coco tem aplicação relevante como material precursor na síntese de carvão ativado (CA) que, quando ativados, por rota química e/ou física, sua estrutura torna-se fortemente porosa, característica marcante para um bom adsorvente (MEDEIROS, 2008; OLIVEIRA JUNIOR, 2014; MANGUEIRA, 2014; PAZ *et al.*, 2017; ZHAO *et al.*, 2020).

3.12.PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO

Geralmente, como já relatado, compostos hidrocarbonetos apresentam áreas superficiais muito baixas, podendo esta propriedade ser potencializada por processos de ativação através de rotas física e/ou química. Estas adequações de processo possibilitam o aumento e multiplicação dos poros, ajustando o seu tamanho e adicionando funcionalidades específicas à superfície do material. Estas ações favorecem à formação de uma estrutura porosa interna, com grande área superficial específica, além da formação de grupos funcionais que representam os sítios ativos deste material (MEDEIROS, 2008; MANGUEIRA, 2014; ZHAO *et al.*, 2020).

Em termos gerais, a ativação física ou térmica pode ser realizada a partir de tratamento térmico, da ordem de 700°C a 1000°C, onde a atmosfera controlada, ou seja, os gases envolvidos no processo de oxidação (vapor, ar e/ou o dióxido de carbono), promovem maior eficiência adsorviva nos carvões produzidos, propiciando a formação de uma estrutura com predominância de microporos, sendo recomendados para processos que envolvam adsorção de fase gasosa (MEDEIROS, 2008; WONG *et al.*, 2018; MA *et al.*, 2020).

No processo de ativação química, utilizando-se rota ácida ou básica, são utilizados reagentes químicos como ácido fosfórico (H_3PO_4), ácido clorídrico (HCl), ácido acético (CH_3COOH), hidróxido de potássio (KOH), hidróxido de sódio (NaOH), entre outros. Eles têm como principal função inserir grupos funcionais relevantes na superfície do material precursor, que será submetido, em etapa seguinte, a um tratamento térmico em atmosfera inerte. Esses reagentes ativantes são utilizados na maioria dos processos de ativação industrial

e para um grande número de precursores carbonáceos (carvão betuminoso; casca de coco; carvão vegetal e / ou linhito a ativação; madeira e turfa (AHMED *et al.*, 2016; JAIN *et al.*, 2016; NIINIPUU, 2019).

Embora os processos industriais, em maior escala, utilizem a ativação térmica para a produção de carvões ativados (simplicidade da técnica e reduzida utilização de reagentes químicos); de acordo com as características que se deseja em carvão ativado, rotas por ativação química podem ser requeridas, fornecendo um maior controle da porosidade de superfície, graças a uma maior versatilidade e seletividade dos íons utilizados na ativação. Este tipo de ativação ainda permite poros maiores, sendo recomendada em processos que envolvam adsorção na fase líquida (ZHOU *et al.*, 2014; WONG *et al.*, 2018).

No processo de ativação química, durante a ação de um agente ativante, ocorre um processo de desidratação do precursor ainda não carbonizado, permitindo a degradação da celulose e de outros componentes orgânicos presentes no meio reacional. Uma importante variável neste tipo de processo é a razão de impregnação, que compreende a relação entre o peso do agente ativante e o peso do material precursor seco (MEDEIROS, 2008; NIINIPUU, 2019; MA *et al.*, 2020).

Além dos processos de ativação apresentados, outros recursos, reportados na literatura, podem ser empregados para modificar a superfície do material e melhorar tanto suas propriedades de adsorção, quanto as de superfície de sua matriz carbonácea. Como exemplo destas estratégias podem ser destacados a adição de grupos funcionais como óxido, carboxila, amino, sulfônicos, entre outros (MANGUEIRA, 2014; AHMED *et al.*, 2016; DASSHARMA *et al.*, 2020;).

De maneira geral, todos os carvões ativados contêm micro, meso e macroporos em sua estrutura; com diâmetro de poros respectivamente: $d_{\text{poro}} < 2\text{nm}$; $2 < d_{\text{poro}} < 50\text{nm}$ e $d_{\text{poro}} > 50\text{nm}$; onde a proporção relativa destes poros e a capacidade de adsorção variam de acordo com o tipo de biomassa utilizada, com o processo de ativação adotado, com área superficial específica, com a porosidade da partícula (FERNANDES, J.S., 2011; MANGUEIRA, 2014).

Um fator relevante, quanto às propriedades dos carvões ativados, é relacionado a estratégia química empregada em sua superfície, onde, por exemplo, são adicionados outros átomos (heteroátomos) ligados as suas estruturas, através de grupos funcionais orgânicos como aldeídos, éteres, ácidos carboxílicos, carbonilas, fenóis, lactonas, aminas, nitrocompostos, fosfatos, entre outros. Entre os principais heteroátomos que podem estar incorporados na matriz carbônica, podemos mencionar elementos como hidrogênio, oxigênio,

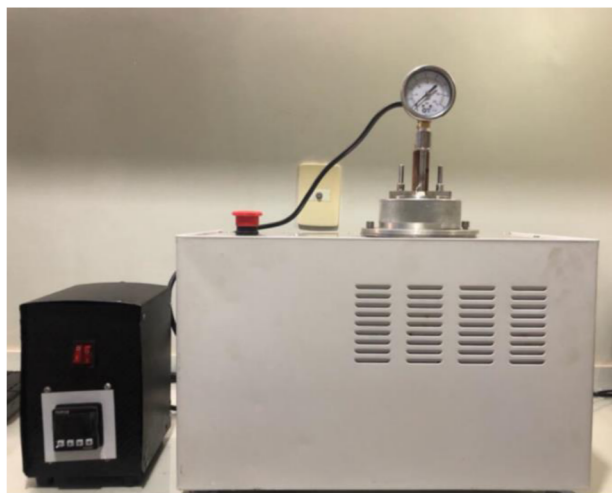
fósforo, nitrogênio, flúor, cloro, enxofre. (TALAT *et al.*, 2020; BISPO *et al.*, 2018; DASSHARMA *et al.*, 2020).

Destacam-se também outras aplicações destes carvões, como por exemplo, na remoção de compostos fenólicos e na remoção de fluoretos no tratamento de águas, respectivamente (MANGUEIRA, 2014; MA *et al.*, 2020; TALAT *et al.*, 2020).

Mangueira, 2014, reportou a produção de carvão de casca de coco, quimicamente ativado com H_3PO_4 , onde foi avaliado o efeito da razão de aquecimento, do tempo e temperatura de ativação, sobre as propriedades estruturais do carvão ativado e de sua ação adsorviva frente ao herbicida Metribuzin.

A literatura tem reportado alternativas mais limpas de síntese, envolvendo o uso das radiações de micro-ondas, através de reações hidrotermais, sendo aplicada tanto nos processos de pirólise quanto na ativação dos carvões ativados (Figura 3). A partir de seus campos eletromagnéticos, os processos envolvendo micro-ondas conseguem aquecer os materiais cuja energia consegue ser absorvida, diretamente na forma de calor, através de um dispositivo susceptor dielétrico às micro-ondas. De acordo com respostas dielétricas de cada material, determinada por suas características estruturais (diferenças de íons e dipolos), um susceptor dielétrico tem a propriedade de converter a radiação eletromagnética em energia térmica, apresentando eficiência de até 50% (em termos de conversão térmica). Este fenômeno é possível graças às interações das frequências produzidas pelo equipamento, através do seu magnétron, com os compostos susceptíveis, ou seja, que possuem estrutura molecular com propriedades dielétricas, como íons e dipolos (AO *et al.*, 2018; RAZNA *et al.*, 2020).

Figura 3- Reator de Micro-ondas semi-industrial



Fonte: Autoria própria.

Processos convencionais de tratamento térmico atuam com a transferência de energia através dos fenômenos de convecção, condução e irradiação, possuindo como força motriz um gradiente de temperatura. A partir das interações dos campos eletromagnéticos das moléculas envolvidas em um meio reacional, sistemas envolvendo radiações de micro-ondas agem através das transferências de energia e isto fornece uma conversão de energia ao invés de uma simples transferência de calor, distribuindo a energia por todo o volume do material. A utilização desta tecnologia é promissora, pois favorece menores períodos de sínteses, maiores áreas superficiais dos produtos, além de utilizar-se de processos suaves de síntese (ZHU *et al.*, 2007; AHMED *et al.*, 2016).

Outras propriedades também são determinantes para a máxima eficiência de uso dos fornos de micro-ondas, entre elas, destacam-se a potência do equipamento; sua dimensão e forma; o gradiente de temperatura; a frequência de trabalho das micro-ondas; além das características relativas aos componentes precursores utilizados na síntese (densidade, a composição, meio reacional, a quantidade de água) (HESAS *et al.*, 2013; AO *et al.*, 2018).

A produção de carvão ativado por esta técnica pode ser ainda ratificada pela boa versatilidade e seletividade dos íons suportados em suas estruturas. Estudos reportaram que estas ativações, envolvendo as radiações de micro-ondas, permitiram maior seletividade quanto aos tipos de moléculas ancoradas nas superfícies de interesses (grupos ativos). Outra relevância neste processo, quando confrontados com os métodos convencionais, é a cinética de reativação dos carvões, sendo possível reativações do material 90% mais rápidas que processos convencionais, permitindo maior eficiência quanto às propriedades físico-químicas, morfológicas, entre outras (THOSTENSON *et al.*, 1999; BAYTAR *et al.*, 2018; RAZNA *et al.*, 2020).

Razna *et al.* (2020) produziram carvões ativados esféricos por intermédio de micro-ondas. As amostras também foram obtidas por método convencional e suas propriedades físico-químicas, estruturais, morfológicas e de porosidade foram estudadas. O estudo térmico dos materiais carbonáceos esféricos fora investigado por termogravimetria e, para otimizar a eficácia da sorção dos carvões, parâmetros como os efeitos do tempo de contato, concentração inicial do corante, pH da solução do corante, temperatura foram avaliados.

Baytar *et al.* (2018) prepararam por duas rotas, convencional e por micro-ondas, carvões ativados do mesmo precursor carbonáceo, casca de semente de girassol, utilizando ZnCl_2 como agente de ativação. Entre os parâmetros avaliados, foram investigadas as influências das radiações por micro-ondas, em função do tempo de tratamento, devidamente

comparadas com o método convencional. Os carvões produzidos nesse processo apresentaram uma área superficial máxima de $1511 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, destacando-se dos obtidos da outra rota, por apresentarem maiores valores de áreas superficiais.

3.13.PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO COM NANOESTRUTURAS

Atualmente, existe uma crescente preocupação mundial pelo desenvolvimento e aplicações de processos limpos que atendam uma filosofia ambientalmente sustentável. Neste contexto, a utilização das nanopartículas, por exemplo, as nanoestruturas de óxidos metálicos, têm recebido uma sensível atenção devido a propriedades como dimensões nanométricas; alta relação de suas áreas superficiais e seus respectivos volumes; versatilidade morfológica; excelentes propriedades magnéticas e grande biocompatibilidade (DEVATHA *et al.*, 2018; KHANDARE, *et al.*, 2019; WU *et al.*, 2019).

A literatura reporta que estratégias ambientalmente amigáveis de síntese, caracterização e aplicação das nanopartículas vêm ganhando grande relevância, nos últimos anos, e se tornando cada vez mais populares e necessárias como alternativas aos problemas mundiais associados à contaminação ambiental (ATHAPPAN *et al.*, 2015; ALHOOSHANI *et al.*, 2019; WANG *et al.*, 2020).

Devido ao grande apelo econômico e ambiental, diferente de muitos processos tradicionais, a técnica assistida por micro-ondas (M.O.), permite condições amenas de síntese (temperaturas e intervalos de tempo menores), apresentando-se como uma importante alternativa sustentável de produção, favorecendo as condições desejadas que caracterizam processos químicos verdes, ambientais e ecologicamente corretos (“soft chemistry” e “Green chemistry”) (ATHAPPAN *et al.*, 2015; AO *et al.*, 2018; ALHOOSHANI *et al.*, 2019; LI *et al.*, 2020).

Alguns trabalhos relataram com sucesso a produção de compósitos, carvão ativado suportado com nanomateriais, por esta técnica, investigando propriedades como o efeito da razão de aquecimento, o tempo e temperatura de ativação sobre suas propriedades estruturais, catalíticas, entre outras (DAI *et al.*, 2014; ATHAPPAN *et al.*, 2015; WU *et al.*, 2019; LI *et al.*, 2020).

Com o objetivo de remover de forma completa, barata e estável o tolueno, um dos principais compostos de alcatrão, por método de reforma catalítica de micro-ondas, Li et al (2020) produziram carvões, utilizando como precursor a casca de arroz, através de quatro

operações iniciais: primeira ativação (750 ° C / 1 hora/ sob ar sintético; segunda ativação 800 ° C/ 1 hora/ atmosfera de nitrogênio; moagem e peneiramento em malha de 40 a 60 mesh (0,25 a 0,38 mm), respectivamente. Nas etapas seguintes os catalisadores de Ni-Fe e Ni-Ce foram suportados no carvão por impregnação úmida incipiente, sendo submetidos a secagem a 105 °C por 12 horas.

Devido à preocupação com a constante presença do contaminante arsênico em águas subterrâneas naturais e com o seu grande potencial de toxicidade e carcinogenicidade à saúde humana, Wang *et al.* (2020), produziram um novo adsorvente, a partir de um compósito formado por carvão ativado modificado por nanoestruturas de δ -MnO₂, para a adsorção de espécies de arseniato e arsenita em fase aquosa, onde os estudos cinéticos revelaram uma adsorção destes sais, durante as primeiras 9 horas de catálise, de aproximadamente 90,1% e 76,8%, respectivamente.

4) MATERIAIS E MÉTODOS

As etapas iniciais do procedimento experimental adotado neste estudo consistiram das sínteses e caracterizações das nanopartículas e dos seus respectivos compósitos (carvão/ CeO_2).

Estes procedimentos metodológicos foram realizados nos seguintes laboratórios:

- Laboratório de Biologia bucal – LABIAL - UFPB campus I - João pessoa/ Paraíba.
- Laboratório de Caracterização e Desenvolvimento de Nanomateriais – LANANO - IFPB - campus João pessoa/ Paraíba.
- Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE-PE).

4.1. REAGENTES UTILIZADOS

Os reagentes utilizados para a síntese das nanoestruturas de óxido de cério (IV) e dos compósitos, sistema carvão/ CeO_2 estão listados na Tabela 1, com suas respectivas características.

Tabela 1- Reagentes utilizados nas sínteses das nanoestruturas de óxido de cério (IV), do carvão puro e do compósito carvão/ CeO_2 .

Reagente	Fórmula	Fornecedor	Pureza (%)
Sulfato de Cério anidro	$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Merck	P.A.
Hidróxido de Sódio	$\text{Na}(\text{OH})$	Vetec	P.A.
Endocarpo de coco triturado		Dinococo	

Fonte: Autoria própria.

4.2. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE CÉRIO (IV)

Inicialmente, a síntese das nanoestruturas de óxidos de cério (IV), por rota hidrotérmica de micro-ondas, teve como propósito principal o fornecimento dos precursores e dos seus respectivos parâmetros analíticos para a condução segura quanto à produção dos compósitos de interesse (sistema carvão/ CeO_2).

