

Abordagem e discussão de métodos empregando carvão e alumina ativada para remoção de fluoreto em águas e efluentes

Igor Arruda Souza^{1,2}, Luciana Vitorina Braz dos Santos^{1,2}, Aldenor Gomes Santos,^{1,3,4*}

¹ Centro Universitário Jorge Amado, Av. Luís Viana, 6775 – Campus Paralela, 41745-130, Salvador, BA, Brasil (*Autor correspondente: aldenor.santos@unijorge.edu.br)

² Graduando do Curso de Engenharia Química, Centro Universitário Jorge Amado, campus Paralela, 41.745-130, Salvador -BA, Brasil.

³ Laboratório de Química Analítica e Ambiental - Centro Universitário Jorge Amado, 41.745-130, Salvador -BA, Brasil.

⁴ Grupo de Estudos Ambientais Aplicados – GEAAP, Centro Universitário Jorge Amado, 41.745-130, Salvador -BA, Brasil.

Histórico do Artigo: Submetido em: 20/02/2020 – Revisado em: 20/04/2020 – Aceito em: 11/07/2020

RESUMO

A água é um recurso natural essencial para os seres vivos e na utilização em processos industriais. As indústrias de fertilizantes, siderúrgicas, cerâmicas, podem apresentar níveis elevados de fluoreto em seus efluentes líquidos contaminando assim os recursos hídricos quando descartados. A presença de fluoreto em excesso na água pode acarretar doenças como a fluorose esquelética e dentária. Neste sentido, o presente artigo caracteriza os níveis de concentrações de íons de fluoreto em águas e efluentes, considerando os parâmetros e condições cabíveis nas legislações e aborda o processo de remoção de fluoreto em águas e efluentes pela técnica de adsorção, aplicando o carvão ativado e alumina ativada como principais materiais adsorventes. A discussão de alguns experimentos descritos na literatura, demonstraram através de dados que o carvão ativado e a alumina ativada, têm uma boa capacidade de adsorção, e são eficientes na remoção de contaminantes em águas e efluentes analisados.

Palavras-chave: Água, Resíduos, Flúor, Adsorção, Adsorventes.

Approaches and discussion of methods using activated coal and alumina for fluoride removal in water and wastewater

ABSTRACT

Water is an essential natural resource for living things and for use in industrial processes. The fertilizer, steel, ceramics, industries may have high levels of fluoride in their liquid effluents, thus contaminating water resources when discarded. The presence of excess fluoride in water can lead to diseases such as skeletal and dental fluorosis. In this sense, the present article characterizes the levels of concentrations of fluoride ions in waters and effluents, considering the parameters and conditions applicable in the legislations and it addresses the process of removal of fluoride in waters and effluents by the adsorption technique, applying activated carbon and activated alumina as main adsorbent materials. The discussion of some experiments described in the literature, showed through data that the activated charcoal and the activated alumina have high capacity of adsorption, efficiency and effectiveness in the removal of the contaminant in waters and effluents analyze.

Keywords: Water, Wast, Fluorine, Adsorption, Adsorptive

1. Introdução

O conjunto das atividades humanas, cada vez mais diversificadas e o crescimento demográfico, vem exigindo atenção às necessidades de uso de água para as mais diversas finalidades (Costa et al., 2020; Mancuso e Santos, 2003). Um dos problemas responsáveis pela contaminação da água são os efluentes indústrias e domésticos. De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) – NBR 9800/1987 (ABNT, 1987), efluentes industriais são “despejos líquidos provenientes das áreas de processamento industrial, incluindo os originados nos processos de produção, as águas de lavagem de operação de limpeza e outras fontes, que comprovadamente apresentem poluição por produtos utilizados ou produzidos no estabelecimento industrial”. Os efluentes industriais têm como característica a complexidade, referindo-se à composição química e a forma como se apresentam os poluentes, classificados em solúveis ou suspensos em água. Os resíduos podem ainda diversificar conforme a produção de cada empresa, portanto, podem ser contaminados por metais tóxicos, hidrocarbonetos, detergentes, óleos, substâncias orgânicas, dentre outros (Cammarota, 2011).

A resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005, Art. 24, designa que “Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água, após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigentes dispostos nesta resolução e em outras normas aplicáveis”. Para a utilização dos procedimentos de tratamento de resíduos é preciso considerar aspectos como: os custos de investimento, a qualidade e a quantidade de resíduo gerado na estação de tratamento de efluente; a qualidade do efluente tratado; a geração de odor; a segurança operacional; a confiabilidade para o atendimento à legislação ambiental e também a possibilidade de reuso dos efluentes tratados (Giordano, 1999; CONAMA, 2005).

A contaminação por flúor é gerada devido ao mau tratamento de resíduos industriais e domésticos. A emissão em sua grande parte advinda de atividades industriais, chega à atmosfera de forma direta através das chaminés que quando em contato com vapor de água atmosférica (H_2O), reage quimicamente formando o fluoreto de hidrogênio (HF). E também por meio de descartes líquidos. O resíduo doméstico tem menos potencial poluente, porém, causam sérios impactos ambientais. A maior parte da poluição doméstica advém de esgotamentos que não passam por tratamentos especializados, o que leva a contaminação dos lençóis freáticos (Mirlean, Casartelli e Garcia, 2002).

O fluoreto é a forma iônica do flúor (F^-) que, associado a outros elementos formam outros compostos químicos encontrados em diversos compartimentos do ambiente natural (Grzegorzek et al., 2020), em partes como: solo, ar, água, plantas e animais segundo manual de fluoretação da água para consumo humano da Fundação Nacional de Saúde (FUNASA, 2012). Os problemas ambientais e de saúde provenientes dos altos níveis de fluoreto em fontes hídricas e atmosféricas são constantes nos tempos atuais. A ocorrência de vários íons nocivos como íons fluoreto nas águas é uma séria preocupação para a saúde quando usada para consumo direto, irrigação, aplicações industriais e outras. A exposição de seres humanos a altas concentrações de flúor provocadas pela poluição dos efluentes resultante de atividades industriais locais pode desenvolver problemas de saúde, como fluorose dentária e esquelética, osteoporose, problemas em órgãos como pulmões, nervos e rins (Das; Nandi, 2020). Segundo Olivati (2016), o excesso de fluoreto no organismo ocasiona à hipermineralização dos ossos deixando-os mais sensíveis a fraturas e fragilizados. Além disso, essas toxicidades estimulam as alterações e patologias ósseas, como por exemplo, osteoporose, osteopenia, osteoesclerose, entre outras. Outra consequência é a fluorose dentária, que atinge crianças e adolescentes durante o crescimento dos dentes (Cunha; Tomita, 2006).

A presença do flúor nas águas brasileiras é prevista pela lei federal de Nº 6.050 de 24 de maio de 1974, que prevê a utilização de fluoreto em água de consumo humano e, segundo a Portaria nº 1.469 de 29 de dezembro de 2000, foi estabelecido que o nível máximo de fluoreto permitido no meio ambiente é de 1,5 mg/L. Em regiões brasileiras que a temperatura está entre 25° e 30° C, o valor máximo permitido é de 0,7 mg/L, em pressão atmosférica de 1 atm. Na prática, esse nível estimado é ultrapassado em regiões próximas as áreas industriais devido ao mau tratamento dos resíduos hídricos descartados.