Esta estratégia foi justificada, uma vez que se utilizou um método suave, rápido e compreendendo uma única etapa de síntese, em substituição à utilização de processos convencionais que envolvem, geralmente, altas temperaturas e longos intervalos de tempos para este fim. A utilização das nanopartículas de céria (CeO_2), como matéria-prima de partida para

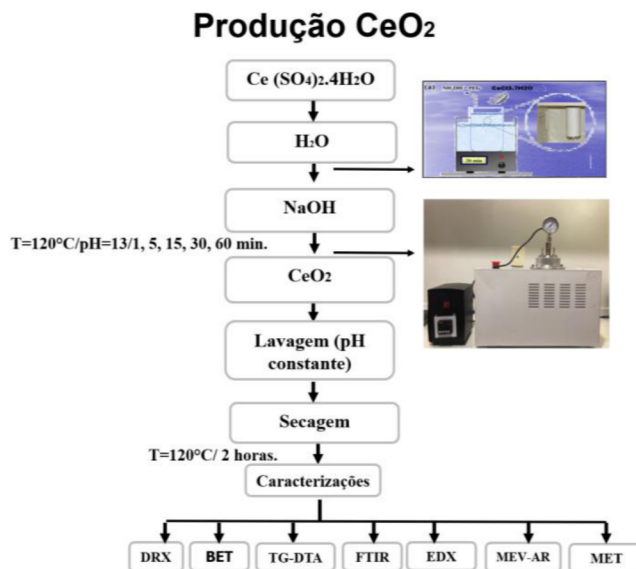
a produção dos compósitos, teve como finalidade evitar o efeito de ânions interferentes que, presentes em seus sais, podem agir como possíveis concorrentes dos ânions de flúor.

4.3. PREPARAÇÃO DAS NANOESTRUTURAS

Conforme Farias *et al.* (2021), para a síntese das nanopartículas de céria, foi dissolvido 0,025 mol de sulfato de cério em 100 mL de água destilada com a adição de agente alcalinizante até o pH desejado obtido (valor de pH 13 para NaOH, 4mol.L⁻¹ (P.A.)). A solução foi mantida sob agitação por 15 min até completa dissolução dos reagentes precursores. Em todas as condições pré-determinadas, cada mistura reacional foi transferida para a autoclave de teflon, hermeticamente selada, e encaminhada para tratamento em Reator Hidrotermal de Micro-ondas modelo HMO 200 I9TEC, para a realização da síntese hidrotermal (2,45 GHz, com uma potência máxima de 1200 W). Cada processo de síntese foi tratado termicamente a 120 °C, utilizando intervalos de tempo de 1, 5, 15, 30 e 60 minutos, com uma taxa de aquecimento fixada em 10 °C. min⁻¹.

Após a execução destas etapas produziu-se um precipitado de cor mostarda, com aglomerados constituídos por partículas com diâmetros em torno de 5nm, coletados e lavados com água deionizada até pH constante (normalmente em torno do valor 7). Todas as análises de pH foram obtidas através de tira universal de pH. Após estas operações, as amostras foram tratadas termicamente, em estufa, em temperatura de 120 °C por um intervalo de tempo de 2 horas. Nas etapas seguintes, o material foi macerado, peneirado (malha de 200 mesh) e encaminhado para as devidas caracterizações (Figura 4).

Figura 4 - Representação das rotas de sínteses das Nanoestruturas de CeO_2



Fonte: Autoria própria.

Após a observação do conjunto de análises, em especial dos resultados de DRX e de área superficial (BET), foram escolhidas as nanopartículas de céria que seriam utilizadas na formação dos compósitos. Estas amostras foram aquelas com tempo de síntese de 5 minutos e áreas superficiais de $261 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, representando a melhor relação custo benefício em termos destas propriedades.

4.4. METODOLOGIAS PARA A SÍNTESE DOS CARVÕES ATIVADOS PUROS E DOS SEUS COMPÓSITOS CARVÃO/ CeO_2 .

O material precursor, aplicado neste trabalho, foi oriundo de resíduos e rejeitos, gentilmente cedido pela agroindústria Dinococo (coordenadas geográficas: -6.810193, -38.2025095), localizada no sertão do estado da Paraíba, na cidade de Sousa-PB.

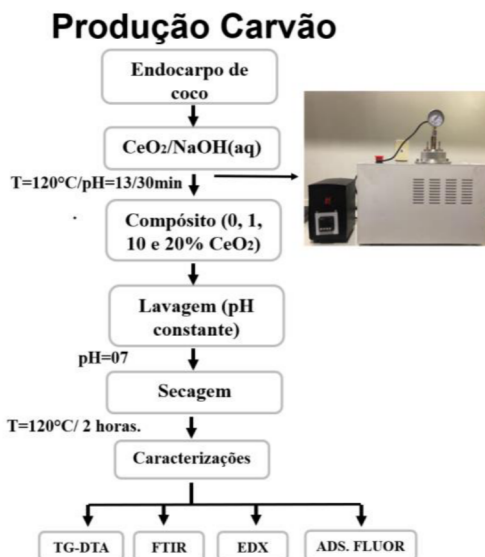
Os coqueiros utilizados no estudo, localizam-se no perímetro irrigado da cidade de Sousa (coordenadas geográficas: -6.798683, -38.148906) e apresentam o seguinte aspecto botânico: classe *Monocotyledoneae*, ordem *Palmales*, família *Arecaceae* (família *Palmae*), subfamília *Coccoideae* e gênero *Cocos*. Este gênero é monoespecífico, apresentando apenas a espécie *Cocos nucifera* L. que é composta de algumas variedades, sendo as utilizadas neste trabalho a *Typica* (Gigante) e a *Nana* (Anã). Estas variedades apresentam um tempo de maturação de 45 a 60 dias com uma produção escalonada, durante todo ano, com médias de 12 a 14 cachos/ano, respectivamente (SANTOS et al., 1996; FONTES, 2003; SILVA, 2006;

FARIAS, 2015). Os compósitos, produzidos a partir desta matéria-prima, proporcionaram a possibilidade do controle dos níveis de flúor dos afluentes da região, além de favorecer saídas econômica e ecológica com a ressignificação desta biomassa.

Adaptado de Mangueria (2014) e de Baytar *et al.* (2018), a produção dos carvões ativados foi realizada a partir dos precursores de endocarpo de coco e das nanopartículas de óxido de cério (obtidas em 5 minutos); os compósitos, representados pelos sistemas carvão/CeO₂ (0, 1, 10 e 20% de céria), em termos de massa endocarpo/ massa de CeO₂, foram obtidos através de ativação química, via processo hidrotermal de micro-ondas. As estratégias a seguir apresentam a produção destes materiais.

- a) A partir da metodologia de Mangueira (2014), o pré-tratamento dos resíduos de casca do coco (endocarpo), consistiu das etapas de coleta do material, secagem e moagem (média de tamanho de 2,5mm) para a obtenção de um material precursor com baixo teor de umidade, armazenado em depósitos fechados para evitar o contato com o ambiente.
- b) A partir de 5 gramas de endocarpo e das nanopartículas de céria, previamente selecionadas, em ambiente alcalinizado com 120mL solução de Hidróxido de sódio 4mol.L⁻¹ (pH 13), foram produzidos os sistemas carvão/CeO₂, nas concentrações de 0, 1, 10 e 20%, em termos de massa endocarpo/ massa de CeO₂, através do método hidrotérmico de micro-ondas.
- c) O tratamento térmico foi realizado, estabelecendo-se uma razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, com tratamento térmico de 120 °C, intervalo de tempo de reação de 30 minutos, em um reator hidrotermal de micro-ondas. Na etapa seguinte, todos materiais foram lavados com água deionizada e centrifugados até pH constante próximo da neutralidade. Todas as análises de pH foram obtidas através de tira universal de pH. Após processo de lavagem, as amostras foram secas em estufa a 120 °C por 2 horas e encaminhadas para a etapa de caracterização (Figura 5).

Figura 5-Representação das rotas de sínteses dos carvões puros e compostos de CeO₂



Fonte: Autoria própria

4.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Foram utilizadas para as análises dos materiais as seguintes técnicas: difratometria de Raio-X (DRX), fisissorção de nitrogênio (método BET), análise termogravimétrica (TG-DTA), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de fourier (FTIR), espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX), microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-AR) microscopia eletrônica de transmissão (MET) e potenciometria para a detecção de flúor (Método direto e indireto).

4.5.1. Difração de Raios X (DRX)

Para as análises de DRX, as nanoestruturas precursoras de CeO₂ foram previamente tratadas em peneira de 200 mesh, sendo compactadas em um porta amostras e colocadas no equipamento de DRX, modelo XRD-6000 /SHIMADZU, que possui um goniômetro vertical. Utilizou-se no processo tubo de cobre e filtro de níquel para minimizar e/ou extinguir o efeito do K β e K α 2. A potência utilizada foi de 2 kVA, voltagem de 30 kV e corrente de 30mA. As fendas utilizadas foram de divergência 1°, de dispersão 1° e a fenda de recepção de 0,3 mm. As varreduras para todas as amostras foram realizadas, explorando o intervalo de 5-90°, com um passo de 0,02° e velocidade de 2°min⁻¹, avaliando as nanoestruturas obtidas com o propósito confirmar a fase desejada (a fase fluorita), orientada através de um cubo de face centrada. Os

resultados da análise foram comparados e analisados com as fichas cristalográficas JCPDS – Joint Committee of Powder Diffraction Standards.

4.5.2. Fisissorção de nitrogênio (método BET)

As nanoestruturas dos óxidos estudados foram analisadas em um BELSORPII / BEL no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE). Inicialmente as amostras foram tratadas há 523 K por 2 horas em um BelprepII / BEL com fluxo de N₂(g). No equipamento a sorção foi realizada com N₂(g) e com padrão de He (g).

Os tamanhos dos cristalitos das amostras foram analisados pelo método de BET, sendo calculados empregando a modelagem de Scherrer (Equações 3 e 4) (LEITE *et al.*, 1995).

$$TC = \frac{0,9\lambda}{B\cos\theta} \text{ (Equação 3)}$$

$$B^2 = B_{\alpha}^2 - B_{\rho}^2 \text{ (Equação 4)}$$

Onde:

TC = tamanho do cristalito

λ = comprimento de onda

θ = ângulo de difração

B = largura a meia altura corrigida

B _{α} = é a largura a meia altura da amostra

B _{ρ} = é a largura a meia altura do Silício (padrão)

4.5.3. Análise Termogravimétrica (TG-DTA)

Para analisar o comportamento térmico do compósito e das nanoestruturas, através das suas etapas de perda de massa (WANG *et al* 2011), foram obtidas as curvas termogravimétricas e análise térmica diferencial (TG - DTA), em um aparelho SDT 2960 Simultaneous DSC-TGA, da TA Instruments, sendo utilizadas atmosfera de ar sintético, vazão de 100 mL.min⁻¹ e taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, com a faixa de temperatura de até 1000°C, utilizando um cadinho de alumina, com uma massa da ordem de 10 mg.

4.5.4. Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho com transformada de fourier (FTIR)

Para verificar os possíveis grupos funcionais presentes na amostra, a partir do fornecimento das unidades estruturais dos compostos, com base nas frequências vibracionais das moléculas, foram obtidos os espectros de absorção na região do infravermelho, a partir de um espectrofotômetro IRPRESTIGE-21 / SHIMADZU. As nanoestruturas e os compósitos produzidos, foram inicialmente prensados com KBr, utilizando, aproximadamente, 1 mg de amostra dispersa em 50 mg de KBr, em forma de pastilha, sendo a região da análise de interesse compreendida entre 3500 a 400 cm^{-1} .

4.5.5. Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDX)

Os resultados de Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDX) foram obtidos em um espectrofotômetro, modelo EDX-7000, utilizando fonte radiação de ródio, fabricado pela empresa Shimadzu, utilizando método semiquantitativo.

Essa técnica, nos fornece análises qualitativas e quantitativas dos elementos presentes na amostra.

4.5.6. Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-AR)

As amostras de óxido de cério (IV) foram analisadas em um equipamento quanta 200 FEG com aumento de 200 mil vezes, onde as amostras foram preparadas a partir de uma suspensão com diluição de uma parte de céria para quinhentas partes de acetona. Na etapa seguinte, uma gota deste conteúdo foi adicionada em um porta amostra que, após um pequeno período de secagem (Em lâmpada incandescente), recebeu uma fina camada de ouro, através de processo de recobrimento metálico.

4.5.7. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As nanopartículas de óxido de cério (IV) foram analisadas em um Microscópio eletrônico de transmissão FEI de 200kV, modelo Tecnai20, emissor LAB6 ou W, módulo EDAX, tomografia Xplore3D, suporte de aquecimento controlado, com aumentos de até um milhão de vezes.

O processo de produção da amostra consistiu na preparação de uma suspensão com diluição de uma parte de céria para quinhentas partes de acetona, onde uma gota da suspensão foi transferida para uma porta amostra (grid).

A microscopia eletrônica de transmissão fornece informações sobre propriedades morfológicas, tamanho dos grãos, orientação dos planos contidos na amostra que, através de um tratamento matemático, poderá também fornecer distâncias interplanares.

4.6. APLICAÇÃO BIOTECNOLÓGICA

4.6.1. Materiais e soluções utilizados nos experimentos

Todos os reagentes químicos utilizados nos experimentos apresentavam grau analítico (Tabela 2) e tanto as soluções padrão utilizadas para confecção das curvas de calibração, quanto às soluções controle foram calibradas (curvas de calibração com porcentagem de variação de até 5% para todos os padrões, com um $R^2 > 0,99$). Todos os tratamentos analíticos foram realizados em triplicata e em seu preparo sempre foi utilizada água deionizada pelo sistema Milli-DI®. Todos os equipamentos utilizados no trabalho encontravam-se certificados para a realização das análises de fluoretos.

Tabela 2- Reagentes utilizados na presente metodologia

<i>REAGENTE</i>	<i>FÓRMULA</i>	<i>FORNECEDOR</i>	<i>PUREZA (%)</i>
Ácido acético	CH ₃ COOH	Química Moderna	99,7
Ácido clorídrico	HCl	Química Moderna	37
CDTA (ácido 1,2-ciclohexileno dinitrilotetracético)	C ₂₈ H ₄₀ N ₄ Na ₄ O ₁₆	SIGMA-ALDRICH	99
Cloreto de sódio	NaCl	SIGMA-ALDRICH	99,5
Fluoreto de sódio	NaF	Quimibrás	99
Hidróxido de sódio	NaOH	SIGMA-ALDRICH	97

Fonte: Próprios autores.

4.6.2. Preparação de solução estoque de flúor

Inicialmente, uma solução estoque de flúor foi preparada com uma concentração máxima de 1000 mg.L⁻¹ a partir de uma solução formada por 0,221 gramas de fluoreto de sódio

(NaF), utilizando água deionizada. A partir desta solução mãe, outras concentrações foram preparadas, por diluição, de acordo com a necessidade dos padrões analíticos exigidos.

4.6.3. Preparação da solução de TISAB II (TOTAL IONIC STRENGTH ADJUSTING BUFFER II)

Foram utilizadas na preparação do tampão de ajuste de força iônica total, TISAB II, as proporções dos seguintes reagentes: 58g de cloreto de sódio, 57 mL de ácido acético glacial, 500mL de água deionizada, 160mL de solução de hidróxido de sódio 5M, 4g de CDTA (1-1-ciclohexileno-dinitrilo-tetracético). No processo de preparo foi utilizado uma solução, em água deionizada, de cloreto de sódio e ácido acético glacial. No estágio final de preparação, lentamente, sob agitação, foi adicionado uma solução de hidróxido de sódio 5M, até completa dissolução dos sais utilizados.