Portanto, é necessário diminuir a concentração de íons fluoreto para que se enquadre nos níveis permitidos. Vários métodos são aplicados para a remoção de fluoreto em águas e efluentes industriais, tais como adsorção, coagulação, filtração, precipitação química e osmose reversa. Entre estes, o método mais empregado é a base de adsorção, que consiste em um processo de separação e purificação. A adsorção é uma das técnicas que tem recebido bastante atenção por ser uma operação fácil, necessita de pouco espaço, é de natureza ecológica e a mais econômica (Kumar et al., 2019). Para remoção de fluoreto, aplicando o procedimento de adsorção, geralmente é empregada à alumina ativada ou carvão ativado que seguem o mesmo princípio (Nascimento et al., 2014).

A adsorção é um fenômeno físico-químico em que elementos acumulados e concentrados na fase líquida ou gasosa são transferidos para superfícies sólidas. Os componentes aglutinados na superfície são os adsorvatos, em contrapartida, adsorventes são os adsorvatos retidos na fase sólida. A remoção das moléculas a partir da superfície é denominada dessorção (Masel, 1996).

Os métodos de separação por adsorção estão estabelecidos, basicamente, em três mecanismos diferentes: o estérico, de equilíbrio e o cinético. No modo estérico, os poros do material adsorvente possuem dimensões características, as quais permitem que determinadas moléculas possam entrar, excluindo as demais. Para os mecanismos de equilíbrio, atribui-se aos diferentes sólidos para acomodar variedades de adsorvatos, que são adsorvidos, preferencialmente, a outros compostos. O cinético está baseado nas diferentes difusividades das diversas espécies nos poros adsorventes (Nascimento et al., 2014).

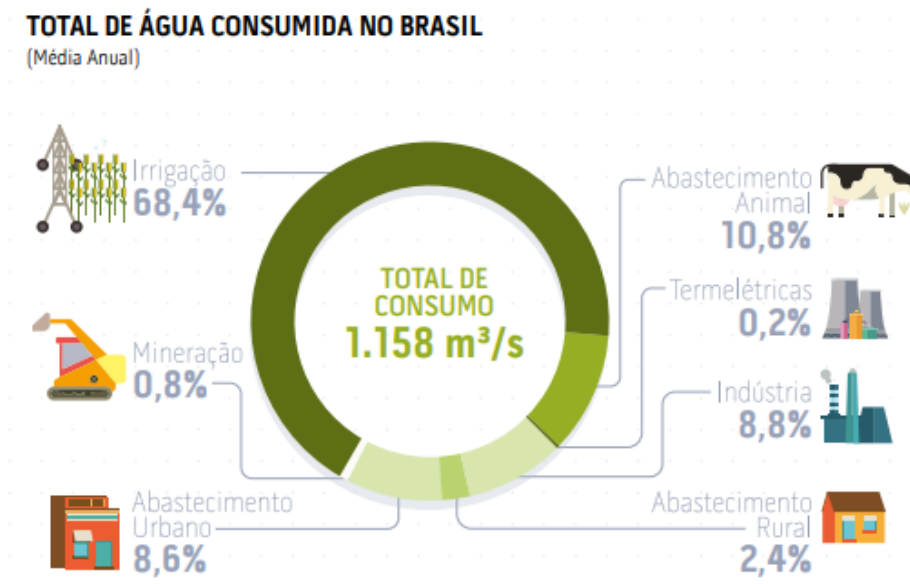
Dessa forma, o presente artigo apresenta os níveis de concentrações de íons fluoreto em águas e efluentes industriais, considerando os parâmetros e condições cabíveis nas legislações e faz uma abordagem do processo de remoção de fluoreto em águas e efluentes pela técnica de adsorção, aplicando o carvão ativado e alumina ativada como principais materiais adsorventes. São discutidos experimentos descritos na literatura, os quais demonstraram através de dados experimentais que o carvão ativado e a alumina ativada têm alta capacidade de adsorção, eficiência e eficácia na remoção de contaminantes, como o fluoreto, em águas e efluentes analisados.

2. Desenvolvimento

2.1 A água como recurso hídrico

A água é um recurso indispensável para a vida, seja para o consumo ou para a criação de outros recursos, está sempre presente no desenvolvimento humano Alves et al. (2019); Fontana et al. (2019), por isso, a manutenção e conservação desse recurso são essenciais. O Brasil tem em seu território cerca de 12% de água doce mundialmente disponível em seu território. Segundo a Agência nacional de Águas (ANA), responsável por fazer cumprir a lei das águas do país. O Brasil ainda que possua uma grande quantidade de água disponível, de acordo com a ANA, está muito mal distribuída, sendo que 80% da água disponível estão localizados em regiões que comportam 5% da população. De acordo com o Ministério do Meio Ambiente (MMA), no Brasil, 70% dos recursos hídricos são usados para a irrigação aproximadamente, enquanto 22% são utilizados na produção industrial e apenas 8% empregados para o consumo doméstico. O Gráfico a seguir apresenta a distribuição do consumo de água no país (Gráfico 1).

Gráfico 1 – Consumo de água no Brasil



Fonte: ANA (2018).

O consumo de água doméstico representa apenas 11% do total contando urbano e rural, sendo que parte é para consumo humano e esgotamento sanitário. Para o consumo humano a água precisa ser potável e adequada, ou seja, respeitar os padrões de potabilidade. Posto isto, o ministério da saúde (MS) estabelece uma norma regulamentadora da PORTARIA nº 518/2004 de qualidade da água para consumo humano, onde consta no Art. 2.º que toda água destinada ao consumo humano deve obedecer ao padrão de potabilidade e está sujeita à vigilância da qualidade da água. No Art. 4º, define que toda água potável deve cumprir os parâmetros microbiológicos, físicos, químicos e radioativos atendendo ao padrão e sem oferecer riscos à saúde. Os parâmetros químicos dispõem de substâncias orgânicas, inorgânicas, agrotóxicos, cianotoxinas e desinfetantes. Os níveis de potabilidade para substâncias inorgânicas estão ilustradas na tabela abaixo (Tabela 1).

Tabela 1 - Padrão de potabilidade para substâncias químicas inorgânicas que representam risco à saúde humana

| Substâncias Inorgânicas | |
|--------------------------------|--------------------|
| Parâmetro | VMP em mg/L |
| Antimônio | 0,005 |
| Arsênio | 0,01 |
| Bário | 0,7 |
| Cádmio | 0,005 |
| Cianeto | 0,07 |
| Chumbo | 0,01 |

| | |
|-----------------|-------|
| Cobre | 2 |
| Cromo | 0,05 |
| Fluoreto | 1,5 |
| Mercúrio | 0,001 |
| Nitrato | 10 |
| Nitrito | 1 |
| Selênio | 0,01 |

*VMP – Valor máximo permitido

Fonte: Portaria do Ministério da Saúde n.º 518, de 25 de março de 2004.

A poluição das águas naturais se dá exatamente pelos altos níveis de concentração desses contaminantes que, geralmente, são encontrados em águas industriais, residuais ou de minas. Apesar das indústrias representarem apenas 8,8% do consumo de água total, as consequências geradas pelos descartes sem o devido tratamento causam impactos ambientais mais significativos que o seu consumo. Assim, a qualidade requerida da água está determinada na resolução CONAMA 396/2008, Art. 3º, que designa a classificação das águas, variando da classe especial a classe 5 e, as diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e superficiais de acordo com o manual de controle de qualidade de água da Fundação Nacional de Saúde (FUNASA, 2014; CONAMA, 2008).

2.2 Efluentes industriais

Os efluentes industriais são, geralmente, produzidos das misturas dos diversos processos gerados em diferentes unidades produtivas da indústria. Por se tratar de efluente oriundo de processos industriais, estes, em sua maioria geram águas residuais agressivas ao ambiente (Christe, 2011). De acordo com Ministério da Educação (2005) estima-se que por ano cerca de 300 mil a 500 mil toneladas de efluentes industriais acumulam-se nas águas.