Após o esfriamento da solução final, foi realizado a averiguação do pH, ficando dentro da faixa de valores de 5,4 a 5,5. Nos casos onde estas faixas apresentadas de pH não eram alcançadas, era feito o ajuste para os valores supra citados, utilizando solução de hidróxido de sódio 1M. Após estas etapas realizadas, a solução foi completada com água deionizada até o volume de 1000 mL.

4.6.4. Água para ensaios

Com a utilização de água deionizada, em concentrações pré-definidas (7 e 23 ppm), a cada ensaio e com controle rígido de aferição de pH durante todo processo, foram preparadas soluções padrões de flúor (pH igual a 5,0), partindo-se da solução mãe de flúor anteriormente citada.

4.6.5. Efeito do tempo de contato entre o adsorvente (Carvão ativado puro e compósito carvão/CeO₂) e o adsorvato (fluoreto)

Baseando-se na metodologia de Aghapour *et al.* (2018), os ensaios para determinação do efeito do tempo de contato, entre os adsorventes estudados e os íons fluoretos em solução, foram avaliados para os compósitos de carvão/CeO₂ (0, 1, 10 e 20% de CeO₂).

A solução estoque de flúor, preparada a partir de fluoreto de sódio e descrita anteriormente, foi diluída e preparada com as concentrações padrões de 7 mg. L⁻¹ e 23 mg. L⁻¹,

sendo distribuídas em alíquotas de 50 mL em 6 (seis) erlenmeyers de 125 mL (Marca PYREX®) para cada adsorvente testado. Os valores de pH das referidas soluções foram aferidos e permaneceram com o valor constante 5,0. Em cada erlenmeyer adicionou-se uma quantidade de 0,05 grama dos adsorventes testados. Todos os erlenmeyers foram colocados em uma mesa agitadora, sob agitação constante com velocidade de agitação de 100 rotações por minuto em temperatura ambiente. Em intervalos regulares de 10 minutos eram retiradas alíquotas, onde o adsorvente era filtrado (carvão puro e compósitos de carvão/CeO₂) e os íons fluoretos em solução eram medidos por meio de técnica potenciométrica, utilizando eletrodo flúor-íon-específico (BN Modelo 9409, Orion, Cambridge, MA, EUA) e um potenciômetro (Modelo 720 A 57 Orion).

4.6.6. Análise direta de flúor

A partir da análise potenciométrica, supra citada, foram realizadas as determinações das concentrações de flúor (Figura 6), em escala laboratorial, utilizando amostras de água preparadas com concentração de flúor previamente definidas (7 e 23 ppm).

Figura 6-Eletrodo íon específico para Flúor com potenciômetro acoplado.



Fonte: Próprios autores.

As curvas de calibração foram feitas, partindo de concentrações sempre conhecidas dos íons fluoretos, com os valores de 0,4, 0,8, 1,6, 3,2, 6,4 e 12,8 mg.L⁻¹. Nesta técnica utilizou-se o TOTAL IONIC STRENGTH ADJUSTING BUFFER II (TISAB II), tanto nas amostras quanto nos padrões. As leituras, obtidas em milivoltagem (mV), foram convertidas para ug de F, através de tratamento matemático realizado em Programa Excel (Microsoft), alimentado com a média das leituras obtidas a partir dos padrões, sendo calculada a porcentagem de variação

entre a quantidade de F medida e a esperada pelos padrões. Somente curvas de calibração com porcentagem de variação de até 5% para todos os padrões, com um R^2 superior a 0,99 foram aceitas. Todos os tratamentos analíticos foram realizados em triplicata.

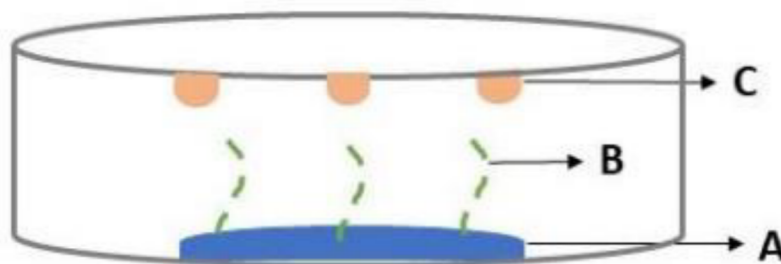
Durante o curso das análises, todas as amostras testadas eram sempre tamponadas com TISAB II na proporção de 1000 ul de cada amostra de água por 1000 ul de TISAB II (1:1), sendo agitadas cuidadosamente e analisadas por eletrodo de flúor, íon específico acoplado ao potenciômetro.

4.6.7. Análise indireta de flúor

As análises indiretas de flúor foram realizadas através da técnica do hexametildisiloxano – HMDS pelo método de Taves (1968) modificado por Whitford (1996). Para estas medições foram utilizados o método potenciométrico, através de um Eletrodo flúor-íon-específico (BN Modelo 9409, Orion, Cambridge, MA, EUA) e um potenciômetro Modelo 720 A Orion. Todas as análises foram realizadas em triplicatas, utilizando amostras de água preparadas com concentração de 23 ppm de flúor.

A fundamentação química do método é baseada na dissociação de moléculas de HMDS, na presença de ácido forte em uma placa de difusão. O flúor das amostras e das soluções padrões ligam-se aos radicais silano, formando um composto volátil, denominado trimetilfluorsilano. Esse composto é solubilizado em NaOH, localizado na tampa da placa de difusão. O flúor é então trocado pelo íon hidroxila do grupo NaOH, formando um novo composto, o trimetilsilanol, sendo o flúor liberado (Figura 7).

Figura 7- Esquema demonstrativo do princípio químico da técnica do hexametildisiloxano – HMDS. A = H_2SO_4 + amostra ou padrão; B = trimetilfluorsilano; C = NaOH.



Fonte: MOURA, 2017.

A técnica de difusão, facilitada por HMDS, apresenta como vantagem a separação do flúor na amostra, eliminando interferentes, e, ao mesmo tempo, concentrando-os, o que

potencializa a detecção de flúor através do eletrodo com sensibilidade de $0,02 \mu\text{g.mL}^{-1}$. As leituras obtidas, em milivolts, por meio de uma curva padrão de calibração (com $R^2 > 0,99$) em planilha do Excel (Microsoft Excel®), foram convertidas para concentração iônica de flúor. Curvas de calibração foram executadas, usando-se amostras padrão conhecidas.

Inicialmente, as placas petri foram codificadas, perfuradas com auxílio de soldador e adicionadas vaselina sólida na borda interna da tampa. Para análise de flúor nos adsorventes pós-filtração, inseriu-se a amostra na placa petri juntamente com 2mL de água deionizada. Na tampa das placas petri foram colocados 50 μL de NaOH 0,05 M, distribuídos em 5 gotas. As placas foram fechadas, seladas com vaselina e pelo orifício, injetado o HMDS (Aldrich, 2,0 mL em ácido sulfúrico 3M). O orifício foi imediatamente fechado com vaselina e para filme. As placas foram colocadas em uma mesa agitadora (Nova Técnica, modelo NT 145) com velocidade controlada, durante um intervalo de tempo entre 18 e 24 horas. Após este período, as tampas das placas petri foram retiradas e invertidas, sendo recolhidas e concentradas todas as amostras, contendo a solução de flúor. O NaOH tamponado pela incorporação de 25 μL de ácido acético (0,2M) e o volume total ajustado para o volume de 75 μL com a adição de água deionizada. A gota da amostra recolhida, contendo todo flúor, foi analisada por potenciometria em eletrodo de flúor específico.

4.6.8. Controle de variáveis, estatística e tabulação dos dados.

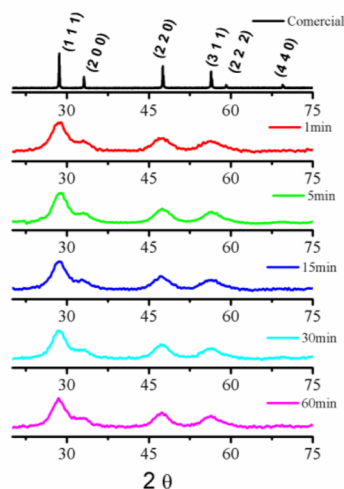
Todos os experimentos foram realizados em triplicata e os dados foram apresentados como média $\pm$ desvio padrão, onde o teste de Tukey foi utilizado para verificar diferenças significativas ($p < 0,05$) entre as amostras. A análise estatística foi realizada usando o pacote estatístico Minitab 17 (Minitab Inc., State College, PA, EUA), disponível na UFPB.

5) RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. ESTUDO DA EVOLUÇÃO DAS FASES

Os resultados de Raios-X das nanoestruturas de CeO_2 , obtidas a partir do processo hidrotérmico assistido em micro-ondas, são apresentados na Figura 8, onde para todos os materiais foram confirmados os difratogramas característicos, orientados através de um cubo de face centrada, sendo referenciada pelos seguintes planos (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1), (2 2 2) e (4 0 0), semelhantes ao de uma estrutura fluorita. Todas estas fases foram indexadas após análises e correlações, a partir da ficha JCPDS 34-0394 (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) para a estrutura fluorita, comprovando o sucesso das sínteses. A confirmação das fases dos nanomateriais de CeO_2 serviram de importante parâmetro quanto à produção dos compósitos (matrizes filtrantes).

Figura 8- Difratogramas de raios-X das nanoestruturas do sistema céria/NaOH/120°C em seus diferentes tempos de síntese (em minutos).



Fonte: Autoria própria.

5.2. ÁREA DE SUPERFÍCIE - O MODELO DE BET

Os resultados das áreas de superfície específicas para as nanoestruturas de céria supra citadas são apresentadas a seguir, Tabela 3. A partir destes resultados, adotando como referência uma partícula esférica com uma densidade teórica (ρ_t) de $7,2 \text{ g.cm}^{-3}$ (CeO_2), o tratamento

matemático foi realizado, sendo os tamanhos das partículas estimados a partir da equação 5 (adaptada da equação 3) (LEITE *et al.*, 1995; ZHANG *et al* 2003).

$$P_{BET} = \frac{6}{\rho \tau * a_{BET}} \quad (\text{Equação 5})$$

Os valores de áreas superficiais e de diâmetros teóricos de partículas (Tabela 3) serão apresentados a seguir.

Tabela 3 - Valores de área de superfície ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) e previsão dos tamanhos de partículas (nm) para as nanoestruturas do sistema $\text{c\acute{e}ria/ NaOH/ 120^\circ\text{C}}$, em diferentes tempos de síntese (minutos).

Análises/Tempos	1min	5min	15min	30min	60min
Área de superfície ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	169	261	207	230	263
Tamanho de partícula (nm)	4,9	3,5	3,9	3,7	3,3

Fonte: Autoria própria.

Os resultados de áreas de superfície específicas e de tamanho de partículas, para as nanoestruturas de $\text{c\acute{e}ria}$, apresentaram valores entre os intervalos de 169 e 263 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ e de 4,9 e 3,3 nm, respectivamente (Tabela 3), servindo de parâmetro para escolha da rota de síntese mais adequada à produção dos compósitos.

Corroborando com os resultados produzidos por Oliveira *et al.*, 2015, o óxido de cério sintetizado neste trabalho, no tempo de síntese de 5 minutos, apresentou uma alta área superficial ($261\text{m}^2.\text{g}^{-1}$), correspondendo a uma estimativa de tamanho de partícula teórica (Tabela 3) com o valor de 3,5 nm. Atendendo às condições mais suaves de síntese, este valor representou a melhor relação custo benefício em termos de tempo de síntese e destas propriedades, sendo escolhido como precursor para a síntese das matrizes adsorventes.

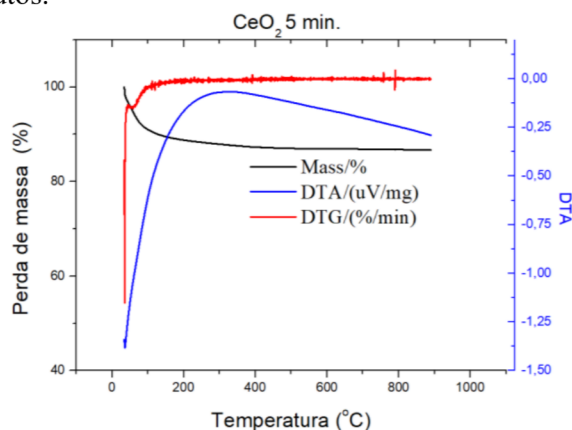
Estes resultados foram superiores aos relatados na literatura, que, por processos térmicos semelhantes, obtiveram áreas superficiais da ordem de 195 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ e 4,5 nm, respectivamente (ZHANG *et al.* 2016, DERAKHSHANDEH *et al.*, 2017; ZHANG *et al.* 2018).

A literatura reporta ainda que em sínteses mais rápidas a probabilidade de as partículas atingirem uma área superficial crítica e se dissolverem pelo mecanismo de nucleação dissolução-recristalização é menor uma vez que está ocorrendo ainda a conversão do $\text{hidróxido de cério intermediário}$ para o óxido de cério (SHEN *et al.*, 2011; OLIVEIRA *et al.*, 2015).

5.3. ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS (TG- DTA)

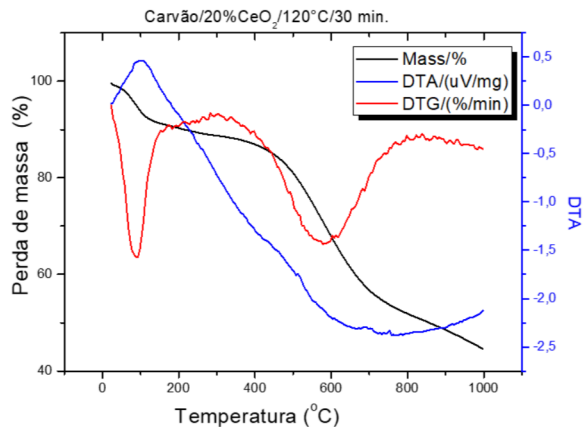
As curvas sobrepostas TG, DTG e DTA do óxido de cério (IV), a partir do sistemas céria/ NaOH/ 120°C e carvão/ 20% CeO₂/ NaOH/ 120°C, produzidos nos intervalos de 5 e 30 minutos, respectivamente, são analisadas e apresentadas nas Figuras 9 e 10.

Figura 9 - Curvas de Termogravimetria (TG), Termogravimetria Derivada (DTG) e de Análise Térmica Diferencial (DTA), para as nanoestruturas do sistema céria/ NaOH/ 120°C, no intervalo de síntese 5 minutos.



Fonte: Autoria própria

Figura 10- Curvas de Termogravimetria (TG), Termogravimetria Derivada (DTG) e de Análise Térmica Diferencial (DTA) do composto carvão/20% CeO₂, tratado a 120°C com tempo de síntese de 30 minutos.



Fonte: Autoria própria.

As curvas TG, DTG e DTA do sistema CeO₂/ NaOH/ 120°C, no intervalo de 5 minutos (Figura 9) apresentaram duas etapas características de perda de massa. A primeira etapa, entre

os intervalos de 25 e 185 °C, é relacionada à evaporação de água e de gases adsorvidos da superfície do óxido, apresentando um pico endotérmico na curva de DTA entre os intervalos de 50 e 70 °C. Uma segunda etapa de perda de massa, caracterizada por um pico exotérmico na curva de DTA, oscilante entre 610 a 650 °C, ocorreu em torno dos intervalos de 180 e 1000°C, sendo atribuída a presença de água de cristalização, coordenada ao cátion metálico e a quebras de cadeias orgânicas através de processos oxidativos (FU et al, 2005; OKADA *et al.*, 2013; CHAUDHARY *et al.*, 2015).