A composição de espécies presentes nos efluentes industriais dependem do tipo de matéria prima utilizada no processo de produção. Em geral, estão associados resíduos de poluentes orgânicos e inorgânicos, solvidos ou em suspensão, voláteis ou fixos (Rodrigues, 2014). Algumas indústrias, como por exemplo, de vidro, fertilizante e fios condutores de eletricidade, possuem em seus resíduos gerados durante a atividade produtiva o fluoreto em sua composição e os mesmos são descarregados em águas naturais (Piveli, 2006).

Segundo a ABNT NBR 10.004 (2004), resíduos industriais podem ser classificados de acordo com as características e propriedades encontradas neles, podendo ser de classe 1, classe 2a ou classe 2b. Os de classe 1 são resíduos que possam representar problemas ao meio ambiente ou a saúde pública e que possam ter característica: inflamáveis, corrosivos, reativos, tóxicos ou patogênicos, classe 2a são resíduos perigosos que não se classificam como classe 1 e os classe 2b são inertes.

Assim, a resolução CONAMA 430/2011, Art. 16, estabelece as condições, tais como, pH, temperatura, materiais sedimentáveis, regime de lançamento, demanda bioquímica de oxigênio e óleos e graxas. E também designa os padrões de lançamentos de efluentes, ilustrados na Tabela 2.

Tabela 2 – Padrões de lançamento de efluentes

| Parâmetros Inorgânicos | Valores máximos |
|---|---|
| Arsênio total | 0,5 mg/L As |
| Bário total | 5,0 mg/L Ba |
| Boro total (não se aplica para o lançamento em águas salinas) | 5,0 mg/L B |
| Cádmio total | 0,2 mg/L Cd |
| Chumbo total | 0,5 mg/L Pb |
| Cianeto total | 1,0 mg/L CN |
| Cianeto livre (destilável por ácidos fracos) | 0,2 mg/L CN |
| Cobre dissolvido | 1,0 mg/L Cu |
| Cromo hexavalente | 0,1 mg/L Cr +6 |
| Cromo trivalente | 1,0 mg/L Cr+3 |
| Estanho total | 4,0 mg/L Sn |
| Ferro dissolvido | 15,0 mg/L Fe |
| Fluoreto total | 10,0 mg/L F |
| Manganês dissolvido | 1,0 mg/L Mn |
| Mercurio total | 0,01 mg/L Hg |
| Níquel total | 2,0 mg/L Ni |
| Nitrogênio amoniacal total | 20,0 mg/L N |
| Prata total | 0,1 mg/L Ag |
| Selênio total | 0,30 mg/L Se |
| Sulfeto | 1,0 mg/L S |
| Zinco total | 5,0 mg/L Zn |
| Parâmetros Orgânicos | Valores máximos |
| Benzeno | 1,2 mg/L |
| Clorofórmio | 1,0 mg/L |
| Dicloroetano (somatório de 1,1 + 1,2 cis + 1,2 trans) | 1,0 mg/L |
| Estireno | 0,07 mg/L |
| Etilbenzeno | 0,84 mg/L |
| Fénois totais (substâncias que reagem com 4-aminoantipirina) | 0,5 mg/L C ₆ H ₅ OH |
| Tetracloroeto de carbono | 1,0 mg/L |
| Tricloroetano | 1,0 mg/L |
| Tolueno | 1,2 mg/L |
| Xileno | 1,6 mg/L |

Fonte: Ministério do Meio Ambiente, Resolução N° 430, de 13 de maio de 2011.

2.3 Níveis de fluoreto nas águas e efluentes

O flúor (F) é um elemento natural, gasoso, não metálico e constitui 0,08% da crosta terrestre. Na sua forma biotômica (F₂) o flúor é um gás de cor amarelo-pálido que possui odor irritante. É o 13º elemento mais abundante, do grupo dos halogênios, bem como o cloro, bromo e o iodo, e é o elemento mais eletronegativo da tabela periódica. Por ser altamente reativo pode formar reações com os demais elementos menos eletronegativos, proporcionando a formação de inúmeros compostos orgânicos e inorgânicos (Venturini, 2014). Largamente distribuído no meio ambiente, normalmente encontrado no ar, rochas, solos e alimentos. É encontrado na natureza apenas na sua forma iônica (F⁻) nomeado de fluoreto e, combinados a metais ou ao hidrogênio. O fluoreto de sódio (NaF) é um sal inorgânico de incolor a branco solúvel em água. O ácido fluossilícico, também chamado de ácido hexafluorossilícico (H₂SiF₆) é sólido, sem coloração e com alta solubilidade em água. A ficha de informações técnicas (fit) da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB (2008) informa que o fluoreto de hidrogênio (HF) é uma solução gasosa ou aquosa, incolor, com odor irritante e altamente solúvel em água formando o ácido hidrofluorídrico.

A grande demanda por água potável vem ampliando a busca por métodos para tratamento de rejeitos líquidos, a fim de adquirir água de qualidade, ou seja, livre de contaminantes. Um dos contaminantes encontrado nas águas é o fluoreto, que em altos níveis passa a ser tóxico. No Brasil, o processo de tratamento das águas de abastecimento aplicando a fluoretização, deu início em 1953 no município de Baixo Guandu/ES. Posteriormente ao se tornar lei federal, ganhou uma proporção intensa nos anos 1980 (Frazão et al., 2010).

A fluoretização da água de abastecimento público ainda é uma medida importante para área da saúde pública em muitos países (Catani et al., 2007). De acordo com a Portaria nº 635/Bsb (Bsb = Brasília), de 26 de dezembro de 1975, fluoretização é o teor de concentração de íon fluoreto presente na água destinada ao consumo humano, apto a produzir os efeitos desejados à prevenção da cárie dental. “O flúor é encontrado naturalmente na água de abastecimento, no ar e no solo, em diferentes níveis de concentração” (Brito et al., 2016). Desde que o efeito preventivo do flúor foi descoberto, passou a agregar o fluoreto ao tratamento de água para auxiliar na prevenção da cárie dentária. Entretanto, é preciso manter o controle da concentração para obter uma água de boa qualidade.

Conforme o Decreto nº 76.872, de 22 de dezembro de 1975, que consta na PORTARIA nº 635/Bsb, de 26 de dezembro de 1975, está descrito que a concentração de íon fluoreto é a relação entre a massa do íon fluoreto dissolvida na água e a massa da solução, geralmente expressa em parte por milhão (ppm) que representa miligramas (mg) de íon flúor por quilograma (kg) de solução ou miligramas (mg) de íon fluoreto por litros (L). Portanto, um ppm equivale à 1 mg F/ kg ou 1 mg F/L. O nível de concentração depende da temperatura ambiente de cada região como pode ser observado na Tabela 3. Em média, nas regiões tropicais com temperaturas entre 25°C e 33 °C a concentração ideal é de 0,7 ppm (mg F/L), com tolerância entre 0,6 e 0,8, respectivamente, valor mínimo e máximo (Catani et al., 2007).

Tabela 3: Relação entre a média das temperaturas máximas diárias do ar e os limites recomendados para a concentração de íon fluoreto na água

| Média das temperaturas máximas diárias do ar (°C) | Limites recomendados para a concentração do íon fluoreto (mg/L) | | |
|---|---|--------|-------|
| | Mínimo | Máximo | Ótimo |
| 10,0 – 12,1 | 0,9 | 1,7 | 1,2 |
| 12,2 – 14,6 | 0,8 | 1,5 | 1,1 |
| 14,7 – 17,7 | 0,8 | 1,3 | 1,0 |

| | | | |
|-------------|-----|-----|-----|
| 17,8 – 21,4 | 0,7 | 1,2 | 0,9 |
| 21,5 – 26,3 | 0,7 | 1,0 | 0,8 |
| 26,4 – 32,5 | 0,6 | 0,8 | 0,6 |

Fonte: Adaptado da Portaria n° 635/Bsb, de 26 de dezembro de 1975.

É notável que de acordo a temperatura vai aumentando, os limites recomendados de concentração do íon fluoreto vai diminuindo. Isso porque “o consumo de água está diretamente relacionado com a temperatura” (Assis et al., 1999). Para localidades com temperatura mínima de 10,0°C o nível considerado ótimo e de 1,2 mg/L e, para temperatura máxima de 32,5° o ideal e 0,6 mg/L. “A maior concentração de flúor registrada em águas naturais é de 2.800 mg/L, no Quênia” (Piveli, 2006).

O cálculo matemático que estima a concentração, em mg/L, recomendada de fluoreto nas águas de abastecimento público é obtida a partir da seguinte equação 1.

$$q = C \text{ mg/L} = \frac{22,2}{E} \quad (1)$$

Em que:

$$E = 10,3 + 0,725T$$

T= média de temperatura máxima diária observada durante um período mínimo de um ano em graus centígrados.

A variação da concentração do fluoreto em águas subterrâneas ou superficiais advém de fatores químicos, físicos e geológicos próximos da região localizada. Além do mais, há outras fontes contribuintes que são as indústrias. Diante da variedade de indústrias existentes, algumas especificamente colaboram com contaminação por fluoreto através dos efluentes gerados em sua produção, por exemplo, siderúrgicas, indústrias de cerâmicas, fertilizantes, entre outras (Charbel, 1990). Na Tabela 4 é possível observar a taxa de F- em duas produções.

Tabela 4 - Taxa de fluoreto nas produções

| Processos | Taxa de fluoreto |
|-------------------------------|------------------|
| Produção de alumínio | 50 – 500 mg/L |
| Produção de dióxido de urânio | 50 – 80 g/L |

Fonte: Charbel (1990).

Na produção de dióxido de urânio o teor de fluoreto gerado durante o processo é bastante significativo, chegando até 80g/L e, por isto, é imprescindível que este efluente passe por um tratamento antes de ser despejado. Complementarmente, outra atividade antropogênica que pode aumentar substancialmente o teor de fluoreto é a agricultura, por meio da aplicação de fertilizantes (Nanni, 2008). A Tabela 5 revela as concentrações médias desta substância em meios aquáticos.

Tabela 5 – Concentrações médias de fluoretos nas principais hidrosferas.

| Águas não poluídas | Concentração média – mg/L |
|--------------------|---------------------------|
| Águas subterrâneas | 0,1 - 3,0 |
| Oceanos | 0,3 – 1,3 |

| | |
|---------------------------|-------------|
| Águas superficiais | 0,1 – 0,4 |
| Maioria dos rios do mundo | 0,01 – 0,02 |

Fonte: Hem, J. (1985).

Os fatores que interferem na concentração de flúor em águas naturais podem ser: pH, temperatura, PCO_2 , íons precipitados e colóides, solubilidade de minerais, capacidade de troca iônica de minerais e tempo de resistência das águas, dentre outros (Santos et al., 2013).

Enquanto as indústrias produzem resíduos líquidos contendo concentração de fluoreto, de modo contrário, as principais fontes de abastecimento público que são os rios e represas que operam com a água bruta para fazer redistribuição, não possui concentração relevante de fluoreto para obedecer aos efeitos desejáveis para combater a cárie dentária e, portanto, é preciso adicionar, no final do procedimento de tratamento da água, quantidade suficiente para atender esta deficiência (Piveli, 2006). “Os fluoretos (NaF , H_2SiF_6 e Na_2SiF_6) são adicionados intencionalmente à água de abastecimento para a fluoretação” (CETESBE, 2018).

2.4 Técnica para remoção de fluoreto em águas e efluentes

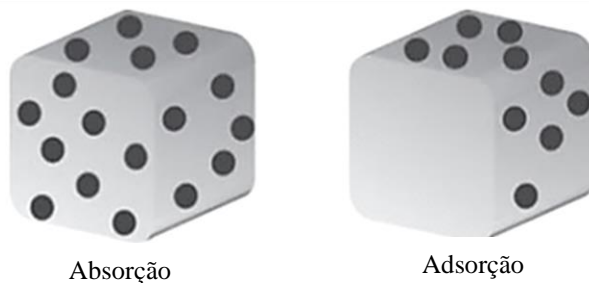
2.4.1 Técnica de adsorção

A adsorção tornou-se uma das tecnologias mais conhecidas entre a população, é o procedimento mais eficiente para tratamento de águas e águas residuais, pois, a contaminação química das águas englobando poluentes orgânicos e inorgânicos despertou o interesse de cientistas e pesquisadores a buscar uma técnica mais precisa, tendo em vista que, esses poluentes, geralmente, são resistentes à degradação biológica ou não são extraídos efetivamente por outros métodos (Nascimento et al., 2014). Dessa forma, a técnica de adsorção vem ganhando tal importância e aplicabilidade em remover substâncias tóxicas encontradas em efluentes líquidos e gasosos, a fim de amenizar os impactos ao meio ambiente.

De modo geral, a adsorção é uma operação unitária que consiste em separar os elementos de uma mistura líquida ou gasosa, através de sua afinidade por alguns dos componentes da mesma. As moléculas da mistura fluída (adsorvido) ficam retidas na superfície do material sólido (adsorvente) (Matos, 2015). Este processo acontece devido ao desencontro de forças desbalanceadas na superfície adsorvente e, assim atraem as moléculas da mistura em contato por um tempo limitado (Coelho et al., 2014).

A metodologia da adsorção é similar à absorção, o que difere uma da outra é a natureza das forças envolvidas, inclusive, é possível observar a diferença na Figura 1.

Figura 1 - Esquema dos procedimentos de absorção e adsorção.



Fonte: Matos (2015).

Segundo Matos (2015), na absorção, as partículas dos componentes da mistura difundem-se através de todo o volume da substância adsorvente. Já na adsorção, as partículas do componente da mistura ficam ligadas apenas à superfície da substância adsorvente.

No processo de adsorção os componentes aglutinados na superfície são os adsorvatos, o material que absorve é denominado de adsorvente. Os adsorventes são os adsorvatos retidos na fase sólida. Na fase em que o material é adsorvido pode ser nomeado de adsorbato (Masel, 1996). O método de adsorção pode ser caracterizado em: adsorção física, química ou por troca iônica. Entretanto, para diferenciar a forma física e química não é tão simples, pois em alguns casos, as duas modalidades podem ocorrer coincidentemente, além da possível intervenção de intermediários (Coelho et al., 2014).

No caso da adsorção física ou fisissorção, as partículas que serão separadas ficam retidas na superfície do material adsorvente devido às interações moleculares. Essas interações são do tipo dipolo-dipolo e dipolo-induzido (forças Van der Waals) (Matos, 2015). Em contrapartida, a adsorção química ou também quimissorção é “a troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorbato e a superfície do adsorvente, resultando em uma reação química, ou seja, uma nova ligação química o que torna bem mais forte que a fisissorção” (Nascimento et al., 2014). Completando os mecanismos, existe ainda a adsorção por troca iônica onde “o material adsorvente cede íons (partículas eletricamente carregadas) ao material fluido, que por sua vez também cede íons ao material adsorvente” (Matos, 2015).

Segundo Coelho et al. (2014), o fator específico para designar se o processo é físico ou químico, é o tipo de ligação entre adsorbato/adsorvente que é estabelecido através do posicionamento dos grupos funcionais do adsorbato na parte superior da superfície do adsorvente.