Para o compósito carvão/20% céria/ NaOH/ 120°C, por 30 minutos, quanto à curva de DTA, observaram-se eventos endotérmicos, identificados a partir de um abaixamento da temperatura diferencial. As bandas de energia desses eventos são atribuídas à eliminação de água e gases adsorvidos (aos poros do referido compósito) e a presença de grupos funcionais ácidos (Figura 10).

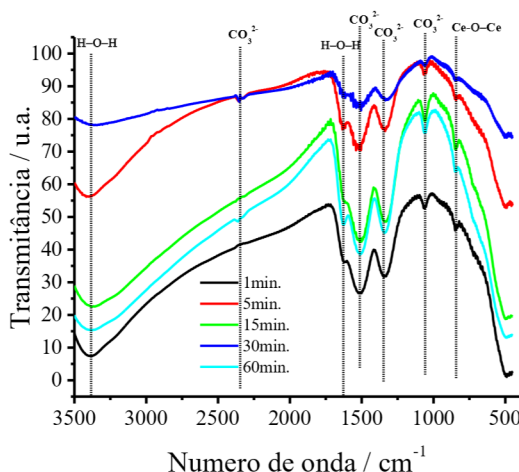
Desde o início do tratamento térmico, já é constatada uma primeira perda de massa em temperaturas inferiores a 100 °C, atribuída a saída de vapor d'água, hidrocarbonetos e resíduos do agente ativante. Observa-se ainda uma segunda perda de massa, a partir de 200 °C, que se estende até a temperatura em torno de 450 °C, podendo ser atribuída à degradação dos grupos carboxílicos. A partir de 450 °C observa-se uma perda de massa contínua, relacionada à decomposição de grupos orgânicos, a qual se estende até o final do tratamento térmico, sendo a perda mais expressiva observada em torno de 600 °C.

Conforme os valores encontrados neste trabalho, Manguiera *et al.* (2014), reportou duas regiões atribuídas a eventos de degradação com o aparecimento de picos na curva de DTG. O primeiro evidencia uma perda de massa em temperaturas inferiores a 100 °C, a qual pode ser atribuída à evaporação de voláteis e materiais adsorvidos e água; e o último referente a perda de massa do carvão, ocorrendo em aproximadamente 600 °C, devido a possível degradação da celulose e da lignina restante.

5.4. ESPECTROSCOPIA DE ABSORBÂNCIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Espectros na região do infravermelho para o óxido de cério (IV), referentes ao sistema céria/ NaOH/ 120°C, em seus diferentes tempos de sínteses (minutos), obtido através de método hidrotermal de micro-ondas, são expostos na Figura 11.

Figura 11 - Espectros de absorção na região do infravermelho com transformada de fourier (FTIR) do sistema CeO₂/NaOH /120°C em diferentes tempos de síntese (minutos).



Fonte: Autoria própria.

As amostras sintetizadas apresentaram bandas na região em torno de 1629 e 1100 cm⁻¹ referentes à vibração de deformação H-O-H e à presença de grupos hidroxila. Nakamoto (1997), faz distinção entre as regiões de vibrações da água e do grupo hidroxila, onde para a água o modo vibracional ocorre em torno de 1600 cm⁻¹, enquanto que para o complexo hidroxila-metal M-OH esta região é compreendida em torno de 1100 cm⁻¹ (FINOS *et al.*, 2012; ZHANG *et al.*, 2014).

A literatura afirma que os espectros vibracionais de um sólido devem ser considerados pelas propriedades de simetria das bandas vibracionais, tentando-se relacionar suas frequências de vibrações aos átomos determinados ou aos seus grupos (NAKAMOTO, 1997; OKADA *et al.*, 2013; ZHANG, *et al.*, 2014).

Grupos carbonato e bicarbonato foram formados na superfície das nanoestruturas de céria em decorrência da adsorção de dióxido de carbono (CO₂), caracterizando modos vibracionais nas regiões em torno de 1600 e 1398 cm⁻¹, respectivamente (FINOS *et al.*, 2012; ZHANG, *et al.*, 2014).

Vibrações metal-oxigênio foram observadas através da presença de uma banda na região entre 700 e 500 cm⁻¹. Estes modos vibracionais também foram confirmados nas análises dos espectros, região do infravermelho, referentes aos compósitos formados pelo sistema carvão/CeO₂.

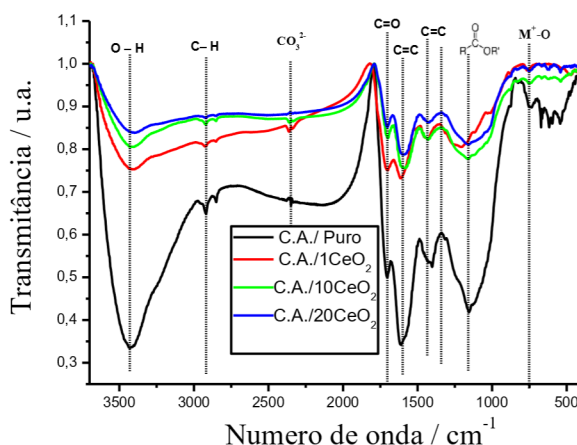
Semelhante aos resultados obtidos, Zhang *et al.* (2014), observaram que, independentemente das condições de síntese e dos tratamentos térmicos adotados, a presença

do modo vibracional metal-oxigênio, em torno da região entre 700 e 500 cm^{-1} , foi atribuído ao óxido de cério (IV) sintetizado.

Análogo aos valores conseguidos nas nanoestruturas de céria sintetizadas, Mishra *et al.* (2018), mostraram uma ampla e intensa banda centrada em 3411 cm^{-1} , atribuindo-a ao alongamento da vibração OH [ν (OH)] de moléculas de água, fisicamente absorvidas às nanopartículas de CeO_2 ; uma vibração observada em 1635 cm^{-1} correspondente a [δ (OH)]; uma banda em 473 cm^{-1} atribuída a frequência da ligação Ce-O, e que água residual e de grupo hidroxila, independente da rota sintética, são normalmente detectados.

Os resultados de infravermelho a seguir, apresentados na Figura 12, referem-se aos compósitos representados pelo sistema carvão/ CeO_2 (0, 1, 10 e 20% de céria), tratados a 120°C , no intervalo de tempo de 30 minutos, através do método hidrotermal de micro-ondas.

Figura 12- Espectros de absorção na região do infravermelho com transformada de fourier (FTIR) dos sistemas Carvão/ CeO_2 (0, 1, 10, 20% de CeO_2), tratados a 120°C , com tempo de síntese de 30 minutos.



Fonte: Autoria própria.

Em princípio, a análise das regiões de vibração do referido espectro não é de simples interpretação, pois estes materiais originam várias bandas em diferentes comprimentos de onda, onde cada banda pode ser atribuída a vários grupos funcionais.

Um estiramento característico é observado na região que vai de $1800 - 1540\text{ cm}^{-1}$ e pode ser atribuído aos estiramentos C=O de carbonilas presentes em compostos orgânicos voláteis produzidos e aos estiramentos C=C, característicos de compostos aromáticos decorrentes do

processo de combustão. Outra vibração é observada nas regiões entre de $1400 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ e é atribuída ao estiramento C-O e deformação O-H.

De acordo com os dados encontrados, Nakamoto, (1997), registrou que a apresentação de bandas na região em torno de 3425 cm^{-1} são atribuídas à vibração do Estiramento da água (O – H) e que as diferenças entre os seus modos vibracionais e os do grupo hidroxila-metal ocorrem em regiões distintas, por volta de 1600 cm^{-1} e 800 cm^{-1} , respectivamente.

Similar aos valores observados para todas as amostras analisadas, Finos *et al.* (2012), mostraram que as bandas em torno 2350 , entre 1320 e 1530 cm^{-1} (intensidade forte), entre $1040 - 1100 \text{ cm}^{-1}$ (fraca), entre $800 - 890 \text{ cm}^{-1}$ (entre fraca e média), e ainda entre $670 - 745 \text{ cm}^{-1}$ (fraca ou podendo não aparecer) podem ser relacionadas a presença de grupos carbonatos.

5.5. AVALIAÇÃO MORFOLÓGICA DAS NANOESTRUTURAS DE CÉRIA

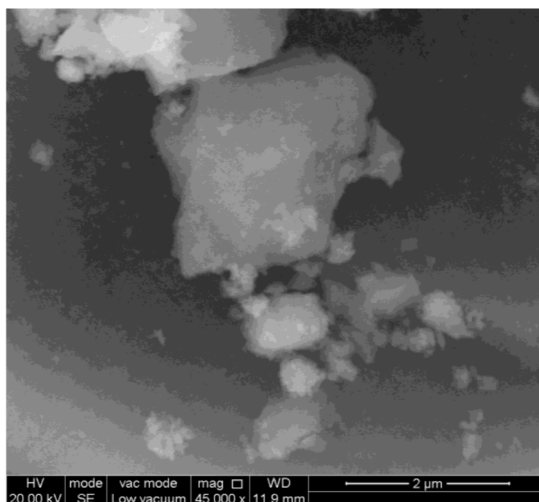
A literatura apresenta a influência direta das diferentes metodologias de sínteses para a produção de variadas morfologias (angular, lamelar, esférica, etc...) de nanopartículas de CeO_2 . Estas características morfológicas, normalmente são confirmadas por imagem de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-AR) (DEUS *et al.*, 2013; MISHRA *et al.*, 2018).

As análises de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-AR) (Figura 13) revelaram aglomerados irregulares, com estruturas lineares, apresentando diferentes tamanhos para os óxidos obtidos.

Micrografias eletrônica de transmissão (MET) (Figura 14) mostraram que estes agregados irregulares eram constituídos por nanopartículas de CeO_2 com forma quase esférica e com diâmetros em torno de 5 nm , devidamente confirmadas pela literatura (FARIAS *et al.*, 2021).

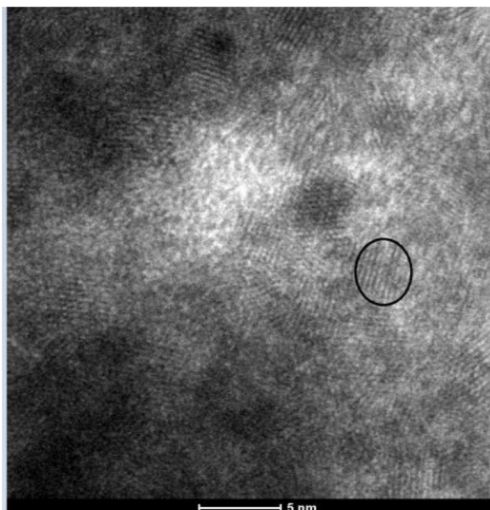
Estas características morfológicas são atribuídas ao aumento repentino da temperatura do meio reacional pelas radiações de micro-ondas e a ausência de um direcionador template durante o processo de produção, interferindo nas ações das Forças de van der Waals (PHURUANGRAT *et al.*, 2017; MISHRA *et al.*, 2018).

Figura 13- Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução do sistema CeO_2 na rota de síntese $\text{CeO}_2/\text{NaOH}/120^\circ\text{C}/5$ minuto



Fonte: Autoria própria.

Figura 14- Microscopias eletrônica de transmissão para o sistema $\text{CeO}_2/\text{NaOH}/120^\circ\text{C}/5$ minuto



Fonte: Autoria própria.

Semelhante aos resultados de Farias *et al.* (2021), os resultados de MEV-AR (Fig. 13) revelaram vários aglomerados irregulares com tamanhos variados, apresentando estruturas lineares.

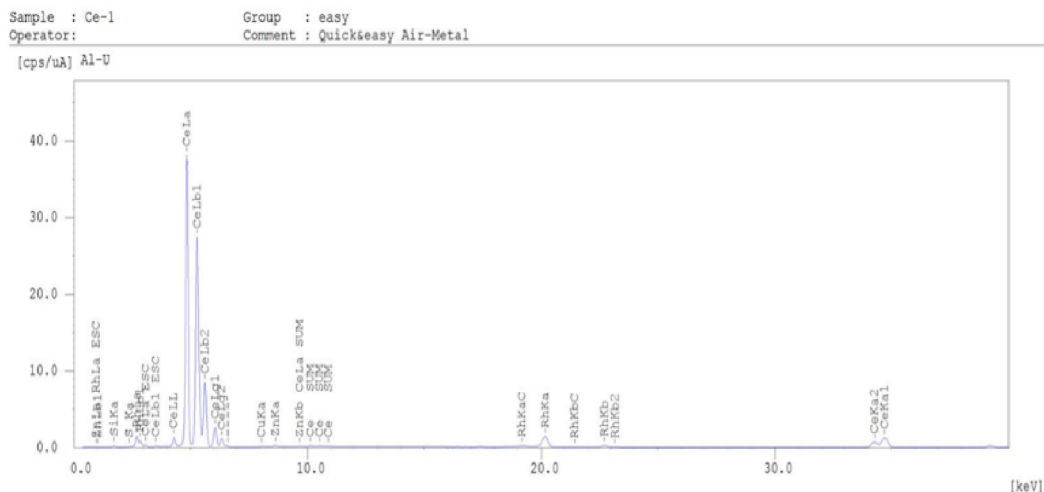
Em conformidade com os valores encontrados em todas as amostras analisadas, Phuruangrat *et al.* (2017) analisaram vários tamanhos e formas irregulares de aglomerados de céria (em escalas nanométricas e micrométricas).

Em concordância com os resultados conseguidos para as amostras analisadas, Mishra *et al.* (2018), através de micrografias de transmissão eletrônica (MET), também relatou a presença de formas quase esferoidal, aglomeradas e com tamanhos estreitamente distribuídos (diâmetro em torno de 15 nm).

5.6. ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO EM ENERGIA (EDX)

Através das análises qualitativas e quantitativas de EDX (Figuras 15 a, 15 b e 16), foi possível comprovar o sucesso de ambas as sínteses, utilizando método hidrotermal de micro-ondas, onde todos os materiais foram produzidos a 120 °C, envolvendo tempo de síntese de 5 minutos para as nanopartículas e 30 minutos para os compósitos, sendo comprovada para o sistema carvão/CeO₂ a presença da céria em suas estruturas, dentro das concentrações esperadas.

Figura 15- Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX), espectro (a) e quadro (b) com os respectivos resultados quantitativos e qualitativos para o CeO₂, para a rota de síntese CeO₂/ NaOH/ 120 °C/ 5 minutos.



Fonte: Autoria própria.

(a)

Analito	Resultado (%)	[3-sigma]	Proc.-Calc.	Linha	Int.(cps/ua)
Ce	97.912	[0.213]	Quan-FP	CeLa	261.8993
Si	1.642	[0.029]	Quan-FP	SiKa	0.5879
S	0.172	[0.016]	Quan-FP	S Ka	0.4745
Zn	0.141	[0.005]	Quan-FP	ZnKa	1.9708
Cu	0.078	[0.005]	Quan-FP	CuKa	0.9336
P	0.055	[0.008]	Quan-FP	P Ka	0.0409

Amostra: CeO₂.

(b)

Resultado Qualitativo

Fonte: Autoria própria

Figura 16-Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX), quadro com resultado para a composição do material constituído pelo sistema carvão/20% CeO₂, tratados a 120°C, com tempo de síntese 30 minutos.

Analito	Resultado (%)	[3-sigma]	Proc.-Calc.	Linha	Int.(cps/ua)
CaO	20.981	[0.131]	Quan-FP	CaKa	4.5067
CeO ₂	18.946	[0.228]	Quan-FP	CeKa	9.3162
P ₂ O ₅	16.905	[0.363]	Quan-FP	P Ka	0.2808
Fe ₂ O ₃	16.565	[0.102]	Quan-FP	FeKa	35.7641
SiO ₂	9.862	[0.452]	Quan-FP	SiKa	0.0576
SO ₃	7.773	[0.168]	Quan-FP	S Ka	0.2966
Nd ₂ O ₃	3.706	[0.190]	Quan-FP	NdLa	2.4769
K ₂ O	2.775	[0.046]	Quan-FP	K Ka	0.4847
CuO	2.071	[0.040]	Quan-FP	CuKa	7.4420
Ag ₂ O	0.201	[0.031]	Quan-FP	AgKa	0.6032
ZnO	0.160	[0.025]	Quan-FP	ZnKa	0.6812
NbO	0.055	[0.010]	Quan-FP	NbKa	0.6138

Amostra: Carvão/20%CeO₂

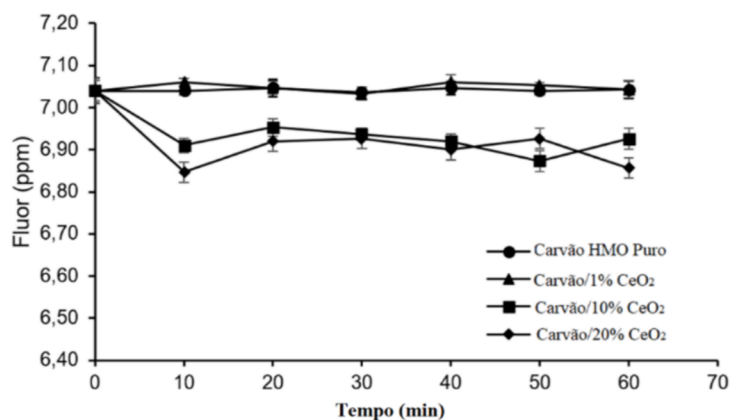
Resultado Qualitativo

Fonte: Autoria própria.

5.7. TESTES DE ADSORÇÃO DE FLÚOR POR ANÁLISE DIRETA

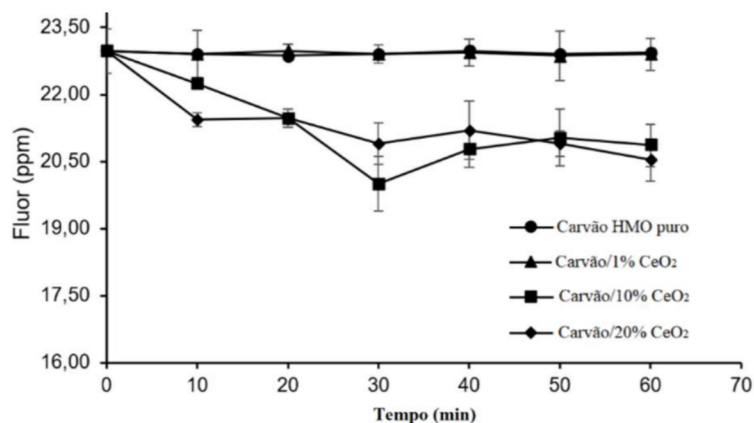
A partir das Figuras 17 e 18, é possível observar, através da análise direta de flúor, o comportamento dos compósitos sintetizados quanto à adsorção dos íons fluoretos, em escala laboratorial, utilizando amostras de águas preparadas com concentrações de 7 e 23 ppm de flúor.

Figura 17 - Adsorção de flúor por análise direta dos carvões puros e suportados com cério, sob os tempos de contato de 10, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos, a partir de amostras de água preparadas com concentração inicial de 7 ppm de flúor.



Fonte: Autoria própria.

Figura 18- Adsorção de flúor por análise direta dos carvões puros e suportados com cério, sob os tempos de contato de 10, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos, a partir de amostras de águas preparadas com a concentração inicial de 23 ppm de flúor.



Fonte: Autoria própria.

A partir da análise destas figuras, corroborada com a leitura da Tabela 4, nota-se uma máxima adsorção observada no intervalo de 30 minutos. Após este intervalo, observa-se um

decréscimo deste comportamento que poderá está relacionado com um processo natural de saturação do próprio agente adsorvente.

Tabela 4- Adsorção de flúor por análise direta dos carvões puros e suportados com cério, sob o tempo de contato de 60 minutos, a partir de amostras de água preparadas com concentrações iniciais de 7 e 23 ppm de flúor.

Amostras	Concentração após 60 minutos (ppm)	
Carvão HMO puro	7.04 ± 0.02^a	22.93 ± 0.06^a
Carvão/1% CeO ₂	7.04 ± 0.02^a	22.90 ± 0.36^a
Carvão/10% CeO ₂	6.93 ± 0.03^b	20.87 ± 0.47^b
Carvão/20% CeO ₂	6.86 ± 0.04^b	20.53 ± 0.47^b

Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença estatisticamente significante com 95% de confiança, mediante aplicação do teste de Tukey para verificação das diferenças significativas ($p < 0,05$) entre as amostras. Fonte: Autoria própria.

Ainda em termos das concentrações do material suportado, o óxido de cério (IV), observa-se uma relação entre a concentração do referido óxido, presente nos compósitos, e a eficiência adsortiva frente aos íons fluoretos, onde os melhores resultados foram conseguidos com os grupos Carvão/10% CeO₂ e Carvão/20% CeO₂, em amostras de água artificialmente fluoretadas, nas concentrações de 7 e a 23 ppm, em comparação com os demais sistemas, após o tempo de contato de 60 minutos, entre o adsorvente e o adsorbato envolvidos.

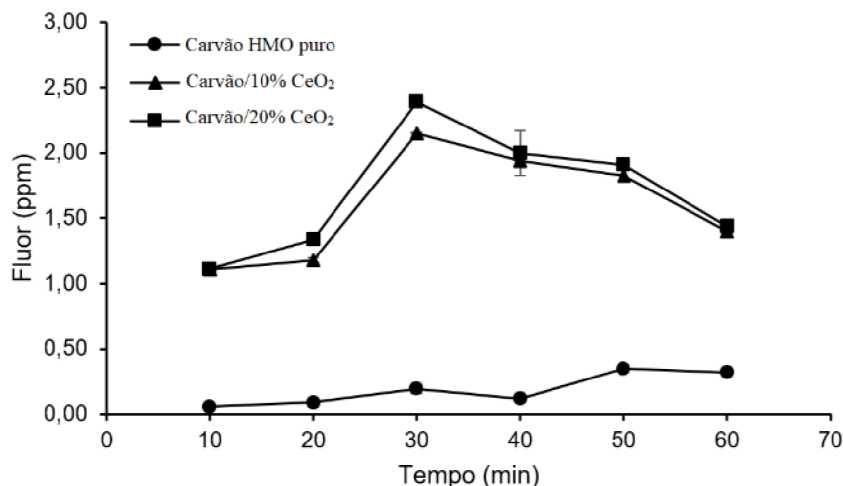
Vale ainda destacar que as amostras de carvão puro e do compósito carvão/1% CeO₂ não apresentaram diferença estatística significativa quanto à adsorção de flúor, sendo o mesmo comportamento observado entre as amostras com maiores concentrações de óxido de cério (compósitos carvão/10% CeO₂ e carvão/20% CeO₂).

5.8. TESTES DE ADSORÇÃO DE FLÚOR POR ANÁLISE INDIRETA

A partir dos resultados fornecidos pela tabela anterior, tabela 4, visando a otimização do processo analítico indireto, a amostra contendo a menor concentração de cério foi descartada, uma vez que não era significativamente relevante quando comparada ao carvão puro.

Na Figura 19, a partir do substrato obtido da análise direta, referente aos sistemas Carvão puro, carvão/10% CeO₂ e carvão/20% CeO₂, foram investigadas, por análise indireta, o comportamento de adsorção de flúor, em escala laboratorial, das amostras de água preparadas com a máxima concentração de flúor (23 ppm).

Figura 19-Adsorção de flúor por análise indireta dos carvões puros e suportados com cério, sob os tempos de contato de 10, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos, a partir de amostras de água preparadas com concentração inicial de 23 ppm de flúor.



Fonte: Autoria própria.

Através da Figuras 19 e da Tabela 5, partindo das amostras de água fluoretadas de maior concentração, foi observada máxima adsorção para o tempo de contato (adsorvente/flúor) no intervalo de 30 minutos. Observou-se ainda que apenas os compósitos carvão/10% CeO₂ e carvão/20% CeO₂ apresentaram adsorção. Estes resultados ratificaram aqueles obtidos no método anterior (Análise direta), confirmando a redução progressiva da concentração dos íons fluoretos, com a evolução do tempo de contato (adsorvente e adsorbato), dentro dos períodos de 10 a 30 minutos, sendo também observada uma perda de eficiência catalítica para os intervalos de tempo maiores (40, 50 e 60 minutos), podendo está associado com um processo natural de saturação do próprio catalisador.

Tabela 5-Adsorção de flúor por análise indireta dos carvões puros e suportados com cério, sob o tempo de contato de 60 minutos, a partir de amostras de água preparadas com concentração inicial de 23 ppm de flúor.

Amostras	Concentração após 60 minutos (ppm)
Carvão HMO puro	0.32 ± 0.02 ^b
Carvão/10% CeO ₂	1.40 ± 0.02 ^a
Carvão/20% CeO ₂	1.44 ± 0.00 ^a

Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença estatisticamente significativa com 95% de confiança, mediante aplicação do teste de Tukey para verificação das diferenças significativas ($p < 0,05$) entre as amostras.
Fonte: Autoria própria.

Diante disso, foi possível constatar que os compósitos com maiores concentrações (carvão/10% CeO₂ e carvão/20% CeO₂) apresentaram as melhores ações adsorptivas frente ao flúor (em sistemas de fluoretação induzida), onde o compósito carvão/10% CeO₂, com adsorção semelhante ao de maior concentração (com 20% de cério), representou uma opção viável em termos dos seus custos de produção.

A literatura reporta a adsorção dos óxidos de cério puros e dopados em águas, preparadas artificialmente, com diferentes concentrações de flúor (1 a 150 ppm), onde seus resultados mostraram que óxidos de cério puros e dopados apresentam uma alta capacidade de adsorção de flúor, quando comparados com outros óxidos metálicos (por exemplo, óxidos de manganês). Esta alta capacidade de adsorção do Ce-O_x pode ser atribuída ao cério, uma vez que, em solução aquosa, pode apresentar comportamento ácido, tendendo a fazer ligações na seguinte sequência preferencial por F> Cl> Br> I. Óxido misto de cério (Ce \\ Mn) sintetizado por 4 h mostrou uma capacidade de adsorção de flúor de até 257,8 mg.g⁻¹, além de uma cinética rápida, com 68% da concentração inicial de fluoretos removidos nos primeiros 5 minutos, alcançando equilíbrio em 15 minutos (ALVAREZ *et al.*, 2019; KANG *et al.*, 2017).

6) CONCLUSÕES

As nanoestruturas de céria produzidas, puras ou suportadas nos carvões, por processo hidrotermal de micro-ondas, confirmaram a fase característica do material, afirmando o êxito da técnica e justificando a sua replicação, na produção das matrizes filtrantes, representada pelos sistemas carvão/CeO₂, nas suas concentrações de 0, 1, 10 e 20% de céria, de forma ambientalmente adequada, com baixa demanda energética e com reduzido tempo de síntese, onde os resultados das caracterizações (espectroscópicas, termogravimétricos e de remoção de flúor), para todos os materiais produzidos, apresentaram coerência aos relatados na literatura.

A opção pelas nanopartículas de céria nos tempos de 5 minutos foi determinada pelos expressivos tempos de síntese e área superficial, fornecendo as melhores condições, em termos de material precursor, para a produção dos compósitos.

A referida rota para a produção dos carvões puros e dos compósitos estudados permitiu uma expressiva redução no tempo de ativação química destes materiais, sendo a melhor relação custo benefício, em termos da concentração de céria e de remoção de flúor, observada para o sistema carvão/10% CeO₂.

A síntese destes compósitos, ativados por processo químico hidrotérmico e assistido por micro-ondas, definidos pelos sistemas carvão/CeO₂, mostrou-se uma alternativa promissora para a remoção de flúor, apresentando-se como uma possibilidade econômica e sustentável, obtida a partir de resíduos de endocarpo de coco (*Cocos nucifera* L.), de setor expressivo da agroindústria local do semiárido paraibano e nordestino, podendo ter potencial aplicação como adsorvente principal ou coadjuvante (por exemplo, associado com bauxita) em áreas endêmicas e desertificadas.

Diante do exposto, em caráter experimental, de acordo com as condições e necessidades de demanda das regiões endêmicas, justifica-se a possibilidade de escalonamento desse estudo, para a elaboração de protótipos aplicáveis em condições reais, como desfluoretadores principais ou coadjuvantes, em mananciais que apresentem altas concentrações de flúor.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMSON, A. W.; GAST A. P. Physical Chemistry of Surfaces. **Wiley-Interscience**, 1997.

ADRIANO, M. S. P. F. **Estudo de Biomarcadores em Humanos para fluorose óssea**. 2016. 120 f. Tese (Doutorado em Biotecnologia-RENORBIO)- PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOTECNOLOGIA Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.

ADRIANO, M. S. P. F., SOUZA, C. F. M., MENEZES, D. C., LIMA JÚNIOR, J. F., SAMPAIO, F. C. Fluorosis ósea en Brasil: conocimiento de una población sobre la enfermedad. **Revista Família, Ciclos de Vida e Saúde no Contexto Social**, v. 5, p. 125-130, 2017.

AGHAPOUR A. A.; KHORSANDI, H.; DEHGHANI, A.; KARIMZADE, S. Preparation and characterization and application of activated alumina (AA) from alum sludge for the adsorption of fluoride from aqueous solutions: new approach to alum sludge recycling. IWA Publishing. **Water Science & Technology: Water Supply**.| v. 4, p 123-130, 2018.

AGROSTAT - Estatísticas de Comércio Exterior do Agronegócio Brasileiro. Exportação e importação. Disponível em: <http://indicadores.agricultura.gov.br/agrostat/index.htm>. Acesso em: 26 de julho de 2020.

AHMED, M. J. Application of agricultural based activated carbons by microwave and conventional activations for basic dye adsorption: Review. **Environmental Chemical Engineering Magazine**. v. 4, p. 89-99, 2016.

ALFREDO, K. A., D. F. LAWLER, AND L. E. KATZ "Fluoride contamination in the bongo district of ghana, west africa: geogenic contamination and cultural complexities". **Water International**, v.39, p. 486-503, 2014.

ALHOOSHANI, K. R.; Adsorption of chlorinated organic compounds from water with cerium oxide-activated carbon composite. **Arabian Journal of Chemistry**. v. 12, p. 2585-2596, 2019.

ALVAREZ, E. V.; ARCINIEGA, J. L. F., ZUÑIGA, H. F. , MENDEZ, J. R. R. ,Fluoride removal from water by ceramic oxides from cerium and manganese solutions. **Journal of Molecular Liquids**. v. 286, p.110880, 2019.

AMUDA, O.S.; GIWA, A.A.; BELLO, I.A, Removal of heavy metal from industrial waste water using modified activated coconut shell carbon, **Biochemical Engineering Journal**, 2007.