Além da “dificuldade” para diferenciar as formas, existem ainda fatores que influenciam no processo de adsorção, como por exemplo, área superficial, as propriedades do adsorvente e do adsorbato, natureza do solvente, temperatura do sistema e o pH do meio. Este procedimento depende de diversos fatores, tais como: natureza do adsorvente, do adsorbato e das condições operacionais. Cada fator possui características intrínsecas. Os adsorventes envolvem: área superficial, tamanho do poro, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material. Sob outra perspectiva, o adsorbato depende da polaridade, solubilidade, basicidade, acidez e tamanho da molécula. E por fim, não menos importante, são as condições operacionais que abrangem temperatura, pH e natureza do solvente (Nascimento et al., 2014).

Em tratamento de efluentes, a metodologia da adsorção é aplicada para remoção de substâncias que estão em solução pelo acúmulo dessas substâncias em uma fase sólida. O emprego da adsorção no tratamento de efluentes é tido como uma etapa de polimento final, após o tratamento biológico (Metcalf & Eddy, 2016).

2.4.2 Adsorventes para remoção de fluoreto em águas e efluentes

Para o processo de remoção de fluoreto pode-se utilizar diversos adsorventes, porém, os principais são alumina ativada e carvão ativado, os quais necessitam passar por processos de beneficiamento para que possa mostrar as características necessárias para o processo. O beneficiamento que os adsorventes sofrem, são para adquirir certas características como os micrósoros onde ocorre a adsorção e aumenta sua área de interação como visto no caso da alumina que sofre uma conversão em microesferas para que tenha uma maior área de interação com o efluente (Alvarindo; Martinelli, 2000).

2.4.2.1 Alumina ativada

Alumina ativada é um material que pode ser extraído a partir de diferentes vias de processo. Um dos meios utilizado como matéria-prima é o nitrato de alumínio. Outra opção é a micropelotização mecânica com o hidróxido de alumínio e a bauxita. Ressaltando que ambas as vias sofrem tratamentos térmicos e, normalmente são constituídos por óxido de alumínio (Matos, 2015).

A alumina ativada é empregada no tratamento de água potável para a extração de contaminantes inorgânicos (arsênio e fluoreto). E também, em sistemas para produção de reuso de água para a remoção de contaminantes específicos (Metcalf & Eddy, 2016).

Esse material adsorvente é capaz de se regenerar, porém, para cada método existe uma condição, por exemplo, em casos do uso em filtros de fluoreto é preciso colocá-la em contato com solução de hidróxido de sódio. Para adsorção de água, o ideal é aquecê-la na faixa de 200° C (Matos, 2015).

A aplicação da alumina como adsorvente em microesferas é uma técnica para maximizar a área superficial do adsorvente e, assim melhorar o rendimento da remoção de fluoreto. A capacidade da alumina de retirada de fluoreto na água pode chegar segundo Alvarindo e Martinelli (2000) a 7000 g/m³, com o pH 6. Após os processos de beneficiamento a alumina tem uma área superficial especificada pelo método de BET de (200 m²/g). As microesferas podem ser obtidas através de diversos métodos para sua formação, sendo que cada método tem um nível de eficiência diferente na remoção de fluoreto. A Tabela 6 demonstra as diferentes técnicas para a obtenção das microesferas e a velocidade de adsorção de fluoreto dos efluentes líquidos, bem como a quantidade de sítios ativos para cada material (Alvarindo; Martinelli, 2000).

Tabela 6 - Dados de velocidade de adsorção e sítios ativos de micro pelotas de alumina

| Material | Velocidade de adsorção em (h^{-1}) | Sítios ativos |
|---|--|---------------|
| Micro pelotas de alumina calcinadas a 200 °C | 56 | 10.000 |
| Micro pelotas de alumina calcinadas a 400 °C | 88 | 27.855 |
| Microesferas pelo processo de geleificação interna e calcinada a 550 °C | 100 | 12.109 |
| Microesferas pelo processo de geleificação externa calcinadas a 100 °C | 94,8 | 15.479 |
| Microesferas pelo processo de geleificação externa calcinadas a 200 °C | 43,35 | 10.000 |

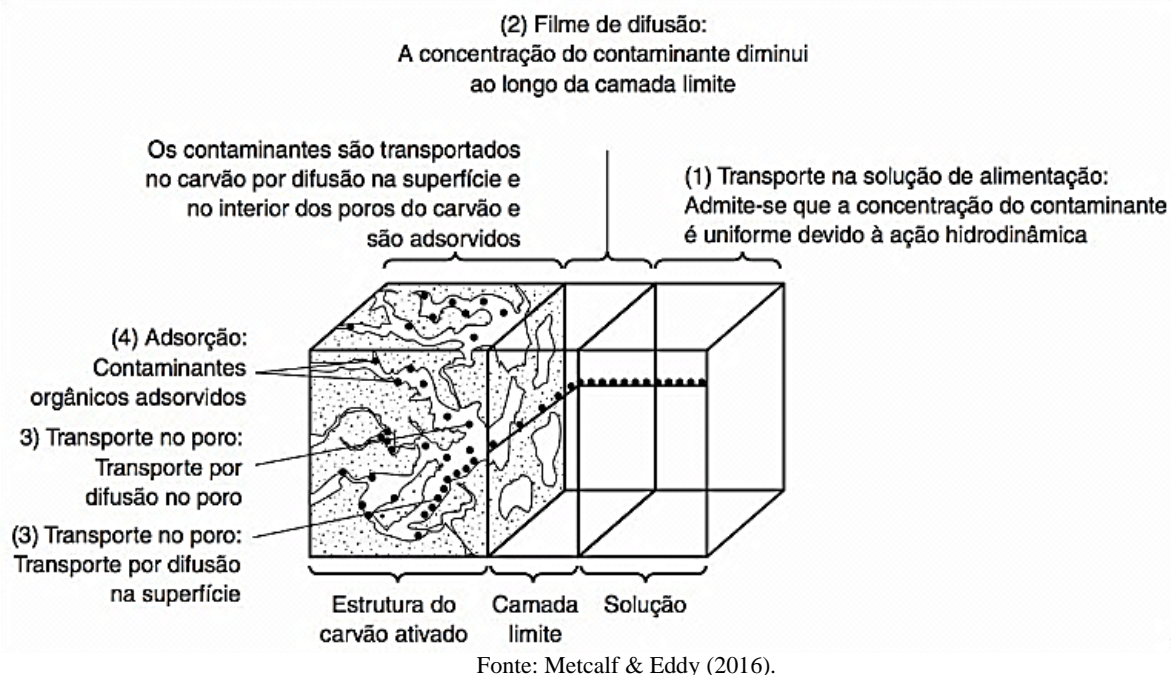
Fonte: Adaptado de Alvarindo & Martinelli (2000).

É possível verificar que as microesferas obtidas pelo processo de geleificação interna tem uma maior velocidade de adsorção em relação aos demais processos, mas é relevante levar em consideração o número de sítios ativos do adsorvente, mesmo não tendo a maior velocidade de adsorção. As pelotas de alumina que foram calcinadas a 400 °C tem maior quantidade de sítios ativos, o que aumenta sua rentabilidade, além de ser uma das que possui o menor custo para a produção (Alvarindo; Martinelli, 2000).

2.4.2.2 Carvão ativado

Baseado nos autores Metcalf e Eddy (2016), o carvão ativado ou carvão ativo, é um material gerado a partir de diversos materiais orgânicos, como por exemplo, madeira, cascas de nozes, amêndoas ou de coco, caroço de azeitona e ossos de animais, com alto teor de carbono quando subordinados a reações de carbonização ou ao processo de pirólise, causa o efeito de uma estrutura porosa no material, como ilustrado na Figura 2.