ANIRUDHAN, T. S.; SREEKUMARI, S. S. Adsorptive removal of heavy metal ions from industrial effluents using activated carbon derived from waste coconut buttons. **Journal of Environmental Sciences**, v. 23, n. 12, p. 1989-1998, 2011.

ANWAR, M. S.; KUMAR, S.; AHMED, F.; ARSHI, N.; KIL, G. S.; PARK, D. W.; CHANG, J.; KOO, B. H. Hydrothermal synthesis and indication of room temperature ferromagnetism in CeO₂ nanowires. **Materials Letters**, v. 65, p. 3098–3101, 2011.

AO, W.; FU, J.; MAO, X.; KANG, Q.; RAN, C.; LIU, Y.; ZHANG, H.; GAO, Z.; LI, J.; LIU, G.; DAI, J.; Microwave assisted preparation of activated carbon from biomass: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 92, p. 958–979, 2018.

ARAGÃO, W. M.; O potencial do coqueiro híbrido para a coco e cultura brasileira. Disponível: <http://riomar.cpatc.embrapa.br/index.php?idapagina=artigos&artigo=1130>. Acessado em: 20/05/2018.

ATHAPPAN, A.; SATTLERA, M. L.; SETHUPATHI, S.; Selective catalytic reduction of nitric oxide over cerium-doped activated carbons. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v. 3, p. 2502-2513, 2015.

AYOGB, S.; GUPTA, A. K.; BHAT, V. T.; A Conceptual Overview on Sustainable Technologies for the Defluoridation of Drinking Water, **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v.38, n.6, p.401-470, 2008.

AYUB, M. A.; SOHAIL, M. I.; UMAIR, M.; REHMAN M. Z.; USMAN, M.; SABIR, M.; RIZWAN, M., ALI, S., AHMAD, Z., Cerium oxide nanoparticles: Advances in synthesis, prospects and application in agro-ecosystem. **Comprehensive Analytical Chemistry** . v.87, p. 209-250, 2019.

AZZAZ, A. A., KHIARI, B., JELLALI, S., GHIMBEU, C. M., JEGUIRIM, M., Hydrochars production, characterization and application for wastewater treatment: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 127, p 109-117, 2020.

BADER, N, OUEDERNI, A. Functionalized and metal-doped biomass-derived activated carbons for energy storage application. **J Energy Storage**. v.13, p.268–76, 2017.

BAI, R. G., SABOUNI, R. and HUSSEINI, G., Green Nanotechnology—A Road Map to Safer Nanomaterials. **Applications of Nanomaterials Advances**. 2018, v. 10, p. 133-159, 2019.

BALAMURUGAN, A., SUDHA, M., SURENDRIRAN, S., ANANDARASU, R., RAVIKUMAR, S., SYED KHADAR, Y.A., Materials Today . Hydrothermal synthesis of samarium (Sm) doped cerium oxide (CeO₂) nanoparticles: Characterization and antibacterial **Activity**. v. 26, p. 3588-3594, 2020.

BAYTAR, O.; SAHİN, Ö.; SAKA, C.; Sequential application of microwave and conventional heating methods for preparation of activated carbon from biomass and its methylene blue. **Adsorption**. v. 138, p. 542-551, 2018.

BISPO, M. D., SCHNEIDER, J. KL., OLIVEIRA, D. S., TOMASINI, D., MACIEL, G. P. S., SCHENA, T., ONOREVOLI, B., BJERK, T. R., JACQUES, R. A., KRAUSE, L. C., CARAMAO, E. B., Production of activated biochar from coconut fiber for the removal of organic compounds from phenolic. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v. 6, p. 2743-2750, 2018.

BOEHM, H. P. Surface oxides on carbon and their analyses: a critical assessment, **Carbon**. v.40, p. 145, 2002.

BRAINER, M. S. C. P. PRODUÇÃO DE COCO: O NORDESTE É DESTAQUE NACIONAL. **Escritório Técnico de Estudos Econômicos do Nordeste – ETENE**. v. 61, p. 1-16, 2019.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Projeções do Agronegócio: BRASIL Brasil 2018/19 a 2028/29. Secretaria de Política Agrícola. BRASÍLIA, 2019, 123 p. Disponível em: file:///C:/Users/carlo/Downloads/projecoes-2019_versao_final_3.pdf. Acesso em: abril/2020

BRASIL. Ministério da Integração Nacional. Nova delimitação do Semiárido Brasileiro. Brasília, 2005, 32 p.

BRASIL. Ministério da Saúde. PORTARIA DE CONSOLIDAÇÃO Nº 5, DE 28 DE SETEMBRO DE 2017. Diário Oficial União, Brasília, dispõe sobre o controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Disponível <<https://portalarquivos2.saude.gov.br/images/pdf/2018/marco/29/PRC-5-Portaria-de-Consolida----o-n---5--de-28-de-setembro-de-2017.pdf>>. Acesso em: 15 julho de 2019.

BRASIL. Ministério da Saúde. PORTARIA DE CONSOLIDAÇÃO Nº 5, DE 28 DE SETEMBRO DE 2017. Diário Oficial União, Brasília, dispõe sobre o controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Disponível <https://portalarquivos2.saude.gov.br/images/pdf/2018/marco/29/PRC-5-Portaria-de-Consolida----o-n---5--de-28-de-setembro-de-2017.pdf>. Acesso em: 15 julho de 2018.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 2914 de 12 de dezembro de 2011. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, revogando a Portaria nº 518 de 25 de março de 2004. Brasília, 2011. <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html>. Acesso em: 20 janeiro de 2019.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 2914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Disponível em: http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html. Acesso em: 15 julho de 2019.

BRESLAU NA, In: Favus MJ. Primer on the Metabolic Bone Diseases and Disorders of Mineral Metabolism, Raven Press, New York, v. 3, p 45, 1996.

BRUVO, M; EKSTRAND, K; AARVIN, E; SPLIID, H; MOEL, D. KIRKEBY, S; BARDOW A. Optimal Drinking Water Composition for Caries Control in Populations. J Dent Res . v.87, p.340-343, 2008.

BUZALAF M.; RAMIRES, I; PESSAN J., Métodos de uso sistêmico dos fluoretos no controle da cárie dentária. In: Buzalaf MAR. Fluoretos e biologia bucal. **São Paulo Editora Santos**. v.5, p.163-194, 2008.

BUZALAF MA, MASSARO CS, RODRIGUES MH, FUKUSHIMA R, PESSAN JP, WHITFORD GM, SAMPAIO FC. Validation of fingernail fluoride concentration as a predictor of risk for dental fluorosis. *Caries Res*. v. 46, p.394-400, 2012.

BUZINARO, EF; ALAMEIDA, RNA, MAZETO, GMFS. Biodisponibilidade do cálcio dietético. **Arq Bras Endocrinol Metab** . v.50, n.5, p.852- 861, 2006.

CALVO, E.G.; FERRERA-LORENZO, N.; MENÉNDEZ, J.A.; ARENILLAS, A. Microwave synthesis of micro-mesoporous activated carbon xerogels for high performance supercapacitors. *Microporous and Mesoporous Materials* v.168, p. 206–212, 2013.

CARDOSO, M. S.; GONÇALEZ, J. C. Aproveitamento da casca do coco-verde (*cocos nucifera* L.) para produção de polpa celulósica. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 26, n. 1, p. 321-330, 2016.

CARVALHO, R. B; MEDEIROS, U. V; SANTOS, K. T; PACHECO FILHO, A. C. Influence of different concentrations of fluoride in the water on epidemiologic indicators of oral health/disease. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 16, n. 8, p. 3509-3518, 2011.

CARVALHO, TS; KEHRLE, H M ; SAMPAIO, FC . (2007). Prevalence and severity of dental fluorosis among students from João Pessoa, PB, Brazil. **Brazilian Oral Res**. v. 21, p.198-203, 2007.

CARVALHO, M. M. S. G. **Desenvolvimento e avaliação de unidade filtrante para adsorção de fluoretos**. 2018.128 f. Tese (Doutorado em Biotecnologia-RENORBIO), Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa. 2018.

CAVALCANTE, L.V., THE COCONUT AGRIBUSINESS IN BRAZIL AND THE TERRITORIALIZATION OF CAPITAL. **Revista Pegada**, São Paulo. v19, n.3, p.117-139, 2018.

CHAUDHARY, S.; SHARMA, P.; KUMAR, R.; MEHTA, S. K. Nanoscale surface designing of cerium oxide nanoparticles for controlling growth, stability, optical and thermal properties. **Ceramics International**. v. 41, p. 10995-11003, 2015.

CHAVHAN, M. P., LUA, C. H., SOM, S., Urea and surfactant assisted hydrothermal growth of ceria nanoparticles. *Colloids and Surfaces A*. v. 601, p. 124944, 2020.

CHEN, C.L., PARK, Sang-Won, SU, Jenn Feng, YU, Y.H., HEO, J., KIM, K.d., , HUANG, C.P., The adsorption characteristics of fluoride on commercial activated carbon treated with quaternary ammonium salts (Quats). **Electrochimica Acta**. v. 316, p. 257-265, 2019.

CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. **Florianópolis**. 2003., 101f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, Florianópolis. 2003.

COOPASE, Cooperativa Agropecuaria de São Gonçalo. Entrevista dada ao Site Diário do sertão. <http://www.diariodosertao.com.br/artigo.php?id=20071102105918> acessado em: 01/12/2018.

CORRADINI, E.; MORAIS, L. C.; ROSA, M. F.; MAZZETTO, S. E.; MATTOSO, L. H.; AGNELLI, J. A. M. A. Preliminary Study for the Use of Natural Fibers as Reinforcement in Starch-Gluten-Glycerol Matrix. **Macromol.Symp.**, v. 245–246, p. 558–564, 2006.

CORSIA, I. , WINTHER-NIELSEN, M., SETHI, R. , PUNTA, C. , DELLA TORRE, C., LIBRALATO, G., LOFRANOG, G. , SABATINI, L. , AIELLO, M. , L. FIORDI , F. CINUZZI , A. CANESCHI , PELLEGRINI, D., BUTTINO, I., Ecofriendly nanotechnologies and nanomaterials for environmental applications: Key issue and consensus recommendations for sustainable and ecosafe nanoremediation. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. v.154, p.237–244, 2018.

COTTON, F. A.; WILKINSON, G. Química Inorgánica Avanzada. Ed. LIMUSA S. A., México 1978, cap.31, p 1087-1105.

CPRM – Serviço Geológico do Brasil. 2005. Projeto de Cadastro de fontes de abastecimento por água subterrânea. Paraíba. Município São João do Rio do Peixe. Visto em (22/10/2018):<http://www.cprm.gov.br/rehi/atlas/paraiba/relatorios/SAOJ179.pdf>

DAI, Q.; WANG, J.; CHEN, J.; CHEN, J. Ozonation catalyzed by cerium supported on activated carbon for the degradation of typical pharmaceutical wastewater. **Separation and Purification Technology**. v. 127, p. 112–120, 2014.

DANG, Y.; ZHANG, Y.; FAN, L.; CHEN, H.; ROCO, M. C. Trends in worldwide nanotechnology patent applications: 1991 to 2008. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 12 , p. 687, 2010.

DASSHARMA, D. , SAMANTA, S. , KUMAR, D. N. S. , HALDER, G . A mechanistic insight into enrofloxacin sorptive affinity of chemically activated carbon engineered from green coconut shell. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v. 8, p. 642-649, 2020.

DERAKHSHANDEH, P. G., SOLEIMANNEJAD, J., JANCZAK, J., Preparation of CeO₂ nanoparticles from a new cerium(III) supramolecular compound. **Inorganica Chimica Acta**. v. 467, p. 132-135, 2017

DEUS, R. C.; CILENSE, M.; FOSCHINI, C. R.; RAMIREZ, M. A.; LONGO, E.; SIMÕES, A. Z. Influence of mineralizer agents on the growth of crystalline CeO₂ nanospheres by the microwave-hydrothermal method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 550, p. 245–251, 2013.

DEVATHA, C. P. And THALLA, A.K. **Green Synthesis of Nanomaterials**. v. 7, p.169-184, 2018.

DEY, S., DHAL, G. C. Cerium catalysts applications in carbon monoxide oxidations. **Materials Science for Energy Technologies** v. 3, p. 6-24, 2020.

EKSTRAND, J; FORMON, SJ; ZIEGLER, EE; NELSON, SE.. Fluoride pharmacokinetics in infancy. **Pediatr Res** v. 35, p.157-163, 1994.

EL-HENDAWY, A. N. A., Variation in the FTIR of a biomass under impregnation, carbonization and oxidation conditions, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.75, p. 159, 2006.

EL-SHEIKH, A. H. *et al.*, Characterization of activated carbon prepared from a single cultivar of Jordanian olive stones by chemical and physicochemical techniques. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 71: 151, 2004.

EUROPEAN UNION. COMMISSION RECOMMENDATION OF 18 OCTOBER 2011 ON THE DEFINITION OF NANOMATERIAL (TEXT WITH EEA RELEVANCE) (2011/696/EU). Disponível em: <<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2011:275:0038:0040:PT:PDF>>. Acesso em: 10 fevereiro 2021.

FARIAS, L. A. S. A. **Estudo da viabilidade de agroindustrialização do coco (*cocos nucifera* L.) em são gonçalo, Sousa-pb. Campina Grande.** 2015. 75 f. Dissertação (Mestrado em Sistemas Agroindustriais) - Coordenação de Pós-Graduação em Sistemas Agroindustriais do Centro de Ciências e Tecnologia Agroalimentar, Centro de Ciências e Tecnologia Agroalimentar, Universidade Federal de Campina Grande, 2015.

FARIA, P. C. C.; ÓRFÃO, J. J. M.; PEREIRA, M. F. R. A novel ceria-activated carbon composite for the catalytic ozonation of carboxylic acids. **Catalysis Communications**, v. 9, p. 2121-2126, 2009.

FARIAS, I. A.P.; SANTOS, C. L.; XAVIER, A. L.; BATISTA, T. M.; NASCIMENTO, Y. M.; NUNES, J. M. F. F., SILVA, P. M.F.; MENEZES, R. A.; FERREIRA, J. M.; LIMA, E. O.; TAVARES, J. F.; SOBRAL, M. V.; KEYSON, D.; SAMPAIO, F. C. Synthesis, physicochemical characterization, 5 antifungal activity and toxicological features of 6 cerium oxide nanoparticles. **Arabian Journal of Chemistry**. v.14, p 102888, 2021.

FEJERSKOV, O. Changing Paradigms in Concepts on Dental Caries: Consequences for Oral Health Care. **Caries Res** v.38, p182-191, 2004.

FERNANDES, F.L., **Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com ZnCl₂ e fisicamente com vapor de água: Produção, caracterização, modificações químicas e aplicação na adsorção de íon cloreto.** 2008. 100 f. Tese (Doutorado em química, coordenação de pós-graduação em química), Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.

FERREIRA, J. E. V., CARVALHO, M. M. S. G., SAMPAIO, F.C. ; LEITE, C. N.. MAPEAMENTO DOS NÍVEIS DE FLUÓR E PH EM ÁGUAS DA ZONA RURAL DO MUNICÍPIO DE BELÉM-PB. **A Barriguda: Revista Científica**. v. 6, n. 1, p. 112-124, 2016.

FIERRO, V.; TORNÉ-FERÁÑDEZ, V.; CELZARD, A., Kraft lignin as a precursor for microporous activated carbons prepared by impregnation with ortho-phosphoric acid: Synthesis and textural characterisation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.92: p.243, 2006.