Figura 2 - Esquema da adsorção de uma substância orgânica em uma partícula de carvão ativo.



Essa estrutura porosa do carvão ativado pode ser classificada de acordo com os tamanhos dos poros: macroporos > 500nm; mesoporos > 20nm e < 500nm; microporos < 20nm (Metcalf & Eddy, 2016).

As propriedades de adsorção do carvão como a área superficial, características de regeneração e divisão dos tamanhos dos poros são fatores que dependem sobretudo do material de origem do carvão, da preparação e da natureza dos agentes ativantes, portanto, são possíveis muitas variações (Matos, 2015).

O carvão ativado é um dos principais adsorventes usados no processo de remoção de fluoreto de efluentes indústrias, pois, tem essa capacidade após beneficiamento e, também tem um custo baixo se comparado com os demais. Possuindo uma área superficial especificada pelo método de BET de (133,9 m²/g) (Silveira et al., 2014).

O carvão ativado após as conversões para a adequação aos parâmetros de remoção dos compostos de fluoreto em efluentes industriais tem como velocidade de adsorção o valor expresso na Tabela 7 (Silveira et al., 2014).

Tabela 7 - Velocidade de adsorção de carvão ativado

| Material | Velocidade de adsorção em (h^{-1}) |
|---|--|
| Carvão ativado | 58,95 |
| Carvão ativado com alumina geleificação e calcinados a 100 °C | 88,51 |

Fonte: Silveira et al. (2014).

Pode haver um aumento na velocidade de adsorção do fluoreto por parte do carvão ativado quando se utiliza a alumina no processo de beneficiamento. Este processo também sofre uma alteração quando se leva em consideração a mudança de pH. O melhor rendimento é quando o meio tem a característica de um pH 3 (Silveira et al., 2014).

2.5 Experimentos de remoção de fluoreto aplicando alumina ativada e carvão ativado como adsorventes

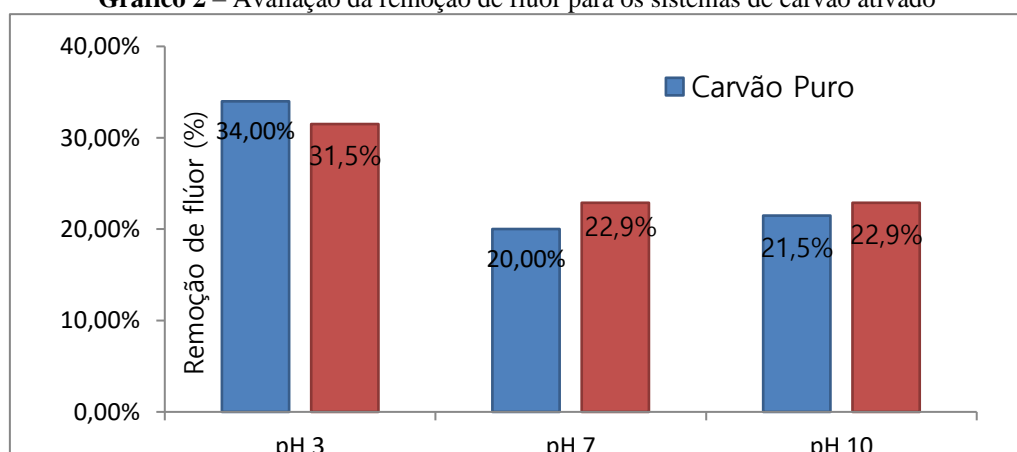
De fato, o carvão ativado e a alumina ativada são considerados os adsorventes que apresentam uma das tecnologias mais importantes empregadas para tratamento de efluentes industriais e águas de abastecimento público, a fim de remover substâncias tóxicas.

Através de experimentos na literatura é possível comprovar a eficiência desses adsorventes na remoção de íons de fluoretos por meio da implementação do mecanismo de adsorção.

2.5.1 Aplicação de carvão ativado modificado com nanopartículas de prata e cobre para a remoção de flúor no tratamento de água

Segundo Felini et al. (2017), este experimento teve como finalidade modificar o carvão ativado granular de origem vegetal impregnando-os com metais prata e cobre em reator de escala piloto e, assim avaliar a competência do carvão ativado modificado na remoção de flúor.

Baseado nos experimentos de Felini et al. (2017), é possível observar a eficiência na remoção do flúor para os carvões puro e impregnados com excesso de solvente e a vácuo com soluções aquosas de nitrato de prata ($AgNO_3$) e sulfato de cobre pentahidratado ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$), avaliado em três pH diferentes, ilustrados no Gráfico 2.

Gráfico 2 – Avaliação da remoção de flúor para os sistemas de carvão ativado

Fonte: Adaptado de Felini et al. (2017).

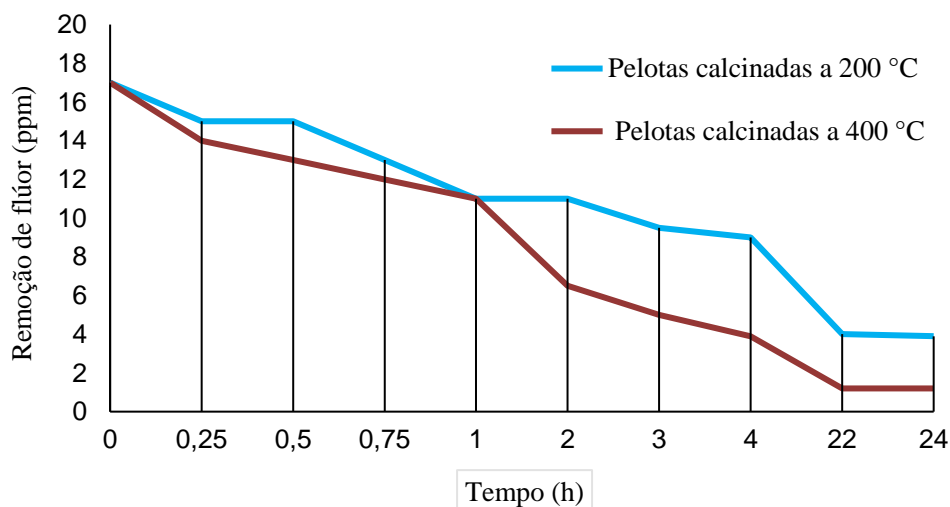
No gráfico 2, o pH 3 apresentou maior capacidade de remoção de flúor em ambos os testes, tanto no carvão puro quanto no impregnado. De acordo com a teoria de (Silveira et al., 2014), o carvão ativado aplicado na adsorção de flúor apresenta um melhor rendimento e eficácia quando o meio possui exatamente o mesmo valor de pH. Avaliando este caso, o desempenho do carvão impregnado com metais em meio ácido mostra que não é útil.

Por outro lado, em meio neutro (pH 7) e alcalino (pH 10) o carvão modificado mostrou uma performance superior na remoção de flúor em comparação ao carvão puro, onde ambos apresentaram aproximadamente 23% remoções. E também, certificou-se que as partículas de AgNO_3 e $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ não interferem significativamente na adsorção deste contaminante Felini et al. (2017).

2.5.2 Aplicação de alumina para a remoção de fluoretos em águas e efluentes industriais

De acordo com Alvarindo e Martinelli (2000), em suas análises aplicando a alumina como adsorvente para a remoção de fluoreto em efluentes industriais, pode-se remover aproximadamente 7.000 g/m^3 de alumina utilizada no processo. Como base nos adsorventes provenientes da alumina utilizados na confecção do trabalho foi verificada a capacidade de remoção de fluoreto (ppm) em função de tempo (h) para as duas pelotas de alumina em temperaturas diferentes.

Gráfico 3 – Teor residual do flúor em função do tempo



Fonte: Adaptado de Alvarindo & Martinelli (2000).

O gráfico 3 mostra os resultados da remoção do fluoreto em função do tempo, sendo que para elaborar esse experimento foram usadas 10,4 gramas de adsorvente em um recipiente com 250 ml de uma solução contendo 17 ppm de fluoreto em sua composição inicial (Alvarindo; Martinelli, 2000). É possível observar que a adsorção varia em função do tempo, pois os números de sítios ativos do adsorvente vão sendo preenchidos, o que vai diminuindo a velocidade de adsorção. Comprovando também que o adsorvente com pelota calcinada a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ tem uma capacidade de remoção superior à pelota calcinada a $200 \text{ }^\circ\text{C}$, pois a

concentração só se estabilizou quando o composto chegou a 1,2 ppm, enquanto que o de 200 °C se estabilizou a 3,9 ppm em 24 horas.

3. Considerações Finais

A contaminação das águas naturais é consequência dos descartes líquidos de indústrias, minas e domésticos, que por sua vez são lançados no meio ambiente sem tratamento. Os efluentes das indústrias de fertilizantes, cerâmicas e siderúrgicas apresentam em sua composição substâncias inorgânicas, como o íon fluoreto, que quando descartados em águas e/ou solos, provocam sérios danos à população e ao ecossistema. As presenças desta substância em valores acima do nível causam a fluorose dentária e esquelética, a ausência do mesmo também pode provocar um déficit no esmalte dentário.

No presente trabalho foi realizado uma abordagem que caracterizou os níveis de concentrações de íons fluoreto em águas e efluentes, e seus níveis aceitáveis segundo as legislações. Foi discutido os principais métodos e técnicas que se apresentam eficientes quando aplicados em tratamentos de águas e efluentes industriais para remoção de íons fluoreto.

Experimentos descritos na literatura mostraram que empregando a técnica de adsorção é possível satisfazer a remoção do contaminante de modo econômico e eficiente. Os experimentos demonstram que os diversos adsorventes, feitos à base de alumina ativada e carvão ativado apresentam alta capacidade de adsorção.

Aplicando o carvão ativado beneficiado em meio ácido (pH 3) para a remoção de flúor, obteve-se aproximadamente 34% de rendimento e efetividade, comprovando que a opção do carvão impregnado é útil apenas em meio neutro e básico, e mesmo assim não mostra uma boa produtividade em relação aos outros adsorventes.

Para adsorção com alumina ativada, a experiência constatou que com pelotas calcinadas a 400 °C há maior quantidade de sítios ativos em comparação com os outros métodos de obtenção enquanto a geleificação interna mostra a maior velocidade no processo de remoção de fluoreto. Comparando os processos dos dois adsorventes é notável que a alumina ativada possui uma velocidade de adsorção superior ao processo do carvão ativado. Em contrapartida, o carvão ativado apresenta uma rentabilidade bem melhor devido a seu custo ser inferior ao da alumina e possuir uma capacidade de adsorção aceitável mesmo que mais lenta que a alumina.

4. Referências

Alvarindo, S. B. & Martinelli, J. R. Utilização de alumina para a remoção de fluoretos em águas e efluentes. **Cerâmica**, v. 46, n. 298, jun. 2000. Disponível em: < <https://doi.org/10.1590/S0366-69132000000200009> >. Acessado em novembro/2018.2000.

Alves, L. S. et al. (2019). Avaliação da qualidade da água na bacia do rio Camarajipe (Salvador – Brasil): diagnóstico dos parâmetros físico-químicos, microbiológicos e determinação do IQA. **Revista Brasileira de Meio Ambiente**, 6 (1),71-80.

Assis, G. F. et al. (1999). Mecanismos biológicos e influência de fatores ambientais na fluorose dentária e a participação do flúor na prevenção da cárie [Revisão de literatura]. **Revista FOB Faculdade de Odontologia de Bauru - USP**, 7 (3/4), 63-70.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 9800: Critérios para lançamento de efluentes líquidos industriais no sistema coletor público de esgoto sanitário**: São Paulo, abr. Disponível em: <<https://www.abntcatalogo.com.br/norma.aspx?ID=005381>>. Acessado em novembro/2018.1987.

BRASIL. ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 10.004: Resíduos sólidos – Classificação**. Brasil, nov. Disponível em: <<https://liticaqmresiduos.paginas.ufsc.br/files/2014/07/Nbr-10004-2004-Classificacao-De-Residuos-Solidos.pdf>>. Acessado em novembro/2018. 2004.

BRASIL. ANA - Associação nacional da água. **Quantidade de água**. Disponível em: <<http://www3.ana.gov.br/portal/ANA/aguas-no-brasil/panorama-das-aguas/quantidade-da-agua>>. Acessado em novembro/2018. 2018.

BRASIL. ANA - Associação nacional da água. **Conjuntura recursos hídricos brasil**. Disponível em: <<http://arquivos.ana.gov.br/portal/publicacao/Conjuntura2018.pdf>>. Acessado em abril/2020. 2018.

BRASIL. FUNASA - Fundação Nacional de Saúde. **Manual de Controle da Qualidade da Água para Técnicos que Trabalham em ETAS**: Ministério da Saúde: Brasília, DF, 1ª ed. Disponível em: <http://www.funasa.gov.br/site/wp-content/files_mf/manualcont_quali_agua_tecnicos_trab_emetas.pdf>. Acessado em novembro/2018. 2014.

BRASIL. **Lei nº 6.050, de 24 de maio de 1974**. Diário Oficial da União, 27 de mai. Seção 1, p. 6021. Disponível em: <<https://www2.camara.leg.br/legin/fed/lei/1970-1979/lei-6050-24-maio-1974-357391-publicacaooriginal-1-pl.html>>. Acessado em novembro/2018. 1974.

BRASIL. Ministério da Educação. **Consumo sustentável: Manual de educação**. – Brasília: Consumers International /MMA/MEC/ IDEC. Disponível em: <<http://portal.mec.gov.br/dmdocuments/publicacao8.pdf>>. Acessado em novembro/2018. 2005.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes**. Diário Oficial da União, 16 de maio. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acessado em novembro/2018. 2011.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretária de Vigilância em Saúde. **Coordenação-Geral de Vigilância em Saúde Ambiental. Portaria MS nº 518/2004**. – Brasília: Editoria do Ministério da Saúde. Disponível em: <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/publicacoes/portaria_518_2004.pdf>. Acessado em novembro/2018. 2005.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Atenção à Saúde. **Departamento de Atenção Básica. Guia de recomendações para o uso de fluoreto no Brasil**. – Brasília: Ministério da Saúde. Disponível em: <http://189.28.128.100/dab/docs/portaldab/publicacoes/guia_fluoretos.pdf>. Acessado em novembro/2018. 2009.

BRASIL. Ministério da Saúde. Fundação Nacional de Saúde. **Manual de fluoretação da água para consumo humano**. – 1ª ed. – Brasília, DF. Disponível em: <http://www.funasa.gov.br/site/wp-content/files_mf/mnl_fluoretacao_2.pdf>. Acessado em novembro/2018. 2012.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria n.º 1469, de 29 de dezembro de 2000**. Brasília, DF. Disponível em: <<https://daejudiai.com.br/wp-content/uploads/2013/10/Portaria-1469-2000.pdf>>. Acessado em novembro/2018. 2000.

BRASIL. **Portaria n.º 635/Bsb, 26 de dezembro de 1975. Aprova normas e padrões sobre a fluoretação da água. Edição Federal: Brasília, DF**. Disponível em: < <https://central3.to.gov.br/arquivo/349893/>>. Acessado em novembro/2018. 1975.