FINOS, G.; COLLINS, S.; BLANCO, G.; DEL RIO, E.; CIES, J. M.; BERNAL, S.; BONIVARDI, A.; Infrared spectroscopic study of carbon dioxide adsorption on the surface of cerium–gallium mixed oxides. **Catalysis Today**, v. 180, p. 9– 18, 2012.

FONTES, H. R.; RIBEIRO, F. E.; FERNANDES, M. F. Coco produção: aspectos técnicos. Brasília, Embrapa: Informação Tecnológica, 2003. 105 p.

FORTE, FDS; MOIMAZ, SAS; SAMPAIO, FC. (2008). Urinary fluoride excretion in children exposed to fluoride toothpaste and to different water fluoride levels in a tropical area of Brazil. **Braz Dent J** 19(3):214-218.

FORTE, FDS; SAMPAIO, FC; JARDIM, MCAM. Fluorose dentária em crianças de Princesa Isabel, Paraíba. **Pesquisa Odontológica Brasileira**. v. 14, n. 4, p. 87-90, 2001.

FRAZÃO, P.; PERES, M. A; CURY, J. A. Drinking water quality and fluoride concentration, **Rev Saúde Pública**. v.5; p.45, 2011.

FU, Y.P.; LIN, C. H.; HSU, C. S. Preparation of ultrafine CeO₂ powders by microwave induced combustion and precipitation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 391, p. 110-114, 2005.

FUKUSHIMA, R. (2007). **Unhas humanas como marcadores biológicos de exposição ao flúor: Correlação com a saliva da parótida e influência da idade**. 2007. 137 f. Tese (Doutorado em Odontologia - Faculdade de Odontologia de Bauru), Universidade de São Paulo. 2007.

FUNASA. Manual de fluoretação da água para o consumo humano, Brasília: Funasa, 2012.

GIRGIS, B. S.; EL-HENDAWY, A. A, Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid. **Microporous and Mesoporous Materials**, 52: 105, 2002.

GOMES, C. S. Impactos da expansão do agronegócio brasileiro na conservação dos recursos naturais. **Cadernos do Leste**. v.19, n. 19, p. 63-71, 2019.

GOSH, M M.(1986). Adsorption of Inorganic Arsenic and Organoarsenical on Hydrous Oxides, Proceedings of the International Symposium on Metals Speciation. **Separation and Recovery**, Chicago, IL, July 27 - Aug. 1.

GRATUITO, M.K.B.; PANYATHANMAPORN, T.; CHUMNANKALANG, R.A.; SIRINUNTAWITTAYA, N.; DUTTA, A., Production of activated carbon from coconut Shell: Optimization using response surface methodology. **Bioresource Technology**, 2007.

GRICH, N. B., ATTOUR, A., MOSTEFA, M.L.P., GUESMI, S., TLILI, M. , LAPICQUE, F., Fluoride removal from water by electrocoagulation: Effect of the type of water and the experimental parameters. **Electrochimica Acta**. v. 316, p.257-265, 2019. (Registro de concentrações de F superiores a 20ppm)

GUHA-Chowdhury, N; DRUMMOND, BK; SMILLIE, AC. Total fluoride intake in children aged 3 to 4 years – a longitudinal study. **J Dent Res** v.75, n.7, p.1451- 7, 1996.

GUO, Y.; ROCKSTRAW, D. A., Activated carbons prepared from rice hull by one-step phosphoric acid activation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v100, p. 12, 2007.

HASSAN, M. S.; AMNA, T.; AL-DEYAB, S. S.; KIM, H.C.; OH, T. H.; KHIL, M. S.; Toxicity of Ce₂O₃/TiO₂ composite nanofibers against S. aureus and S. typhimurium: A novel electrospun material for disinfection of food pathogens. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 415, p. 268– 273, 2012.

HE, L., SU, Y., JIANG, L., SHI S., Recent advances of cerium oxide nanoparticles in synthesis, luminescence and biomedical studies: a review. **Journal of Rare Earths** . v. 33, n. 8, p. 791-799, 2015.

HESAS, R. H.; DAUD, W. M. A. W.; SAHU, J.N.; NIY, A. A.; The effects of a microwave heating method on the production of activated carbon from agricultural waste: A review. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v.100, p. 1–11, 2013.

HOU, Q. Y; WANG , J. T . Influence of CeO₂ on the microstructure and wear resistance of iron-based alloy coating studied by Rietveld refinement method. **Surface & Coatings Technology** , v. 204, p. 2677–2682, 2010.

INGALLINELLA, AM; FERNANDEZ, RG; STECCA, LM. (2004). Arsenic and fluorine removal from ground water by coagulation with polyaluminum chloride and double filtration. Centro de Ingeniería Sanitaria. <http://www.cepis.ops-oms.org/bvsacd/arsenico/Arsenic2004/theme3/paper3.3.pdf>
Visto em: Visto em (22/10/2019)

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/cidadesat/topwindow.htm?1> . Acessado em: 27/01/2020.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. IBGE/LSPA. Levantamento sistemático da Produção Agrícola. Fortaleza: IBGE/GCEA-CE. Dezembro. Séries 2016, 2017 e 2018. Documento impresso.

JACKSON PJ, HARVEY PW, YOUNG, W., F. Chemistry and bioavailability aspects of fluoride in drinking-water. Report No. CO5037. WRc-NSF Ltd, **Henley Road, Medenham, Marlow, Bucks**. v.27, p. 5–9,2002.

JAIN, A., BALASUBRAMANIAN, R., SRINIVASAN, M.P., Hydrothermal conversion of biomass waste to activated carbon with high porosity: A review, **Chem. Eng. J.** v. 283, p.789–805, 2016.

JHA, S. K., SINGH, R. K., DAMODARAN, T., MISHRA, V. K., SHARMA, D.K., RAI, D. Fluoride in groundwater: toxicological exposure and remedies. *J. Toxicol. Environ. Health. B. Crit. Rev.* v. 16, n. 1, p. 52-66, 2013.

KANDUTI, D.; ŠTERBENK, P.; ARTNIK, B. Fluoride: a review of use and effects on health. **Materia Socio Medica**. v.28, n.2, p.133- 137, 2016.

- KANG, D., Yu, X., GE, M., LIN, M., YANG, X., JING, Y., Insights into adsorption mechanism for fluoride on cactus-like amorphous alumina oxide microspheres. **Chem. Eng. J.** 345, 252–259, 2018.
- KANG, D., Yu, X., GE, M., Morphology-dependent properties and adsorption performance of CeO₂ for fluoride removal. **Chem. Eng. J.** v. 330, p. 36–43, 2017.
- KHANDARE, D., MUKHERJEE, S. A Review of Metal oxide Nanomaterials for Fluoride decontamination from Water Environment. **Materials Today: Proceedings.** v.18, p. 1146–1155, 2019.
- KIMAMBO, V., BHATTACHARYA, P., MTALO, F., MTAMBAB, J., AHMADA, A., Fluoride occurrence in groundwater systems at global scale and status of defluoridation. **Groundwater for Sustainable Development.** v. 9, p.1-16, 2019.
- KOMARNENI, S., Nanophase materials by hydrothermal, microwave-hydrothermal and microwave-solvothermal methods, **Current Science**, v. 85, p. 1730-1734, 2003.
- LAVECCHIA, R., MEDICI, F., PIGA, L., RINALDI, G., ZUORRO, A., Fluoride removal from water adsorption on high alumina content bauxite. **Chem. Eng. Trans.** v. 26, p.225-230, 2012.
- LEE, J. D. ,Química Inorgânica: um novo texto conciso. Ed. **Edgar Blucher.** v. 7, p. 395-405, 1980.
- LI, J.; TAO, J.; YANA,B.; CHENG, K.; CHEN,G.; HUD, J. Microwave reforming with char-supported Nickel-Cerium catalysts: A potential approach for thorough conversion of biomass tar model compound. **Applied Energy.** v. 261, p. 114375, 2020.
- LIMA JÚNIOR, J F. **Avaliação de sistemas de desfluoretação de águas para comunidade rurais do semiárido.** 2012. 234 f. Tese (Doutorado em Biotecnologia-RENORBIO), Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa. 2012.
- MA , M., YING ,H. , CAO ,F. , WANG , Q., AI ,N., Adsorption of congo red on mesoporous activated carbon prepared by CO₂ physical activation. / **Chinese Journal of Chemical Engineering.** v. 28, p. 1069–1076, 2020.
- MACEDO, A; SASAKI, J. M. Processo de Fabricação de Pós Nanoparticulados, Patente: Privilégio de Inovação PI 0203876-5, 24/09/2002 (depósito).
- MAIA, J. C. L.; GUEDES, J. A. Percepção ambiental dos recursos hídricos no município de Francisco Dantas, RN. Sociedade e Território. Natal, v.23, n.2, p.90-106, jul./dez. 2011.
- MAJEWICZ, M. S. GOSCHORSKA, M. , ŻWIEREŁŁO, W., BOSIACKA, I. B. , STYBORSKI, D. , KAPCZUK P. , GUTOWSKA, I.. Effect of fluoride on endocrine tissues and their secretory functions – **Review.** v. 258, p.309-322, 2020.

MALAGO, J.; MAKOBA, E.; MUZUKA, A. N. N. Fluoride Levels in Surface and Groundwater in Africa: A Review. **American Journal of Water Science and Engineering** v.3, p.1-17, 2017.

MANGUEIRA, E. S. V., **Produção de carvão ativado a partir de endocarpo de coco da baía (*Cocos nucifera* L.) aplicado ao processo de adsorção do herbicida Metribuzin.** 2014. 103 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) - Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental), Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa/PB, 2014.

MARTHALER TM; BINDER-FUCHS, M; BAEZ, RJ; MENGHINI, G.. Urinary fluoride excretion aged 3 and 4 consuming fluoridated domestic salt. **Acta Med Dent Hel** v.5, p.89-97, 2000.

MARTINS, C. R.; JESUS Jr. L. A. Evolução da produção de coco no Brasil e o comércio internacional. Documentos 164. Embrapa Tabuleiros Costeiros, Aracaju. 2011

MARTINS, E. T. L., FORTE, F. D. S.; SAMPAIO, F. C. Natural fluoride levels present in the water consumed in rural northeast of Brazil. **Rev Odontol UNESP**. v.41, n. 3, p.147-153, 2012.

MARTINS, G. M., MOREIRAC, R. L. and DIASA, A., Microstructure and Optical Vibration Features of Complex Cobalt Molybdates Synthesized by the Microwave and Conventional Hydrothermal Processes. **Vibrational Spectroscopy**. v. 109, p.103107, 2020.

MARTINS, V. T. de S.; PINO, D. S. , BERTOLO, R. , HIRATA, R. , BABINSKI, M. , . PACHECO, D. F, RIOS , A. P., Who to blame for groundwater fluoride anomaly in São Paulo, Brazil? **Hydrogeochemistry and isotopic evidence**. v. 90, p. 25-38, 2018.

MARTINS, E. T. L., FORTE, F. D. S., SAMPAIO, F. C. Mapeamento dos teores residuais de flúor de águas da zona rural do sertão nordestino do Brasil. Rev. Odontol. **UNESP (Online)**, v. 3, p. 147–153, 2012.

MATOS, S. R. C.; GUIMARÃES, C. C. Utilização da cinza da casca do coco verde como substituição parcial do cimento Portland em argamassas. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, v. 13, n. 1, p. 251-259, 2017.

MEDEIROS, L.L. **Remoção de cobre (II) de soluções aquosas por carvões ativados de bagaço de cana-de-açúcar e endocarpo de coco da baía isentos de tratamentos químicos superficiais.** 2008.90 f. Tese (Doutorado em Química, programa de coordenação em química) Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2018.

MEDINA, G., DOS SANTOS, A.P., Curbing enthusiasm for Brazilian agribusiness: the use of actor-specific assessments to transform sustainable development on the ground. **Appl. Geogr.** v.85, p.101–112, 2017.

MENÉNDEZ, J.A.; ARENILLAS, A.; FIDALGO, B.; FERNÁNDEZ, Y.; ZUBIZARRETA, L. CALVO, E. G.; BERMÚDEZ, J. M. Microwave heating processes involving carbon materials. **Fuel Processing Technology**, v. 91, p. 1-8, 2010.

MENG, F., ZHANG, S., OH, Y., ZHOU, Z., SHIN, H.S., CHAE, S.R., Fouling in membrane bioreactors: an updated review. **Water Res.** v.114, p. 151–180, 2017.

MISHRA, S., SOREN, S., DEBNATH, A. K., ASWAL, D. K. , DAS, N., , PARHI, P., Rapid microwave – Hydrothermal synthesis of CeO₂ nanoparticles for simultaneous adsorption/photodegradation of organic dyes under visible light. **International Journal for Light and Electron Optics.** v. 169, p. 125–136, 2018.

MOURA, H. S. **Avaliação de colutório contendo sistema de liberação controlada de flúor: estudo clínico randomizado.** 2017. 53 f. Dissertação (Mestrado em Odontologia)- Programa de Pós-graduação em Odontologia, Centro de Saúde, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa. 2017.

MUKHERJEE, I., SINGH, U.K., Groundwater fluoride contamination, probable release, and containment mechanisms: a review on Indian contexto. **Environ Geochem Health.** v. 40, p. 2259-2301, 2018.

NAKAMOTO, K. Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compound. Part B. 5. ed. Wiley, NY, 1997.

NEWBRUN, E. Cariologia, São Paulo: Editora Santos. p. 326, 1988.

NIINIPUU, M., Tailoring residue-derived carbon materials for the removal of wastewater contaminants. 2019. 96 p. Dissertation for PhD- Department of Chemistry, UMEA UNIVERSITYTET, Umeå, Sweden 2019.

NOGUEIRA, G. *et al.*. Microbiological quality of drinking water of urban and rural communities, Brazil. **Rev Saúde Pública;** v.37, p.232-6, 2003.

NUNES, L.A., SILVA, M. L.S., GERBER, J.Z., KALID, R.A.,Waste green coconut shells: Diagnosis of the disposal and applications for use in other products. **Journal of Cleaner Production** v.255, p. 120-169, 2020.

OKADA, H.; KAJIWARA, Y.; TANAKA, K.; CHUJO, Y. Rapid heat generation under microwave irradiation by imidazolium-presenting silica nanoparticles, **Colloid Surf.** v.428, p. 65-69, 2013.

OLIVEIRA, M. J. C. DE; QUIRINO, M. R.; GAMA, L. Influência do tempo na obtenção de catalisadores de céria pelo método hidrotérmico via energia de micro-ondas. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos,** v. 10, p. 40–44, 2015.

OLIVEIRA JUNIOR, S. D. **Produção de enzimas por fungos em fermentação semi-sólida utilizando bagaço de coco e pedúnculo de caju como substratos.** 2014. 121 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)- Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN, 2014.

OMENA, LMF; SILVA, MFA; PINHEIRO, CC; CAVALCANTE, JC; SAMPAIO, FC.. Fluoride intake from drinking water and dentifrice by children living in a tropical area of Brazil. **J Applied Oral Science** v.14, p.382-387, 2006.

PALENIK, G. J.; HU, S. Z. Assignment of oxidation states in metal complexes Cerium (III) or cerium (IV) and other questions. **Inorganica Chimica Acta**, v. 362, p. 4740–4743, 2009.

PAN-BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Programa de Ação Nacional de Combate à Desertificação e Mitigação dos Efeitos da Seca. Brasília. 213 p. 2004.