BRASIL. **Resolução CONAMA n.º 396, de 3 de abril de 2008. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências**. Diário Oficial da União, 7 de abr. Disponível em: <<http://www.mpf.mp.br/atuacao-tematica/ccr4/dados-da-atuacao/projetos/qualidade-da-agua/legislacao/resolucoes/resolucao-conama-no-396-de-3-de-abril-de-2008/view>>. Acessado em novembro/2018. 2008.

BRASIL. **Resolução CONAMA n.º 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamentos de efluentes, e dá outras providências**. Diário Oficial da União: Brasília, 18 de mar. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Acessado em novembro/2018. 2005.

Brito, C. S. et al. (2016). Vigilância da concentração de flúor nas águas de abastecimento público na cidade de Passo Fundo - RS. [online]. **Cad. saúde colet.** 24 (4), 452-459.

Cammarota, M. C. (2011). **Notas de Aula: Tratamento de efluentes líquidos. Engenharia Ambiental**. Rio de Janeiro, UFRJ.

Catani, D. B. et al. (2007). Relação entre níveis de fluoreto na água de abastecimento público e fluorose dental. [online]. **Rev. Saúde Pública.** 41 (5), 732-739. <https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0034-89102007000500007&script=sci_abstract&tlng=pt>. Acesso em: 14/05/2020.

CETESB – Cia. de Tecnologia de Saneamento Ambiental. (2008). **FIT – Ficha de Informação Tecnológica – Flúor e Fluoreto**. São Paulo.

Costa, M. C. R. et al. (2020). Contextualização do uso racional da água pelas escolas públicas de Limoeiro do Norte (Ceará – Brasil): Experiência formativa na Extensão Universitária. **Revista Brasileira de Meio Ambiente**, 8 (1), 30-42.

Charbel, M. Y. **Estudo para a remoção de fluoreto e águas e efluentes**. IPEM: São Paulo. Disponível em: <http://pelicano.ipem.br/PosG30/TextoCompleto/Maria%20Youssef%20Charbel_D.pdf >. Acessado em novembro/2018. 1990.

Christe, M. C. (2011). **Notas de Aula: Tratamento de Efluentes**. Rio de Janeiro, Janeiro. Disponível em: <http://www.eq.ufrj.br/docentes/magalicammarota/2013/eqb48_5.pdf>. Acesso em: 23/11/2018.

Coelho, G. F. et al. (2014). **Uso de técnicas de adsorção utilizando resíduos agroindustriais na remoção de contaminantes em águas**. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Paraná, SP, Brasil.

Cunha, L. F., & Tomita, N. E. (2006). Dental fluorosis in Brazil: a systematic review from 1993 to 2004 [online]. **Rev. Saúde Pública**, 22 (9). <https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0102-311X2006000900011>. Acesso em: 14/05/2020.

Das, D., & Nandi, B. K. (2020). Simultaneous removal of fluoride and Fe (II) ions from drinking water by electrocoagulation [Eletronic Version]. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 8 (1).

Felini et al. (2017). **Utilização do carvão ativado modificado com nanopartículas de prata e cobre para remoção de flúor**. Anais do encontro de iniciação científica, Maringá, SP, Brasil.

Fontana, A. C. D. et al. (2019). Investigação de indicativos da qualidade da água em trechos dos rios urbanos Lucaia e Jaguaribe em Salvador, Bahia, Brasil [online]. **Revista de Gestão de Água da América Latina**, 16 (8).

Frazão, P. et al. (2010). Padrões de potabilidade da água para consumo humano quanto ao teor de flúor: subsídios para a revisão da Portaria MS 518/2004, 53, São Paulo.

Garcia, I. A. et al. (2006). Toxicidade do flúor. II Semana de Farmácia da Unifatea, Lorena, SP, Brasil.

Giordano, G. (1999). **Avaliação ambiental de um balneário e estudo de alternativa para controle da poluição utilizando o processo eletrolítico para o tratamento de esgotos**. Dissertação de Mestrado (Ciência Ambiental), Universidade Federal Fluminense, Niterói, 137, Brasil.

Grzegorzek, M., Majewska-nowak K., & Ahmed, A. E. (2020). Removal of fluoride from multicomponent water solutions with the use of monovalent selective ion-exchange membranes. **Science of The Total Environment**, 722, (20),137681.

Hem, J. D. (1985). **Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water** (3rd ed.). Estados Unidos: USGS. 272.

Kumar, M., Dosanjh, H. S., & Singh, H. (2019). Biopolymer modified transition metal spinel ferrites for removal of fluoride ions from water. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, 12, 100237.

Mancuso, P. C. S., & Santos, H. F. (2003). **Reúso de Água**. São Paulo: Manole, 610.

Masel, R. I. (1996). **Principles of adsorption and reaction on solid surfaces** (1st ed). New York: Wiley & Sons, 804.

Matos, S. P. (2015). **Operações unitárias: fundamentos, transformações e aplicações dos fenômenos físicos e químicos** (1a ed). São Paulo: Érica, 160.

Metcalf & Eddy. (2016). **Tratamento de efluentes e recuperação de recursos** [recurso eletrônico] (5a ed). Porto Alegre: AMGH, 1927.

Mirlean, N., Casartelli, M. R., & Garcia, M. R. D. (2002). Propagação da poluição atmosférica por flúor nas águas subterrâneas e solos de regiões próximas às indústrias de fertilizantes. **Química Nova [online]**, 25 (2), 191-195.

Nanni, A. S. (2008). **O Flúor em águas do Sistema Aquífero Serra Geral no Rio Grande do Sul: origem e condicionamento geológico**. Tese (Doutorado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 20-21, Brasil.

Nascimento, R. F. et al. (2014) **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 256.

Olivati, F. N. (2008). **Pistas na folha de eucalipto**. São Paulo: Jornal Unicamp, 8.

Piveli, R. P. **A química do cloro e do flúor nas águas de abastecimento público**. PDF, 2006 Disponível em: < http://www.pha.poli.usp.br/LeArq.aspx?id_arq=735 >. Acesso em: 23 de nov. de 2018.

Rodrigues, J. A. P. (2014). **Geração de resíduos industriais e controle Ambiental**. Pará, Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/228719448_Geracao_de_residuos_industriais_e_controle_ambiental>. Acesso em: 03/11/2018.

Santos, C. C. L. et al. (2013). Fluorose Esquelética em idosos: Uma revisão sistêmica. [online]. **Revista CIEH: Editora** realize. <https://editorarealize.com.br/revistas/cieh/trabalhos/TRABALHO_EV075_MD4_SA3_ID320_17102017172048.pdf>. Acesso em: 14/05/2020.

Santos, H. J. M. et al. (2013). Flúor: elemento potencialmente tóxico para plantas, animais e seres humanos [online]. **Revista EDUCAmazônia – Educação Sociedade e Meio Ambiente**, 10 (1), 78 – 92.

Silveira, C. et al. (2014). **Remoção de íons fluoreto de águas para consumo humano pelo processo de adsorção utilizando carvão ativado**. Santa Catarina: COBEQ.

Silva, A. T. (2005). **Influência da temperatura na adsorção do corante azul de metileno utilizando serragem de Pinus elliottii como um adsorvente alternativo: um modelo para o tratamento de efluentes têxteis**. TCC, Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 45, Brasil.

Venturini, C. Q. (2014). **Vigilância dos teores de fluoreto nas águas de consumo humano: uma revisão sistêmica**. Dissertação de Mestrado (Ciências), Universidade de São Paulo, São Paulo, 147, Brasil.