PANDA, B., RADHA, V. D., CHIDAMBARAM, S., ARINDAM, M., THILAGAVATHI, R., MANIKANDAN, S., THIVYA, C., RAMANATHAN, A.L. and GANESH, N., Fluoride Contamination in Groundwater—A GIS and Geostatistics Reappraisal. *Groundwater Quality Assessment Using GIS and Geostatistical Aspects*. v. 22, p.309-322, 2019.

PAZ, E. C. S; PEDROZA, M. M; OLIVEIRA, L. R. A.; PAZ, R. R. S. Alternativa de exploração sustentável dos resíduos do coco verde para a produção de energia. **Revista brasileira de energias renováveis**, vol.6, n.2, p. 318-345, 2017.

PECKHAM, S; AWOFOSE, N. Water fluoridation: a critical review of the physiological effects of ingested fluoride as a public health intervention. **The Scientific World Journal**, v. 2014, p. 1-10, 2014.

PESSAN, JP; SILVA, SMB; LAURIS, JRP; SAMPAIO, FC; WHITFORD, GM; BUZALAF, MAR. (2008). Fluoride uptake by plaque from water and from dentrifice. **J Dent Res** v.87, p.461-465, 2008.

PHAN, N.H.; RIO, S.; FAUR, C.; LE COQ, L.; LE CLOIREC, P.; NGUYEN, T. H., Production of fibrous activated carbons from natural cellulose (jut, coconut) fibers for water treatment applications. **Carbon**. v.44, p. 2569, 2006.

PHURUANGRAT, A., THONGTEM, S., THONGTEM, T., Microwave-assisted hydrothermal synthesis and characterization of CeO₂ nanowires for using as a photocatalytic material. **Materials Letters**. v. 1961, p. 61–63, 2017.

POHLMANN, P. H. M.; FRANCISCO, A. A.; FERREIRA, M. A.; JABBOUR, C. J. C., Treatment of water for human supply: contributions of Six Sigma methodology. **Eng Sanit Ambient**. v.20, p. 485-492, 2015.

RADENAHMAD, N., SALEH, F., SAYOH, I., SAWANGJAROEN, K., SUBHADHIRASAKUL, P., BOONYOUNG, P., RUNDORN, W., MITRANUN, W., Young coconut juice can accelerate the healing process of cutaneous wounds. *BMC Complement. Altern. Med*. v.12, p.1–10, 2012.

RADHIKA, M.; PALANIVELU, K., Adsorptive removal of chlorophenols from aqueous solution by low cost adsorbent - Kinetics and isotherm analysis, **Journal of Hazardous Materials**, v.138, p.116, 2006.

RAJESHKUMAR, S and NAIK, P., Synthesis and biomedical applications of Cerium oxide nanoparticles – A Review. **Biotechnology Reports**. v.17, p. 1-5, 2018.

RAZNA, J. K. , WASIK, N. , NOWICKI, P. , BAK, J. , KOLODYNSKA, D. , PIETRZAK, Characterization and application of spherical carbonaceous materials prepared with the use of microwave radiation. **Diamond & Related Materials**. v.108, p.107927, 2020.

RUBEL, F, P.E. 2003. Design Manual: Removal of Arsenic from Drinking Water by Adsorptive Media. USEPA - **United States Environmental Protection Agency**. v.600, p.03-019, 2003.

RUBEL, F; WILLIAMS F. (1980). Pilot study of fluoride and arsenic removal from potable water. U.S. **Environmental Protection Agency**, Washington, D.C. v.600, p.2-100, 1980.

RUGG-GUNN, A.J.. Introduction: guidelines for fluoride intake—are they appropriate? **Advances in Dental Research**, v. 29, n.2, p.142- 143, 2018.

RUTHVEN, D. Principles of adsorption & adsorption processes. **John Wiley & Sons**.. p. 464, 1984.

RUTHVEN, DM. Fundamentals of adsorption equilibrium and kinetics in microporous solids. Molecular Sieves. **Science and Technology. Heidelberg: Springer** , Berlin, v.7. p 1-43, 2008.

SAMPAIO, FC. Fluoride Exposures and Biomarkers in Humans. Thesis. Dental faculty, University of Oslo, Oslo, Norway. 2000.

SAMPAIO, FC; von der FEHR, FR; ARNEBERG, P; PETRUCCI GIGANTE, D; HATLOY, A. Dental Fluorosis and Nutritional Status of 6 to 11 Year Old Children Living in Rural Areas of Paraíba, Brazil. **Caries Res** . v.33, p.66-73, 1999..

SAMPAIO, FC; MENDES, ACR; PIRES, GR .(1997). Remoção de manchas de fluorose pela técnica de CROLL - Descrição de caso clínico. **Rev Assoc Bras de Odontologia** v.5, p.153-156, 1997.

SANTOS, C. L.; ALBUQUERQUE, A. J. R.; SAMPAIO, F. C.; KEYSON, D. Nanomaterials with Antimicrobial Properties: Applications in Health Sciences. In: Microbial pathogens and strategies for combating them: science, technology and education. **Microbiology Book Series**, n. 4, 2013.

SANTOS, G. A.; BATUGAL, P. A.; OTHMAN, A.; BAUDOUIN, L.; LABOUISSSE, J.P. Manual on Standardized Research Techniques In Coconut Breeding. IPGRI – International Plant Genetic Resources Institute and COGENT – **Coconut Genetic Resources Network**, 1996.

SANTOS, L.M., **Preparação e Caracterização de Carvão Ativado a Partir do Sabugo de Milho**. Universidade do Estado da Bahia, Programa de Pós-graduação em Química Aplicada, Seminário, 2012.

SAUER, S., Soy expansion into the agricultural frontiers of the Brazilian Amazon: The agribusiness economy and its social and environmental conflicts. **Land Use Policy**. v.79, p. 326–338, 2018.

SHRIVER, F. D.; ATKINS, P. Química Inorgânica. Bookman, 2008. cap. 22, p. 594-595.

SCIRE, S., PALMISANO, L., Cerium Oxide (CeO₂): Synthesis, Properties and Applications of Cerium Oxide (CeO₂): Synthesis. **Properties and Applications**. v. 6, p.1-12, 2020

- SHAN, Y., LIU, Y., LI, Y., YANG, W., .A review on application of cerium-based oxides in gaseous pollutant purification. **Separation and Purification Technology**. v.250, p. 117181, 2020.
- SHEN, G.; WANG, Q.; WANG, Z.; CHEN, Y. Hydrothermal synthesis of CeO₂ nano-octahedrons. **Materials Letters**, 68, 1211-1214, 2011.
- SHINZATO, M. C., EZAKI, S., SARAIVA, I. C. G., GIRARDI, G. B. MÉTODOS DE REMOÇÃO DE ÍONS FLUORETO EM ÁGUA. **Revista do Instituto Geológico**, São Paulo, v.39, n.2, p.71-89, 2018.
- SILVA, A. C. Reaproveitamento da Casca de Coco Verde. **Revista Monografias Ambientais [online] - REMOA**, vol. 13, p. 5, 2014.
- SILVA, C. H. R. T. Recursos hídricos e desenvolvimento sustentável no Brasil. Brasília: Núcleo de Estudos e Pesquisa, 2012.
- SILVA, G. G. **Desenvolvimento e qualidade da água de frutos de cultivares de coqueiro Anão**. 2006. 124 f. Tese (Doutorado em Produção Vegetal) – Universidade Federal da Paraíba, Centro de Ciências Agrárias, Areia, 2006.
- SILVA, M. J. R.; GUEDES, J. A. Captação e uso da água no distrito Mulungu (pendências/RN). **Revista Contexto Geográfico**, Maceió-AL, vol. 4, nº7, p. 32 – 41, 2019
- SILVA, J.J.; DIAS, T. J.; ROLIM, H. O.; LIMA, L. R.; JÚNIOR, E. B. P. Biomassa aérea e estimativa do carbono orgânico em Agrossistema do coqueiro (*Cocos nucifera*, L.) anão verde irrigado. **Revista Verde**, Mossoró, v. 9, n.1, p.01 -07, jan-mar, 2014.
- SILVA, JS; MORENO WG; FORTE, FDS; SAMPAIO, FC .Natural fluoride levels from public water supplies in Piauí, Brazil. **Ciência & Saúde Coletiva** - v. online, p. 0766-2007, 2008.
- SILVERSTEIN, R.M., BASSIER, G.C.; MORRILL, T.C. Espectrometria no Infravermelho. Em: Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. 5ª ed. Editora Guanabara Koogan, p. 86, 1994.
- SINGH, K., KUMARA, R., CHOWDHUR, A., Lanthanum, doped Ceria Nanoparticles: a Promising Material for Energy Applications. **Materials Today: Proceedings**. v. 5, p. 22993–22997, 2018.
- SLATMO, E., FISCHER, K.; ROOS, E. The Framing of Sustainability in Sustainability. Assessment Frameworks for Agriculture. **Sociologia Ruralis**, v. 57, n. 3, p. 379-397, 2017.
- SOARES, V. K. S.; GOMES, M. A.; SILVA, R. S.; MACEDO, Z. S.; HAYASI, C. H. Production of Al₂O₃ nanoparticles employing mature coconut water (dried coconut). **Cerâmica**. v 59, p. 160-164, 2013.
- SOUZA, C.F.M., LIMA, J.F., ADRIANO, M.S.P.F., CARVALHO, F.G., FORTE, F.D.S., FARIAS OLIVEIRA, R., SILVA, A.P., SAMPAIO, F.C.,. Assessment of groundwater quality in a region of endemic fluorosis in the northeast of Brazil. **Environ. Monit. Assess.** v.185, p. 4735–43, 2013.

KEYSON, D.; VOLANTI, D.P.; CAVALCANTE, L.S.; SIMÕES, A.Z.; VARELA J.A.; LONGO, E.; CuO urchin-nanostructures synthesized from a domestic hydrothermal microwave method. **Materials Research Bulletin**, v. 43, p. 771–775, 2008.

TALAT, M., MOHAN, S., DIXIT, V., SINGH, D. K., HASAN, S. H., SRIVASTAVA, O. N., Effective removal of fluoride from water by coconut husk activated carbon in fixed bed column: experimental and breakthrough curves analysis. **Groundwater for Sustainable Development**. v. 7, p. 48-55, 2018.

TAVES DR. Separation of fluoride by rapid diffusion using hexamethyldisiloxane. **Talanta** 1968; 15: 969-974.

THOSTENSON, E. T.; CHOU, T. W. Microwave processing: fundamentals and applications. **R. Composites**, v 30, p. 1055- 1071, 1999.

THYLSTRUP, A; FEJERSKOV, O. (1988) Tratado de Cariologia, Rio de Janeiro: Cultura Médica. 388p. 1988

TSUCHIOKA; H.; IZUMIYAMA, S.; ENDO, T.; WADA, T.; HARADA, H.; HASHIMOTO, A. A filtração de torta em pó com hidroxapatita reduz os falsos positivos associados a bactérias halofílicas ao avaliar *Escherichia coli* na água do mar usando o Colilert. **Revista de métodos microbiológicos**. v.159, p. 69-74, 2019.

WANG, Y.; LIU, H; WANG, S.; LI, X.; WANG, X.; JIA, Y. Simultaneous removal and oxidation of arsenic from water by δ -MnO₂ modified activated carbon. **Journal of Environmental Sciences**. v. 94, p. 147–160, 2020.

WHITFORD GM. Acute Fluoride Toxicity. In: Monographs in oral science 16. The Metabolism and toxicity of fluoride. **Basel Karger**, v.2, p. 45, 1996.

WHITFORD GM; SAMPAIO, FC ; PINTO, C; MARIA, A ; CARDOSO, V; BUZALAF, M. Pharmacokinetics of ingested fluoride: Lack of effect of chemical compound. **Arch Oral Biol** v. 53, p.1037-1041, 2008.

WHITFORD GM; THOMAS, JE; ADAIR SM. Fluoride in whole saliva, parotid ductal saliva and plasma in children. **Arch Oral Biol**. V.44, p.785-8, 1999.

WHITFORD, GM. (1996). Metabolism and toxicity of fluoride. **Basel: Karger**. V. 1, p. 12–15, 1996.

WONG, S., NGADI, N., INUWA, I.M., HASSAN, O., Recent advances in applications of activated carbon from biowaste for waste water treatment: A short review, **J. Clean. Prod.** v. 175, p. 361–375, 2018.

WU, S.; YAN, P.; YU, W.; CHENG, K.; WANG, H.; YANG, W.; ZHOU, J.; XI, J.; QIU, J.; ZHU, S.; CHE, L. Efficient removal of mercury from flue gases by regenerable cerium-doped functional activated carbon derived from resin made by in situ ion exchange method. **Fuel Processing Technology**. v. 196, p. 106167, 2019.

YADAV, K. K., GUPTA, N., KUMARA, V. , KHANB, S. A., KUMARB, A. A review of emerging adsorbents and current demand for defluoridation of water: Bright future in water sustainability. **Environment International**. v.111, p.80–108, 2018.

YANG, T.; LUA, A.C. Characteristics of activated carbons prepared from pistachio-nut shells by physical activation, **Journal of Colloid and Interface Science**,v. 267, p. 408, 2003.

YOSHIMURA, M.; BYRAPPA, K. Hydrothermal processing of materials: past, present and future. **Journal of Materials Science**, v. 43, p. 2085 – 2103, 2008.

YOUSEFI, T.; KHANCHI, A.; AHMADI, S. J.; ROFOUEI, M. K.; YAVARI, R.; DAVARKHAH, R.; MYANJI, B. Cerium (iii) molybdate nanoparticles: synthesis, characterization and radionuclides adsorption studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 216, p. 266 – 271, 2012.

ZHANG, C.; ZHANG, X.; WANG Y.; XIE, S.; LIU, Y.; LU, X.; TONG, Y. Easy electrochemical synthesis of CeO₂ nanowires and hierarchical nanowires with excellent photocatalytic activities. **New J. Chem.** v. 38, p. 2581–2586, 2014.

ZHANG, H., YANG, B., LI, H., WU, C., WANG, W., ZHANG, B., ZHANG, Q., ZHANG, C., Controllable synthesis and growth mechanism of ceria nanocubes by template-free hydrothermal method, **Cryst. Res. Technol.** v. 53,p.1–7, 2018.

ZHANG, Y., SHI, R. ; YANG,P. ; SONG,X. ; ZHU,Y.; MA, Q. Fabrication of electronspun porous CeO₂ nanofibers with large surface area for pollutants removal. **Ceramics International**. v. 42, p.14028-14035, 2016.

ZHAO, X., CHEN, H., KONG, F., ZHANG, Y. , WANG, S. , LIU, S. , LUCIA , L. A. , FATEHI , P., PANG, H., Fabrication, characteristics and applications of carbon materials with different morphologies and porous structures produced from wood liquefaction: A review. **Chemical Engineering Journal**. v. 364, p. 226–243, 2019.

ZHOU, Y., GAO, B., ZIMMERMAN, A.R., CHEN, H., ZHANG, M., CAO, X., Biochar-supported zerovalent iron for removal of various contaminants from aqueous solutions, **Bioresour. Technol.** v.152, p. 538–542, 2014.

ZHU, J.; KUZNETSOV, A. V.; SANDEEP, K. P. Mathematical modeling of continuous flow microwave heating of liquids (effects of dielectric properties and design parameters). **International. Journal of Thermal Sciences**. v. 46, p. 328-341, 2007.

ZOU, J.; ASHLEY, J. W. Fluorosis A2 - McManus, Linda M. In: MITCHELL, R. N. (Ed.). *Pathobiology of Human Disease*. San Diego: **Academic Press**.v.67, p.893-898, 2014.